

МАСС-  
СПЕКТРОМЕТРИЯ  
И  
ИЗОТОПНАЯ  
ГЕОЛОГИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО « НАУКА »

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,  
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

4030

МАСС-  
СПЕКТРОМЕТРИЯ  
И  
ИЗОТОПНАЯ  
ГЕОЛОГИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"  
МОСКВА 1983

**Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.**

Рассматриваются вопросы совершенствования приборов и методик анализа в изотопной геохронологии и геохимии и применения изотопных данных для решения конкретных геологических задач. Обобщен опыт эксплуатации нового твердофазного масс-спектрометра МИ-1320, даны рекомендации по его усовершенствованию. Разработаны методики прецизионного изотопного анализа на нем Pb, U и Sr. Описана новая металлическая установка для K-Ar датирования, рекомендованная для серийного выпуска. Разработана методика приготовления синтетических стандартов изотопного сдвига. На основе изучения миграции Ar в минералах рассмотрены возможности метода возрастных спектров в датировании по  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . Показана эффективность методики анализа локальных проб для изучения истории формирования рудных месторождений. Выделены периоды магматической активности и связанного с ними оловянного оруденения в Южном Сихотэ-Алине; на Северо-Востоке СССР установлена синхронность формирования Au-Ag и касситерит-силикатных месторождений соответственно с двумя этапами мелового магматизма.

Ответственные редакторы  
И.Д. РЯБЧИКОВ, И.В. ЧЕРНЫШЕВ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Изотопная геология в последние годы объединяет разнообразные современные изотопные исследования пород и минералов Земли; в качестве экспериментально-аналитической основы использует изотопную масс-спектрометрию. Такая связь масс-спектрометрии и изотопной геологии начала складываться 40 лет назад со времени первых работ по изучению изотопии свинца в земных образцах, которые выполнялись на лабораторных масс-спектрометрах, создававшихся, как правило, самими исследователями. Выпуск промышленных масс-спектрометров, начавшийся на рубеже 40–50-х годов благодаря потребностям ядерной технологии и энергетики, одновременно создал солидную основу для развития изотопных исследований в геологии. По мере накопления данных решались более сложные задачи, возникали принципиально новые подходы и методы, возрастали требования к чувствительности и точности измерений. В результате бурного развития в 60-е и 70-е гг. изотопной геохимии и космохимии, геохронологии и космохронологии, в котором особую иницирующую роль сыграло изучение пород Луны, практически реализуемый уровень точности и чувствительности изотопного анализа в изотопной геологии в целом опередил этот уровень в других сферах применения изотопной масс-спектрометрии. Не случайно приборостроительные фирмы, выпускающие твердофазные и газовые масс-спектрометры широкого назначения, рекламируют свои приборы, как правило, по характеристикам, полученным при анализе геологических образцов или стандартов, используемых в изотопной геохимии и геохронологии.

Говоря о связи масс-спектрометрии и изотопной геологии, необходимо отметить следующие моменты. Существует совершенно четкая адекватность между возможностями метода (в отношении точности, чувствительности и других параметров) и характером решаемой с его помощью геологической задачи. Совершенствование методов ведет к новым возможностям в плане детализации, например хронологии событий рудообразования и магматизма, диагностирования наложенных процессов и более поздних преобразований рудного вещества. Показать это — одна из целей настоящего сборника.

Второе важное обстоятельство состоит в том, что разнообразие изучаемых геологических объектов создает необходимость приспособления масс-спектрометрического метода к конкретным особенностям анализируемых минералов и специфическим требованиям решаемых задач. Здесь на первый план выступают разработка вопросов методики подготовки проб, процедур проведения анализа, режимов измерений, вопросы корректной оценки точности результатов и методы создания стандартных

образцов. Для решения этих задач широко привлекаются химико-аналитические, рентгеноспектральные методы, приемы получения чистых веществ. Оработка методик помогает полнее реализовать возможности самой масс-спектрометрической аппаратуры, а отсюда — повысить эффективность ее использования в геологии. Эта сторона применения масс-спектрометрии также нашла отражение в работах, помещенных в сборнике.

Тематика статей сборника отражает общую направленность работ лаборатории изотопной геохронологии Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) АН СССР, которая в своей деятельности на протяжении 25 лет сочетает приборно-методические разработки, приложение изотопных методов в рудной геологии и петрологии магматических пород, развитие методов интерпретации изотопных данных. Все работы, публикуемые в сборнике, выполнены в период 1978–1981 г. Среди методических работ первой части сборника особое место принадлежит изучению аналитических характеристик и разработкам методик анализа на новом отечественном твердофазном масс-спектрометре МИ-1320.

Можно полагать, что опыт эксплуатации этого прибора, накопленный в ИГЕМ, будет полезен многим исследователям, которые сейчас начали использовать масс-спектрометры МИ-1320, выпускаемые с 1981 г. промышленностью. Этот прибор предназначен для решения таких важнейших задач изотопной геологии, как изучение вариаций изотопного состава свинца, стронция, датирование пород и минералов U-Pb, Rb-Sr методами. Самые последние работы лаборатории, не вошедшие в сборник, показали, что на этом приборе после некоторой модернизации регистрирующей системы может быть реализован прецизионный изотопный анализ неодама из горных пород.

Многие публикуемые работы были начаты еще Львом Львовичем Шаниным, возглавлявшим лабораторию на протяжении 22 лет. Л.Л. Шанин был выдающимся специалистом в области изотопной масс-спектрометрии, тонко понимавшим особенности ее применения в геологии. Само название сборника полностью отражает широкий диапазон интересов Льва Львовича и основной принцип его работы: от точных измерений к достоверным геологическим выводам. Авторы этой книги, сотрудники и ученики Льва Львовича посвящают свои работы его светлой памяти.

*И.В. ЧЕРНЫШЕВ*

# 1. МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ В ИЗОТОПНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

---

УДК 550.93-621.039.8

*И.В. Чернышев, Н.И. Сердюк, В.А. Троицкий,  
Б.Н. Соколов, В.А. Леднев*

## ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МИ-1320 И ЕГО РЕАЛЬНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Масс-спектрометр МИ-1320 был создан в специальном конструкторском бюро Научно-технического объединения (СКБ АП НТО АН СССР) при участии ИГЕМ АН СССР как научного куратора-заказчика разработки. Прибор прошел несколько этапов апробации. В 1975 г. на опытном образце масс-спектрометра непосредственно в СКБ АП были проведены государственные испытания, в ходе которых проверено соответствие состояния прибора и основных его параметров техническому заданию. На втором этапе работы (1976-1977 гг.) масс-спектрометр был установлен в ИГЕМ и подвергнут более детальному изучению в процессе его освоения. На этом этапе выявлен и устранен ряд недостатков в конструкции прибора, откорректированы некоторые узлы, специально отработан ряд методик, позволивших с помощью стандартных образцов изотопного состава (уран, свинец, стронций) оценить уровень случайных и систематических ошибок масс-спектрометра. Результаты первых двух этапов работы были изложены в совместной статье группы сотрудников СКБ АП и ИГЕМ [2].

Наконец, третий (с 1978 г.) этап работы на масс-спектрометре МИ-1320 заключался в разработке методик анализа микроколичеств свинца, урана и стронция применительно к изучению геологических объектов и практическому использованию прибора. В этот период масс-спектрометр использовался в основном для датирования минералов U-Pb методом, для изучения изотопного состава обыкновенного свинца и стронция соответственно в рудных месторождениях и магматических породах, а также для поиска природных сдвигов в изотопном составе урана. В 1981-1982 гг. на приборе был начат прецизионный анализ неодима в горных породах [10].

Опыт эксплуатации масс-спектрометра в этот период позволил достаточно полно оценить аналитические характеристики прибора. Данные, полученные на всех этапах испытаний и эксплуатации опытного образца прибора, были использованы при определении некоторых направлений работ в НТО АН СССР по модернизации прибора МИ-1320 и созданию твердофазного изотопного масс-спектрометра следующего поколения - прибора МИ-3306.

В настоящей статье кратко суммируется накопленный авторами к 1982 г. опыт эксплуатации прибора. Этот опыт, как мы полагаем, может быть полезен для изотопных лабораторий разного профиля, использующих

масс-спектрометры МИ-1320, выпускаемые Орловским ПО "Научприбор", а также другие приборы аналогичного класса.

Ионно-оптическая система и конструкция масс-спектрометра описывались ранее [2]. Почти не касаясь этих вопросов, настоящая статья рассматривает реальные аналитические характеристики прибора, его эксплуатационные качества, а также вопросы модернизации отдельных устройств и контроля параметров.

Чувствительность масс-спектрометра, зависящая в основном от светосилы ионно-оптической системы, оценивалась по коэффициенту использования пробы (КИП), под которым понимается отношение

$$\eta = N^+/N,$$

где  $N$  — число атомов определенного изотопа данного элемента, испаренных с ленты источника ионов,  $N^+$  — число ионов этого изотопа, зарегистрированных на коллекторе приемника ионов за этот же отрезок времени. Практически для определения КИП необходимо полностью испарить пробу, предварительно дозированную и нанесенную на ленту испарителя источника ионов, и измерить интеграл ионного тока. В силу известных особенностей термоэмиссионных свойств элементов значения КИП характеризуют чувствительность твердофазного масс-спектрометра по отношению к каждому конкретному элементу и условиям его ионизации.

В качестве основного элемента при определении КИП использовался уран. Измерения велись в трехленточном режиме работы источника ионов с ионизатором из прокатанного поликристаллического рения. Ленты-испарители изготавливались из вольфрама. Такая схема определения КИП стала в последние годы общепринятой, и ее использование дает возможность сопоставить различные приборы по значению рассматриваемого параметра. Практика работы показывает, что сходимость и правильность полученных значений КИП существенно зависят от ряда деталей эксперимента.

Основной задачей здесь является обеспечение условий и максимальной эффективности ионизации урана и воспроизводимости этих условий. Особое внимание в опытах по измерению КИП обращалось на точность и постоянство взаимного расположения лент при сборке сменного трехленточного блока, качество подготовки и тренировки блока, воспроизводимость положения образца на испарителях, постоянство выбранного температурного режима источника ионов. Нанесению образца предшествовала тренировка сменного блока в вакуумном посту: блок прогревался лампами до  $350^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, в середине этого промежутка времени ленты прокашивали при температуре  $2000^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Более высокая температура отжига рениевого ионизатора в принципе желательна, однако ее реализация часто ведет к последующему перегоранию лент в масс-спектрометре. Указанное время отжига (1 ч) достаточно для удовлетворительной очистки рения и реализации максимальной для поликристаллического рения работы выхода при толщине лент 20 мкм. Если используются ленты из фольги большей толщины (30–35 мкм), время отжига надо увеличить в 1,5–2 раза.

Из азотнокислого раствора естественного урана с концентрацией около  $10^{-5}$  г/г на ленты-испарители наносили дозированную по весу раствора

Таблица 1

Коэффициент использования пробы (по урану)  
для масс-спектрометра МИ-1320 с фокусирующей системой ТОС

Номер опыта	Масса пробы урана, $n \times 10^{-9}$ г	Значение КИП $\times 10^{-3}$
1	2,0	1,45
2	3,3	1,74
3	2,0	1,29
4	2,3	1,95
Среднее		1,6

пробу урана массой  $2-3 \cdot 10^{-9}$  г. Пробу делили примерно поровну между обоими испарителями и высушивали пропуская через ленту тока около 0,5 А. Аналогичным образом наносили цезий из раствора сульфата цезия. После установки сменного блока с пробой в источник ионов масс-спектрометра накал ионизатора наращивали в течение 15 мин до рабочей температуры  $2000-2050^\circ\text{C}$ . Накал испарителя затем быстро поднимали до установления ионного тока порядка  $10^{-13}$  А, что соответствовало температуре  $1400-1450^\circ\text{C}$ . Ионный ток измеряли с помощью электрометрического усилителя, и после полного испарения пробы определяли интеграл ионного тока. Колебания измеренных значений КИП по урану не превышали 20%.

Масс-спектрометр МИ-1320 последовательно эксплуатировался с применением двух различных фокусирующих систем, осуществляющих формирование ионного пучка в источнике ионов: квадрупольно-октупольной (КОС) и транспортирующей системой (ТОС). Многократные измерения КИП по урану для масс-спектрометра с системой КОС дали среднее значение  $5 \cdot 10^{-4}$ . Фокусирующая система ТОС была разработана в СКБ АП НТО АН СССР В.С. Ганзбургом-Пресновым и другими в 1977 г. и была установлена на масс-спектрометр после того, как основные характеристики масс-спектрометра с системой КОС были изучены. Эти характеристики отвечали требованию технического задания, а указанное значение КИП ( $5 \cdot 10^{-4}$ ) масс-спектрометра превышало и соответствующий параметр для современных ему (1975–1978 гг.) зарубежных приборов TSN-206 фирмы "Самеса" (в 5 раз) и ТН-5 фирмы "Varian-MAT" (в 1,5 раза). Оснащение прибора фокусирующей системой ТОС дало трехкратное (по сравнению с КОС) увеличение КИП (табл. 1) и, следовательно, такой же выигрыш в чувствительности анализа. При этом сохранился на прежнем уровне порог изотопической чувствительности. Вся последующая работа на масс-спектрометре, сопровождавшаяся, в частности, изучением метрологических характеристик прибора, проводилась с применением ионно-оптической системы ТОС. По окончании испытаний система ТОС была рекомендована Орловскому производственному объединению "Научприбор" и включена в состав выпускаемых масс-спектрометров МИ-1320.

Полученное значение КИП по урану  $1,6 \cdot 10^{-3}$  (или один ион на 600 испаренных атомов урана) является хорошей характеристикой прибора МИ-1320, поскольку отвечает значению данного параметра для лучших

Таблица 2

Средние характеристики изотопного анализа на масс-спектрометре МИ-1320 микроколичеств свинца, урана, стронция и неодима, выделенных из минералов и горных пород

Элемент	Период работы, годы	Режим ионизации	Масса пробы, мкг	Ионный ток, А
Pb <sub>обыкн.</sub>	1979–1981	Одноленточный	0,2–0,7	$1 \cdot 10^{-10}$
U <sub>естеств.</sub>	1979–1981	Трехленточный	1–5	$1 \cdot 10^{-10}$
Sr	1981–1982	Одноленточный	0,5–1	$2 \cdot 10^{-11}$
Nd	1982	Трехленточный	1–3	$4 \cdot 10^{-11}$

современных твердофазных приборов, разработанных позже МИ-1320: масс-спектрометров MAT-260 и MAT-261 фирмы "Finnigan MAT" и Изомасс-54Е фирмы "Micromass" [5, 6, 7].

Измерения КИП проводились при ширине щелей источника и приемника ионов, отвечающей разрешающей способности  $R_{10\%} = 400$ , т.е. близкой к обычным условиям проведения изотопного анализа. При данном значении КИП и выборе оптимальных условий нанесения и ионизации проб для Pb, U, Sr и Nd обеспечивается весьма высокая чувствительность анализа, которая в табл. 2 представлена в виде соотношения между массой пробы и интенсивностью ионного тока. Ширина щелей источника и приемника ионов составляла 0,20 и 0,37 мм при анализе свинца и урана, 0,20 и 0,75 – стронция и неодима и во всех случаях обеспечивала "плоские" пики с отношением ширины плато к основанию около 0,3.

При рассмотренном показателе чувствительности масс-спектрометра МИ-1320 пробы элементов массой в среднем порядка 1 мкг, как видно из табл. 2, создают сигналы, интенсивность и продолжительность которых оптимальна для измерения с помощью электрометрического усилителя с входным резистором  $10^{11}$  Ом и получения высокой точности конечных результатов анализа. Приведенные в табл. 2 соотношения масса пробы/интенсивность сигнала позволяют при экстраполяции видеть возможности анализа нано- и субнанограммовых проб. Имеющийся у авторов практический опыт в этой области ограничивается анализом нанограммовых проб урана на одной из модификаций прибора МИ-1320 [3]. Однако прямые экспериментальные оценки интенсивности сигнала от проб свинца порядка 0,1–1 нг, изучение метрологических характеристик регистрирующей системы прибора МИ-1320 с умножителем и достижение платообразной формы пика (см. ниже) дают основание считать его перспективным для изотопного анализа на нано- и субнанограммовом уровне чувствительности.

Порог изотопической чувствительности прибора, определяемый интен-

Интенсивность тока рассеянных ионов		Случайная погрешность анализа			
Масса	Ионный ток, отн. ед.	Изотопное отношение	$\sigma_{ед.} \%$	Число спектров	$2\sigma_{ср.} \%$
207,5	$3 \cdot 10^{-6}$	208/204	0,10	40–50	0,04
206,5	$2 \cdot 10^{-6}$	206/204	0,08		
204,5	$1 \cdot 10^{-6}$	207/206	0,06		
237,0	$4 \cdot 10^{-6}$	238/235	0,1	30–40	0,04
234,5	$6 \cdot 10^{-7}$				
87,5	$1 \cdot 10^{-6}$	87/86	0,02	80–130	0,01
86,5	$1 \cdot 10^{-6}$				
142,5	$4 \cdot 10^{-6}$	143/144	0,02	150–250	0,005
143,5	$4 \cdot 10^{-6}$				

сивностью тока рассеянных ионов (ИТР) или так называемыми "хвостами", оценивался в промежутках между пиками соседних масс в спектрах Pb, U, Sr и Nd. Типичные для текущих анализов данные вместе с другими характеристиками приведены в табл. 2. Для урана данный параметр выражен также и стандартным способом – величиной ИТР на массе 237 в спектре естественного урана. Для всех элементов интенсивность ИТР выражена в относительных единицах по отношению к наиболее распространенному изотопу.

Приведенные значения ИТР соответствуют примерно одинаковому вакууму в камере анализатора ( $2-6 \cdot 10^{-9}$  тор). Однако другие условия при анализе данных четырех элементов несколько различаются: температурные режимы ионизации и вакуум в камере источника ионов; размеры выходной и приемной щелей. По этим причинам, как видно из табл. 2, нет корреляции между значением обсуждаемого параметра и величиной  $\Delta m/m$  для разных элементов. Опыт показывает, что длительность откачки блока с образцом в источнике ионов и выхода на рабочие режимы лент, с точки зрения получаемой величины ИТР, существенна только для урана: приведенные в табл. 2 значения ИТР реализуются при плавном и длительном (1 ч) подъеме накала до рабочих температур, которые для урана максимальны и составляют  $1400-1500^{\circ}\text{C}$  (испарители) и  $1950-2050^{\circ}\text{C}$  (ионизатор). При быстром подъеме накала, который вполне допустим при анализе изотопно-обогащенного урана, когда величина ИТР практически не существенна для точности измерений, происходит заметное увеличение ИТР в районе массы 237 до уровня  $1 \cdot 10^{-5}$ . В этом проявляется один из недостатков масс-спектрометра МИ-1320 – низкая скорость откачки камеры источника ионов. Величина ИТР в указанном случае коррелируется с величиной давления в камере масс-спектрометра, что определенно говорит о том, что преобладающим механизмом рассеяния становится столкновение ионов с молекулами остаточного газа. Для Pb, Sr, и Nd при выбранных условиях ионизации режим подъема

накала не влияет на значения ИТР, указанные в табл. 2. Колебания давления в камере анализатора в пределах порядка  $n \cdot 10^{-9}$  Тор (типичного для отлаженного прибора МИ-1320), например улучшение его до  $1 \cdot 10^{-9}$  Тор, заметно не сказывалось на величине ИТР. Это наблюдение согласуется с данными теоретических расчетов [8], согласно которым при указанных давлениях величина ИТР определяется рассеянием на поверхностях, в первую очередь на кромках апертурной диафрагмы. Поэтому можно считать, что приведенный уровень ИТР, составляющий для разных элементов и участков масс-спектра  $1-5 \cdot 10^{-6}$ , характеризует предельный, но практически реализуемый параметр данного прибора. Благодаря этому параметру при анализе подавляющей части элементов полностью исключаются погрешности, обусловленные наложением "хвостов". Так, искажение амплитуды пика  $^{204}\text{Pb}$  в обыкновенном свинце за счет этого фактора не превышает 0,005% (рис. 1), что снимает необходимость внесения коррекций. Коррекция может оказаться целесообразной только при измерении естественных содержаний малораспространенного изотопа  $^{235}\text{U}$ , когда учет вклада "хвоста" от основного изотопа  $^{238}\text{U}$  улучшает правильность анализа на 0,01–0,02%.

Для измерения уровня ИТР используется канал вторично-электронного умножителя (ВЭУ) (см. рис. 1); нуль записывается при выключенном ионном луче или ускоряющем напряжении. При отсутствии масштабного пика малораспространенного изотопа, например, в случае неодима, предварительно производится грубая калибровка чувствительности канала ВЭУ с помощью электрометрического усилителя. Если проводится регулярная чистка электродов источника ионов и апертурной диафрагмы (через 300–400 анализов), то по существу единственным фактором, от которого зависит уровень ИТР, является вакуум. В связи с этим контроль давления и уровня ИТР в ходе каждого анализа является одним из условий высокой надежности и стабильности результатов.

Остановимся на работе вакуумной системы и шлюзующего устройства. Запуск прибора и достижение высокого вакуума около  $5 \cdot 10^{-9}$  Тор в камере анализатора и около  $2 \cdot 10^{-8}$  Тор в источнике ионов требуют около 2 ч. При этом достаточно проводить прогрев корпусов вентилей Ду-50 и магнитно-ионизационных датчиков в течение 20 мин. Уплотнения, вентили и вся высоковакуумная система весьма надежны и выдерживают многочасовые прогревы до  $350^\circ\text{C}$ . Однако опыт показал, что такие прогревы не нужны. Необходимость прогрева всей высоковакуумной части (причем в течение не более 1 ч) возникает только после полной ее разгерметизации. Магнитно-разрядные насосы типа НМД-0,025 работают весьма стабильно и при вакууме  $10^{-8}-10^{-9}$  Тор, который они поддерживают в камере анализатора, не требуют регенерации в течение двух-трех лет. Конструкция криогенного насоса (охлаждаемого пальца), установленного в области источника ионов, для практического использования неудачна и его пришлось исключить из системы ввиду опасности возрастания эффектов "памяти".

Отмеченный выше недостаток — малая скорость откачки области источника ионов — может быть исправлен только путем увеличения сечения трубопровода, что требует радикальной реконструкции всей стойки. Подключение к существующим коммуникациям 100-литрового насоса

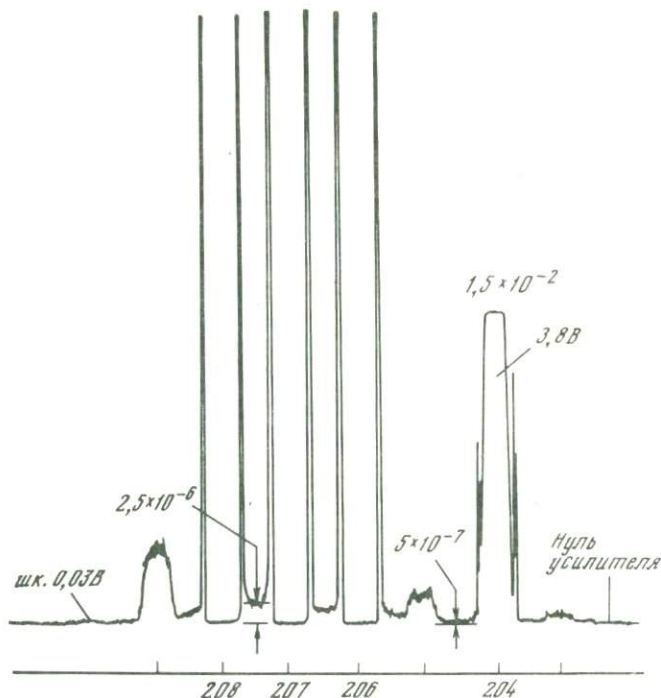


Рис. 1. Масс-спектрограмма обыкновенного свинца, показывающая уровень фона рассеянных ионов

типа НОРД (параллельно диффузионному насосу) существенного эффекта не дало.

Наличие в МИ-1320 устройства для использования блоков с пробой является важнейшим фактором, обеспечивающим не только высокую производительность прибора, но и качество анализов. Несмотря на то что устройство представляет собой весьма сложную кинематическую систему, оно оказалось безотказным в работе. Помимо аккуратного обращения требуется лишь регулярная смена уплотняющих элементов. В ходе эксплуатации это устройство было дополнено системой, которая позволяет при вскрытии шлюза заполнять его сухим отфильтрованным азотом. Эта мера ускоряет последующую откачку шлюза и предохраняет источник ионов от попадания пыли. Весь цикл смены пробы (от введения блочка с атмосферы в шлюз до начала подъема накала лент в источнике ионов) занимает не более 15 мин. Для получения стабильного ионного тока требуются регулярная (через 15 анализов) разборка сменных блочков и плат и очистка керамических деталей, запыленных металлом лент и веществом проб, путем кипячения в азотной кислоте.

Остановимся на некоторых вопросах оптимизации условий проведения анализа на масс-спектрометре.

При работе с источником ионов ИТ-04 и стандартным блоком его питания подаваемые на вытягивающие линзы напряжения могут регулиро-

Таблица 3

Зависимость ионного тока от вытягивающих напряжений

Режим ионизации	$V_1 = V_2 = 0$	$V_1$ и $V_2$ соответствуют максимуму ионного тока		
	Интенсивность пика $\times 10^{-12}$ А	$V_1$ , В	$V_2$ , В	Интенсивность пика $\times 10^{-12}$ А
Трехленточный (уран)	1,13	- 17	- 2	1,35
	1,3	0	- 20	1,34
	4,65	- 8	- 18	4,9
	2,6	0	- 95	5,0
	6,3	- 35	- 10	7,0
Одноленточный (свинец)	1,0	+ 5	+ 15	4,0
	4,0	+ 22	+ 20	12,0
	2,0	+ 40	0	5,0
	2,4	+ 30	+ 20	7,2
	2,0	- 5	+ 25	5,8

ваться относительно ускоряющего напряжения в пределах от нуля до - 100 В. В ходе эксплуатации прибора с помощью специальной схемы была проведена работа по измерению значений напряжений и токов, протекающих в цепи питания обоих вытягивающих электродов ( $V_1$  и  $V_2$ ) в одно- и трехленточном режиме работы источника ионов. Полученные данные (табл. 3) показывают, что одно- и трехленточный варианты отличаются по знаку и номиналам  $V_1$  и  $V_2$ . Преобладающее напряжение на вытягивающих линзах в трехленточном режиме отрицательное, в одноленточном - положительное, а в некоторых опытах - разнополярное. Это связано, видимо, с тем, что в одноленточном режиме, когда боковые ленточки и держатели удалены, провисающее вытягивающее поле ускоряющего электрода не экранируется боковыми лентами испарителей, из-за чего кроссовер ионного пучка сдвигается к ионизатору. Компенсирование этого эффекта возможно изменением знака  $V_1$  и  $V_2$ . Таким образом, однополярное питание, предусмотренное в приборе МИ-1320, не могло обеспечить различные режимы работы, что в 2-3 раза снижало эффективность вытягивания ионов при одноленточном режиме ионизации (Pb, Sr). В случае стронция это может также приводить к заметной дополнительной масс-дискриминации. Проведенный анализ напряжений позволил создать пригодный для любой геометрии лент блок питания с диапазоном  $\pm 300$  В, который использовался в практических анализах.

Для вычисления интенсивностей ионных токов нулевой уровень электрометрического усилителя в ходе сканирования пиков обычно измеряют, отклоняя ионный пучок подачей высокого напряжения на одну из фокусирующих пластин (положение "луч выключен"). Такая операция была предусмотрена программой обработки данных в приборе МИ-1320. Однако было замечено, что после выключения отклоняющего поля точно измерить интенсивность пика невозможно. Детальный анализ показал, что интенсивность пика достигает постоянного уровня только через значительный промежуток времени (иногда более 15 с). По-видимому, это

связано с остаточной поляризацией поверхности электродов ионно-оптической системы после воздействия на них ионного пучка. Эффект "затяжки" особенно сильно проявляется, когда ионный луч не настроен на максимум интенсивности. Этот источник ошибок был устранен путем перехода к измерениям нулевого уровня электрометрического усилителя на массу, отстоящей от последнего измеряемого пика на 3,5 мас. ед., без выключения ионного луча. Для перехода к такому режиму измерений необходимы некоторые изменения схемы в блоке программного управления. Подобная система нуль-измерений используется в последних моделях зарубежных масс-спектрометров.

При выборе режимов сканирования наиболее существенным является вопрос определения оптимального промежутка времени между измерениями отдельных пиков (или времени "выжидания"). Оптимизация заключается в определении минимального времени релаксации измерительного тракта, т.е. спада сигнала от предыдущего пика до необходимого уровня интенсивности. Если таким уровнем считать 0,003%, то, согласно специально проведенным измерениям, время релаксации измерительной системы, включающей УПТ с  $R_{вх} = 10^{11}$  Ом, составляет 5 с. Снижение уровня спада сигнала до 0,001%, требующее 10 с, ведет к большим потерям времени. Тем не менее такое время "выжидания" оказывается необходимым использовать в случаях, когда измерению пика малораспространенного изотопа предшествует измерение пика основного изотопа масс-спектра.

Время переключения с пика на пик, в ходе сканирования определяемое переходными процессами в электромагните, для нашего образца масс-спектрометра МИ-1320 не превышает 1 с и, следовательно, не лимитирует скорость измерений. Продолжительность измерений на пике в зависимости от характера анализа выбиралась в пределах 2–5 с (50–120 отсчетов интегрирующего цифрового вольтметра Щ-1516). Таким образом, время измерения одного масс-спектра с учетом указанных условий составляло для урана 50 с, для свинца и стронция – 60 с.

Одним из важных факторов, определяющих точность изотопного анализа, особенно правильность результатов, является линейность измерительного тракта масс-спектрометра. Считается, что элементом, вносящим наибольшую нелинейность, является высокоомный измерительный резистор электрометра. Причины изменения номиналов и нелинейности таких резисторов рассмотрены в работе [4]. С помощью образцового цифрового интегрирующего измерителя больших сопротивлений Щ-400 из большого числа резисторов типа КВМ с номиналами  $10^{11}$  и  $10^{12}$  Ом для использования в электрометрическом усилителе было отобрано всего несколько резисторов, линейных в пределах погрешности измерений  $\pm 0,2\%$ . Следует отметить, что такая оценка линейности для целей масс-спектрометрии должна считаться предварительной, во-первых, в силу значительной погрешности электрического метода измерения больших сопротивлений, во-вторых, из-за присутствия в измерительном тракте масс-спектрометра и других нелинейных элементов. Поэтому окончательная проверка линейности проводилась для канала в целом аналитическим способом – по величине изотопных отношений, измеряемых при разных интенсивностях ионного тока. Подробные данные проверки по изотоп-

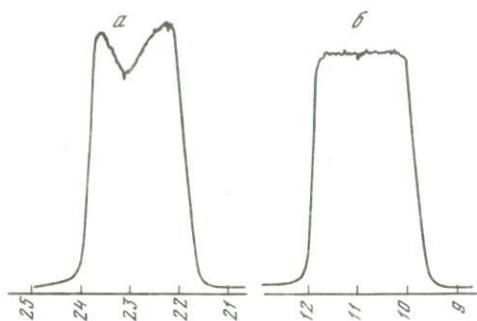


Рис. 2. Форма пика  $^{235}\text{U}$  при записи с использованием умножителя

*a* — без приставки сканирования, *б* — с приставкой сканирования

ным отношениям стронция рассматриваются в статье в настоящем сборнике [9]. Здесь скажем, что в диапазоне выходных напряжений 0,5–5 В нелинейность измерений не превышает 0,01%.

Данный метод представляется сегодня лучшим методом проверки линейности измерительной системы. Он может быть оперативно использован в работе по поиску источников погрешностей, без которой невозможно реализовать высокоточный изотопный анализ. Вопросы точности регистрирующей системы подробнее рассматриваются в другой статье сборника [9].

Измерительный канал с вторично-электронным умножителем (ВЭУ-2А) на масс-спектрометре МИ-1320 использовался нами лишь для частных задач, связанных с анализом примесей и чистоты реактивов, изучением фоновых масс-спектров и др. В процессе этой работы была существенно улучшена форма пиков, регистрируемых на умножителе. При непрерывной развертке масс-спектра на умножителе жалюзного типа пик имеет неправильную форму, часто седловинную с провалом глубиной до 10–20% интенсивности пика (рис. 2, *a*). Это приводит к большим ошибкам при измерении амплитуд пиков как в режиме непрерывности, так и ступенчатой развертки. Данный эффект вызван неоднородностью поверхности первого динода умножителя в отношении числа вторичных электронов, выбиваемых падающими ионами. Уменьшить влияние этого эффекта можно путем непрерывного и с большой частотой ( $\sim 20$  кГц) сканирования ионного луча перед первым динодом ВЭУ. В масс-спектрометре с этой целью был установлен разработанный в СКБ АП НТО АН СССР блок сканирования, который расположен между приемной щелью и умножителем. При работе сканирующего устройства неплоскостность вершины пика составляет не более 1% общей интенсивности ионного тока (рис. 2, *б*). Это создает хорошую перспективу для изотопного анализа на приборе МИ-1320 особо малых количеств элементов в смысле приближения его точности к точности анализа, достигаемой с системой коллектор Фарадея — электрометрический усилитель.

Для изотопного анализа Pb, U, Sr и Nd в геологических объектах на приборе МИ-1320 применялся электрометрический усилитель с резистором  $10^{11}$  Ом. Метрологические характеристики изотопного анализа, представленные в табл. 2, относятся именно к этому режиму измерений. Применявшиеся методы ионизации проб описаны нами в других статьях [2, 9, 10].

Таблица 4

Некоторые характеристики масс-спектрометров при изотопном анализе стронция

Характеристика	МИ-1320 (ИГЕМ АН СССР)	МАТ-260 (ГИН АН СССР)	МАТ-260 (Бель- гийский геохро- нологический центр, Брюссель)
Коэффициент использования пробы по Sr, %			
в одноленточном режиме	0,15		—
в двухленточном режиме	0,9	1,4	
Выбранный режим иониза- ции	Одноленточный; лента – окис- ленный тантал	Двухленточный; ионизатор – ре- ний	Двухленточный; ионизатор – ре- ний
Масса пробы стронция, мкг	1,0	1,0	1,0
Время регистрации одного масс-спектра стронция, с	60	50–60	70
Среднеквадратичная оши- бка сходимости внутри од- ной серии измерений, %	0,01–0,03	0,01–0,03	0,01–0,03
Средний результат для от- ношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стан- дарте SRM-987	0,71030 $\pm 0,0002$	0,71030 $\pm 0,00004$	0,71024 $\pm 0,00001$
То же, в Eimer and Amend	0,70808 $\pm 0,00002$	0,70806 $\pm 0,00003$	—

Приводимые значения погрешностей  $\sigma_{\text{ед}}$  и  $2\sigma_{\text{ср}}$ , как и других параметров, являются средними по большому числу анализов. Величина  $\sigma_{\text{ед}}$  представляет собой среднеквадратичную погрешность единичного изотопного отношения внутри серии. Величина  $2\sigma_{\text{ср}}$  является случайной погрешностью результата всего анализа. Она рассчитывалась как

$$2\sigma_{\text{ср}} = t_{n-1} \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{k(n-1)}},$$

где  $\bar{x}$  – среднее значение изотопного отношения для опыта,  $x_i$  – то же для каждой серии,  $t_{n-1}$  – значение критерия Стьюдента; для свинца и урана  $n$  – число серий,  $k$  – число спектров в опыте; для стронция и неодима  $n=k$  – число спектров. Некоторое различие в способе вычисления  $2\sigma_{\text{ср}}$  обусловлено существенно разным количеством измеряемых спектров для указанных элементов, что, в свою очередь, вызвано разным способом учета изотопного фракционирования пробы для Sr и Nd, с одной стороны, и для Pb и U – с другой.

В табл. 2 мы ограничились приведением случайных погрешностей анализа, поскольку они существенно характеризуют класс масс-спектрометра и качество отработки методик. По стандартным образцам всех четырех элементов с помощью данного прибора и методик [2, 9, 10] получены значения, которые либо согласуются с паспортными (или принятыми) в пределах случайных погрешностей, либо отличаются от них на величину 0,01% (стронций), которая вообще близка к пределу воз-

можностей современной масс-спектрометрии. Табл. 4 позволяет на примере стронция сравнить характеристики изотопного анализа на приборе МИ-1320 с приборами МАТ-260 по опубликованным для них данным [1, 11].

В итоге можно заключить, что достигнутый на приборе МИ-1320 качественный уровень изотопного анализа отвечает современному мировому уровню и позволяет решать самые сложные задачи изотопной геологии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Буякайте М.И. Геохимия изотопов стронция в породах Войкаро-Сыньинского офиолитового массива Полярного Урала: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1982.
2. Галль Р.Н., Ганзбург-Преснов В.С., Гольдин А.А. и др. Масс-спектрометр МИ-1320 и его аналитические параметры для изотопного анализа в связи с использованием в геологии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 10.
3. Галль Р.Н., Корочкин А.М., Леднев В.А. и др. Изотопный анализ нанограммовых проб урана. — Атом. энергия, 1980, т. 48, № 5.
4. Илюкович А.М. Техника электрметрии. М.: Энергия, 1976.
5. Рекламный проспект фирмы "Finnigan MAT", Mass spectrometer MAT-261. 1982.
6. Рекламный проспект фирмы "Micromass", Isomass 54E, Thermal ionisation mass spectrometer, 1982.
7. Рекламный проспект фирмы "Varian MAT", Mass-spectrometer system MAT-260. 1977.
8. Соколов Б.Н. Исследование физических процессов при масс-спектрометрическом анализе изотопного состава веществ: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1982.
9. Чернышев И.В., Сердюк Н.И., Журавлев Д.З. и др. Прецизионный изотопный анализ стронция с использованием одноленточного режима ионизации. Настоящий сборник.
10. Чернышев И.В., Журавлев Д.З., Аганова А.А. и др. Изотопный анализ неодима в горных породах. — В кн.: IX Всесоюз. симпоз., по стабильным изотопам: Тез. докл. М., 1982.
11. Deutsch S., Demaiffe D. Strontium, neodymium and lead isotopic determination with varian VAT-260 mass-spectrometer of the "Centre Belge de Geochronologie", Brussels (Belgium). Application Note N 43. Varian MAT GmbH. Bremen.

УДК 550.93–621.039.8

*И.В. Чернышев, В.А. Троицкий, А.А. Аганова,  
Н.И. Сердюк, Н.К. Щербинина*

### ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ СУБМИКРОГРАММОВЫХ ПРОБ СВИНЦА

Можно выделить три главные причины, в силу которых изотопный анализ свинца был и остается одним из наиболее сложных видов аналитического эксперимента в изотопной геологии: 1) высокое значение потенциала ионизации свинца (около 7,4 В) и вытекающие отсюда трудности получения ионного тока свинца нужной интенсивности и стабильности; 2) необходимость анализировать (причем с максимально возможной точностью) изотопы с низким содержанием — изотоп  $^{204}\text{Pb}$ , а также в ряде случаев изотоп  $^{207}\text{Pb}$ ; 3) малое расстояние между изображениями линейных изотопов свинца в фокальной плоскости масс-спектрометров (из-за

малости относительной разницы масс изотопов свинца) и связанная с этим проблема их достаточно полного разрешения. Одно из существенных отличий изотопного анализа свинца от стронция и неодима состоит в том, что в случае свинца по известным причинам не может быть в простом виде осуществлено "внутреннее нормирование" изотопных отношений. Это делает трудной для свинца проблему коррекции результатов измерений на изотопное фракционирование пробы в источнике ионов.

Отмеченные обстоятельства и создают круг конкретных задач, от решения которых зависит точность и чувствительность анализа свинца. Прогресс в этой области, как показывает опыт исследований, в том числе опыт работ авторов настоящей статьи, возможен лишь при параллельном улучшении аппаратуры и методик. Ни один вид изотопного анализа так не критичен к параметрам масс-спектрометра (особенно к параметрам масс-анализатора — светосиле и изотопической чувствительности), как анализ свинца. В то же время большие различия в качестве результатов, полученных различными исследовательскими группами на масс-спектрометрах одного типа, свидетельствуют о существенной роли методик анализа.

4030  
В масс-спектрометре МИ-1320 значения таких важных для изотопного анализа свинца параметров, как светосила, уровень фона рассеянных ионов, стабильность накала лент, на 1–2 порядка лучше, чем у приборов предыдущего поколения (типа МИ-1311) [3]. По этим и некоторым другим параметрам МИ-1320 является масс-спектрометром более высокого класса, чем выпускаемый МИ-1201. Тем не менее практическая реализация новых возможностей прибора МИ-1320 применительно к анализу свинца потребовала серьезных усилий, направленных на разработку приемов проведения анализа, изучение источников погрешностей, методов корректирования результатов, химической подготовки проб и т.д., т.е. целого комплекса методических вопросов, без разработки которых, как показал наш опыт, нельзя получить в конечном счете ощутимого выигрыша в качестве изотопных анализов.

В настоящей статье рассматривается методика, разработанная применительно к изотопному анализу проб свинца от десятых долей микрограмма до одного микрограмма. Хотя такие количества свинца еще далеко не исчерпывают возможностей прибора МИ-1320 по чувствительности, они, как показывает опыт, являются минимальными пробами, еще позволяющими реализовать возможности прибора в отношении точности анализа свинца. К тому же диапазон анализируемых количеств свинца  $n \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$  г отвечает значительной части современных задач свинцовой геохронологии и изотопной геохимии, требующих максимально возможной точности измерения изотопных отношений.

Некоторые вопросы данной методики были рассмотрены в докладе авторов на 21-й сессии Комиссии АН СССР по определению абсолютного возраста геологических формаций [4].

## ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ

Ионообменный метод разделения, который применительно к задачам уран-свинцовой геохронологии был впервые описан в работе [7], сейчас сохраняет свое значение как основной метод выделения свинца для изотопного анализа. Однако значительное уменьшение анализируемой на масс-спектрометре пробы свинца привело к необходимости модернизации как самой хроматографической методики, так и всей химической процедуры в направлении резкого сокращения количества реактивов и длительности химических операций, что необходимо для снижения уровня фона свинца. Подробно этим вопросам посвящена специальная статья в настоящем сборнике [1]. Здесь надо кратко отметить, что для уменьшения уровня холостого опыта, а также фона посторонних элементов, снижающих интенсивность и стабильность эмиссии ионов свинца, осуществлен переход на хроматографические колонки малого объема (около 0,2 см<sup>3</sup> анионита).

*Таблица 1*

Условия хроматографического выделения свинца на микроколонке

Анионит	Био-Рад 1 × 10 (100–200 меш)
Размеры колонки	диаметр 0,25 см высота 0,4 см объем смолы 0,2 см <sup>3</sup>
Скорость протекания раствора	0,05 мл/мин
Сорбция	среда 0,5 н. HBr загрузка 5 мл промывание 3 мл
Элюирование	среда H <sub>2</sub> O (5 мл)
Полнота извлечения свинца	80%

*Таблица 2*

Потери свинца в химических операциях

I вариант методики	Потери, %	II вариант методики	Потери, %
Хроматографическое выделение	20	Хроматографическое выделение	20
Выпаривание элюата в кварцевом стакане	61	Выпаривание элюата в тефлоновом стакане с углублением	26
Перенесение из стакана в пробирку в капле HNO <sub>3</sub>		Перенесение из тефлонового стакана на ленту ионоисточника в капле H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
Перенесение из пробирки на ленту ионоисточника в капле H <sub>2</sub> O			
Общая потеря свинца	81	Общая потеря свинца	46

Для анионита марки Био-Рад аналитического сорта, который в настоящее время является лучшим из ионитов по чистоте и качеству обработки, установлены оптимальные режимы работы колонки, определена степень извлечения свинца, изучены источники потерь во всей цепочке химических операций вплоть до нанесения образца на ленту источника ионов, найдены приемы работы, обеспечивающие перенос на ленту не менее 50% исходного количества свинца. Выбранные условия работы приведены в табл. 1 и в правом столбце табл. 2.

#### ВЫБОР И МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ АКТИВАТОРА ТЕРМОЭМИССИИ СВИНЦА

Выбор методики ионизации свинца также преследовал цель обеспечить минимальный уровень фона свинца. Другим обязательным критерием являлось обеспечение достаточной интенсивности тока ионов  $Pb^+$  и его стабильности. Наилучшим образом этим условиям удовлетворяет силикагелевый активатор термоэмиссии, предложенный в работе [2]. Известно три способа приготовления силикагеля для целей термоионной эмиссии: гидролиз четыреххлористого кремния [2], гидролиз метасиликата натрия [6] и тонкое растирание твердой двуокиси кремния с последующим получением ее тонкой суспензии [5]. Все три методики, согласно данным этих работ, а также результатам многочисленных геохронологических и геохимических исследований, выполненных с помощью упомянутых методик, позволяют получить хорошие результаты. При выборе конкретного способа приготовления активатора приходится учитывать, что качество работы активатора в сильной степени зависит от сорта и чистоты исходных реактивов, которыми располагает лаборатория, а также от нюансов техники приготовления геля, которые трудно учесть и воспроизвести.

На основании результатов большого числа экспериментов, в которых были опробованы все три способа приготовления силикагеля, нами была отработана методика, обеспечивающая устойчивую работоспособность активатора и высокую эффективность ионообразования. В основе ее лежит гидролиз четыреххлористого кремния.

В кварцевую пробирку к 1,0 мл  $SiCl_4$  добавляли 2 мл тридистиллированной воды. При этом содержимое пробирки непрерывно и тщательно перемешивали кварцевой палочкой, а пробирку охлаждали. Выпавший гель  $SiO_2$  центрифугировали, раствор декантировали и пять раз промывали тридистиллированной водой. Каждый раз гель отделяли центрифугированием. После пятого промывания к гелю добавляли 0,5 мл 10%-ной  $H_3PO_4$ , гель взмучивали и до нанесения на ленту отстаивали 2–3 ч.

Помимо силикагелевого активатора, были опробованы активаторы более сложного состава, в частности, различные смеси окислов  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  с добавкой ортофосфорной кислоты. Наилучшие результаты среди них дал активатор, в котором соотношение этих окислов (по весу) составляет 9 : 1. Однако эффективность ионизации свинца с таким активатором примерно в 5–10 раз ниже, чем для описываемого в данной статье варианта силикагелевого активатора. Кроме того, алюмосиликатный активатор требует значительно большего времени для выхода на режим стабильного ионного тока свинца, а качество эмиссии (интенсивность и стабильность) более чувствительно к чистоте наносимой пробы свинца.

## ПОДГОТОВКА СМЕННОГО БЛОКА ИСТОЧНИКА ИОНОВ И НАНЕСЕНИЕ ПРОБ

В плату сменного (шлюзуемого) блока источника ионов устанавливали только одну центральную ленту. Использовали ленты из поликристаллического рения размером  $0,03 \times 0,8 \times 10$  мм. Поверхности вытягивающей линзы сменного блока перед каждым анализом подвергали механической очистке и промывали перегнанным спиртом. Тренировку подготовленного блока в вакуумном откачном посту проводили в следующем режиме. Сначала в течение 40 мин блок прогревали кварцевыми лампами до температуры  $300-350^{\circ}\text{C}$ . В течение следующих 40 мин параллельно с прогревом блока лампами проводили тренировку рениевой ленты при температуре  $2000^{\circ}\text{C}$  ( $4,0\text{ A}$ ). После этого накал ленты сбрасывали, а прогрев блока продолжали еще в течение 30 мин. Применение такого жесткого и длительного режима тренировки позволяет свести к минимуму уровень углеводородного фона в ходе последующего изотопного анализа.

Из верхней части прозрачного слоя раствора ортофосфорной кислоты, в которой находится наиболее тонкая фракция силикагеля, отбирали раствор объемом 2–3 мкл и в несколько приемов наносили его на ленту подготовленного сменного блока. Каждый раз каплю раствора высушивали до влажной пленки пропуская ток через ленту  $0,5\text{ A}$ . Раствор образца объемом 1 мкл, содержащий 200–700 нг свинца, наносили на влажную пленку силикагеля и упаривали в течение 3–5 мин током  $0,5\text{ A}$ . После этого накал ленты плавно поднимали до  $1,7\text{ A}$ , выдерживали его в течение 1 мин и затем вновь плавно увеличивали до появления хорошо заметных белых паров фосфорного ангидрида. Примерно через 1 мин на ленте образуется ровная белая пленка. Накал ленты увеличивали еще на  $0,2\text{ A}$  и быстро сбрасывали до нуля. Блок с внесенным образцом устанавливали в шлюзовое устройство источника ионов.

С помощью метода изотопного разбавления (использовался "моноизотоп"  $^{208}\text{Pb}$  с обогащением 99,8%) было определено суммарное количество фонового свинца на ленте, которое складывается из примеси свинца в рабочей порции активатора и загрязнений, возникающих в процессе нанесения на ленту активатора и пробы свинца. Суммарный фон не превышал  $0,1\text{ нг}$ .

Для достижения высокой интенсивности и стабильности ионов токов свинца важно, чтобы пленка силикагеля с образцом располагалась в середине ленты и занимала длину не более 2,5–3,0 мм. Плотность вещества при таком нанесении в расчете на сухой силикагель должна составлять  $\sim 3-5 \cdot 10^{-6}$  г на один квадратный миллиметр покрытой поверхности ленты. Важным критерием также является сохранение пленкой белого цвета после окончания высушивания образца. Потемнение пленки служит признаком недостаточной химической чистоты нанесенной пробы свинца. От таких проб, как правило, не удается получить стабильного ионного тока.

## РЕЖИМ НАКАЛА ЛЕНТЫ И ПРОЦЕСС ИЗМЕРЕНИЯ

После введения сменного блока в источник ионов и достижения вакуума  $5 \cdot 10^{-8}$  Тор включали автоматический подъем накала ленты. После достижения температуры ленты  $1000-1100^\circ\text{C}$  (примерно через 10–15 мин) находили пики свинца и проводили фокусировку ионного луча на максимум интенсивности. Еще через 10–15 мин устанавливали рабочую температуру, которая для разных проб варьирует от 1190 до  $1320^\circ\text{C}$ . Температуру ленты в ходе каждого анализа измеряли с помощью оптического пирометра ЭОП-66. По достижении нужного уровня интенсивности ионного тока свинца записывали масс-спектры в области линий свинца, контролируя при этом с помощью электронного умножителя разрешающую способность на низких уровнях интенсивности (изотопическую чувствительность) и уровень интенсивности фоновых углеводородных линий. На вопросе об углеводородных фонах мы подробнее остановимся ниже. После этого приступали к регистрации изотопных отношений с помощью канала "коллектор-электронметрический усилитель". В автоматическом режиме сканирования снимали от 32 до 60 масс-спектров свинца. После регистрации каждых 8–10 масс-спектров проводили проверку настройки ионных лучей на щель приемника и обработку результатов данной серии измерений.

Описанная методика термоионизации в среднем обеспечивает суммарный ток ионов  $\text{Pb}^+$  порядка  $1 \cdot 10^{-10}$  А в течение 1,5–2,0 ч при использовании навески свинца 500 нг. Как правило, измерения ведутся на плавно спадающем ионном токе. При анализе обыкновенного свинца выходной сигнал усилителя при использовании измерительного резистора  $1 \cdot 10^{11}$  Ом для изотопа  $^{208}\text{Pb}$  составлял несколько вольт. Стабильность ионного тока удобнее всего характеризуется величиной среднеквадратичного разброса разовых значений изотопных отношений в режимах одного опыта. По данным представительной серии анализов 40 проб галенита из месторождений Восточной Якутии, средние значения указанного разброса составили для отношения  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , близкого к единице, 0,08 отн. %, для отношения  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , близкого к 40, 14 отн.%. При такой стабильности ионного тока регистрация 30–60 масс-спектров обеспечивает случайную погрешность анализа на 95%-ном уровне значимости (двухсигмовый предел) соответственно 0,03 отн.% для отношения  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  и более 0,04 отн.% для остальных изотопных отношений.

## ПРОБЛЕМА ФОНОВ

Выбранный температурный режим тренировки сменных блоков источника ионов и рабочая температура начала регистрации изотопных отношений в масс-спектрометре отвечают условиям, при которых, в частности, минимальным является уровень углеводородных фонов в масс-спектре свинца. Присутствие так называемых "изобарных" фонов является важным источником ошибок почти в любом виде изотопного анализа. Особая важность проблемы фонов для рассматриваемой здесь методики объясняется высокими требованиями к точности конечных результатов. На рис. 1, а приведен масс-спектр в области двухсотых масс, зарегистрированный с помощью электронного умножителя. Подобную картину

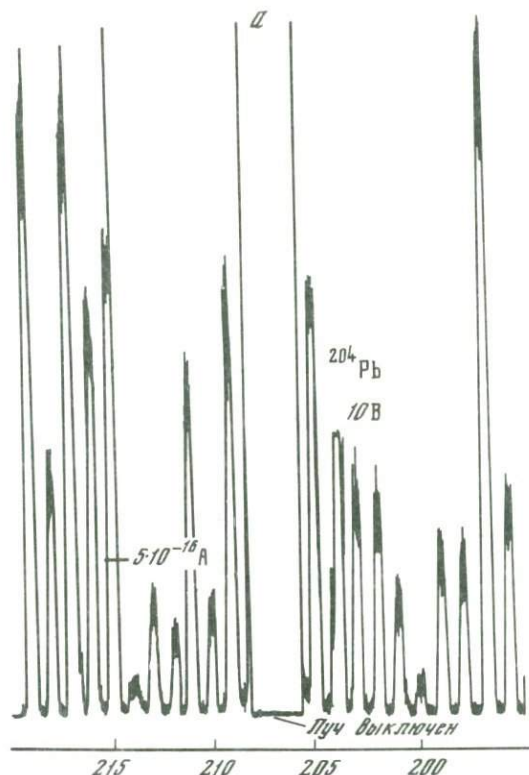


Рис. 1. Фоновые линии в области масс свинца при различных температурах ионизации на силикагелевом активаторе. Условия опыта: проба свинца — 500 нг, сменный блок оттренирован по описанной методике (см. текст статьи). Пики фоновых линий записаны на шкале 30 мВ при следующих температурах (в °С)

а — 950, б — 1110, в — 1190

можно в принципе наблюдать для любых высокоэффективных активаторов термоэмиссии, когда рабочая температура ограничена величиной 1200–1250°С. Углеводородное происхождение этих массовых линий, интенсивность которых колеблется в зависимости от условий анализа, доказывается характером спектра, который простирается от 20-х до 400-х масс, еще наблюдаемых в изотопном масс-спектрометре, а также достаточно быстрым изменением соотношений интенсивностей линий. Несомненно, что фоновые линии присутствуют и на массах изотопов свинца. Это было доказано специальными холостыми опытами, в которых в неблагоприятных условиях при значительной интенсивности углеводородного фона<sup>1</sup> измерялись изотопные отношения свинца, нанесившегося на силикагелевый активатор в количестве 1–20 нг. Наблюдалось значительное (несколько процентов) искажение измеренного содержания изотопа  $^{204}\text{Pb}$

<sup>1</sup> Такие неблагоприятные условия получаются в случае использования нетренированного сменного блока и проведения измерений при относительно низких температурах (1000–1100°С).

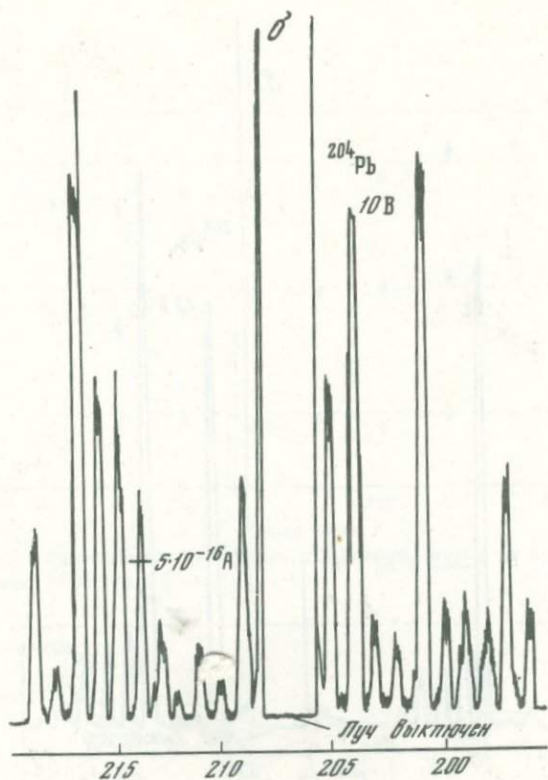


Рис. 1 (продолжение)

в сторону его завышения. Нетрудно показать, что если интенсивность фоновых линий составляет в среднем величину порядка  $5 \cdot 10^{-16}$  А, как это показано на рис. 1, а, то и в случае обычных навесок свинца порядка 500 нг можно получить искажения от 0,1% до нескольких процентов в зависимости от содержания измеряемого изотопа.

Занимаясь выяснением источников фонов, мы пришли к выводу, что источником фонов является рений, который используется как подложка активатора, и органические вещества, попадающие из воздуха на детали сменного блока в процессе подготовки его к работе. Поэтому радикальным методом снижения фонов оказалась длительная термическая тренировка блока и ленты, описанная выше. Конечно, такая тренировка усложняет аналитическую работу. Если, однако, тренировка не проводится, то интенсивность углеводородных линий остается примерно на уровне, показанном на рис. 1, а, во всем температурном интервале эмиссии ионов свинца от 950 до 1400°С. При использовании же тренированного блока происходит довольно быстрый спад интенсивности фоновых линий в процессе повышения температуры активатора (см. рис. 1, б, в). При минимальной рабочей температуре активатора (1190°С) вклад фоновых линий уже ока-

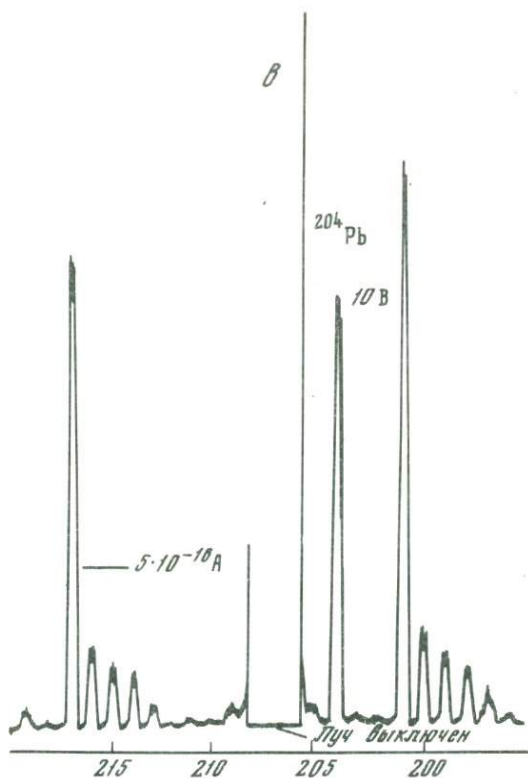


Рис. 1 (окончание)

зывается несущественным. Две группы линий 197–201 и 213–217 мас. ед., сохраняющихся при рабочих температурах термоионизации (см. рис. 1, в), легко идентифицируются как соответственно группы  $(\text{BaPO}_2)^+$  и  $(\text{BaPO}_3)^+$ . Подобная закономерность также отмечалась в работе [9]. Надежным признаком отсутствия "изобарных" фонов на массах изотопов свинца служит отсутствие пиков 202, 210, 211, 212 мас. ед.

#### ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПРОБЫ И КОРРЕКЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термоионизация свинца в одноленточном режиме на активаторах всегда приводит к изотопному фракционированию проб. Однако это фракционирование может быть обнаружено при малых собственно аппаратурных ошибках прибора и высокой стабильности ионного тока, которая, как было показано выше, обеспечивает статистическую ошибку в пределах 0,04 отн. %.

Признаки фракционирования следующие.

1. Систематическое отличие измеряемых значений изотопных отношений от истинных на протяжении значительной части анализа; это отличие

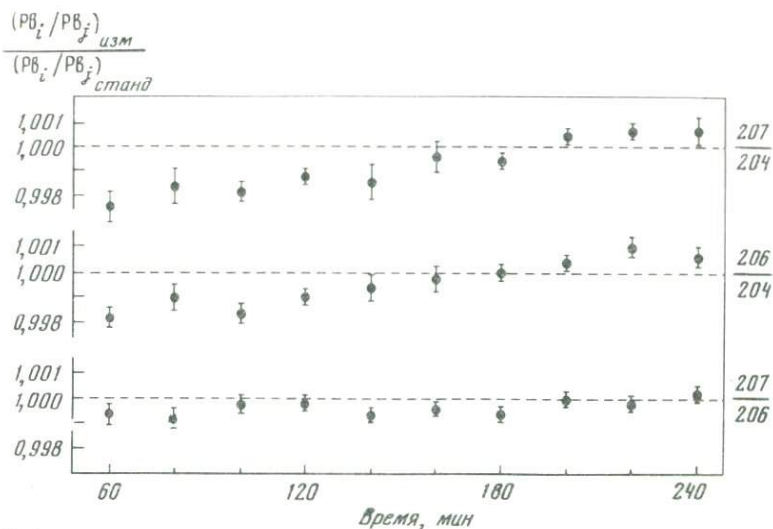


Рис. 2. Зависимость измеряемых изотопных отношений свинца от времени анализа. Стандартный образец SRM-981, 500 нг

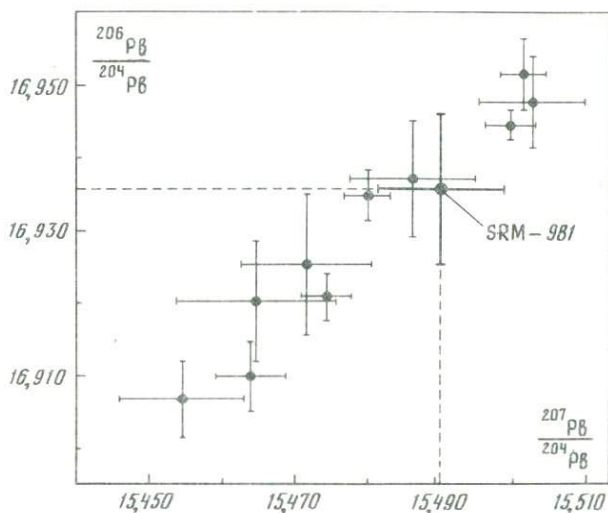


Рис. 3. Зависимость последовательно измеряемых в одном опыте (см. рис. 2) изотопных отношений свинца в координатах  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

имеет определенный знак и величину, которая зависит от разности масс изотопов.

2. Постепенное изменение, а именно "утяжеление", измеряемого состава по мере истощения пробы.

Эти признаки хорошо видны из графика (рис. 2), на котором изображены результаты длительного измерения одной навески 500 нг свинца стандартного образца SRM-981. Сначала в течение почти 2 ч идут устойчивые

Таблица 3

Коэффициенты дискриминации масс по данным анализа стандарта SRM-981 (масс-спектрометр МИ-1320, силикагелевый эмиттер ионов, 500 нг Pb)

Серия 1

Дата	Номер опыта	$f(7/4)$	$f(6/4)$	$f(7/6)$	Среднее по разным отношениям
7.02.79	460	0,0013	0,0013	0,0013	0,00130
9.02	462	0,0009	0,0010	0,0010	0,00097
11.04	503	0,0009	0,0009	0,0009	0,00090
10.05	525	0,0006	0,0006	0,0004	0,00053
25.05	563	0,0006	0,0005	0,0010	0,00070
27.06	570	0,0005	0,0004	0,0006	0,00050
5.09	644	0,0010	0,0010	0,0011	0,00103
18.09	646	0,0009	0,0008	0,0009	0,00087
24.09	651	0,0006	0,0005	0,0009	0,00067
27.09	656	0,0011	0,0012	0,0009	0,00107
9.10	668	0,0009	0,0010	0,0009	0,00093
19.10	682	0,0011	0,0011	0,0011	0,00110
Среднее по разным опытам		0,00087	0,00086	0,00092	(Генеральное среднее)
	$\sigma_{ан}$	0,00025	0,00030	0,00023	<u>0,00088</u> 0,00024

Серия 2

25.12.79	760	0,0008	0,0007	0,0009	0,00080
26.12	763	0,0007	0,0007	0,0008	0,00073
5.01.80	778	0,0004	0,0003	0,0005	0,00040
10.03	806	0,0008	0,0008	0,0008	0,00080
1.04	828	0,0005	0,0006	0,0005	0,00053
Среднее по разным опытам		0,00064	0,00064	0,00068	(Генеральное среднее)
	$\sigma_{ан}$	0,00018	0,00021	0,00018	<u>0,00065</u> 0,00018

Серия 3

25.06.80	920	0,0011	0,0009	0,0015	0,00117
26.06	921	0,0013	0,0012	0,0015	0,00113
27.06	923	0,0009	0,0007	0,0013	0,00097
15.09	967	0,0006	0,0009	0,0011	0,00087
19.09	970	0,0006	0,0005	0,0009	0,00067
22.09	971	0,0002	0,0003	0,0001	0,00020
29.09	980	0,0012	0,0011	0,0013	0,00120
8.10	990	0,0007	0,0005	0,0011	0,00077
14.10	995	0,0008	0,0007	0,0011	0,00087
Среднее по разным опытам		0,00082	0,00076	0,00110	(Генеральное среднее)
	$\sigma_{ан}$	0,00035	0,00030	0,00042	<u>0,00089</u> 0,00034

"облегченные" значения, затем измеряемый состав становится истинным и начинает "утяжелиться". Эти же данные вполне строго интерпретируются как эффект фракционирования пробы с помощью графика, построенного в координатах  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (рис. 3). Экспериментальные точки укладываются на теоретическую линию фракционирования, которая является прямой с тангенсом угла наклона 0,67 (или 1,5, если координаты поменять местами) и проходит через начало координат и точку истинных отношений (SRM-981).

Приведенные данные обосновывают правомочность введения поправок на изотопное фракционирование пробы по результатам анализов стандартных образцов. В табл. 3 приведены конечные результаты обработки данных серий анализов стандартного образца SRM-981, группировавшихся в интервале времени 4–8 мес. Значения коэффициента дискриминации масс ( $f$ ) вычисляли по формуле

$$f = \frac{(J_i/J_j)_{\text{ст}} / (J_i/J_j)_{\text{изм}} - 1}{\Delta m},$$

где  $(J_i/J_j)_{\text{изм}}$  и  $(J_i/J_j)_{\text{ст}}$  — соответственно измеренные и стандартные значения изотопных отношений,  $\Delta m$  — разность масс изотопов.

Для каждой серии имеется хорошее согласие средних значений  $f$  в нижней строчке (по разным опытам) и в крайнем правом столбце (по разным изотопным отношениям). Важно также отметить удовлетворительное постоянство среднего значения  $f$  для разных серий измерений, проведенных в течение длительного времени, что в целом говорит о стабильности выбранных условий всего процесса анализа. Коррекцию данных текущих измерений, выполнявшихся в тот же период времени, проводили используя значение  $f = 0,0008$  на единицу разности масс. Эта величина отвечает как среднему значению, полученному по трем сериям, так и в пределах ошибок определения  $f$  — результату каждой серии. Полученное значение хорошо согласуется с результатами измерений этой величины (0,0010), проведенных также по стандарту SRM-981 на масс-спектрометре MAT-260 [8].

#### ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ АНАЛИЗА

Стандартного способа выражения точности изотопного анализа не существует. Однако рассмотрение источников погрешностей показывает, что наиболее реалистическую меру случайной ошибки изотопного анализа дает разброс результатов параллельных анализов, выполняемых в разные дни или периоды работы масс-спектрометра при отдельных независимых нанесениях проб в источник ионов. При этом учитываются факторы случайного разброса как кратковременного, так и долговременного действия.

По данным текущих анализов (табл. 4), двухсигмовый предел погрешности единичного анализа  $2\sigma_{\text{ан}}$ , отвечающий 95%-ному уровню значимости, лежит в пределах 0,06–0,12%. Рассчитываемое для каждого анализа значение удвоенной среднеквадратичной ошибки результата  $2\sigma_{\text{сх}}/\sqrt{n}$  (т.е. ошибки внутренней сходимости), хотя и не учитывает всех факторов случайного разброса, но является необходимым критерием качества данного анализа. На примере отношений  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и

Таблица 4

Воспроизводимость результатов параллельных анализов обыкновенного свинца

Номер образца	Дата анализа	Изотопные отношения				
		208/206	207/206	208/204	207/204	206/204
ОК-403	26.09.80	2,0927±7	0,8584±2	37,958±12	15,570±5	18,138±4
	2.10.80	2,0929±10	0,8586±4	37,955±17	15,564±8	18,126±6
Г-183	2.05.79	1,1522±4	0,9147±2	36,476±13	15,504±5	16,948±4
	23.10.80	2,1526±19	0,9135±6	36,523±33	15,493±9	16,956±9
Г-6382	13.07.80	2,1410±9	0,8701±3	38,615±20	15,650±6	17,985±6
	25.09.80	2,1460±8	0,8699±2	38,553±12	15,628±5	17,965±6
ЮВ-1	11.04.79	2,1032±4	0,8531±1	38,242±11	15,513±4	18,184±4
	16.04.79	2,1038±1	0,8537±1	38,262±3	15,530±1	18,190±2
К-203	27.04.79	2,0500±6	0,8299±1	38,812±19	15,712±7	18,933±5
	28.04.79	2,0501±2	0,8302±1	38,795±6	15,710±3	18,923±3
Г-8/79	9.07.80	2,0880±7	0,8484±3	38,305±16	15,563±7	18,342±6
	11.07.80	2,0870±8	0,8472±3	38,306±18	15,561±7	18,354±6
Среднеквадратичная ошибка результата единичного анализа $\sigma_{ед}$		0,0006	0,0005	0,0237	0,0088	0,0086
$\sigma_{ед}\%$		0,03	0,06	0,06	0,06	0,05

Примечание. Масса анализировавшихся проб составляла 300–600 нг Рб. Для каждого анализа приведена случайная внутренняя погрешность результата, соответствующая 95%-ному уровню значимости  $2\sigma_{сх}/\sqrt{n}$ , где  $n$  – число измеренных изотопных отношений. Результаты анализов скорректированы на изотопное фракционирование по стандартному образцу SRM-981.

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , характеризующихся почти одинаковыми ( $2\sigma_{ан} = 0,10\text{--}0,12\%$ ) двухсигмовыми погрешностями единичного анализа, видно, что для достижения такой точности анализа ошибка внутренней сходимости должна в среднем составлять около 0,03 %.

Следующий вопрос при оценке точности состоит в том, насколько при описанном выше нормировании результатов по стандартному образцу свинца рассчитываемая случайная погрешность  $2\sigma_{ан}$  будет отличаться от полной погрешности изотопного анализа, которая помимо случайных содержит те или иные систематические составляющие. Если нормирование не проводится (как это было в большинстве работ до начала 70-х годов, а в ряде случаев еще и теперь), то величина  $2\sigma_{ан}$  представляет собой сильно заниженную ("оптимистическую") оценку общей погрешности анализа. Это занижение как минимум равно эффекту изотопного фракционирования пробы, т.е. величине от 0,1 до 0,4 % в зависимости от изотопного отношения.

Проводимое нами нормирование фактически позволяет скорректировать результаты анализов не только на изотопное фракционирование пробы, но и на любые другие источники дискриминации масс, эффект которых прямо пропорционален относительной разнице масс изотопов. При этом, если отклонения результатов измерений от паспортных значений изотопных отношений следуют указанной пропорциональности, как это

видно, например, из данных рис. 2 и 3, то это однозначно свидетельствует об отсутствии заметных систематических ошибок иного рода, а именно, различных источников нелинейности измерений. Следовательно, полнота учета систематических ошибок при общем нормировании результатов определяется степенью постоянства коэффициента дискриминации масс. Как видно из табл. 3, при определении коэффициента  $f$  среднеквадратичное отклонение результата единичного анализа составляет 0,0002–0,0003 при значении коэффициента  $f$  в разные периоды от 0,00065 до 0,00089. Дополнительная погрешность, не учитываемая коррекцией результатов, проводимой по среднему значению  $f$ , может составлять  $\sim 0,02\%$  на единицу разницы масс, достигая 0,08% для отношения  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Таким образом, для описанной методики погрешность  $2\sigma_{\text{ан}}$ , вычисляемая по данным параллельных независимых анализов, составляет примерно 2/3 величины полной погрешности изотопного анализа, и в качестве оценки точности можно считать предел  $\pm 0,15\%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Агапова А.А., Щербинина Н.К. Экспериментальное обоснование методик выделения микроколичеств свинца и урана с применением изотопного разбавления в качестве контрольного метода. – Наст. сб., с. 51.
2. Бедринов В.П., Чернышев И.В., Шанин Л.Л., Щербакова Р.Н. Эмиттер ионов для масс-спектрометрического измерения изотопного состава микроколичеств свинца. – Журн. физ. химии, 1968, № 12.
3. Галль Р.Н., Ганзбург-Преснов В.С., Чернышев И.В. и др. Масс-спектрометр МИ-1320 и его аналитические параметры для изотопного анализа в связи с использованием в геологии. – Изв. АН СССР, Сер. геол., 1979, № 10.
4. Чернышев И.В., Агапова А.А., Сердюк Н.И. и др. Разработка методики изотопного анализа проб свинца весом  $1 \cdot 10^{-6}$  г на масс-спектрометре МИ-1320: Тез. докл. XXI сес. Комис. по определению абсолютного возраста геологических формаций. Уфа, 1979.
5. Barnes I.L., Murphy T.I., Gramlich I.W., Shields W.R. Lead separation by anodic deposition and isotope ratio mass spectrometry of microgram and smaller samples. – Anal. Chem., 1973, 45, N 11.
6. Cameron A.E., Smith D.H., Walker R.L. Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead. – Anal. Chem., 1969, 41, N 3.
7. Catanzaro E.J., Kulp J.L. Discordant zircons the Little Belt (Montana), Beartooth (Montana) and Santa Catalina (Arizona) Mountains. – Geochim. et cosmochim. acta, 1964, 28.
8. Swinley J.M., Lichtwark W. Precise isotope ratio determination of standard lead samples. – Varian MAT GmbH, Bremen, GFR, 1978, 6.
9. Tera F., Wasserburg G.J. Precise isotopic analysis of lead in picomole and subpicomole quantities. – Anal. Chem., 1975, 47, N 13.

*И.В. Чернышев, Н.И. Сердюк, Д.З. Журавлев, Ю.А. Костицын*

## ПРЕЦИЗИОННЫЙ ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ СТРОНЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОДНОЛЕНТОЧНОГО РЕЖИМА ИОНИЗАЦИИ

Геохимия изотопов стронция и Rb-Sr геохронология являются одними из наиболее развитых областей изотопной геологии. Прогресс приборной техники и методик изотопного анализа стронция был и продолжает оставаться одним из главных факторов, обуславливающих успехи указанных областей исследования.

За исключением нескольких ведущих лабораторий мира, которые уже в начале 70-х годов достигли рубежа точности  $\pm 0,01\%$  при измерении отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , для большинства исследователей точность порядка 0,03% еще несколько лет назад была предельной. Отечественный масс-спектрометр МИ-1320, выпускаемый сейчас серийно, позволяет при анализе стронция реализовать указанную точность сравнительно легко. В качестве примера можно привести результаты, полученные на этом приборе при изучении отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в вулканитах Приморья. Однако попытки добиться меньшей погрешности анализа показали, что точность 0,02–0,03% – предел возможностей серийного прибора МИ-1320.

### АНАЛИЗ И МИНИМИЗАЦИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ РЕГИСТРИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Учитывая необходимость существенного снижения погрешности изотопного анализа для ряда элементов, прежде всего стронция и неодима, нами была проведена работа по улучшению аналитических характеристик прибора. Изучение источников ошибок позволило установить, что точность измерений лимитируется в основном погрешностями регистрирующей системы МИ-1320, а именно, нелинейностью цифрового интегрирующего вольтметра Ш-1516 и погрешностью коэффициентов деления автоматического переключателя шкал (АПШ). Для устранения этих основных источников ошибок нами был промоделирован процесс измерения напряжений регистрирующей системой масс-спектрометра (рис. 1, а).

На вход фильтра подавалось напряжение  $V_{\text{вх}}$ , которое одновременно измерялось высокоточным эталонным вольтметром класса 0,005 и регистрирующей системой масс-спектрометра (АПШ + Ш-1516 + РОСА-1). Измеренное напряжение  $V_{\text{вых}}$  сравнивалось с показаниями эталонного вольтметра  $V_c$ , и расхождение между этими величинами принималось за абсолютную систематическую погрешность регистрирующей системы МИ-1320:  $\Delta V_c = V_{\text{вых}} - V_c$ . Случайная ошибка уменьшалась за счет длительности интегрирования сигнала. В реальном случае интенсивность "пика" рассчитывается спектро-аналитическим вычислителем РОСА-1 как разность

$$V = V_c - V_0,$$

где  $V_0$  – уровень нулевого сигнала. Поэтому относительная ошибка измере-

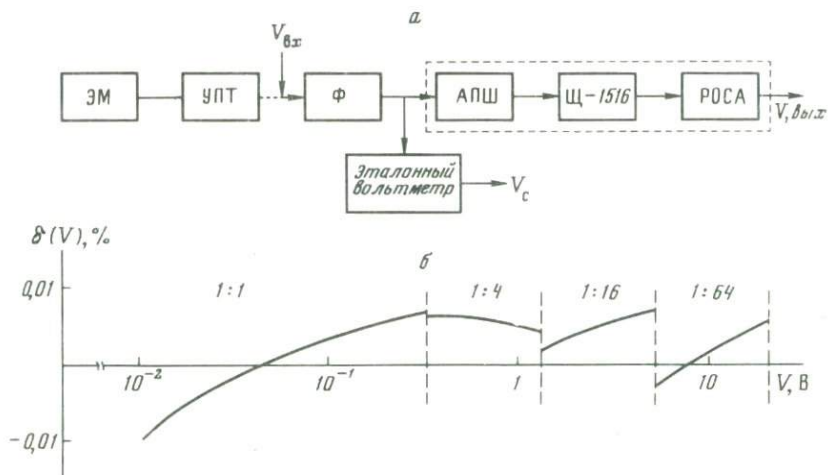


Рис. 1. Схема измерительного тракта масс-спектрометра МИ-1320

ЭМ – электрометр с высокоомным сопротивлением  $R = 10^{11}$  Ом, УПТ – усилитель постоянного тока, Ф – фильтр, АПШ – автоматический переключатель шкал, Ц-1516 – цифровой интегрирующий вольтметр, РОСА-1 – спектро-аналитический вычислитель (а); зависимость относительной систематической погрешности измерения напряжений регистрирующей системой масс-спектрометра МИ-1320 от величины сигнала (б):

1:1, 1:4, 1:16, 1:64 – коэффициенты деления АПШ

ния интенсивности ионного пика может быть представлена в следующем виде:

$$\delta(V) = \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta V_c - \Delta V_0}{V_c - V_0},$$

где  $\Delta V_0$  – абсолютная погрешность измерения нулевого сигнала регистрирующей системой масс-спектрометра.

Поскольку паспортная погрешность делителей напряжения АПШ составляет  $\pm 0,03\%$ , ясно, что изменение коэффициента деления для какого-либо изотопа в ходе анализа вызывает скачкообразное изменение измеряемого изотопного отношения на величину до  $0,06\%$ . На основании проведенных экспериментов были рассчитаны номиналы дополнительных резисторов, введение которых в схему АПШ позволило уменьшить погрешность коэффициентов деления до  $\pm 0,005\%$ . На графике (рис. 1, б) приведена зависимость относительной систематической ошибки измерения напряжений системой АПШ + Ц-1516 + РОСА-1 от величины измеряемого "пика". Вертикальные штриховые линии соответствуют изменению коэффициентов деления АПШ. Из графика видно, что при переключении шкал относительная систематическая погрешность остается постоянной в пределах  $\pm 0,005\%$  и близкой к нулю. Наклон кривой  $\delta(V)$  на каждом из участков оси  $V$  определяется в основном погрешностью цифрового вольтметра Ц-1516 и регулируется при помощи калибровочного устройства вольтметра. При прочих равных условиях хорошая сходимость результатов внутри анализа и между параллельными измерениями может быть достигнута при субгоризонтальном положении кривой  $\delta(V)$  и постоянстве ее формы. Опыт работы

показывает, что вид кривой  $\delta(V)$  удовлетворительно воспроизводится со временем при условии постоянства калибровки вольтметра, которая периодически проверяется в ходе каждого масс-спектрометрического опыта.

Таким образом, после соответствующей модернизации и калибровки регистрирующая система масс-спектрометра МИ-1320, по крайней мере ее часть (АПШ + Щ-1516 + РОСА-1), может обеспечить высокую линейность и правильность измерений в широком диапазоне напряжений (0,01–20В). Следует подчеркнуть, что проведение работы по минимизации погрешности измерения напряжений регистрирующей системой МИ-1320 является необходимым условием и базой для решения задачи прецизионного изотопного анализа стронция. К возможным погрешностям остальной части регистрирующей системы (электрометр + УПТ + фильтр), а также некоторым другим ошибкам мы вернемся позже, при обсуждении результатов анализа изотопных стандартов стронция.

Все сказанное выше касается только систематической погрешности; случайная ошибка, вызываемая нестабильностью ионного тока, флуктуациями нуля усилителя, ускоряющего напряжения, магнитного поля и т.д., может быть уменьшена до приемлемого уровня путем выбора оптимального режима ионизации, увеличением времени интегрирования сигнала и другими специальными мерами.

#### ОДНОЛЕНТОЧНЫЙ РЕЖИМ ИОНИЗАЦИИ СТРОНЦИЯ

Используемый режим ионизации стронция должен обеспечить получение достаточно интенсивного и высокостабильного тока ионов  $Sr^+$  при минимально возможном фоновом токе  $Rb^+$ ; немаловажное значение имеет также эффективность ионизации и длительность выхода на рабочий режим (экспрессность анализа). В мировой практике в настоящее время применяются две методики ионизации стронция: в двухленточном (трехленточном) режиме [4] и в одноленточном – на окисленном тантале. При использовании двухленточного режима ионизации полное "выжигание" рубидия, всегда присутствующего в пробе в тех или иных количествах, сопряжено со значительными трудностями. В этом случае стронций находится на ленте – испарителе в относительно легколетучей форме, и при температуре, достаточно высокой для быстрого выгорания рубидия, происходит интенсивное испарение стронция, что приводит к непроизводительному расходу пробы. Поэтому приходится длительное время (до нескольких часов) выдерживать образец при температуре, меньшей рабочей, что значительно увеличивает длительность анализа, но тем не менее не избавляет полностью от необходимости контроля уровня ионного тока рубидия в течение опыта и введения соответствующей поправки в измеренное отношение  $^{87}Sr/^{86}Sr$ . Для снижения содержания рубидия в пробе часто идут на усложнение химической подготовки образца – фракцию стронция дважды пропускают через хроматографическую колонку. Одноленточная методика ионизации стронция, для которой известны разные способы нанесения пробы и подготовки ленты [13, 16], позволяет быстро снижать интенсивность ионного тока рубидия до пренебрежимо малого уровня. Наш опыт использования описанного ниже варианта одноленточного режима показывает, что рабочая темпе-

ратура ленты с образцом в этом случае гораздо выше, чем в двухленточном источнике, и составляет обычно 1360–1420 °С. Поэтому уже через 15–30 мин после подъема накала отношение ионных токов  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$  уменьшается до первых тысячных долей процента. Единственным недостатком одноленточной методики является невысокая, по сравнению с двухленточной, эффективность ионизации. Коэффициент использования пробы (КИП) по стронцию для МИ-1320 составляет в одноленточном режиме 0,15%, в двухленточном 0,9%. Тем не менее величина КИП 0,15% вполне достаточна для получения хороших результатов при анализе стронция из проб 0,5–1,0 мкг, т.е. в подавляющем числе случаев, встречающихся на практике. При необходимости возможно снижение размера пробы до 0,2–0,3 мкг без существенной потери в точности. Вероятно, лишь при анализе ультрамалых количеств стронция (< 0,05 мкг) предпочтительнее использовать двухленточный режим ионизации.

В результате большого числа экспериментов и специально проведенных на масс-спектрометре опытов была отработана описываемая методика нанесения пробы и собственно анализа.

### МЕТОДИКА

На танталовую ленту 0,8 × 0,02 мм, предварительно оттренированную в вакууме в течение 30 мин при температуре 1450–1500 °С, наносят 1 мкл 10–15%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Каплю упаривают до получения пленки концентрированной кислоты, на которую в 1 мкл воды наносят пробу, содержащую 0,5–1,0 мкг стронция в виде нитрата. Температуру ленты поднимают до появления паров  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а затем — на 10–15 с — до красного свечения. Обычно при нанесении образец растекается по длине ленты на 4–5 мм, однако на качестве анализа это не сказывается. Лишь при очень сильном растекании по всей длине ленты может быть не достигнуто полное "выжигание" рубидия. Указанного количества образца достаточно для поддержания ионного тока стронция на уровне  $3 \cdot 10^{-11}$  А в течение 5–8 ч.

Выход на рабочий режим требует не более 1 ч. Измерения начинают после снижения интенсивности ионного тока рубидия до уровня, соответствующего вкладу  $^{87}\text{Rb}$  в  $^{87}\text{Sr}$  менее 0,002–0,003%. Интенсивность ионного тока стронция в это время обычно достигает рабочей величины  $1\text{--}3 \cdot 10^{-11}$  А. Рубидий в течение анализа не контролируют, поскольку уже после двух-трех серий измерений отношение  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$  уменьшается до 0,001–0,0005%.

Измерения ведутся, как правило, в условиях возрастания ионного тока. Поскольку, как показано выше, регистрирующая система масс-спектрометра характеризуется высокой линейностью, изменение интенсивности ионного тока допускается в широких пределах.

Ионно-оптическая система масс-спектрометра МИ-1320 при соответствующей юстировке позволяет получать практически идеальную плоскую вершину ионного пика (неплоскостность вершины  $\ll \pm 0,05\%$ ). Ширина щелей источника и приемника ионов (соответственно 0,20 и 0,75 мм) подобрана таким образом, чтобы отношение плоской вершины пика к его основанию составляло около 0,3. Вклад "хвоста" пика  $^{88}\text{Sr}$  в интенсив-

Таблица 1

Результаты анализа стронция из реактива SrCO<sub>3</sub> (ос.ч. 7-4; партия 26), навеска 1 мкг

Номер серии	Количество спектров	Интенсивность <sup>88</sup> Sr, В	f	( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>норм</sub> ± 2σ <sub>ср</sub>	Текущее среднее ( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>норм</sub> ± 2σ <sub>ср</sub>
1	10	1,4-1,7	1,00574	0,70820 ± 11	
2	10	1,7-2,0	1,00542	0,70815 ± 11	0,70818 ± 32
3	10	1,4-1,6	1,00515	0,70816 ± 10	0,70817 ± 7
4	11	1,7-2,1	1,00417	0,70811 ± 10	0,70816 ± 6
5	10	1,5-1,7	1,00350	0,70818 ± 17	0,70816 ± 4
6	10	1,6-1,9	1,00274	0,70808 ± 13	0,70815 ± 4
7	10	2,0-2,2	1,00187	0,70806 ± 8	0,70813 ± 5
8	10	1,75-1,85	1,00129	0,70810 ± 9	0,70813 ± 4
9	10	2,0-2,3	1,00037	0,70812 ± 12	0,70813 ± 4
10	10	1,5	0,99995	0,70807 ± 14	0,70812 ± 3
11	10	1,5-1,7	0,99946	0,70821 ± 18	0,70813 ± 4
12	10	1,7-1,9	0,99891	0,70814 ± 13	0,70713 ± 3
13	11	1,9-2,0	0,99805	0,70809 ± 10	0,70813 ± 3
Среднее			1,00205		0,70813 ± 3

Таблица 2

Результаты анализа стронция из реактива SrCO<sub>3</sub> (ос.ч. 7-4, партия 26), навеска 0,05 мкг

Номер серии	Количество спектров	Интенсивность <sup>88</sup> Sr, В	f	( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>норм</sub> ± 2σ <sub>ср</sub>	Текущее среднее ( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>норм</sub> ± 2σ <sub>ср</sub>
1	11	0,58-0,67	1,00414	0,70803 ± 21	-
2	10	0,51-0,57	1,00339	0,70780 ± 27	0,70791 ± 290
3	11	0,5-0,56	1,00260	0,70827 ± 29	0,70803 ± 58
4	11	0,6-0,66	1,00156	0,70814 ± 27	0,70806 ± 32
5	10	0,47-0,48	1,00052	0,70811 ± 24	0,70807 ± 22
6	10	0,48	0,99972	0,70812 ± 39	0,70808 ± 16
7	11	0,48	0,99845	0,70826 ± 20	0,70810 ± 15
8	10	0,47-0,44	0,99761	0,70836 ± 37	0,70814 ± 14
9	9	0,47-0,43	0,99635	0,70782 ± 36	0,70810 ± 15
10	7	0,52-0,46	0,99506	0,70808 ± 36	0,70810 ± 13
Среднее			1,00020		0,70810 ± 13

ность  $^{87}\text{Sr}$  при вакууме в камере анализатора  $2-7 \cdot 10^{-9}$  мм рт.ст. не превышает 0,002%.

Измерение ионных токов осуществляется с помощью электрометрического усилителя с высокоомным резистором  $R = 10^{11}$  Ом по схеме:

"нуль УПТ" — "86" — "87" — "88" — "выдержка" — "нуль УПТ"

и т.д. Нуль измеряется на массе 92,5 без применения операции выключения луча. Время установления на пик ( $t_{уст}$ ) составляет 5 с. Сигнал от предыдущего пика за этот отрезок времени спадает до 0,003% интенсивности. Для достижения полного спада сигнала от наиболее интенсивного пика  $^{88}\text{Sr}$  перед измерением нуля вводится дополнительная выдержка 10 с. Для подавления короткопериодных флуктуаций ионного тока и нуля усилителя чистое время интегрирования сигнала на каждой позиции составляет не менее 2–2,5 с, что соответствует 100–125 отсчетам цифрового интегрирующего вольтметра Ш-1516. Измерение одного спектра стронция, таким образом, занимает около 1 мин.

В одном анализе измеряется не менее 8–10 серий по 10 спектров в каждой. Результат, выдаваемый после измерения каждой серии спектроаналитическим вычислителем РОСА-1, состоит из средних значений изотопных отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  по данной серии с соответствующими ошибками ( $1\sigma_{ед.зн.}$ ). Коррекция среднего измеренного отношения ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>изм</sub> на изотопное фракционирование осуществляется путем нормирования по принятому значению  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ :

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{норм}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{изм}} f,$$

где  $f$  — фактор фракционирования:

$$f = \sqrt{\frac{(^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr})_{\text{изм}}}{0,1194}}.$$

Погрешность нормированного результата каждой серии ( $2\sigma_{ср}$ ) оценивается по формуле

$$2\sigma_{ср} = t_{n-1} (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{изм}} \sqrt{\frac{v_1^2 + (\frac{1}{2} v_2)^2}{n}}, \quad (1)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  — коэффициенты вариации измеренных отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  соответственно;  $n$  — число спектров в серии;  $t_{n-1}$  — значение критерия Стьюдента. Ошибка результата анализа, соответствующая 95%-ному уровню значимости, рассчитывается способом, принятым в большинстве лабораторий мира:

$$2\sigma_{ср} = t_{n-1} \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}, \quad (2)$$

где  $\bar{x}$  — среднее значение ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>норм</sub> для опыта;  $x_i$  — то же для каждой из серий;  $n$  — число серий;  $t_{n-1}$  — значение критерия Стьюдента. Более строгий расчет ошибок должен был производиться по такой же

Таблица 3

Результаты анализа стандартных образцов изотопного состава стронция и реактива  $\text{SrCO}_3$ , навеска 1 мкг

Дата	SRM-987	Eimer and Amend	$\text{SrCO}_3$ (ос.ч. 7-4, партия 26)
10.05.82	0,71030 ± 6		
14.05.82	0,71026 ± 3		
17.06.82	0,71032 ± 4		
27.06.82	0,71033 ± 4		
30.10.82	0,71030 ± 5		
20.12.82	0,71031 ± 4		0,70810 ± 4
21.12.82	0,71033 ± 4		0,70809 ± 3
22.12.82		0,70808 ± 7	
23.12.82	0,71027 ± 3	0,70807 ± 3	0,70807 ± 3
24.12.82	0,71029 ± 4		0,70807 ± 4
28.12.82		0,70811 ± 4	0,70813 ± 3
29.12.82			0,70809 ± 3
30.12.82	0,71032 ± 3		
03.01.83		0,70807 ± 3	
04.01.83		0,70809 ± 6	
07.01.83			0,70807 ± 9*
07.01.83			0,70810 ± 13*
Среднее	0,71030 ± 2 <sup>2*</sup>	0,70808 ± 2 <sup>2*</sup>	0,70809 ± 2 <sup>2*</sup>

\* Анализы проведены из навесок 0,05 мкг.

<sup>2\*</sup> Погрешность воспроизводимости соответствует 95%-ному уровню значимости.

Таблица 4

Результаты изотопного анализа стронция в изверженных породах Командорских и Курильских островов

Номер образца	Тип породы	Масса пробы, мкг	Число спектров	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
440	Базальт	0,2	82	0,70481 ± 8
440	"	1,0	79	0,70478 ± 5
415/77	"	1,0	72	0,70368 ± 5
3/14	"	1,0	114	0,70373 ± 5
B-11-549	Андезит	1,0	93	0,70321 ± 6
B-11-575	Субщелочной базальт	2,0	102	0,70309 ± 4
140-81	Андезит	1,0	74	0,70314 ± 3
8301	"	2,0	96	0,70328 ± 5
B-11-527	"	0,5	123	0,70323 ± 4
B-11-113	"	0,5	60	0,70336 ± 5
B-11-113	"	2,0	60	0,70333 ± 7
B-11-113	"	1,0	72	0,70333 ± 6

формуле, но в которой индексы означают следующее:  $x_i$  — отношение ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>норм</sub> для каждого спектра;  $n$  — число спектров. Поскольку ограниченный объем памяти ЭВМ РОСА-1 не позволяет осуществить подобный расчет, ошибка вычисляется по формуле (2), что, однако, при достаточно большом числе серий ( $\geq 10$ ) практически не отражается на конечном результате. Так, для опыта, данные которого приведены в табл. 1, строго рассчитанная погрешность составляет:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708128 \pm 25$ , а по формуле (2) —  $0,708128 \pm 29$ .

С использованием описанной методики проведен ряд анализов изотопных стандартных образцов SRM-987 и Eimer and Amend, а также препарата стронция, приготовленного из реактива  $\text{SrCO}_3$  ос.ч. 7—4, партия 26 (табл. 2, 3). Все анализы, кроме опытов от 7.01.83, проведены из навесок 1 мкг. Два последних анализа сделаны из нанесений 0,05 мкг. В табл. 1 и 2 приведены полные данные изотопных анализов указанного реактива  $\text{SrCO}_3$ , выполненных из навесок 1 и 0,05 мкг.

Описанная методика применяется авторами при изучении вариаций изотопного состава стронция в различных горных породах и при Rb-Sr датировании. В табл. 4 приведены данные нескольких анализов стронция в магматических породах Командорских и Курильских островов, являющиеся типичными в отношении точности измерений.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим основные показатели качества измерений отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ : величину случайной и систематической погрешности, а также две других важных характеристики — линейность измерений и коэффициент изотопного фракционирования стронция.

Как следует из приведенных данных, при обычном размере пробы (см. табл. 1) ошибка сходимости внутри серии, которая является показателем стабильности ионного тока, лежит в пределах 0,01—0,03% и в течение опыта остается примерно постоянной. Данные табл. 3 и 4 показывают, что случайная погрешность конечного результата анализа (величина  $2\sigma_{\text{ср}}$ ) как для чистых солей, так и реальных геологических образцов составляет 0,004—0,01%. Такой уровень случайной погрешности достигается при измерении 8—13 серий, т.е. 80—130 масс-спектров стронция. В том случае, когда по той или иной причине достаточной является точность анализа, например 0,03%, можно ограничиться измерением всего 1—2 серий. Как видно из табл. 1, в которой приведены данные типичного опыта, отклонение значений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , полученных в индивидуальных сериях, от конечного среднего результата не превышает соответствующего значения ошибки сходимости внутри серии, которое, как отмечалось выше, составляет 0,01—0,03%.

При анализе стронция из проб порядка 0,05 мкг ошибка сходимости как внутри серии, так и внутри опыта возрастает по сравнению с обычными пробами примерно в 3 раза вследствие уменьшения интенсивности ионного тока (до  $5 \cdot 10^{-12}$  А), тем не менее достигнутую для столь малых проб точность (0,0n %) можно считать достаточно высокой и удовлетворительной для решения ряда задач изотопной геологии. Воспроизводимость результатов параллельных анализов (см. табл. 3), оцененная величиной  $2\sigma_{\text{ср}}$  и по максимальному разбросу, составила соответственно 0,003 и

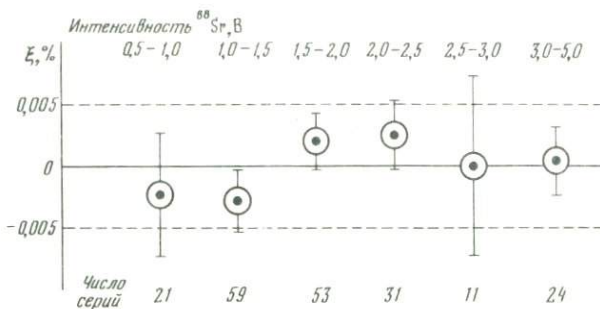


Рис. 2. Результаты измерения изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  при различных интенсивностях ионного тока (проверка линейности измерительного тракта масс-спектрометра МИ-1320). Пояснения см. в тексте

0,01%. Такой уровень погрешности свидетельствует о стабильности всех условий измерения, в частности, об устойчивости характеристик регистрирующей системы — положения и формы кривой  $\delta(v)$  во времени. Кроме того, независимость среднего результата анализа от веса пробы и, следовательно, от интенсивности (0,5 ÷ 3В) говорит о линейности всего измерительного тракта прибора.

С целью более строгой проверки линейности измерительного тракта масс-спектрометра (электрометр с  $R = 10^{11}$  Ом + УПТ + фильтр + АПШ + Щ-1516 + РОСА-1) результаты всех серий анализов образца SRM-987 (всего 199 серий) были разбиты на группы соответственно интенсивности ионного тока  $^{88}\text{Sr}$  (рис. 2). Для каждой группы серий вычислены средние значения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и ошибки, соответствующие  $2\sigma_{\text{ср}}$ . Результаты этих расчетов представлены графически на рис. 2. Сплошная горизонтальная линия отвечает среднему для всех опытов значению  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , а штриховые — ограничивают полосу шириной  $\pm 0,005\%$ . Приведенные данные свидетельствуют о высокой степени линейности всего измерительного тракта в широком диапазоне измеряемых интенсивностей ионного тока 0,5–5В.

Правильность изотопного анализа стронция по описанной методике на приборе МИ-1320 можно оценить, сравнивая полученные для стандартных образцов результаты с "истинными" (общепринятыми) значениями. Однако такое сравнение вызывает сейчас известные трудности. Это в первую очередь связано с тем, что для стандартного образца SRM-987, используемого сейчас большинством исследователей, нет единого мнения относительно истинного значения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Паспортное значение, полученное в 1971 г. для этого образца в Национальном бюро стандартов США [14],  $0,71014 \pm 20$  имеет слишком большую неопределенность (около 0,03%) для современного уровня точности анализа стронция. В то же время опубликованные различными лабораториями результаты имеют значительный разброс. Так, согласно табл. 5, в которой представлены результаты, полученные в основном за последние 5 лет на лучших серийных приборах конца 70-х — начала 80-х годов, различие крайних значений составляет около 0,02%. В литературе имеются и другие данные, полученные на старых приборах и характеризующиеся еще большей дисперсией

Таблица 5. Результаты анализа стандартных образцов изотопного состава стронция в лабораториях мира

Лаборатория	Год	Масс-спектрометр	SRM-987	Eimer and Amend	Ссылка	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{SRM}}$ , нормированное по $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{E \& A}} = 0,70800$
Национальное бюро стандартов, США	1971		0,71014 ± 20		14	
Калифорнийский технологический институт, США	1973	Лунатик-1	0,71015 ± 5		17	
Институт геологии, Рен, Франция	1980	Камека TSN-206	0,71028 ± 4	0,70814 ± 4	10	0,71014 ± 6
Институт физики Земли, Париж, Франция	1981	Камека TSN-206	0,71014 ± 5		12	
Бельгийский геохронологический центр, Брюссель	1979	МАТ-260	0,71024 ± 1		7	
ГИН АН СССР, Москва	1982	МАТ-260	0,71030 ± 4	0,70806 ± 3	1	0,71024 ± 5
Колумбийский университет, США	1977	Майкромасс-30	0,71029 ± 2	0,70807 ± 2	15	0,71022 ± 3
Университет г. Лидс, Англия	1979	Майкромасс-30	0,71029 ± 3	0,70807 ± 3	9	0,71022 ± 4
Институт геологических наук, Лондон, Англия	1982	Майкромасс-30	0,71027 ± 1	0,70805 ± 1	18	0,71022 ± 2
Фирма VG Isotopes, Англия	1981	Майкромасс-54E	0,71024 ± 2	0,70804 ± 2	5	0,71020 ± 3
Открытый университет, Англия	1982	Майкромасс-54E	0,71014 ± 2		8	
Кембриджский университет, Англия	1982	Майкромасс-54E	0,71024		6	
ИГЕМ АН СССР, Москва	1982	МИ-1320	0,71030 ± 2	0,70808 ± 2		0,71022 ± 3
Среднее			0,71023			0,71021

величины  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , а также более высокой случайной погрешностью измерений. Что касается результатов, приведенных в табл. 5, то они имеют весьма малые случайные погрешности, не превышающие 0,007%. Среди них можно выделить три группы значений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , тяготеющих соответственно к 0,71014, 0,71024 и 0,71030. Хотя первая группа результатов (3 лаборатории) близка к упомянутому паспортному значению, можно видеть, что отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в образце SRM-987 в действительности, вероятно, является более высоким. В настоящее время нет оснований для того, чтобы отдавать предпочтение какой-либо из перечисленных групп значений и поэтому может быть вычислено некоторое среднее значение, которое составляет 0,71023. Отдельные авторы [11, 19 и др.] уже используют в своих работах значение 0,71022. К этой величине можно прийти другим независимым путем, который заключается в нормировании измеренных значений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для SRM-987:

$$\left( ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \right)_{\text{SRM/E\&A}} = \frac{\left( ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \right)_{\text{SRM}} \times 0,70800}{\left( ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \right)_{\text{E\&A}}}, \quad (3)$$

где  $\left( ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \right)_{\text{SRM}}$  и  $\left( ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \right)_{\text{E\&A}}$  — измеренное на одном приборе и в одних условиях отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  соответственно в образцах SRM-987 и Eimer and Amend. Основанием для такого нормирования служит то обстоятельство, что в отличие от SRM-987 для образца Eimer and Amend не существует разногласий в отношении "лучшего значения", в качестве которого принимается 0,70800. Результаты согласования данных по двум образцам приведены в табл. 5. За исключением одной лаборатории данные остальных пяти показывают весьма близкие вычисленные значения в пределах 0,71020—0,71024 при среднем по всем шести лабораториям 0,71021. Хорошее согласие независимо полученных величин  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  дает основание считать, что ее "лучшее значение" для SRM-987 составляет около 0,71022.

Отличие наших результатов по обоим стандартным образцам от соответствующих лучших значений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  по ним составляет около 0,01% и на фоне малой случайной погрешности становится видимым. Это отклонение и следует, по-видимому, считать систематической погрешностью изотопного анализа стронция на масс-спектрометре МИ-1320 по описанной методике. Вероятными источниками этой погрешности, по нашему мнению, являются следующие: вклад "хвоста" пика  $^{88}\text{Sr}$  в интенсивность  $^{87}\text{Sr}$ ; неполное протекание процессов релаксации в измерительном тракте масс-спектрометра; масс-дискриминация в источнике ионов за счет рассеянного магнитного поля анализатора [3]; масс-дискриминация в приемнике ионов. Если влияние первых двух факторов на результат анализа ограничивается тысячными долями процента, то роль последних в настоящее время не поддается оценке. Важно то, что суммарное действие всех перечисленных источников погрешности, выражающееся в завышении измеренного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  на величину порядка 0,01%, сравнимо со случайной ошибкой изотопного анализа и близко к пределу возможностей современной масс-спектрометрии. Будучи весьма малой и практически постоянной (см. табл. 3), указанная погрешность

легко исключается путем нормирования, аналогичного описанному выше [формула (3)], и поэтому совершенно не существенна при анализе геологического материала.

Практический интерес представляет также точность и правильность абсолютных измерений изотопных отношений стронция, т.е. без коррекции на изотопное фракционирование. Такие измерения необходимы при установлении изотопного состава трасера, его концентрации и для решения некоторых других задач. В связи с этим рассмотрим поведение величины коэффициента фракционирования в течение измерений (см. табл. 1 и 2). Величина  $f$  монотонно уменьшается в ходе анализа и является показателем относительного уменьшения количества стронция на ленте. В опытах от 07.01.83 измерения велись до полного выгорания пробы. Средние величины  $f$ , взвешенные по интенсивности ионного тока, близки для них к единице: 0,99984 и 1,00020, что соответствует средним значениям отношения  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ : 0,11936 и 0,11945. Таким образом, при условии полного расходования пробы в течение анализа абсолютная величина отношения  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ , измеренная по описанной методике, отвечает принятому значению 0,1194 с точностью  $\pm 0,05\%$ . Такого рода измерения практически удобно реализовать из небольших навесок стронция (порядка 0,05 мкг).

Подводя итог, следует сказать, что модернизация регистрирующей системы прибора МИ-1320 и выбор оптимальной методики измерений позволяют достигнуть уровня точности и чувствительности изотопного анализа, который дает возможность решать практически все задачи современной изотопной геологии стронция. Наш опыт показывает, что на базе масс-спектрометра МИ-1320 можно осуществить и прецизионный изотопный анализ неодима.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Буякяйте М.И. Геохимия изотопов стронция в породах Войкаро-Сыньинского офиолитового массива Полярного Урала: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1982.
2. Виноградов В.И., Буякяйте М.И. Термоионный масс-спектрометр МАТ-260 — опыт полугодовой эксплуатации. — В кн.: Изотопная геохронология докембрия. Уфа: БФАН, 1979.
3. Галль Л.Н., Соколов Б.Н. Дискриминации в источниках ионов с поверхностной ионизацией. — В кн.: Вторая Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Л.: Наука, 1974.
4. Горохов И.М. Исследование дискриминации масс при измерениях изотопного состава стронция и рубидия на масс-спектрометре МИ-1305 методом поверхностной ионизации. — В кн.: Абсолютный возраст докембрийских пород СССР. М.; Л.: Наука, 1965.
5. Рекламный проспект фирмы "VG Isotopes", Routine automatic measurement of strontium isotopic ratios using multicollection techniques, 1981.
6. Cohen R.S., O'Nions R.K. The lead, neodymium and strontium isotopic structure of ocean ridge basalts. — J. Petrol., 1982, 23, pt 3.
7. Deutsch S., Demaiffe D. Strontium, neodymium and lead isotopic determination with varian MAT-260 mass spectrometer of the "Centre Belge de Geochronologie", Brussels (Belgium). Application Note, 1980, N 43. — Varian MAT GmbH, Bremen.
8. Duyverman H.J., Harris N.B.W., Hawkesworth C.J. Crustal accretion in the Pan African: Nd and Sr isotope evidence from the Arabian Shield. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1982, 59, N 2.
9. Hawkesworth C.J., Norry M.J., Roddick J.C. et al.  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and incompatible element variations in calc-alkaline andesites and plateau lavas from South America. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1979, 42, N 1.
10. Jahh B.M., Bernard-Griffiths J., Charlot R. et al. Nd and Sr isotopic compositions

and REE abundances of cretaceous MORB (holes 417D and 418A, legs 51, 52 and 53). – Earth and Planet. Sci. Lett., 1980, 48, N 1.

11. Kay R.W., Sun S.-S., Lee-Hu C.-N. Pb and Sr isotopes in volcanic rocks from the Aleutian Islands and Pribilof Islands, Alaska. – Geochim. et cosmochim. acta, 1978, 42, N 3.

12. Minster J.F., Allegre C.J.  $^{87}\text{Rb}$ – $^{87}\text{Sr}$  dating of LL chondrites. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1981, 56, N 1.

13. Minster J.F., Richard L.P., Allegre C.J.  $^{87}\text{Rb}$ – $^{87}\text{Sr}$  chronology of enstatite meteorites. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1979, 44, N 3.

14. National Bureau of Standards. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 987 (Strontium Carbonate). Wash. (D.C.), 1971, N 20234.

15. O'Nions R.K., Hamilton P.J., Evensen N.M. Variations in  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in oceanic basalts. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1977, 34, N 1.

16. Papanastassiou D.A., Wasserburg G.W. Rb–Sr ages of igneous rocks, from the Apollo-14 mission and the age of the Fra Mauro Formation. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1971, 12, N 1.

17. Papanastassiou D.A., Wasserburg G.W. Rb–Sr ages and initial strontium in basalts from Apollo-15. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1973, 17, N 2.

18. Sabine P.A., Beckinsale R.D., Evans J.A., Walsh J.N. Geochemical and strontium–isotope studies of reactions between basic magma, chalk, and fault, and the role of groundwater, in the Carwal Plug, Co. Antrim, Northern Ireland. – J. Petrol., 1982, 23, pt 3.

19. Whitford D.J. Strontium isotope studies of the volcanic rocks of the Sunda arc, Indonesia, and their petrogenetic implications. – Geochim. et cosmochim. acta, 1975, 39, N 9.

УДК 550.93

Л.Л. Шанин, М.М. Аракелянц, Ю.Г. Пупырев, А.Г. Колесников

## НОВАЯ МОДЕЛЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ РАБОТ ПО КАЛИЙ-АРГОНОВОМУ ДАТИРОВАНИЮ

K-Ar метод продолжает оставаться широко применяемым методом изотопного датирования палеозойских и более молодых геологических образований. Поэтому актуальной и важной задачей является создание аппаратуры для определения содержания радиогенного аргона в минералах и породах, обеспечивающей высокую чувствительность измерений и обладающей высокой производительностью и достаточной простотой эксплуатации.

Одна из причин, стимулирующих такие разработки, – отсутствие серийно выпускаемого аппаратного комплекса для определения содержания радиогенного аргона методом изотопного разбавления и трудности, которые испытывают геохронологические лаборатории, вынужденные изготавливать установки своими силами.

В настоящей статье наряду с описанием новой аргоновой установки кратко рассматриваются усовершенствования, внесенные в серийный масс-спектрометр МИ-1201, которые позволили реализовать аналитические возможности установки.

В геохронологической лаборатории ИГЕМ АН СССР в 1965 г. была сконструирована металлическая установка для выделения и очистки радиогенного аргона из пород и минералов и изготовлена небольшая опытная серия (3 штуки) [7]. Одна такая аргоновая установка эксплуатируется в ИГЕМ, вторая уже 12 лет работает во ВСЕГЕИ, третья – более 10 лет в Институте геологии Коми филиала АН СССР (г. Сыктывкар). За время непрерывной и напряженной эксплуатации этих установок (на них выпол-

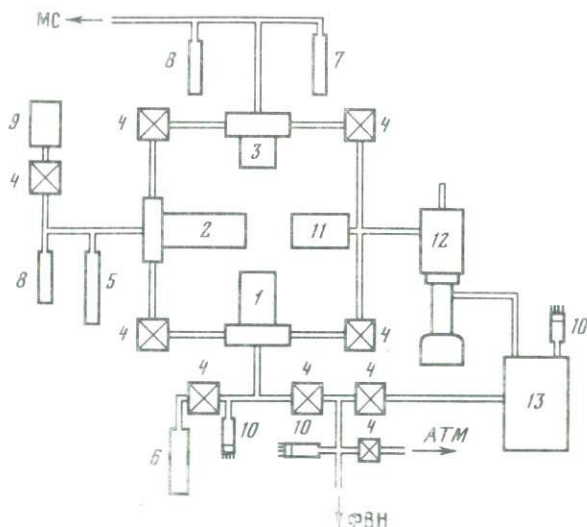


Рис. 1. Принципиальная схема металлической аргонной установки

1 — реактор для плавления образца; 2 — титановый поглотитель; 3 — титановый поглотитель для доочистки газа; 4 — вентили; 5 — окисно-медный поглотитель; 6 — ловушка с пенопластовой рубашкой; 7 — низкотемпературная ловушка; 8 — ампулы с активированным углем; 9 — дозирующее устройство с  $^{38}\text{Ar}$ ; 10 — лампы ЛТ-2 или ЛТ-4М; 11 — магнитно-ионизационный датчик; 12 — высоковакуумный насос; 13 — форвакуумный баллон

няется 90–100% всего объема работ по К-Аг геохронологии в этих институтах) они зарекомендовали себя как надежные в работе и удобные в обращении. Большой опыт, накопленный авторами в процессе всей этой работы, позволил сделать попытку создания нового варианта металлической аргонной установки, учитывающего возросшие требования к чувствительности и точности измерений содержания радиогенного аргона и одновременно обладающего более простой конструкцией. При этом ставилась задача создания установки, которая могла бы служить прототипом для серийного выпуска ее промышленностью. Естественно, что данная система предназначалась для работы методом изотопного разбавления с использованием в качестве трасера моноизотопа  $^{38}\text{Ar}$ .

Принципиальная схема установки и ее общий вид показаны на рис. 1.2. Детали данной конструкции по возможности унифицированы. Использование новых вакуумных уплотнений с трапециевидным профилем позволяет осуществлять прогрев всей установки до температуры 300–350°C и существенно снизить уровень фоновых сигналов. Ниже дается краткое описание основных узлов.

Система плавления является важнейшей частью любой аргонной установки. Она во многом определяет уровень фонов, чувствительность измерений, а также надежность и производительность работы в целом. Был выбран хорошо зарекомендовавший себя вариант с внутренним нагревателем [6]. Плавление образца происходит в реакторе (рис. 3), имеющем кварцевую пробирку с молибденовой спиралью ( $\phi$  1 мм), что позволяет при плав-

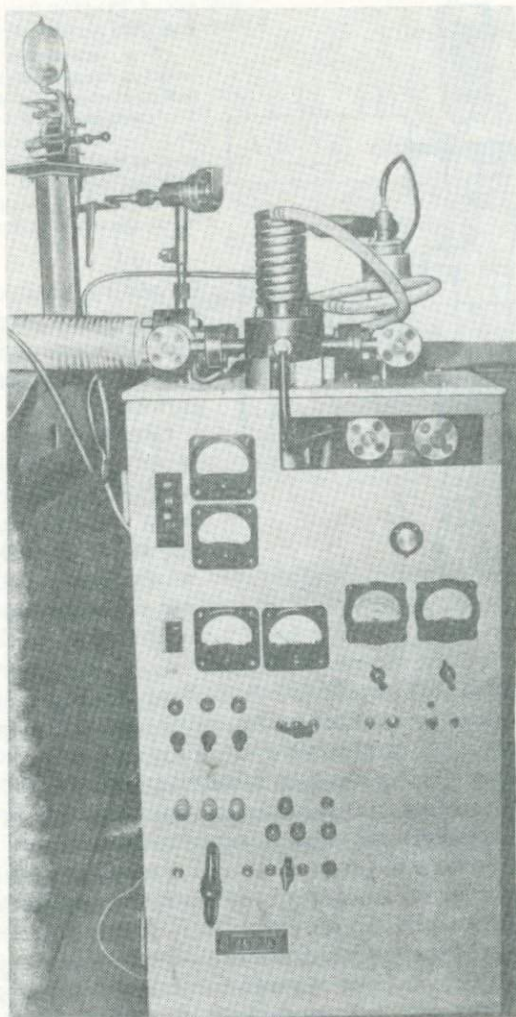


Рис. 2. Общий вид аргоновой установки

лении развивать температуру порядка  $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ . Предварительная вакуумная тренировка реактора с образцом производится при температуре  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  с помощью внешнего нагревателя. Предусмотрена возможность предварительной тренировки молибденовой спирали до температуры  $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ , что достигается применением специального колпака с впаянной в него стеклянной трубкой для загрузки образцов. Последующее поочередное плавление нескольких проб (5–6 навесок) производится без нарушения вакуума. Благодаря этому существенно снижается примесь воздушного аргона в опыте. Для более полного извлечения радиогенного аргона из образца на заключительном этапе плавления (5–10 мин при макси-

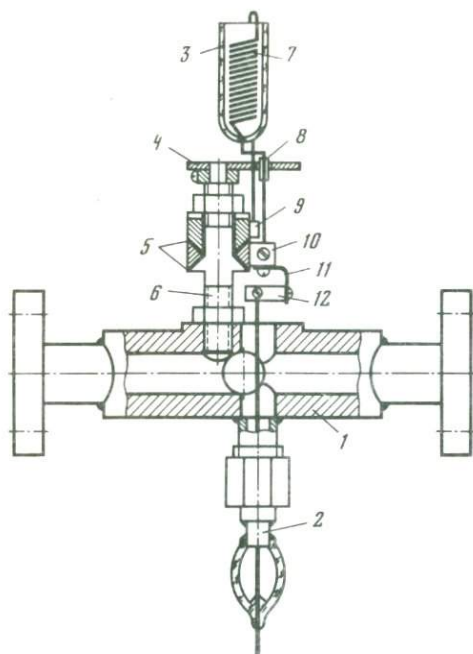


Рис. 3. Реактор для плавления образцов (без колпака)

1 — основание реактора; 2 — электроввод (в сборе); 3 — кварцевая пробирка; 4 — защитный экран; 5 — слюдяные изоляторы; 6 — стойка; 7 — молибденовая спираль; 8 — кварцевый изолятор; 9 — "земляной" контакт; 10 — изолированный контакт; 11 — медная шина; 12 — переходная колодка

мальной мощности нагрева 1,2–1,3 кВт) используется поглотитель с активированным углем, охлаждаемым жидким азотом.

Система очистки газа состоит из двух ступеней. Основная очистка (I ступень) производится окисью меди, титановой стружкой и низкотемпературной (не ниже  $-150^{\circ}\text{C}$ ) ловушкой. Температура титанового поглотителя  $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$  II

ступень включает в себя титано-молибденовую спираль или любой другой газопоглотитель типа ТНТ или ТНЭ-3-Д-15. Такая двухступенчатая система очистки обеспечивает практически полное поглощение химически активных газов, выделяющихся при плавлении парод и минералов.

Система дозирования моноизотопа  $^{38}\text{Ag}$  представляет собой устройство с постоянным дозирующим объемом, запираемым с двух сторон ртутным затвором. Такая конструкция используется авторами уже около 10 лет в специальной установке для определения ультрамалых количеств радиогенного аргона. Это устройство защищено авторским свидетельством и используется в других выделительных системах [2,3]. Конструкция дозирующего устройства показана на рис. 4. Основной ее частью является слегка изогнутая стеклянная трубка 1, разделенная посередине перегородкой 2. Через эту перегородку проходит капилляр 3 с загнутыми вниз концами 4 и 5. Диаметр капилляра подбирается так, чтобы при погружении его концов в ртуть она бы в них не заходила и не меняла объем газа в капилляре. Вся система собирается на металлической плате 11, которая может качаться вокруг горизонтальной оси. На этой же плате расположен переход ковар-стекло 9, металлический конец которого через сильфон соединяется с вентилем аргоновой установки. В баллоне 7 находится трасер —  $^{38}\text{Ag}$ . При наклоне платы в одну сторону  $^{38}\text{Ag}$  заполняет капилляр, при наклоне в другую сторону порция  $^{38}\text{Ag}$  через противоположный конец капилляра вводится в установку. Размах качаний ограничивается упорами (регулируемыми винтами). Дозируемая порция трасера  $Q_n$  при  $n$ -ом качании определяется соотношением

$$Q_n = Q_1 \left( 1 - \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{б}}} \right)^{n-1},$$

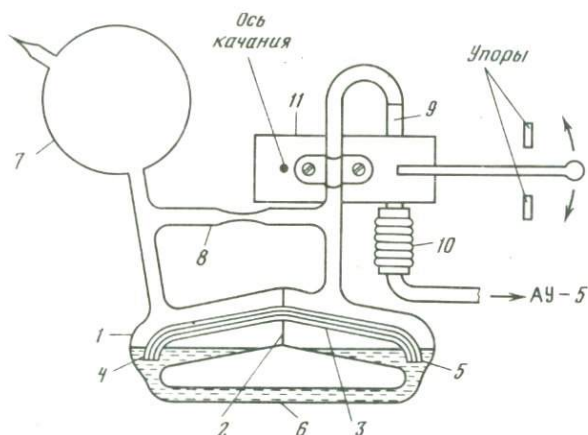


Рис. 4. Дозирующее устройство

1 – стеклянная трубка; 2 – перегородка; 3 – капилляр; 4, 5 – концы капилляра; 6 – ртуть; 7 – баллон с  $^{38}\text{Ag}$ ; 8 – перетяжка под вакуум; 9 – переход ковар–стекло; 10 – сифон; 11 – металлическая плата

где  $Q_1$  – порция, дозируемая при первом качании. Калибровка системы дозирования производится по двум-трем геохронологическим стандартам. Точность калибровки составляет 0,5 отн.%. Дозирующее устройство снабжено автоматическим счетчиком числа качаний.

Описанная система дозирования отличается удобством и простотой, однако она имеет, на наш взгляд, и некоторые недостатки: 1) необходимость периодической (через 30–50 опытов) калибровки системы вследствие систематического уменьшения дозируемой порции трасера; 2) выход системы из строя при возникновении перепада давления в разных ее частях. Поэтому для серийного выпуска можно рекомендовать также вариант аналогичного дозирующего устройства с двумя механическими вентилями, заблокированными между собой [4], либо дозирующее устройство с использованием смеси  $^{38}\text{Ag}$  с газом-разбавителем [6].

Система высоковакуумной откачки установки обеспечивает вакуум не ниже  $10^{-7}$  Тор и состоит из диффузионного ртутного насоса, высоковакуумной ловушки и форвакуумного насоса, который откачивает либо форбаллон, либо всю систему.

Описанная конструкция аргоновой установки в отличие от нашего первого варианта металлической установки имеет только один реактор для плавления образцов. Это несколько снизило ее производительность, но позволило значительно упростить и удешевить ее.

Чувствительность измерительного комплекса для определения содержания радиогенного аргона в большой мере зависит от чувствительности используемого масс-спектрометра. Испытания описываемой установки проведены с модернизированным масс-спектрометром МИ-1301, а также с серийно выпускаемым в настоящее время масс-спектрометром МИ-1201.

Непосредственное использование прибора МИ-1201 для изотопного анализа аргона в режиме протока газа практически невозможно из-за низкой чувствительности прибора. Даже при закрытой откачке области

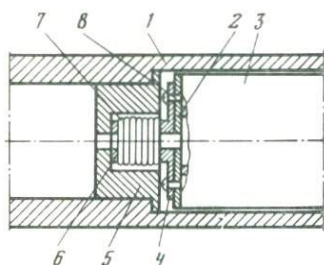


Рис. 5. Модернизированная область источника ионов масс-спектрометра МИ-1201  
 1 — камера-анализатор масс-спектрометра; 2 — выходная линза источника ионов; 3 — источник ионов; 4 — кольцо; 5 — стакан; 6 — кольцо; 7 — сильфон; 8 — винты

источника ионов чувствительность составляет  $8 \cdot 10^{-11}$  А/нг/с. Нами были внесены некоторые конструктивные изменения в аналитическую часть прибора, позволившие, во-первых, повысить его чувствительность в режиме протока газа и, во-вторых, осуществить двулучевые измерения изотопных отношений аргона, которые, как нам представляется, весьма удобны для серийных измерений.

Повышение чувствительности масс-спектрометра было достигнуто за счет герметизации области источника ионов от камеры анализатора (рис. 5). Сильфон 7, имеющий с двух сторон кольца 4 и 6, плотно вставлен в выходную линзу 2 источника ионов 3 и закреплен четырьмя винтами 8. В камеру-анализатор 1 запрессован стакан 5. При установке источника ионов кольцо 6 плотно прилегает к стакану 5, чем и достигается герметизация. При этом во время измерений откачка области источника ионов закрыта, и практически весь исследуемый газ поступает в анализатор через щель источника ионов. Чувствительность масс-спектрометра в результате такой реконструкции возросла до  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  А/нг/с. Фон прибора на 36 массе в данном режиме измерения составляет  $10^{-14}$  А.

Масс-спектрометр МИ-1201 имеет такую дисперсию (4 мм на 1% относительной разности масс), что при анализе аргона двухлучевым методом возможны измерения только изотопных отношений  $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$  и  $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ . Расстояние между осями щелей в этом случае должно быть соответственно 21,6 и 20,5 мм. Для измерения этих изотопных отношений с помощью двух фиксированных щелей в стандартном приемнике ионов масс-спектрометра МИ-1201 были переделаны подвижные пластины со щелями. Расстояние между осями щелей было установлено равным 21 мм, а их ширина увеличена до 2,5 (для тяжелого изотопа) и 1,7 мм (для легкого изотопа). Такое расширение щелей сделало незначительными ошибки, вызываемые некоторой несоосностью щелей и пиков.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ АРГОНОВОЙ УСТАНОВКИ

Испытания установки включали в себя калибровку дозирующего устройства, проведение серии холостых опытов для определения чувствительности всего измерительного комплекса, а также измерение содержания радиогенного аргона в различных геохронологических стандартных образцах.

1. Калибровка дозирующей системы проводилась по стандартному образцу "биотит-70А". Результаты определения дозируемого количества  $^{38}\text{Ar}$  приведены в табл. 1; точность калибровки составляет 0,5 отн. %.

Таблица 1

Результаты калибровки дозирующего устройства по геохронологическому стандартному образцу "биотит-70А"

Номер п/п	Номер опыта	Количество $^{38}\text{Ag}$ , нг	Номер п/п	Номер опыта	Количество $^{38}\text{Ag}$ , нг
1	50	4,960	6	56	4,919
2	51	4,929	7	57	4,975
3	53	4,944	8	58	4,995
4	54	4,985	9	59	4,955
5	55	4,949		Среднее	$4,957 \pm 0,025 (\sigma)$ (0,8%)

2. Проведение серии холостых опытов при температуре в реакторе  $1400-1500^\circ\text{C}$  показало, что минимальное содержание  $^{40}\text{Ag}$  составляет  $0,3-0,5$  нг. Такой уровень фона в "горячем" опыте достигается многократным (3-4 раза) прогревом молибденовой спирали и определяется в основном выделением воздушного аргона из прогреваемых металлических деталей реактора. В "холодном" холостом опыте, когда отсутствует подогрев молибденовой спирали реактора, а поглотители остаются при рабочих температурах, количество воздушного аргона снижается до сотых долей нанограмма. В опытах с образцами (при навесках  $\sim 0,5$  г) примесь воздушного аргона несколько выше, чем в "горячем" холостом опыте и составляет  $0,5-1$  нг. Такой уровень фона позволяет измерять содержание радиогенного аргона из навесок в 1 г. в образцах возрастом  $\sim 5$  млн. лет при содержании калия порядка 1% или в образцах возрастом  $\sim 1$  млн. лет, если содержание калия более 5%.

3. Для оценки величин систематических и случайных ошибок на установке были выполнены измерения различных количеств радиогенного аргона. При этом использовались как международные и всесоюзные геохронологические стандартные пробы, так и обычные минеральные фракции, содержание радиогенного аргона в которых было измерено в одной из зарубежных лабораторий [7]. Полученные результаты приведены в табл. 2. Как видно, погрешность измерений содержания радиогенного аргона не превышает 2 отн.%. При измерении количеств  $^{40}\text{Ag}_{\text{рад}}$  порядка 10 нг примесь воздушного аргона не превышала 60%.

4. К июню 1981 г. на установке выполнено более 200 опытов. Они включали повторные серии анализов по калибровке дозирующего устройства, систематический контроль за уровнем холостого опыта, а также измерение проб с неизвестным содержанием радиогенного аргона. Измеряемые количества радиогенного аргона составляли от 2 до 100 нг, при этом погрешность измерений не превышала 3,5% даже для количеств, меньших 10 нг. Продолжительность опыта 2-2,5 ч, включая время предварительной тренировки. Производительность установки составляет 3-4 опыта за 7 ч. Применяя для реактора колпак с устройством для сбрасывания проб и загружая одновременно несколько навесок, можно повысить производительность установки до 5-6 опытов за рабочую смену. Размеры установки  $500 \times 500 \times 1200$  мм.

Таблица 2

Результаты измерения содержания различных количеств радиогенного аргона

Номер п/п	Образец	Навеска, г	Содержание $^{40}\text{Ar}$ , нг/г	
			Измеренное значение	Принятое значение и литературный источник
1	Мусковит "Черная Салма", всесоюзный межлабораторный стандартный образец	0,1	1892,5	
		0,1	1890,8	
		0,1	1867,2	
		Среднее	$1883,5 \pm 14,1(\sigma)$ (0,8%)	1795,8 [5] 1859,6 Среднее из 5 значений, полученных в ИГЕМ АН СССР на другой установке
2	Валовая проба 1/65 "Азия", межлабораторный стандартный образец	0,5	79,95	
		0,5	81,02	
		0,5	79,95	
		0,5	77,27	
		0,5	80,66	
Среднее	$79,77 \pm 1,47(\sigma)$ (1,8%)	79,27 [1]		
3	Мусковит P-207, межлабораторный стандартный образец (США)	0,3	50,73	50,72 [10]
4	Глауконит GI-O, межлабораторный стандартный образец (Франция)	0,5	45,52	45,53 [11]
5	Мусковит Вегп-4М, межлабораторный стандартный образец (Швейцария)	0,5	11,48	
		0,5	11,49	
		Среднее	11,48	11,45 [9]
6	Биотит Vt-12	0,2	204,3	
		0,2	196,1	
		Среднее	200,2	199,0 [8]
7	Биотит ME-38	0,2	222,8	
		0,2	222,8	
		Среднее	222,8	223,0 [8]
8	Базальт 1/76	1,0	3,81	3,92 Получено в ИГЕМ АН СССР на другой установке

Таким образом, проведенные испытания позволяют сделать вывод, что разработанная установка по своим параметрам пригодна для решения большинства задач калий-аргоновой геохронологии. По надежности и простоте конструкции эта установка может служить опытным образцом для серийного выпуска промышленностью. Необходимость в этом давно назрела.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Афанасьев Г.Д., Зыков С.И.* Итоги сверки эталонной пробы 1/65 в геохронологических лабораториях СССР. — В кн.: Тр. XV сес. Комис. по определению абсолютного возраста геологических формаций. М.: Наука, 1970.
2. *Верховский А.Б., Друбецкой Е.Р., Толстихин И.Н.* Цельностальная установка для определения Ar методом изотопного разбавления. — В кн.: Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.
3. *Либман М.Л., Павленко В.А., Толстихин И.Н., Шанин Л.Л.* А. с. 637715 (СССР). Микродозатор газа. 21.08.78.
4. Проспект фирмы Micromass. — Публикация № 02. 423, 1980.
5. *Старик И.Е.* Ядерная геохронология. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
6. *Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Чернышев И.В.* Определение радиогенного аргона методом изотопного разбавления. — В кн.: Материалы к III семинару по методам определения абсолютного возраста минералов и горных пород. Л.: 1967.
7. *Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Ефимочкин И.С., Путьрев Ю.Г.* Металлическая установка для измерения методом изотопного разбавления  $s^{38}Ar$  содержания радиогенного аргона в минералах и породах. — В кн.: Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1968 г. М.: ИГЕМ АН СССР, 1969.
8. *Faul H., Stern T.W., Thomas H.H., Elmore P.L.D.* Ages of intrusion and metamorphism in the Northern Appalachians. — Amer. J. Sci., 1963, 261.
9. *Lanphere M.A., Dalrymple G.B.* P-207: An interlaboratory standard muscovite for argon and potassium analysis. — Trans. Amer. Geophys. Union, 1965, 46, N 1.
10. *Lanphere M.A., Dalrymple G.B.* K-Ar and Rb-Sr measurements on P-207, the USGS interlaboratory standard muscovite. — Geochim. et cosmochim. acta, 1967, 31, N 6.
11. *Odin G.S.* et al. La glauconite GL-O, étalon interlaboratoires pour l'analyse radiochronométrique. — Analysis, 1976, 4, N 6.

УДК 550.93-621.039.8

*А.А. Агапова, Н.К. Шербинина*

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИК ВЫДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СВИНЦА И УРАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОНТРОЛЬНОГО МЕТОДА

Химическая подготовка образцов к изотопному анализу является одной из основных методических задач уран-свинцовой геохронологии. В целом по сравнению с химическими методами анализа состава минералов здесь предъявляются повышенные требования к полноте разложения минералов, к избирательности выделения элементов, к величине фона в отношении анализируемых элементов. Конкретно же уровень этих требований определяется как спецификой изучаемого материала, так и возможностями масс-спектрометра, на котором производятся измерения изотопного состава: его чувствительностью и точностью анализа.

Освоение масс-спектрометра МИ-1320 открыло перед геохронологи-

ческой лабораторией ИГЕМ новые возможности по чувствительности и точности измерений [2]. Реализация высоких параметров прибора означала переход к анализу микро- и субмикрограммовых количеств свинца и урана, открывающему возможность изучения объектов, недоступных прежде – узколокальных микропроб урановых минералов, единичных зерен циркона, минералов с низким содержанием свинца (породообразующие минералы, сульфиды железа, меди и др.). Это потребовало освоения новой методики химического выделения указанных элементов.

Для измерения изотопного состава свинца и урана обычно не требуется количественное извлечение этих элементов из растворов разложенных образцов. Однако в случае микро- и субмикрограммовых количеств проведение химического выделения в неоптимальных условиях может привести к значительным потерям свинца и урана, препятствующим в дальнейшем высокоточному измерению их изотопного состава. Задача настоящей работы состояла в выборе и детальной проверке методик, обеспечивающих при низком уровне загрязнений высокую степень извлечения микроколичеств свинца и урана. В качестве основного метода контроля был использован метод изотопного разбавления, сочетающий высокую точность и чувствительность определений. С помощью этого метода были прослежены процессы извлечения урана и особенно свинца на всех этапах принятых нами методик. В работе рассмотрены операции ионного обмена для свинца и урана и операции электролитического выделения свинца.

В поисках методики, дающей наименьшие загрязнения, мы перешли к работе с микроколонками. Объем смолы в колонках был уменьшен до  $0,15 \text{ см}^3$ . Это позволило свести к минимуму количества реагентов, используемых при сорбции и элюировании, и сократить количества нежелательных органических примесей, попадающих в элюат из смолы в результате частичного ее растворения.

Для операций ионного обмена был выбран сильноосновной анионит Био-Рад 1 аналитического сорта, который является лучшим из ионитов по чистоте и качеству обработки (предельное содержание примеси свинца в нем составляет  $5 \cdot 10^{-7} \%$  [1]).

Методика ионообменного выделения свинца, принятая в лаборатории прежде, использовала поглощение его анионитом из растворов соляной кислоты. В последнее время наряду с соляной кислотой в качестве поглощительной среды при сорбции свинца нередко используются растворы бромистоводородной кислоты [8,9]. Поскольку бромидные комплексы свинца устойчивее хлоридных, сорбция его из растворов бромистоводородной кислоты значительно выше: максимальные значения коэффициентов распределения свинца для сильноосновного анионита Дауэкс 1 в растворах соляной и бромистоводородной кислот равны соответственно  $\sim 50$  и  $\sim 700$  [6, 7]. Переход к работе в среде бромистоводородной кислоты представлялся перспективным, однако требовал экспериментального обоснования. Поэтому основная часть нашей работы заключалась в изучении сорбции свинца из раствора бромистоводородной кислоты на микроколонках со смолой Био-Рад 1, подборе элюента, наиболее полно смывающего свинец, и оценке эффекта "памяти" колонки.

В последние годы в геохронологических исследованиях начал применяться другой метод выделения микроколичеств свинца – электролитический,

варианты методик которого были подробно описаны в работах И.Барнса и других [5], Дж. Ардена и Н.Гейла [4]. Электролитический метод позволяет получать препараты свинца, практически свободные от органических загрязнений, а при условии поддержания постоянного значения потенциала в системе обладает и лучшей избирательностью по сравнению с методом ионного обмена. Учитывая эти достоинства, мы предприняли освоение метода электролиза с контролируемым потенциалом. В качестве контрольного метода наряду с изотопным разбавлением был привлечен метод радиоактивного индикатора с гамма-спектрометрическим измерением активности. При этом были установлены степень извлечения свинца и распределение его в процессе электролиза.

Выделение урана из растворов различных природных материалов проводится обычно с помощью ионного обмена. С целью снижения уровня загрязнений в препаратах урана мы перешли, как и в случае свинца, к работе с микроколонками. Была оценена полнота выделения урана на колонке малого объема, емкость колонки и эффект ее "памяти" в отношении урана.

Масс-спектрометрические анализы выполнены В.В. Кошкиным и Б.А. Троицким. Гамма-спектрометрические измерения проведены в лаборатории гамма-спектрометрии ВНИИЯГГ сотрудником этой лаборатории С.В. Горбатуком.

#### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При изучении поведения свинца и урана в процессах их выделения на каждой стадии эксперимента к растворам добавляли аликвоты изотопно-обогащенных трасеров. По сдвигу изотопного состава свинца или урана в полученном препарате относительно трасера рассчитывалось количество элемента, попавшее в каждую фазу.

##### Реактивы

1. Стандартный раствор "обыкновенного" свинца,  $T = 3,96$  мкг Pb/г раствора.
2. Раствор трасера  $^{208}\text{Pb}$  с обогащением по изотопу  $^{208}\text{Pb}$  до 99,86%;  $T = 49,99$  мкг Pb/г раствора.
3. Стандартный раствор природного урана,  $T = 20,01$  мкг U/г раствора.
4. Раствор трасера  $^{235}\text{U}$  с обогащением по изотопу  $^{235}\text{U}$  до 47,04%;  $T = 13,31$  мкг U/г раствора.
5. Раствор радиоактивного индикатора  $^{210}\text{Pb}$ ,  $T = 5 \cdot 10^{10}$  г  $^{210}\text{Pb}$ /г раствора. Для получения индикаторного раствора  $^{210}\text{Pb}$  было проведено выделение свинца из очень молодого отенита (возраст 200 тыс. лет), который предоставила нам Л.Н. Белова. Выделение свинца из раствора отенита осуществлялось ионообменным методом. 1 г приготовленного раствора свинца имел активность по  $^{210}\text{Pb}$ , равную 750 имп/ч. Методом изотопного разбавления было определено содержание стабильных изотопов свинца в индикаторном растворе: оно составляло 0,8–3,6 мкг Pb/г раствора, в зависимости от принятого в растворах изотопного состава стабильного свинца отенита.
6. Кислоты (HCl, HCl, HNO<sub>3</sub>). Исходные кислоты квалификации "ос.ч." очищались 3–4-кратной перегонкой в кварцевом аппарате и в дальнейшем разбавлялись до нужной концентрации.
7. Вода перегонялась из кубовой воды трижды в кварцевом аппарате.

## Ионообменные операции

Ионообменное поведение свинца на микроколонках контролировалось двояко: определением количества свинца, попавшего в фракцию фильтрата, и определением количества свинца в элюате. Использовали кварцевые колонки внутреннего диаметром 2 мм, имеющие сверху конический резервуар емкостью 5 мл. Колонки заполняли смолой Био-Рад 1 X 10 аналитического сорта зернением 100–200 меш. Высота столба смолы была 4,5 см. В качестве фильтра применяли тампон из тонкой тефлоновой стружки. Слой фильтра имел толщину 1,5 см. Скорость протекания раствора в колонках составляла 2 капли/мин.

**Операции выделения свинца.** Весовую аликвоту стандартного раствора свинца выпаривали; остаток растворяли в 5 мл 0,5н. НВг и переносили на колонку, подготовленную предварительно пропусканием 10 мл 8н. НСl и затем 5 мл 0,5н. НВг. Вытекающие из колонки фракции раствора 0,5 н. НВг, из которого велось поглощение, мы называем фильтратом; фракции раствора, смывающего свинец, — 8н. НСl или вода — назовем элюатом. Объем фильтрата во всех опытах был постоянным и складывался из объема раствора 0,5н. НВг, используемого при загрузке колонки (5мл) и при последующем промывании (3 мл). Сорбированный свинец элюировали с колонки либо 8н. НСl, либо водой; объем элюата составлял 5–10 мл.

Каждую из отобранных фракций фильтрата или элюата смешивали с аликвотой трасера; полученную смесь выпаривали досуха и обрабатывали 1–2 каплями концентрированной  $\text{HNO}_3$  для удаления остатков органики. Затем раствор вновь выпаривали досуха, к остатку добавляли каплю воды и препарат поступал на масс-спектрометрический изотопный анализ.

При определении "памяти" колонки предварительно сорбировали стандартный свинец из среды 0,5н. НВг в количествах, в 10 раз превышающих рабочие. После обычного элюирования свинца колонку, не промывая ее дополнительно элюирующим раствором, обрабатывали 5 мл 0,5н. НВг и затем пропускали через нее определенное количество трасера. Эффект "памяти" определяли по величине сдвига состава трасера в элюате.

**Операции выделения урана** выполняли в той же последовательности, что и для свинца. Колонку предварительно готовили к сорбции промыванием 10 мл воды, затем 5 мл 8н. НСl. Аликвоту стандартного раствора урана выпаривали, растворяли в 5 мл 8н. НСl и переносили в колонку. После прокапывания загруженного раствора колонку промывали еще 5 мл 8н. НСl, присоединяя промывной раствор к первой фракции фильтрата. Элюировали уран водой, отбирая для анализа 10 мл элюата.

Содержание урана во фракциях фильтрата и элюата и эффект "памяти" колонки на уран определяли аналогично тому, как это делалось для свинца.

## Операции электролитического выделения свинца

Были воспроизведены условия анодного электроосаждения свинца, описанные в статье И.Барнса и др. [5]. Для электролитической ячейки была выбрана конструкция из тефлона, разработанная Дж. Арденом и Н. Гейлом [4]. Электролиз проводили в течение 18–20 ч из раствора 0,025 М  $\text{HNO}_3$  объемом 18 мл при величине потенциала 1,8 В относительно насы-

щенного каломельного электрода. Контроль за поддержанием постоянного потенциала в системе осуществляли с помощью потенциостата П-5848. Плотность тока на аноде не превышала  $0,5 \text{ A/cm}^2$ . Раствор перемешивали покрытой кварцем магнитной мешалкой; для того чтобы раствор в электролизере не нагревался, трансформатор мешалки был вынесен наружу. По окончании электролиза агрегат с электродами вынимали из раствора (при наложенном потенциале), и электроды промывали погружением на несколько секунд в 10 мл  $0,025 \text{ M HNO}_3$ . После этого осажденную на аноде двуокись свинца растворяли в концентрированной  $\text{HNO}_3$  с добавлением нескольких капель  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

При использовании метода изотопного разбавления в качестве контрольного к каждому из растворов (раствор, полученный при обработке анода, маточный и промывной растворы) добавляли аликвоту трасера. Из смеси анализируемого свинца и трасера приготавливали препарат для масс-спектрометрического анализа описанным выше способом.

При контроле за выделением свинца с использованием метода радиоактивного индикатора аликвоту индикаторного раствора  $^{210}\text{Pb}$ , содержащую 1,5–6 мкг стабильных изотопов свинца, подвергали электролизу, после чего проводили гамма-спектрометрическое измерение активности препаратов, полученных при обработке анода, а также из маточного и промывного растворов. Из аликвоты индикаторного раствора  $^{210}\text{Pb}$  параллельно готовили контрольный препарат, с активностью которого сравнивали активность рабочих препаратов.

### Масс-спектрометрические измерения

Изотопный анализ свинца и урана проводили на масс-спектрометре МИ-1320. Для получения ионных токов свинца использовали силикагелевый активатор эмиссии. Ионизацию урана осуществляли в трехленточном режиме работы источника ионов. Обработку результатов измерений проводили в реальном масштабе времени спектроаналитическим вычислителем РОСА-1. Детали методики описаны в специальной статье в настоящем сборнике [3]. Погрешность определения микрограммовых количеств свинца и урана методом изотопного разбавления не превышала 0,5 отн. %.

### Гамма-спектрометрические измерения

Эти измерения проводили на полупроводниковом германиево-литиевом гамма-спектрометре, имеющем объем детектора  $65 \text{ см}^3$  и энергетическое разрешение 750 эВ на линии 122 кэВ (линия  $^{57}\text{Co}$ ). Детектор был защищен от внешних воздействий свинцовым домиком. Предметное стекло с пробой располагали вплотную к детектору. Измерения вели с использованием многоканального анализатора. Период подсчета активности составлял 1000 с. Погрешность гамма-спектрометрического измерения находилась в пределах 10 отн. %.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты изучения распределения свинца в процессе ионного обмена представлены в табл. 1. Полученные данные подтверждают высокую степень сорбции свинца из раствора 0,5н. HBr: в фильтрат попадает лишь 1,2–0,5% загруженного количества. Сорбционная емкость микроколонки в среде 0,5н. HBr оказалась достаточно велика: увеличение количества загруженного свинца до 27 мкг (препараты С-488, С-489) не изменило характера распределения его между фильтратом и элюатом.

Представляло практический интерес сопоставление таких элюатов, как 8н. HCl и вода. Полученные результаты говорят о том, что 8н. HCl элюирует свинец полнее и меньшим объемом, чем вода. Следует также отметить, что 8н. HCl, вероятно, является и более избирательным элюентом для свинца, так как вода может элюировать одновременно со свинцом и другие элементы: железо, висмут, сурьму, молибден. Однако при отсутствии в минералах значительных примесей этих элементов вода как элемент оказывается предпочтительнее, поскольку почти не растворяет смолу, предохраняя препараты от органических загрязнений.

Практической проверкой найденных условий выделения свинца являются результаты опыта, представленные в табл. 1 (препараты С-494, С-495, С-496) и на рис. 1, где показано поэтапно распределение исходной пробы свинца в процессе его выделения: основное количество (97%) попадает в первые 5 мл элюата.

Результаты определения "памяти" колонки представлены в табл. 2. Из полученных данных видно, что после элюирования свинца 10 мл 8н. HCl

Таблица 1

Результаты определения свинца в фильтрате и элюате при проведении сорбции свинца из раствора 0,5н. HBr (объем фильтрата 8 мл)

Номер п/п	Препарат	Исходное количество Pb, мкг	Условия элюирования		Pb в фильтрате		Pb в элюате	
			элюент	объем элюата, мл	в мкг	в %	в мкг	в %
1	С-480	2,92	—	—	0,024	0,8	—	—
2	С-481а	2,98	8н. HCl	5	—	—	2,84	95,3
3	С-494	5,13	—	—	0,027	0,5	—	—
4	С-495		8н. HCl	0–5	—	—	5,01	97,5
5	С-496		8н. HCl	5–10	—	—	0,09	1,7
6	С-588	17,87	8н. HCl	3	—	—	16,53	92,5
7	С-487	2,79	H <sub>2</sub> O	10	—	—	2,51	90,0
8	С-488	26,96	—	—	0,31	1,2	—	—
9	С-489		H <sub>2</sub> O	10	—	—	24,84	92,2
10	С-601	12,04	H <sub>2</sub> O	5	—	—	9,69	80,5

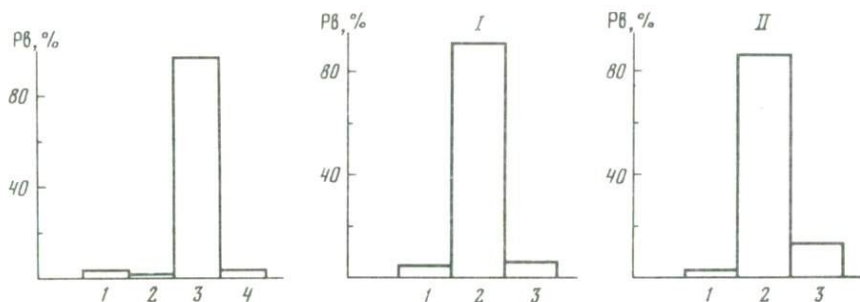


Рис. 1. Распределение Pb в ионообменном процессе (сорбция – 0,5 н. HBr, элюирование – 8 н. HCl)

I – потери при перенесении в колонку; 2 – фильтрат; 3–4 – фракции элюата (в мл): 3 – 0–5; 4 – 5–10

Рис. 2. Распределение Pb в электролизе

I – данные метода радиоактивного индикатора, II – данные метода изотопного разбавления; 1 – маточный раствор, 2 – анод, 3 – промывные воды

в смоле остается лишь незначительное количество элемента, которое легко удаляется при дополнительном промывании. Это позволяет многократно использовать одну и ту же порцию смолы при серийном анализе проб с однотипным изотопным составом свинца. В водной среде поглощенный свинец удерживается анионитом сильнее, чем в 8н. HCl. При использовании

Таблица 2

Результаты определения "памяти" по свинцу в микроколонках со смолой Био-Рад 1

Номер п/п	Препарат	Загружено в колонку Pb, мкг	Элюент	Удержано смолой Pb	
				в мкг	в %
1	C-491	25,19	10 мл H <sub>2</sub> O	2,28	9,07
2	C-492	33,12	10 мл 8н. HCl	0,03	0,09

Таблица 3

Результаты определения урана в различных фракциях при выделении его на микроколонках с Био-Рад 1

Номер п/п	Препарат	Исходное количество U, мкг	U в фильтрате		U в элюате		Удержано смолой U, %
			в мкг	в %	в мкг	в %	
1	У-178	20,67	0,007	0,03	–	–	–
2	У-179		–	–	19,35	93,6	–
3	У-180	99,56	5,44	5,47	–	–	–
4	У-181		–	–	85,32	85,7	–
5	У-184	100	–	–	–	–	0,02

Таблица 4

Результаты определения выхода свинца при анодном электроосаждении (метод радиоактивного индикатора)

Номер п/п	Испытуемый раствор	Взято Pb для выделения, мкг	Активность контрольного препарата, имп/с/г раствора $^{210}\text{Pb}$	Активность рабочего препарата, имп/с/г раствора $^{210}\text{Pb}$	Pb, %
1	Раствор, полученный с анода	6	0,257	0,212	82,4
2	Маточный раствор	6	0,261	0,005	1,9
3	Раствор, полученный с анода	6	0,252	0,227	90,1
4	Маточный раствор		0,252	Фон.	Не обн.
5	Промывной раствор		0,252	0,005	2,0
6	Раствор, полученный с анода	10	0,257	0,210	81,7
7	Маточный раствор		0,257	Фон.	Не обн.

воды в качестве элюента необходимо дополнительно промывать колонки 10 мл 8н. HCl во избежание перекрестных загрязнений.

Поведение урана при выделении его в колонках малого объема охарактеризовано данными, представленными в табл. 3. Как видно, для рабочих количеств урана в 20 мкг была получена высокая степень извлечения (93,6%). Для определения сорбционной емкости на уран микроколонку объемом 0,15 см<sup>3</sup> загрузили избыточным количеством урана (100 мкг). И в этом случае основная часть урана (85,7%) была сорбирована смолой и определена затем в элюате, однако анализ фильтрата указал на проскок небольшой части (5,44%) урана, происходящий на стадии поглощения. Следовательно, для выделения урана на микроколонке с указанными параметрами 100 мкг элемента являются предельными.

Опыт по выяснению "памяти" колонки на уран (препарат У-184) показал, что отбор элюата объемом 10 мл обеспечивает практически полное извлечение урана; дополнительное промывание колонки 10 мл воды окончательно устранил опасность перекрестных загрязнений.

Результаты контроля анодного электроосаждения свинца представлены в табл. 4 и 5. Данные гамма-спектрометрии и метода изотопного разбавления хорошо согласуются между собой и подтверждают эффективность электролитической методики. Достигнутая степень извлечения микрограм-

Таблица 5

Результаты определения выхода свинца при анодном электроосаждении (метод изотопного разбавления)

Номер п/п	Препарат	Испытуемый раствор	Взято Рb для выделения, мкг	Рb	
				в мкг	в %
1	C-598	Раствор, полученный с анода	13,07	11,74	89,8
2	C-599	Маточный раствор		0,018	0,14
3	C-602	Раствор, полученный с анода	4,82	4,10	85,2
4	C-604	Маточный раствор		0,07	1,4
5	C-603	Промывной раствор		0,50	10,3

мовых количеств свинца (85–90%) достаточна для проведения изотопного анализа. При этом следует обратить внимание на возможность ощутимых (до 10%) потерь при промывании анода по окончании электроосаждения. Распределение 5 мкг свинца в процессе электролиза показано на рис. 2.

Рассмотренные методики выделения свинца и урана после проверки на растворах чистых солей были успешно опробованы на реальных геологических образцах и уже около двух лет используются нами в серийных анализах микропроб рудных минералов. При этом техника микрохромографии, как более производительная, применяется в качестве основной методики выделения свинца и урана. Электролитическое выделение используется для более тонкой очистки свинца в тех случаях, когда исследуемый образец отягощен примесями, трудно отделимыми путем ионного обмена. Это пробы с высоким содержанием пирита, молибденита, органического вещества, пробы с большой примесью цинка и серебра. Таким образом, освоенные методики позволяют решить задачу подготовки проб, содержащих микрограммовые количества свинца и урана, к высокоточному измерению их изотопного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье А.А. Аналитические сорта смол. – В кн.: Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972.
2. Чернышев И.В., Сердюк Н.И., Троицкий В.А. и др. Реальные характеристики масс-спектрометра МИ-1320 по данным опыта эксплуатации. – В наст. сб., с. 5.
3. Чернышев И.В., Троицкий В.А., Аганова А.А. и др. Методика изотопного анализа свинца из проб  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  г. – Наст. сб., с. 16.
4. Arden J.W., Gale N.H. New electrochemical technique for the separation of lead at trace levels from natural silicates. – Anal. Chem., 1974, 46.
5. Barnes I.L., Murphy T.L., Gramlich I.W., Shields W.R. Lead separation by anodic deposition and isotope ratio mass spectrometry of microgram and smaller samples. – Anal. Chem., 1973, 45.
6. Korkich J., Hazan I. Anion exchange separation in hydrobromic acid–organic solvent media. – Anal. Chem., 1965, 37.

*Э.Д. Баирова, Ю.В. Гольцман*

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ВАРИАНТОВ МЕТОДИКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РУБИДИЯ И СТРОНЦИЯ ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА

Низкий уровень аппаратурных погрешностей масс-спектрометра МИ-1320, как показал опыт его использования [3,4], позволяет примерно на порядок по сравнению с приборами класса МИ-1311 повысить точность и чувствительность изотопного анализа стронция. Измерение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в стандартном образце NBS SRM-987 при использовании техники ионизации стронция в одноленточном режиме удается осуществить с погрешностью  $\pm 0,005\%_{\text{отн.}}$ , отвечающей двухсигмовой ошибке среднего результата отдельного анализа.

Реализация такой (или близкой к ней) точности анализа на природных геологических образцах имеет, как известно, решающее значение для прогресса Rb-Sr геохронологии и изотопной геохимии стронция. Достаточно упомянуть, например, о том, что точность измерения отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  определяет достоверность значений Rb-Sr изохронного возраста, вычисляемого по результатам анализа проб, имеющих близкие значения отношения Rb/Sr и дающих малый диапазон отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Решение указанной задачи, как показал опыт использования прибора МИ-1320 в ИГЕМ АН СССР при анализе стронция и рубидия, значительно повышает требования к химической части метода, в частности, к методике хроматографического выделения рубидия и стронция.

За последние годы, охватывающие конец периода использования масс-спектрометра МИ-1311 и начало работ на приборе МИ-1320, авторами были разработаны и применялись три варианта методики химической подготовки проб для Rb-Sr датирования пород и минералов и анализа изотопного состава обыкновенного стронция. Общими в двух вариантах были операции разложения пробы и дозирования изотопных трасеров стронция и рубидия (для определения количеств элементов методом изотопного разбавления). Изменению подверглась процедура хроматографического выделения стронция и рубидия, оказывающая наибольшее влияние на конечный результат анализа. Первый вариант методики успешно применялся в сочетании с последующими измерениями на масс-спектрометре МИ-1311. Основными целями настоящей статьи являются:

1) рассмотрение второго и третьего вариантов хроматографических ме-

тодик, которые были освоены в поисках процедуры оптимального выделения микроколичеств рубидия и стронция применительно к более высоким возможностям прибора МИ-1320; 2) сопоставление перечисленных методик по параметрам, которые являются наиболее существенными с точки зрения их влияния на качество изотопного анализа.

#### ОПИСАНИЕ МЕТОДИК

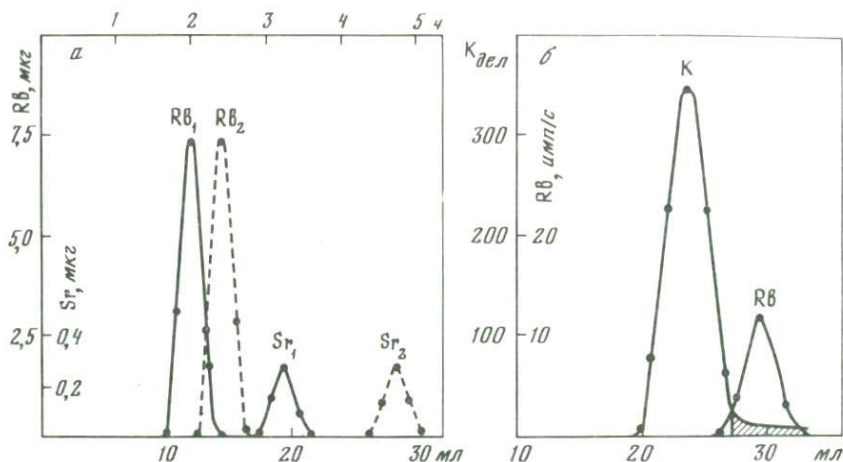
Перед химическим выделением рубидия и стронция из образца породы или минерала по первому и второму вариантам методик проводилось разложение навески 0,05–0,2 г смесью плавиковой (1–2 мл) и хлорной (0,5 мл) кислот в присутствии изотопных трасеров рубидия и стронция в герметичной капсуле из фторопласта-4, помещенной в стальную бомбу, при температуре около 200°C в течение примерно 6 ч [9]. После выпаривания реактивной смеси досуха производилось выпаривание с 6 н. HCl. Все используемые кислоты (HCl, HF, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и воду трижды перегоняли в кварцевых или фторопластовых аппаратах. Операции по выпариванию препаратов проводили в боксах объемом 1,0–1,5 л, изготовленных из фторопласта [7]. Для вытеснения лабораторного воздуха, а также удаления образующихся паров кислот и летучих продуктов разложения проб в боксы подавали чистый газообразный азот. Для всех химических операций использовали кварцевую или фторопластовую посуду. Хроматографические колонки были изготовлены из кварцевого стекла. Растворы трасеров рубидия и стронция были приготовлены из солей, обогащенных <sup>87</sup>Rb и <sup>84</sup>Sr + <sup>88</sup>Sr [2] соответственно. Опорные растворы для калибровки растворов трасеров готовили из следующих солей: Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> квалификации "сп.ч." и Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> квалификации "ос.ч.". Указанные соли предварительно проверяли на соответствие состава стехиометрической формуле.

В первом варианте ионообменного выделения рубидия и стронция [5] осуществляли принцип элюентной хроматографии с использованием сульфокатионита Био-Рад 50 × 8 аналитического сорта зернением 200–400 меш. Через хроматографическую колонку высотой слоя смолы 15 см и диаметром 1,2 см пропускали раствор разложенной пробы с использованием в качестве элюента 2,5 н. HCl. Колонку градуировали с помощью радиоактивных индикаторов <sup>86</sup>Rb и <sup>89</sup>Sr. При пропуске раствора пробы через колонку отбирали фракции элюата, содержащие рубидий и стронций. Рубидий из соответствующей фракции переводили в сульфат и в такой форме он поступал на масс-спектрометрический анализ. Фракцию, содержащую стронций, пропускали через ту же колонку вторично для дополнительной очистки от следов рубидия. Препарат стронция, дважды пропущенный через хроматографическую колонку, переводили в нитрат и в такой форме он был готов к изотопному анализу.

Во втором варианте ионообменного выделения рубидия и стронция использовали способ ступенчатого элюирования, аналогичный методике, предложенной С. Аллегрэ [6]. Для его осуществления применяли хроматографические колонки высотой слоя смолы 4,5 см, диаметром 0,5 см и объемом ионообменной смолы 1,5 см<sup>3</sup>. Использовали сульфокатионит Даукс 50 × 12 аналитического сорта зернением 200–400 меш. Фракцию,

содержащую рубидий, элюировали 1,5 н. HCl, фракцию, содержащую стронций, — 4 н. HCl. Для градуировки колонки использовали, как и в первом варианте, радиоактивные препараты  $^{86}\text{Rb}$  и  $^{89}\text{Sr}$ . Для уточнения положений фракций, содержащих рубидий и стронций, в процессе элюирования был применен контроль с помощью масс-спектрометрического метода изотопного разбавления. С этой целью разложенный (без изотопных трасеров) образец с известным содержанием рубидия и стронция (внутрилабораторный стандартный образец С-77) пропускали через ионообменную колонку. Собирали элюаты рубидия и стронция (по градуировке с помощью  $^{86}\text{Rb}$  и  $^{89}\text{Sr}$ ), и изотопные трасеры вносили прямо в элюаты рубидия и стронция, из которых готовили препараты этих элементов для измерения на масс-спектрометре. Для определения примеси рубидия во фракции стронция в последнюю наряду с трасером стронция добавляли трасер рубидия. Эти приемы позволили более точно судить о полноте хроматографического выделения определяемых элементов и чистоте стронциевой фракции. Выделение рубидия и стронция из раствора анализируемого образца производили следующим образом. После первого пропуса через колонку отбирали фракции элюата, содержащие определенные элементы. Элюат, содержащий рубидий, использовали для приготовления препарата (в виде нитрата) для масс-спектрометрических измерений, а фракцию элюата, содержащую стронций, пропускали через такую же колонку второй раз для доочистки препарата стронция от следов рубидия. Препарат стронция переводили в нитрат и в таком виде он был готов для изотопного анализа.

В третьем варианте химического выделения рубидия и стронция, осуществленном по типу методики, применяющейся в геохронологической лаборатории Института минералогии Вестфальского университета (г. Мюнстер, ФРГ), применен иной режим разложения образцов и хроматографического разделения. Детальное изучение с помощью масс-спектрометрического метода изотопного разбавления источников потерь определяемых элементов показало, что разложение проб в стальных бомбах часто приводит к значительным потерям за счет образования труднорастворимых фторидов, в том числе рубидия и стронция. Простое выпаривание с 6 н. HCl не приводит к полному разрушению фторидов. По этой причине от разложения образцов при повышенном давлении (в бомбах) пришлось отказаться. В настоящее время применяется кислотный способ разложения образцов с помощью 10 мл смеси HF + HNO<sub>3</sub> в соотношении 5 : 1; навеску образцов с дозированными трасерами  $^{87}\text{Rb}$  и  $^{84}\text{Sr} + ^{88}\text{Sr}$  и смесью для разложения помещали во фторопластовые капсулы с крышкой и выдерживали в специально сконструированных боксах для разложения образцов при 100°C и атмосферном давлении в течение 12 ч в токе чистого азота. Далее растворы выпаривали и вновь выдерживали в 6 н. HCl в тех же условиях. При необходимости последнюю процедуру повторяли. В результате этого удалось добиться полного разрушения фторидов, а соответственно предотвращения потерь Rb и Sr в процессе разложения. Если ранее эти потери доходили иногда до 60–95%, то теперь определяемые элементы переходят в раствор практически полностью. После выпаривания и центрифугирования разложенные образцы вносили в хроматографическую колонку (Био-Рад 50 × 8 200–4000 меш.,  $l = 20$  см,  $d = 0,5$  см,



Кривые элюирования К, Rb и Sr в процессе их хроматографического разделения (III вариант методики)

*а* — разделение Sr и Rb, — элюент 2,5 н. HCl, ---- элюент 2,0 н. HCl; *б* — разделение Rb и K, элюент 1,1 н. HCl

в смолы 4 см<sup>3</sup>). В качестве элюента использовали 2,0 н. HCl (в отличие от первого и второго вариантов методики) для полного отделения Sr от следов Rb и других элементов. Градуировку колонки проводили описанным выше способом с помощью радиоактивных изотопов с контролем методом изотопного разбавления. Элюат Rb выпаривали и пропускали через такую же колонку с 1,1 н. HCl. В результате этого было достигнуто высокое разделение Rb и K (см. рис. б). Это позволило избавиться от 95% K. Далее Rb в виде нитрата готовили для масс-спектрометрического определения. Элюат Sr выпаривали и тоже переводили в нитрат. В данном случае возможно использование 2,5 н. HCl в качестве элюента для увеличения скорости процесса, но в этих условиях наблюдается худшее разделение стронция и рубидия (см. рис. а).

#### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДИК

Сравнение описанных методик проводили по следующим параметрам.

1. Степень очистки стронция от следов рубидия, которую оценивали по остатку рубидия в препарате стронция.
2. Отделение стронция от примеси других элементов (Ca, Mg и др.), загрязняющих препарат.
3. Количество реактивов (кислот), требующееся на весь цикл химических операций.
4. Время элюирования.
5. Уровень лабораторных загрязнений определяемыми элементами (холостой опыт).

6. Полнота выделения определяемых элементов стронция и рубидия.

Результаты сравнения применявшихся аналитических методик приведены в табл. 1. Особенно важным признаком, по которому следует

Таблица 1

Основные параметры методик хроматографического выделения рубидия и стронция

Вариант методики	Размер ионообменной колонки: $l$ , см; $d$ , см; $v$ , см <sup>3</sup>	Элюент	Общее количество элюента, см <sup>3</sup>	Остаток Rb во фракции Sr (% исходного количества Rb)	Время, необходимое для производства хроматографической процедуры, ч
Первый	$l = 15$ $d = 1,2$ $v = 17$	2,5 н. HCl, двукратный пропуск фракции Sr	200	0,06	8
Второй	$l = 4,5$ $d = 0,5$ $v = 1,5$	1,5 н. HCl(Rb) 4,0 н. HCl, двукратный пропуск фракции Sr	70	0,01	16
Третий	$l = 20$ $d = 0,50$ $v = 4,0$	2,0 н. HCl, однократный пропуск фракции Sr	30	0,005	5

судить о качестве методики выделения рубидия и стронция, является вклад рубидия в масс-спектр стронция. При использовании первого варианта методики примесь рубидия в препарате стронция составляла 0,06% исходного количества рубидия в навеске образца. При измерениях на масс-спектрометре МИ-1311 эта примесь рубидия обуславливала выходной сигнал на массе 85 порядка 0,5 мВ при сигнале на массе 87 порядка 1 В. При этом вклад  $^{87}\text{Rb}$  в величину ионного тока  $^{87}\text{Sr}$  составлял 0,15% при изотопном отношении  $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb} \approx 0,3$ , что имеет место при определении рубидия методом изотопного разбавления из одной навески со стронцием. Полученная величина соизмерима с погрешностью измерения изотопного состава стронция на масс-спектрометре МИ-1311. При переходе к прибору более высокого класса такой вклад (0,15%) изобарной примеси на массе 87 становится недопустимо высоким.

При использовании второго варианта методики примесь рубидия в препарате стронция составляла 0,01% (0,014 мкг). Этот вариант в сочетании с однолучевым режимом получения ионных токов стронция на масс-спектрометре МИ-1320 обеспечил снижение вклада  $^{87}\text{Rb}$  в интенсивность линии на массе 87 до уровня 0,007%. Эту величину контролировали с помощью электронного множителя.

Использование третьего варианта хроматографической методики давало примесь рубидия в препарате стронция порядка 0,005% (0,0005 мкг). При этом поправка на вклад  $^{87}\text{Rb}$  не превышала 0,001%.

Таким образом, последний вариант методики обеспечивает достаточно высокую степень очистки стронция от рубидия: ошибка, вызываемая вкладом следов рубидия, становится незначительной даже на фоне малой (0,01%) аппаратурной погрешности прибора МИ-1320.

Помимо улучшения химической очистки препарата стронция для существенного снижения изобарных ионных токов рубидия при работе на масс-спектрометре МИ-1320 был использован одноленточный режим работы источника ионов. При этом существенно повышается рабочая температура препарата на ленте источника, и выгорание следов рубидия происходит значительно быстрее и полнее. Для повышения эффективности ионизации стронция в одноленточном режиме в качестве подложки использовали тантал, активированный фосфорной кислотой [8, 3].

Достоинством второго и третьего вариантов методики является существенное снижение количества соляной кислоты, необходимого для элюирования рубидия и стронция (см. табл. 1), что соответственно снижает величину примесей, вносимую реактивами. Количество стронция в холостых опытах при использовании методик первой, второй и третьей соответственно было равно 18,8; 8 и 2,5 нг. Следует, однако, отметить, что абсолютные величины этого фона характеризуют не столько хроматографические методики, сколько качество очистки реактивов, а также чистоту воздуха в лаборатории на данном этапе работы.

Затрата времени на хроматографический процесс минимальна для третьего варианта методики и составляет около 5 ч.

Полнота выделения Sr для третьего варианта методики, которую определяли по радиоактивному индикатору  $^{89}\text{Sr}$ , лежит на уровне почти 100%. Достаточная полнота выделения стронция наряду с высокой чувствительностью масс-спектрометра МИ-1320 позволила проводить изотопный анализ из малых навесок (менее 20 мг), а также из материала с низким содержанием анализируемых элементов (порядка  $10^{-7}$  г/г).

Препарат стронция, подготовленный для изотопного анализа, должен быть освобожден не только от рубидия, но и от массы прочих элементов, так как увеличение общего объема солей на ленте источника ионов существенно ухудшает вакуум в приборе, загрязняет его детали и снижает аналитические параметры масс-спектрометра. Чистоту препаратов стронция контролировали качественно по интенсивности линий в масс-спектрах примесных элементов, а также визуально по объему осадка на ленточке источника ионов. По этой причине результаты не приведены. Ни одна из методик не позволяет полностью избавиться от присутствия таких сопутствующих элементов, как Ca, Ba, редкие земли, Mg. Однако для третьего варианта методики, как показали качественные оценки содержания этих элементов, препараты стронция оказались наиболее чистыми.

Все опыты по опробованию предложенных методик были проведены на внутрилабораторном стандартном образце гранита С-77. Содержание стронция в этой пробе (около 80 ppm) типично для проб пород в целом, обычно используемых в практике изохронного метода, а содержание рубидия (порядка 400 ppm) несколько выше среднего содержания в изотопных пробах. Поэтому этот образец особенно подходит для отработки приемов очистки препарата стронция от следов рубидия.

Для проверки химических методик, помимо образца С-77, использовался образец мicasита 75/101, анализовавшийся в геохронологии-

Таблица 2

Результаты анализа образца миекита 75/101

	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Вестфальский университет, ФРГ	215,6	98,4	0,74228
ИГЕМ, второй вариант химической методики, масс-спектрометр МИ-1320	218,3	97,9	0,74197
ИГЕМ, третий вариант химической методики, масс-спектрометр МИ-1320	218,4	98,0	0,74242

вует.) Данные табл. 2 позволяют в какой-то мере судить о правильности полученных результатов. Согласие измеренных методом изотопного разбавления общих содержаний рубидия и стронция является достаточно хорошим и лежит в пределах 1,2%. Значения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  согласуются в пределах 0,02%.

Подводя итоги, следует прежде всего отметить, что описанный третий вариант методики более всего отвечает современным требованиям к препарату, подготовленному к изотопному анализу, обеспечивая наиболее полную очистку препарата стронция от следов рубидия и остальных мешающих элементов. При этом время, необходимое для хроматографической процедуры, сравнительно невелико (5 ч), а объем элюента, необходимый для элюирования стронция, минимальный (30 см<sup>3</sup>), что обеспечивает низкий уровень загрязнений. Совместное применение этой методики и изотопного анализа на масс-спектрометре МИ-1320 позволяет решать весьма сложные изотопно-геохимические и геохронологические задачи. В качестве примеров приложения этих методов могут служить изучение малых вариаций изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в вулканических породах (в том числе в породах основного состава) Алеутской островной дуги [1] и изохронное датирование очень бедных рубидием ортометаморфических плагиогранитов Большого Кавказа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Борсук А.М., Цветков А.А., Чернышев И.В. Изотопный состав стронция в магматических породах Командорских островов. — Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 6.
2. Баирова Э.Д., Буякяйте М.И., Гольцман Ю.В., Шанин Л.Л. Применение двойного трасера  $^{84}\text{Sr}$  +  $^{88}\text{Sr}$  при определении стронция методом изотопного разбавления. — В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М.: Наука, 1975.
3. Чернышев И.В., Сердюк Н.И., Журавлев Д.З., Костицын Ю.А. Прецизионный изотопный анализ стронция с использованием одноленточного режима ионизации. — Наст. сб., с. 30.
4. Чернышев И.В., Сердюк Н.И., Трещинский В.А. и др. Опыт эксплуатации и реальные характеристики масс-спектрометра МИ-1320. — Наст. сб., с. 5.
5. Шанин Л.Л., Гольцман Ю.В., Баирова Э.Д. Некоторые вопросы отбора и подготовки материала для Rb-Sr изохронного датирования. — В кн.: Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.
6. Birck J.L., Allegre C.J. Chronology and chemical history of the parent body of basaltic achondrites by the  $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$  method. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, 39.

7. *Chow T.J., McKinney Ch.R.* Mass-spectrometric determination of the adad in manganese nodules. – *Anal. Chem.*, 1958, 30, N 9.
8. *Gale N.H., Arden J.W., Hutchison R.* The chronology of the Nakhla achondrite meteorite. – *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1975, 26.
9. *Krogh T.E.* A low contaminated method for decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, 37.

УДК 550.93

*Л.Л. Шанин, М.М. Аракелянц, З.М. Ждановская*  
**СИНТЕТИЧЕСКИЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ  
ИЗОТОПНОГО СДВИГА СЕРЫ**

Масс-спектрометрический метод изотопного анализа вещества получил в настоящее время очень широкое распространение как один из наиболее точных и чувствительных аналитических методов. Но и масс-спектрометрический изотопный анализ требует контроля правильности измерений с применением надежных средств поверки. Такими средствами поверки могут быть так называемые синтетические стандартные образцы (СО) – образцы с точно известным абсолютным содержанием различных изотопов или точно известным соотношением этих изотопов.

Раньше в качестве СО изотопного состава применялись природные образцы. Однако для таких образцов, как правило, истинный изотопный состав неизвестен, и они могут использоваться, строго говоря, только для контроля случайных погрешностей. Аттестация таких СО возможна с помощью специальных образцовых масс-спектрометров, прокалиброванных по некоторым первичным СО приготавливаемым путем смешивания моноизотопов.

Этот путь уже давно используется в Национальном бюро стандартов США (NBS), которое выпустило стандартные образцы изотопного состава урана, свинца, и некоторых других элементов [5]. Имеется такой опыт приготовления синтетического СО и в нашей стране [4].

В настоящее время воспроизводимость масс-спектрометрических измерений доходит до сотых, а иногда и тысячных долей процента и ее количественная оценка не вызывает принципиальных трудностей. Однако систематическая погрешность может быть и часто бывает заметно выше, поэтому первичные СО изотопного состава предназначены прежде всего для выявления систематических ошибок масс-спектрометров. СО изотопного состава, приготовленные из моноизотопов, аттестуются на основании данных о химической и изотопной чистоте используемых компонент и их количестве. Таким образом, приготовление синтетических СО изотопного состава требует: а) тщательного контроля чистоты каждого из моноизотопов; б) контроля изотопной чистоты моноизотопов, который может проводиться с помощью масс-спектрометра. Для того чтобы масс-спектрометрическая погрешность минимально влияла на точность аттестации СО, они должны готовиться из моноизотопов с обогащением не менее 99%; в) точного дозирования количеств моноизотопов.

Эти требования несколько смягчаются при приготовлении стандарт-

ных образцов изотопного сдвига, т.е. пар стандартных образцов с аттестованной разностью изотопных отношений.

Работа, проведенная в геохронологической лаборатории ИГЕМ АН СССР, ставила своей целью разработку методики приготовления синтетических СО с фиксированной величиной изотопного сдвига. Такие СО предназначены для определения прежде всего систематических, а также случайных погрешностей масс-спектрометров в режиме измерения малых вариаций изотопного состава.

Суть этой методики заключается в следующем. К некоторой порции исходной смеси двух (или более) изотопов добавляется небольшое количество смеси этих же изотопов, сильно обогащенной по одному из них (лучше всего, по преобладающему изотопу), и вычисляется разность изотопных отношений в исходной смеси и синтезированной, т.е. полученной из исходной смеси путем добавления определенного количества моноизотопа.

### РАСЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ ИЗОТОПНОГО СДВИГА

Рассмотрим в качестве примера синтетические стандартные образцы изотопного сдвига серы. Стандартным образцом изотопного сдвига служит пара стеклянных ампул с двуокисью серы. Одна из ампул содержит  $SO_2$ , полученную при сжигании навески серы природного изотопного состава (исходная смесь), другая (синтезированная смесь) — при сжигании той же серы природного изотопного состава с добавлением некоторого количества моноизотопа  $^{32}S$ , чистота которого составляет 99,97%.

Величиной изотопного сдвига серы принято считать следующее выражение [3]:

$$\delta^{34}S = \frac{(^{34}S/^{32}S)_{обв} - (^{34}S/^{32}S)_{ст}}{(^{34}S/^{32}S)_{ст}} \cdot 1000\text{‰} \quad (1)$$

Для теоретического расчета величины  $\delta^{34}S$  введем следующие обозначения:  $X, x$  — распространенность изотопа  $^{32}S$  соответственно в элементарной сере природного изотопного состава и в моноизотопе;  $Y, y$  — то же для изотопа  $^{34}S$ ;  $M$  — навеска серы природного изотопного состава;  $m$  — навеска моноизотопа  $^{32}S$ ;  $P, K$  — химическая чистота, выраженная в содержании серы, соответственно в элементарной сере природного изотопного состава и в моноизотопе  $^{32}S$ ;  $\Sigma_1, \Sigma_2$  — их атомные веса;  $A, B$  — содержания изотопов  $^{32}S$  и  $^{34}S$  соответственно в сере природного изотопного состава;  $a, b$  — то же в моноизотопе.

Тогда имеют место следующие соотношения:

$$A = \frac{XMP}{\Sigma_1}; \quad B = \frac{YMP}{\Sigma_{1+2}}; \quad a = \frac{xmK}{\Sigma_2}; \quad b = \frac{ymK}{\Sigma_2}.$$

Изотопное отношение  $^{34}S/^{32}S$  в сере природного изотопного состава равно  $B/A = Y/X$ , а в синтезированной смеси изотопов оно выражается

соотношением  $\frac{B+b}{A+a} = \frac{YMP\Sigma_2 + ymK\Sigma_1}{XMP\Sigma_2 + xmK\Sigma_1}$ . Знак вели-

$$\delta^{34}\text{S}_{(+)} = \frac{\{B/A - (B+b)/(A+a)\}}{(B+b)/(A+a)} \cdot 1000\text{‰} \quad (2)$$

Если же за "стандарт" взята исходная смесь изотопов, то  $\delta^{34}\text{S}$  становится отрицательной:

$$\delta^{34}\text{S}_{(-)} = \frac{\{(B+b)/(A+a) - B/A\}}{B/A} \cdot 1000\text{‰} \quad (3)$$

Расчет величины изотопного сдвига  $\delta^{34}\text{S}$  проводился на основании данных об изотопном и химическом составе элементарной серы и моноизотопа  $^{32}\text{S}$ . Для получения исходной смеси изотопов была взята навеска (2,987615 г) элементарной серы особой чистоты (99,99%). Ее изотопный состав характеризуется значениями  $X = 0,9491$  и  $Y = 0,0433^1$ , а атомный вес  $\Sigma_1 = 32,075296$ . Навеска моноизотопа  $^{32}\text{S}$  имеет химическую чистоту 99,94%, а изотопный состав [2] и атомный вес соответственно  $x = 0,9997$ ,  $y = 0,0001$ ,  $\Sigma_2 = 31,984547$ . Подставляя эти значения в формулы (2) и (3), получаем следующие значения величин изотопного сдвига:

$$\delta^{34}\text{S}_{(+)} = 35,94\text{‰}, \quad \delta^{34}\text{S}_{(-)} = 31,59\text{‰}.$$

Погрешность рассчитанных значений изотопного сдвига определяется погрешностями величин  $X$ ,  $Y$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $M$ ,  $m$ ,  $P$ ,  $K$ ,  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_2$  и может быть вычислена по формуле [1, 4]

$$\Delta(\delta^{34}\text{S}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial z_i} \cdot \Delta z_i \right)^2} \quad (4)$$

где  $z_i$  — соответствующие исходные величины.

Анализ вклада частных ошибок позволяет сделать вывод, что погрешность величины изотопного сдвига в основном определяется ошибкой взвешивания моноизотопа  $^{32}\text{S}$  и при высокой изотопной чистоте его (99,97%) практически не зависит от погрешностей измерения других величин. В нашем случае абсолютная погрешность рассчитанного значения изотопного сдвига не превышала 0,25‰ (на 95%-ном доверительном уровне).

#### МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗОТОПНОГО СДВИГА СЕРЫ В ВИДЕ ДВУОКИСИ

Для перевода элементарной серы в двуокись была собрана специальная установка (рис. 1). Она представляет собой согнутую под прямым углом кварцевую трубку, через которую продувается кислород. Горизонтальная часть этой трубки (3) для большей эффективности нагрева смеси паров и кислорода заполнена измельченным кварцевым стеклом. Нагрев трубки (3) до температуры 900–950°C осуществляется нихромовой спиралью. Выходящие из зоны сжигания пары  $\text{SO}_2$  конденсируются

<sup>1</sup> Изотопный состав элементарной серы определен В.И. Виноградовым (ГИН АН СССР)

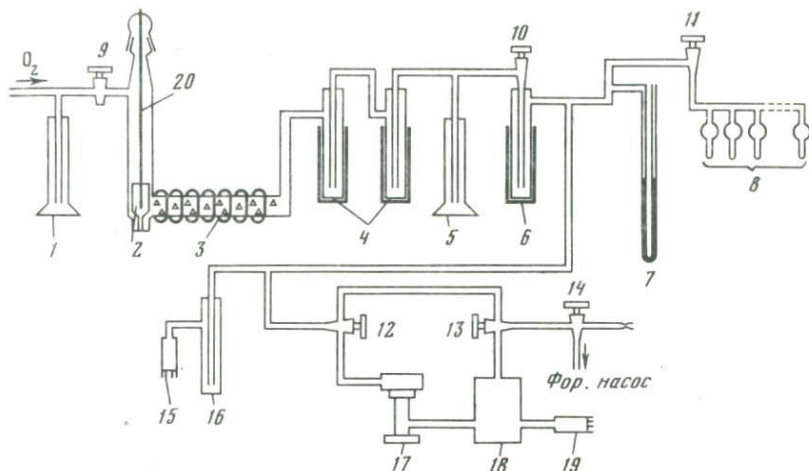


Рис. 1. Установка для сжигания серы

1 — барботер с  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 — кварцевый стаканчик для сжигания серы, 3 — печь для дожигания серы, 4 — ловушки с теплоизолирующими рубашками, 5 — барботер, заполненный  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 6 — ловушка с теплоизолирующей рубашкой, 7 — ртутный манометр, 8 — гребенка с ампулами, 9–14 — вакуумные краны, 15 — лампа ЛТ-2, 16 — ловушка, 17 — диффузионный насос, 18 — форвакуумный баллон, 19 — лампа ЛТ-4, 20 — кварцевая палочка

в ловушках (4), охлаждаемых жидким азотом. Во избежание конденсации кислорода на ловушки надеваются теплоизолирующие рубашки из пенопласта. Краны (10, 11, 12) служат для подключения к вакуумной установке.

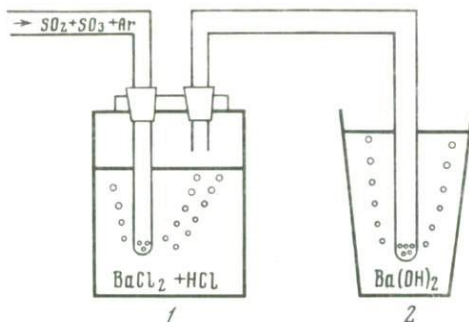
Особое внимание при приготовлении стандартных образцов уделялось взвешиванию. Навески элементарной серы и моноизотопа  $^{32}\text{S}$  брали на микроаналитических весах ВЛР-20, точность взвешивания на которых составляет  $\pm 0,05$  мг для навесок 1–5 г и  $\pm 0,015$  мг — при взвешивании до 1 г. Разновесы к весам были проверены на заводе "Госметр".

Перед проведением опыта вся кварцевая установка тщательно прокаливается с помощью газовой горелки. Навеска элементарной серы в кварцевом стаканчике (2) вносится в зону сжигания и сера тщательно перемешивается кварцевой палочкой (20). Под ловушки (4) подставляются сосуды Дьюара с жидким азотом. После установления теплового равновесия разогревают печь (3) до температуры  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  и осторожно нагревают газовой горелкой верх кварцевого стаканчика до появления голубого огонька сгорающей серы. Поток кислорода через установку контролируется на входе барботером (1) с водой. На выходе кислорода из установки стоит второй барботер (5) с раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  для проверки полноты вымораживания  $\text{SO}_2$ .

Пары S и  $\text{SO}_2$  уносятся током кислорода в зону печи (3), а затем образовавшаяся двуокись серы конденсируется в ловушках (4). После окончания сжигания охлаждают печь (3), прекращают ток кислорода, убирают барботеры, перекрыв соответствующие отростки шлифами. Вся установка откачивается на высокий вакуум, и  $\text{SO}_2$  переводится из ловушек (4) через кран (10) в ловушку (6). Отсекая краном (10) зону сжигания,

Рис. 2. Установка для определения количества  $\text{SO}_3$

1 — закрытый сосуд с  $\text{BaCl}_2 + \text{HCl}$ , 2 — сосуд с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$



переводят  $\text{SO}_2$  в гребенку с ампулами (8). После распределения  $\text{SO}_2$  во всем объеме ампул вся гребенка отпайвается от установки. Отпайка отдельных ампул производится в следующем порядке: сначала от гребенки, закрепленной в горизонтальном положении, отпайвается ампула с шариком, а затем, выморозив  $\text{SO}_2$  в самой ампуле, отпайвают ее от шарика.

Приготовление синтезированной изотопной смеси проводится точно в таких же условиях. Навеска моноизотопа  $^{32}\text{S}$  берется в кварцевом бюксе, помещается вместе с бюксом в кварцевый стаканчик (2) и тщательно перемешивается перед сжиганием.

В процессе получения  $\text{SO}_2$  может образоваться некоторое количество  $\text{SO}_3$  по реакции



С ростом температуры количество образующегося  $\text{SO}_3$  уменьшается. Однако даже малые его содержания могут привести к искажению первоначального изотопного состава, так как  $^{34}\text{S}$  концентрируется в  $\text{SO}_3$ . Термодинамические расчеты показали, что при температуре  $900^\circ$  константа равновесия для реакции



равно 1,003 [3]. Учет реакций (5), (6) и одинаковые условия сжигания навесок (элементарной серы и серы с добавлением моноизотопа  $^{32}\text{S}$ ) позволили уменьшить ошибки, связанные с возможным небольшим фракционированием, до величин, равных примерно сотым долям промилле.

Для оценки количества  $\text{SO}_3$ , образующегося в таких условиях, была поставлена специальная серия опытов. В установке сжигали различные количества элементарной серы в тех же условиях, что и при приготовлении стандартного образца. Образующийся газ пропускали в токе аргона через раствор  $\text{BaCl}_2$ , подкисленный  $\text{HCl}$ , а затем через  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (рис. 2). В результате взаимодействия  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{SO}_3$  образуется нерастворимый осадок  $\text{BaSO}_4$ . По весу этого осадка можно рассчитать количество серы, израсходованной на образование  $\text{SO}_3$ . Было проведено семь опытов по сжиганию различных навесок серы от 0,5 до 3,0 г. Количество серы, которое пошло на образование  $\text{SO}_3$ , во всех опытах было меньше 2%. Минимальное количество составляло 0,27%, максимальное — 1,64% взятой навески. Образование таких количеств  $\text{SO}_3$  ( $< 2\%$ ), как это можно показать на основании константы приведенного выше равновесия (6), искажает первоначаль-

чальный изотопный состав серы столь незначительно, что вызываемое этим изменение величины рассчитанного изотопного сдвига не превышает  $\pm 0,04^0/_{00}$ .

Теоретический расчет величины изотопного сдвига сделан для отношения масс  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ . Наиболее часто при изотопном анализе серы измеряются отношения на массах 66 и 64. Если массу 64 может дать только одна изотопная комбинация серы и кислорода ( $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ), то массу 66 — несколько ( $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ ).

Измеряемая на масс-спектрометре величина изотопного сдвига практически равна [3]

$$\delta(66) = \frac{\delta^{34}\text{S}}{1 + [2(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{СТ}} / (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{СТ}}]} + \frac{\delta^{18}\text{O}}{1 + [(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{СТ}} / 2(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{СТ}}]} \quad (7)$$

Так как при приготовлении исходной и синтезированной смеси изотопов использовали кислород одного и того же состава,  $\delta^{18}\text{O} = 0$ , то

$$\delta^{34}\text{S} = \delta(66) \left[ 1 + \frac{2(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{СТ}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{СТ}}} \right] \quad (8)$$

При  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{СТ}} = 0,002005$  имеем  $\delta^{34}\text{S}_{(+)} = 1,0910 \delta(66)$  и  $\delta^{34}\text{S}_{(-)} = 1,0878 \delta(66)$ . Следовательно, для обычного случая проведения анализа на массах 64 и 66 расчетная величина изотопного сдвига  $\delta(66)_{(+)} = 32,94^0/_{00}$  и  $\delta(66)_{(-)} = 31,89^0/_{00}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ ПРИГОТОВЛЕННЫХ СО НА МАСС-СПЕКТРОМЕТРАХ

Приготовленные по разработанной методике синтетические СО изотопного сдвига серы были измерены на разных масс-спектрометрах. Любезно согласились провести анализы представители фирмы "Varian MAT" (ФРГ), сотрудники Геологического института имени Диониза Штура (г. Братислава, ЧССР) Я. Кантор и М. Рыбар, В.И. Виноградов (ГИН АН СССР), Л.П. Носик (ИГЕМ АН СССР), Р.Е. Прилуцкий и М.Н. Голубчина (ВСЕГЕИ).

Эти же СО использовались и при проведении государственных испытаний изотопных масс-спектрометров МИ-1330 в производственном объединении "Научприбор" (г. Орел). Результаты всех анализов представлены в табл. 1 (публикуются с согласия авторов). Целью этих анализов была предварительная апробация разработанных СО. Измерения изотопного сдвига, выполненные в лаборатории Геологического института имени Диониза Штура, одновременно были и экспериментальной проверкой методики приготовления СО: измерения вели на пяти парах СО, приготовленных в разные периоды, измеряли и рассчитывали положительный и отрицательный сдвиги. Результаты этих измерений приведены в табл. 2. Они показывают высокую стабильность условий приготовления СО и постоянство величины изотопного сдвига.

Таблица 1

Результаты измерений  $\text{CO}$  изотопного сдвига серы

Номер п/п	Организация	Масс-спектрометр	$\delta^{34}\text{S}(+), \text{‰}$
1	Расчетное значение		$35,94 \pm 0,25$
2	Фирма "Varian MAT" (ФРГ)	MAT-250	$36,679 \pm 0,043$
3	Геологический институт имени Диониза Штура ЧССР	MAT-250	$36,017 \pm 0,027$
4	ИГЕМ АН СССР	МИ-1309 (модернизированный)	$34,65 \pm 0,30$
5	ВСЕГЕИ	МИ-1309	$32,86 \pm 0,16$
6	ГИН АН СССР	МИ-1201	$34,60 \pm 0,40$
7	ПО "Научприбор" (г. Орел)	МИ-1330	$33,16 \pm 0,27$

Таблица 2

Результаты измерений величины изотопного сдвига на масс-спектрометре MAT-250 в Геологическом институте имени Диониза Штура (Братислава, ЧССР)

Номер п/п	$\delta^{34}\text{S}(-), \text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}(+), \text{‰}$
1	-34,848	+36,015
2	-34,954	+36,007
3	-34,921	+36,028
4	-34,920	
Среднее	$-34,906 \pm 0,044$	$+36,017 \pm 0,009$

Результаты анализов  $\text{CO}$ , проведенные в разных лабораториях, обнаруживают заметные различия между собой, выходящие за пределы погрешностей измерений. Что касается соотношения измеренных и расчетного значений изотопного сдвига  $\delta^{34}\text{S}$ , то хорошее согласие этих величин наблюдается лишь для двух лабораторий, проводивших анализы на приборах MAT-250. Для других масс-спектрометров обнаруживаются заметные систематические расхождения. Приводя эти данные, мы не предполагали дать анализ причин указанных выше расхождений. Однако мы полагаем, что результаты приведенных анализов еще раз подчеркивают важность применения  $\text{CO}$ , позволяющих контролировать величину систематических погрешностей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зайдель А.Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л.: Наука, 1967.
2. Паспорт № 8 на серу-32 элементарную, 17.01. 1978.
3. Устинов В.И., Гриненко В.А. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. М.: Наука, 1965.
4. Чернышев И.В., Агапова А.А., Шанин Л.Л. Разработка и применение синтетических изотопных стандартов для масс-спектрометрии. — В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М.: Наука, 1975.
5. Standard reference materials: Catalog and price list of standard materials issued by the National bureau of standards. S.L.: US Der. Commerce, 1968. (NBS Misc. publ. 260).

## II. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ

---

УДК 550.93–621.039.8

*В.Н. Голубев, И.В. Чернышев, А.А. Агапова,  
В.А. Боронихин, В.А. Троицкий*

### ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УРАНИНИТОВ ПО ИНДИВИДУАЛЬНЫМ ЗЕРНАМ

Локальный подход к изучению, отбору и анализу проб в U-Pb геохронологии развивается применительно к двум основным объектам U-Pb датирования – к цирконам [5, 8, 9] и оксидам урана [2, 3]. В одной из статей настоящего сборника [4] рассмотрены некоторые геохимические и методические аспекты датирования локальных проб фанерозойских урановых минералов гидротермального происхождения. Минералогическая гетерогенность и незамкнутость U-Pb изотопных систем – основные факторы, стимулирующие применение локального подхода к датированию урановых минералов – наиболее отчетливо проявляются в случае древних докембрийских минералов. Рельефность различий Pb/U и Pb/Pb изотопных отношений, являющихся источником информации о возрасте и процессах преобразования минералов, возникает вследствие длительности периодов чаконпления радиогенного свинца и позволяет с помощью графических построений проводить геохронологические реконструкции по открытым U-Pb системам. В отличие от типичной прожилковой гидротермальной минерализации уранинитовая минерализация чаще бывает тонковкрапленной, и поэтому изучение уранинита требует несколько отличных методических приемов изучения и извлечения проб.

В настоящей статье рассмотрены результаты исследования, проведенного по небольшому числу кристаллов уранинита, которые были отображены из единичных образцов зерна.

Уранинитовая минерализация развита в мигматизированных амфибол-биотитовых, амфиболовых, полевошпат-слюдяных гнейсах и кристаллических сланцах, слагающих ядра антиклинальных складок. Стратиграфическое положение рудовмещающих осадочно-метаморфических толщ на первых этапах геологического изучения до получения авторами излагаемых ниже геохронологических данных трактовалось по-разному. Одни исследователи относили эти отложения к ордовика, другие – к рифею. Аналогичная неопределенность существовала и в отношении возраста уранинитовой минерализации.

Первые определения, проведенные по трем пробам уранинита, состоявшим из нескольких десятков зерен, дали дискордантные расходящиеся значения возраста. Они свидетельствовали о нарушении U-Pb систем, занимая на графике в координатах Аренса-Везерилла положение, обычно характерное для омоложенных минералов. Поэтому на следующем этапе работы перед выполнением новой серии изотопных определений усилия

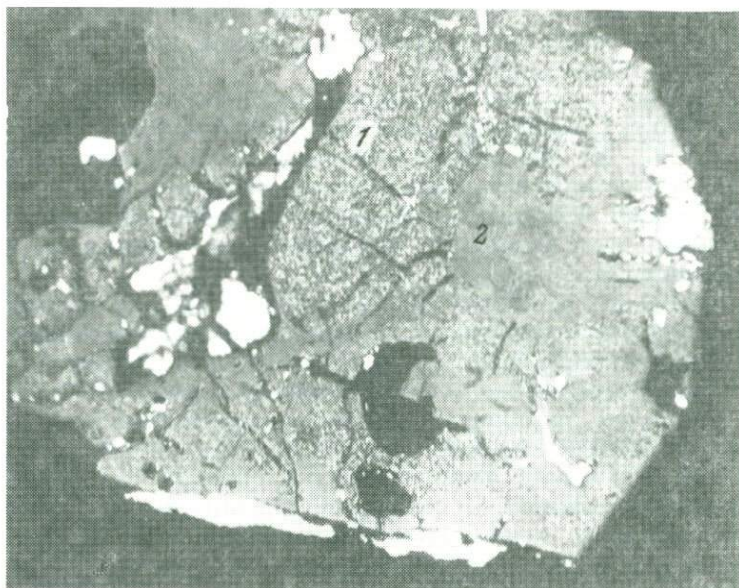


Рис. 1. Кристалл, сложенный двумя фазами уранинита. Вторая, переотложенная фаза (2) уранинита, замещает первую фазу (1). Микрофото, увел. 1000, масляная иммерсия

авторов были направлены на поиск минералогических признаков сильно и слабо омоложенных уранинитов. Необходимо было выявить критерии отбора группы проб, максимально благоприятных для изохронной обработки.

При микроскопическом изучении уранинитов в подавляющем числе случаев наблюдается неоднородность их строения, которая выражена в неравномерном (пятнистом или зональном) распределении в них тончайшей вкрапленности высокоотражающего минерала (предположительно сульфида), подчас едва различимой даже при увеличениях порядка 1500. На этом основании в уранините были выделены две фазы (рис. 1): первая — с равномерной эмульсионной вкрапленностью сульфида (?) и вторая — без его вкрапленности. Участки кристаллов, сложенные первой фазой, как правило, рассечены сериями микротрещинок, которые обычно не выходят за пределы первой фазы, а обрываются у границы со второй фазой. Значительно реже встречаются трещинки, которые пересекают обе фазы уранинита.

В связи с геохронологическим изучением уранинита особый интерес представляло выяснение распределения радиогенного свинца в двухфазных кристаллах и диагностика наблюдаемой тонкой вкрапленности высокоотражающего минерала.

Наиболее удобным способом решения этих задач оказался микрозондовый рентгеноспектральный анализ. Возможность использования микрозонда в этом случае обусловлена тем, что примесь обыкновенного свинца в общем свинце изучавшихся нами уранинитов, как это показали первые изотопные анализы, была весьма низкой и не превышала 3%. Отсюда зна-

чения отношения  $Pb/U$ , полученные с помощью электронного микроспектратора, можно было считать вполне удовлетворительной оценкой отношения радиогенного свинца к урану.

Определения проводили на рентгеновском микроанализаторе MS-46 фирмы "Самес". Регистрировали спектральные линии  $PbL_{\alpha_1}$ ,  $UL_{\alpha_1}$ ,  $SK_{\alpha_1}$ ,  $MoL_{\alpha_1}$ ,  $FeK_{\alpha_1}$  при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 40 мА. В качестве эталонов использовали на свинец галенит, на уран — уранинит, на серу — пирит. Кристаллами-анализаторами служили  $LiF$ , кварц ( $10\bar{1}1$ ),  $PET$ . Относительная погрешность определения содержаний свинца и урана не превышала 10%.

Микрозондовое профилирование кристаллов уранинита показало, что на границе двух фаз наблюдается ступенчатое изменение содержаний свинца и величины отношения  $Pb/U$  (рис. 2). При этом отрезки профиля, отвечающие большим содержаниям свинца и высоким отношениям  $Pb/U$ , совпадают с участками, на которых наблюдается эмульсионная вкрапленность высокоотражающего минерала, а отрезки с низким содержанием свинца соответствуют участкам чистого уранинита. Отсутствие в первой фазе сколько-нибудь значительных количеств других металлов (кроме  $U$  и  $Pb$ ) дает основание диагностировать наблюдаемую в ней вкрапленность сульфидов как галенит, а очень низкое содержание изотопа  $^{204}Pb$  в валовом свинце кристаллов указывает на то, что эмульсия галенита состоит в основном из радиогенного свинца.

Отмеченные особенности строения и состава изучавшихся уранинитов позволили заключить, что присутствие в них двух фаз отражает различную степень преобразования кристаллов: первая фаза возникла в результате перекристаллизации уранинита с отложением примеси накопившегося радиогенного свинца в форме галенита практически *in situ*; вторая фаза является переотложившимся уранинитом, образовавшимся в результате пространственного разделения урана и примесей в ходе перекристаллизации.

Размеры индивидуальных вкрапленников галенита чрезвычайно малы и поэтому микроскопическая диагностика фаз возможна главным образом по признаку их оптической контрастности. Эта диагностика вполне надежна в тех случаях, когда обе фазы располагаются в пределах одного кристалла, и затруднительна, если кристаллы состоят из какой-либо одной фазы. В то же время для изохронного датирования наибольшую ценность представляли однофазные кристаллы обоих типов. Поэтому выбор кристаллов для изотопного анализа проводили на основании результатов микрозондового определения отношения  $Pb/U$  в кристаллах, которые по данным микроскопического изучения были сложены преимущественно одной фазой.

По содержанию свинца и урана кристаллы уранинита подразделяются в основном на две группы: кристаллы с высоким (0,16–0,19) отношением  $Pb/U$ , в которых, как правило, отчетливо видна вкрапленность галенита, и кристаллы с низким (0,07–0,08) значением  $Pb/U$ . Последние не содер-

Рис. 2. Ступенчатое распределение свинца и урана в кристалле уранинита. Внизу — оптическое изображение кристалла. Место профиля показано отрезком линии  
1 — первая фаза уранинита; 2 — вторая фаза уранинита

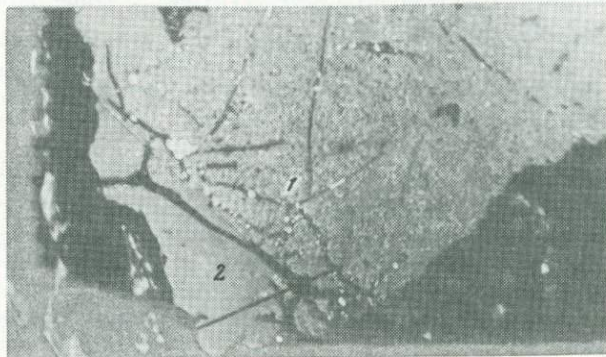
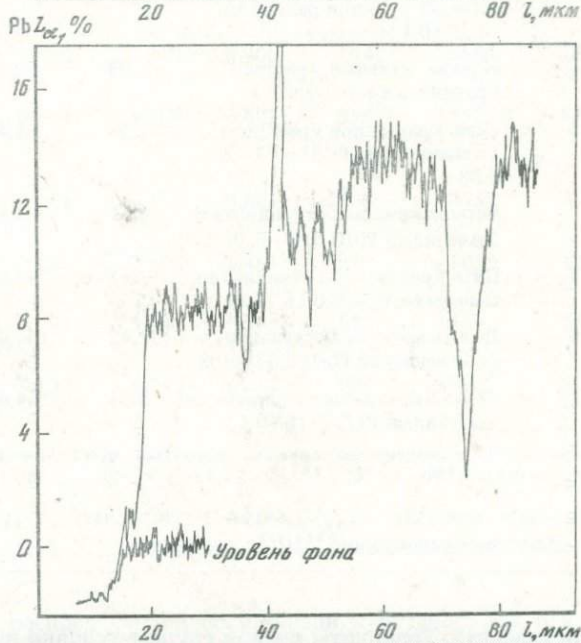
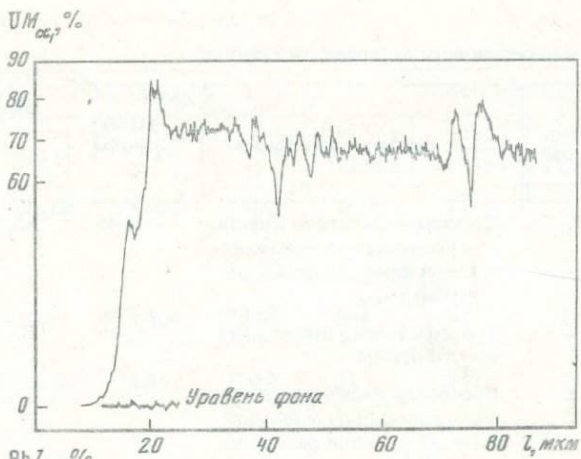


Таблица 1

## Результаты уран-свинцового датирования уранинитов

Номер аншли- фа	Номер пробы	Характеристика пробы	Масса пробы, мг	Содержание, вес. %	
				U	Pb
287	1	Несколько десятков кристаллов уранинита из мономинеральной фракции размером $-0,25+0,1$ мм	12,49	66,22	11,317
79	2	Три кристалла уранинита из одного шлифа	3,87	51,71	7,474
154	3	Несколько десятков кристаллов уранинита из мономинеральной фракции размером $-0,25+0,1$ мм	6,92	57,50	6,275
258	4	Индивидуальный кристалл уранинита в мусковите	1,93	50,18	8,350
315	5	Семь кристаллов уранинита со значениями Pb/U 0,07–0,08	2,32	61,42	5,069
	6	Четыре кристалла уранинита со значениями Pb/U 0,07–0,08	0,61	63,86	5,909
530	7	Пять кристаллов уранинита со значениями Pb/U 0,16–0,19	0,41	57,66	9,060
	8	Десять кристаллов уранинита со значениями Pb/U 0,07–0,08	2,48	64,44	5,606
308	9	Шесть кристаллов уранинита со значениями Pb/U 0,16–0,17	0,84	64,49	9,198

\* Изотопный состав обыкновенного свинца, принятый при расчетах изотопного возраста уранинитов:  $^{204}\text{Pb}-1,450$ ,  $^{206}\text{Pb}-23,834$ ,  $^{207}\text{Pb}-22,382$ ,  $^{208}\text{Pb}-52,334$ .

2\* Принятые значения констант:  $\lambda_{238} - 1,55125 \cdot 10^{-10}$  лет $^{-1}$ ,  $\lambda_{235} - 0,84850 \cdot 10^{-10}$  лет $^{-1}$ . Изотопное отношение  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$ .

жат включений галенита. Ураниниты первой группы условно названы нами "древними", второй – "молодыми".

Пробы 1–3 (табл. 1), анализирувавшиеся, как отмечалось выше, на первом этапе работы, представляют собой относительно большие выборки, в которых предварительное изучение кристаллов уранинита с помощью электронного микроскопа не проводилось.

Проба 4 представлена единственным кристаллом уранинита, извлеченным непосредственно из аншлифа. Минералогические особенности этого уранинита типичны для "древних" кристаллов. Уранинит локализуется в биотите, и в плоскости аншлифа наблюдается в виде треугольника площадью около  $0,5 \text{ мм}^2$ . Кристалл рассечен многочисленными микротрещинками, в которых развита мелкочешуйчатая слюда. Галенит отмечается как в виде тончайшей эмульсионной вкрапленности, относительно

Изотопный состав свинца, %				Возраст, млн. лет * 2*			
$^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}$	$t\left(\frac{206}{238}\right)$	$t\left(\frac{207}{235}\right)$	$t\left(\frac{207}{206}\right)$	$\delta t, \%$
0,012	90,74	7,459	1,787	1055	1115	1230	5,5
0,056	89,34	7,404	3,196	894	937	1040	4,7
0,013	92,26	6,452	1,273	712	752	870	5,5
0,023	90,36	7,319	0,800	1040	1100	1220	5,6
0,053	90,30	5,530	0,601	536	557	642	3,8
0,023	91,63	5,975	0,861	606	645	780	6,2
0,025	89,64	7,198	1,451	978	1050	1202	7,1
0,028	91,91	5,645	0,537	573	589	650	2,8
0,034	90,37	6,742	0,583	900	947	1056	5,1

равномерно распределенной по площади кристалла, так и в виде изометричных и прожилковидных выделений в трещинках (рис. 3). Местами, чаще вблизи крупных трещинок, наблюдаются узкие зоны чистого уранинита (без примеси галенита). Распределение свинца и урана в пределах локальных участков кристалла относительно равномерное (рис. 4). Отношение Pb/U составляет 0,19–0,20 и является одним из самых высоких среди исследуемых кристаллов.

Проба 5, также отобранная непосредственно из аншлифа, включает семь кристаллов уранинита с отношением Pb/U (0,07–0,08), близким к величине, характерной для "молодых" кристаллов. Пять кристаллов извлечено из полевого шпата и два из апатита на его контакте с полевым шпатом. Последние два кристалла имеют скелетное строение. Все кристаллы уранинита окружены каймами, состоящими из пирита и хлорита. В

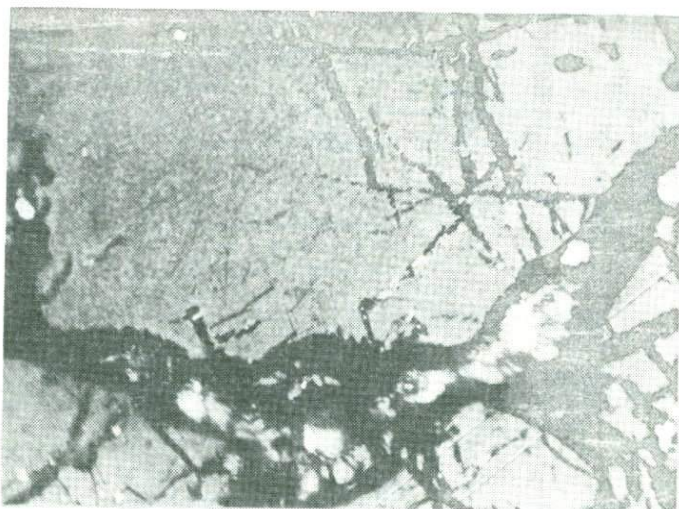


Рис. 3. Аншлиф 258. Галенит (белый) образует тонкую эмульсионную вкрапленность в уранините и развивается в микротрещинах. Микрофото, увел. 1000, масляная иммерсия

некоторых кристаллах пирит образует довольно крупные (до 0,4 мм) неправильные выделения. Галенит в уранините не отмечается. По данным микронзондового профилирования, распределение свинца в уранинитах равномерное (рис. 5).

В ряде случаев извлечение кристаллов непосредственно из аншлифов было крайне затруднительным из-за малого размера и редкой встречаемости зерен уранинита, поэтому часть проб выделялась из тонкораздробленного материала (образцов). Процедура предварительного изучения и выделения таких проб состояла в следующем. Из фракции  $-0,5+0,25$  мм под биноклем отбирались наиболее крупные кристаллы уранинита. Затем отобранные кристаллы запрессовывались в полистироловую шашку, из которой в дальнейшем изготавливали аншлиф (рис. 6). После микроскопического изучения в каждом кристалле, вошедшем в аншлиф, определяли содержание свинца и урана. Для некоторых кристаллов выполнено профилирование микронзондом с оценкой содержаний свинца, урана и серы. Масса проб уранинита, выделенных таким путем для изотопного анализа, составляла 0,4–2,5 мг.

Из обр. 330 отобрано две пробы (6 и 7). В пробу 6 объединено четыре "молодых" кристалла, а в пробу 7 – пять "древних" кристаллов. Пробы 8 и 9, первая из которых представлена десятью "молодыми" кристаллами, а вторая – пятью "древними", выделены из обр. 308, отобранного примерно в 20 м от обр. 330 выше по разрезу.

Изотопные анализы проводили на модернизированном масс-спектрометре МИ-1311, оснащенном автоматической системой регистрации ионных токов [1]. Содержания свинца и урана определяли методом изотопного разбавления. Выделение этих элементов для масс-спектрометрического анализа проводили методом ионообменной хроматографии. Конечная

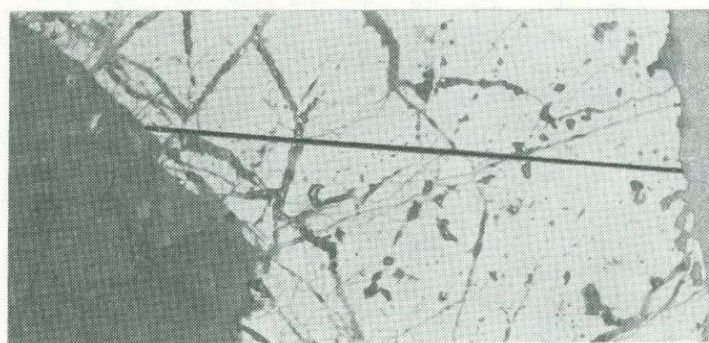
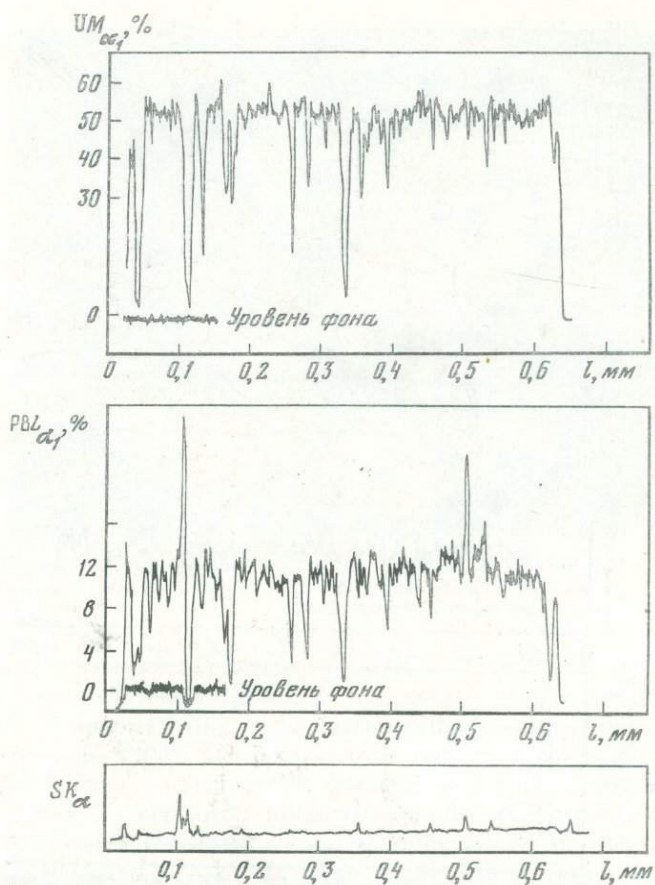


Рис. 4. Аншлиф 258. Распределение свинца и урана в сильно трещиноватом кристалле уранинита. В пределах монокристаллических участков кристалла распределение равномерное. Внизу оптическое изображение кристалла. Место профиля показано отрезком линии

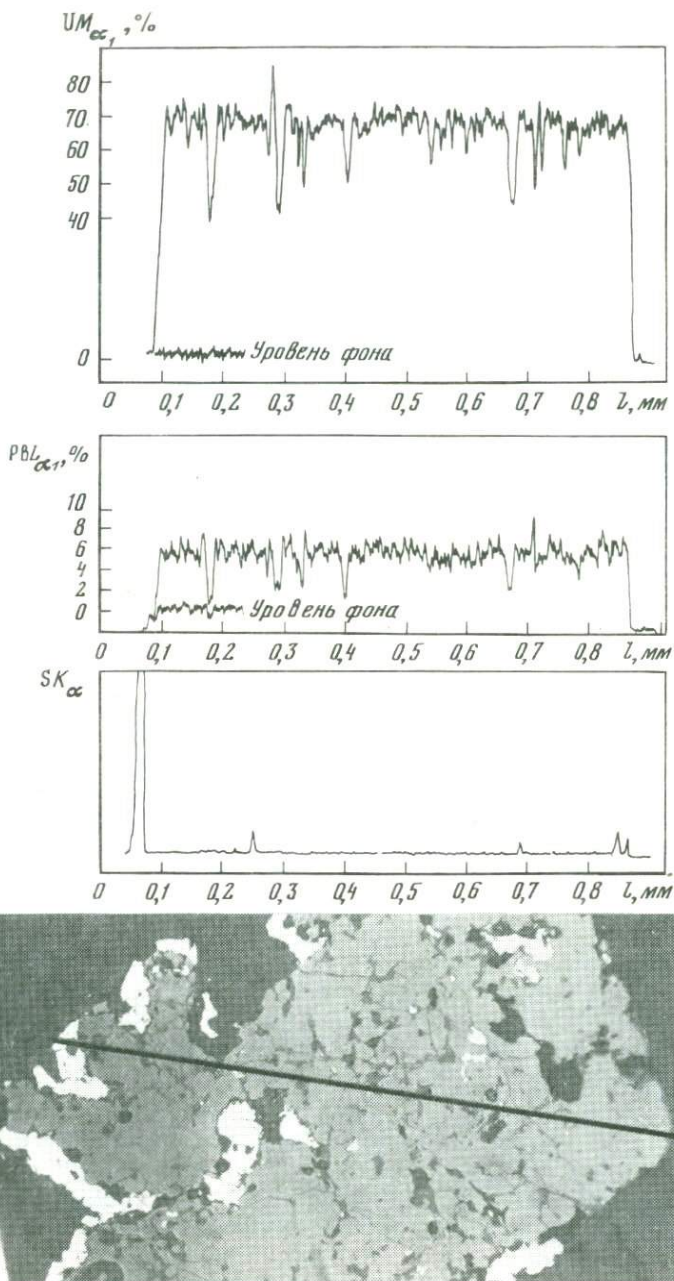


Рис. 5. Аншлиф 315. Равномерное распределение свинца и урана в "молодом" кристалле уранинита. Внизу оптическое изображение кристалла. Место профиля показано отрезком линии

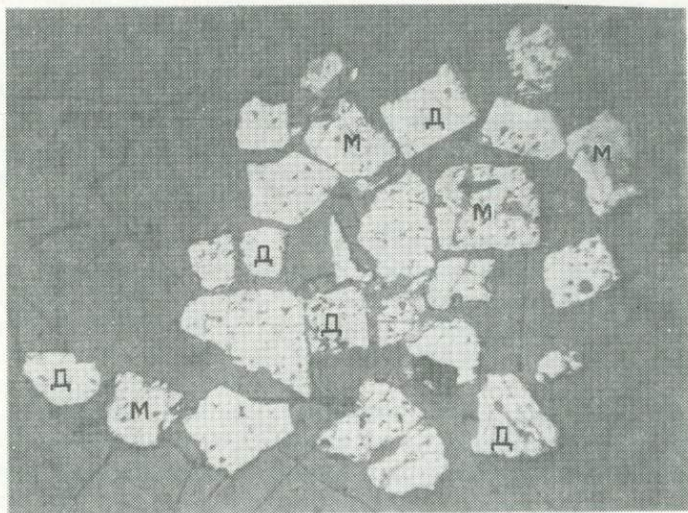


Рис. 6. Аншлиф 330, полистироловая шашка. Буквами М и Д обозначены кристаллы, вошедшие соответственно в пробы 6 и 7. Микрофото, увел. 30

точность определения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  составляла соответственно 1,5 и 1,7%.

В табл. 1 представлены результаты анализа девяти проб уранинита. Диапазон значений U-Pb возраста, полученных по разным пробам, огромен — от 536 до 1115 млн. лет, а характер их распределения в этом интервале значений достаточно равномерный. Все без исключения пробы имеют резко дискордантные соотношения возраста, отвечающие последовательности  $t(206/238) < t(207/235) < t(207/206)$ . Для большинства проб разница трех изотопных возрастов (в последней колонке табл. 1 приводится разница только первых двух значений) в 2–3 раза превосходит возможную экспериментальную ошибку.

На графике в координатах Аренса-Везерилла полученные данные представляются группой точек, лежащих под конкордией и вполне удовлетворительно описываемых прямой линией — дискордией, пересекающей конкордию (рис. 7) в  $t_1$  (верхнее пересечение) и  $t_2$  (нижнее пересечение). Положение точек на графике свидетельствует о назамкнутости U-Pb изотопных систем уранинитов, образовавшихся во время  $t_1$ . При этом конкретной причиной дискордантности является потеря кристаллами радиогенного свинца. Такой вывод согласуется с изложенными выше результатами микроскопического изучения и микрозондового анализа.

Следует отметить, что незамкнутость U-Pb изотопных систем минералов, как правило, рассматривается в качестве единственной причины дискордантности U-Pb дат при интерпретации зависимостей, подобных описанным выше. Однако необходимо, как мы полагаем, считаться и с альтернативной причиной дискордантности такого типа — захватом минералами радиогенного свинца. В этом случае  $t_1$  (верхнее пересечение) уже не является возрастом минералов, а представляет собой минимальное значение возраста скопления урана, от которых отделялся радиогенный свинец. Такая при-

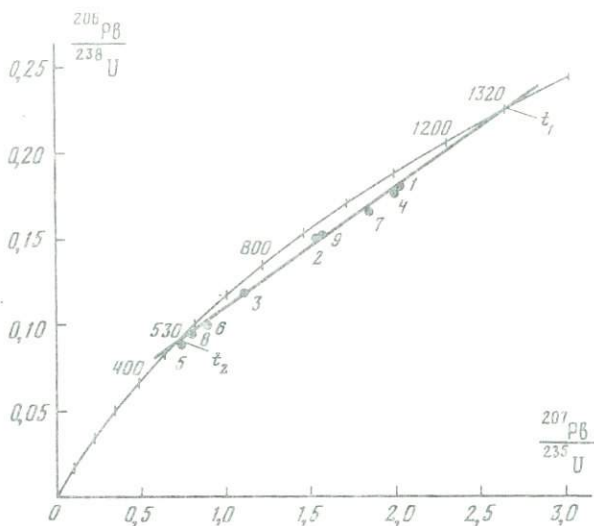


Рис. 7. Диаграмма изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  –  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  для проб уранинита

чина дискордантности U-Pb дат существует не только теоретически [12]: с присутствием избыточного радиогенного свинца приходится сталкиваться при геохронологическом изучении урановых минералов [4]. В связи с этим важно обоснованно определить причину дискордантности дат, поскольку от этого зависит их возрастная интерпретация.

На примере полученных данных можно показать, что комплексное изотопное и минералогическое изучение индивидуальных кристаллов уранинита позволяет сделать выбор в пользу механизма потери радиогенного свинца.

Как уже отмечалось, большинство кристаллов уранинита имеет двухфазное строение. Наблюдается четкая зависимость значения изотопного возраста от фазового состава уранинита: наиболее древние даты (см. табл. 1), которым отвечают верхние точки на хорде (см. рис. 7), получены по кристаллам, сложенным либо только первой (перекристаллизованной) фазой (пробы 1 и 4), либо по кристаллам, где эта фаза преобладает. Наиболее молодые даты получены по кристаллам, в которых присутствует либо только вторая переотложенная фаза (проба 5), либо по кристаллам, где она преобладает (пробы 8 и 6). Остальные пробы, имеющие промежуточные значения возраста, представляют кристаллы, в которых отмеченные фазы присутствуют в соизмеримых количествах.

Выше также указывалось, что присутствующая в перекристаллизованной фазе эмульсионная вкрапленность галенита состоит из существенно радиогенного свинца, о чем говорит очень низкое содержание изотопа  $^{204}\text{Pb}$  в кристаллах, сложенных преимущественно перекристаллизованной фазой (пробы 1, 4, 7, 9). Если в процессе отложения уранинитов привносился радиогенный свинец, который в принципе мог образовать наблюдаемую вкрапленность галенита, то в ходе миграции этот свинец должен был неизбежно сильно разбавиться обыкновенным свинцом. В итоге должна

была бы наблюдаться корреляция между содержанием изотопа  $^{204}\text{Pb}$  в пробе и ее U-Pb возрастом. Такая корреляция отсутствует. Имеется косвенный признак, свидетельствующий о невозможности сохранения свинцом своего первоначально радиогенного состава в данной геологической обстановке. Галениты из поздних прожилков, наложенных на уранинитовую минерализацию, являются лишь слабо аномальными по своему изотопному составу и имеют содержание изотопа  $^{204}\text{Pb}$  на два порядка выше, чем свинец уранинитов.

Другим аргументом против механизма захвата радиогенного свинца является характер его распределения в кристаллах уранинита: если галенит образовывался при кристаллизации уранинита, то должна была бы наблюдаться приуроченность галенита к зонам роста уранинита. Между тем галенит часто фиксируется только на хаотично расположенных участках перекристаллизации (см. рис. 1).

Таким образом, перекристаллизованная фаза уранинита является нарушенной изотопной U-Pb системой, в которой накопленный радиогенный свинец в определенный момент истории минерала обособился в самостоятельную фазу. Такую экстракцию радиогенного свинца и образование второй (переотложенной) фазы уранинита вполне логично связывать с проявлением единого процесса метаморфизма. Различное "валовое" содержание радиогенного свинца в отдельных кристаллах и соответственно различный их изотопный возраст являются следствием неодинаковой потери свинца кристаллами. Такой геохимической модели соответствует следующая возрастная интерпретация данных: верхнее пересечение дискордии конкордией ( $t_1$ ) отвечает возрасту минералов (1320 млн. лет), нижнее ( $t_2$ ) — времени преобразования уранинитов и нарушения их U-Pb изотопных систем (около 530 млн. лет).

Изотопные отношения, образующие координаты графика Везерилла, как известно, являются скорректированными на примесь обыкновенного свинца, первично захваченного в процессе кристаллизации минералов. Ввиду отсутствия информации о составе этого свинца в минералах-геохронометрах во многих случаях в качестве поправочного используют свинец с модельным возрастом, примерно отвечающим возрасту данного геологического объекта. Учитывая возможность аномальности в изотопном составе захваченного примесного свинца на урановых месторождениях, которая может повлиять на конечные результаты графического построения, была проведена обработка полученных данных методом нормализованных разностей [12]. В этом варианте метода Везерилла также существует условие одинаковости изотопного состава примесного свинца в группе изучаемых проб, однако не требуется знание этого состава. Возможная аномальность примесного свинца корректируется при расчете по методу нормализованных разностей. В качестве нормализующих были использованы изотопные отношения по пробе 1, характеризующейся минимальным содержанием изотопа  $^{204}\text{Pb}$  (рис. 8). Это обеспечивало минимальную погрешность вычисления разностей по обеим осям. Пересечения полученной дискордии с конкордией (см. рис. 8) дали значения 1350 и 505 млн. лет, которые практически совпадают с результатами построения по обычной модели Везерилла и подтверждают их достоверность.

Следует специально остановиться на интерпретации нижнего пересечения

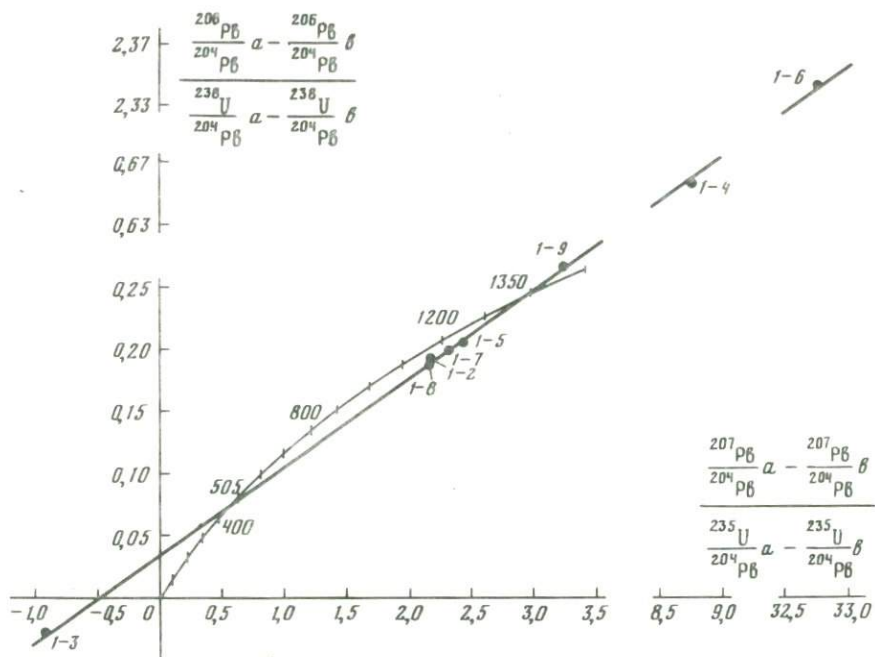
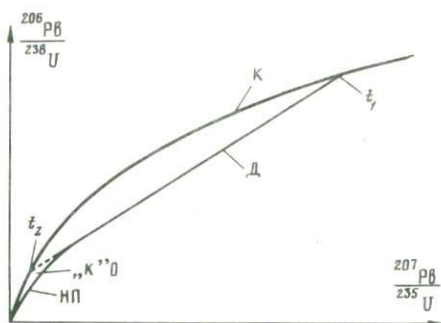


Рис. 8. Диаграмма в координатах нормализованных разностей для проб уранинита

на обычном графике Везерилла (см. рис. 7). Геохронологический смысл даты, полученной этим пересечением, во многих случаях остается неопределенным, поскольку, как это было показано в работах Л. Николайсена [10] и Дж. Тилтона [13], потеря радиогенного свинца может носить не только эпизодический, но и непрерывный характер. Линия непрерывной (диффузионной) потери свинца на большей части своей длины практически является прямой, совпадающей с линией эпизодической потери (рис. 9). Поэтому для того чтобы судить о характере процесса нарушения, необходимо иметь экспериментальные точки в критической области графика, т.е. в области, отвечающей практически полной потере радиогенного свинца. Для цирконов ввиду их высокой химической устойчивости столь сильное преобразование U-Pb изотопной системы маловероятно, что и подтверждается многочисленными опубликованными данными. Экспериментальные точки, как правило, располагаются в верхней половине дискордии, и датирование метаморфизма по нижнему пересечению дискордии является по существу экстраполяцией. Окислы урана менее стабильны при различных постгенетических преобразованиях и, претерпевая перекристаллизацию, могут полностью потерять радиогенный свинец. Тем не менее, судя по известным опубликованным работам [6, 7, 11], можно отметить, что наличие экспериментальных точек на нижнем конце дискордии даже в больших сериях проб урановых минералов встречается редко. Главная причина этого состоит в том, что процессы перекристаллизации проявлены избирательно, и выделение полностью омоложенных фаз требует специального изучения и применения локального отбора проб.

Рис. 9. Схема расположения экспериментальных точек при непрерывной (диффузионной) и эпизодической потере свинца минералами

К — конкордия; Д — дискордия; НП — линия непрерывной потери свинца в результате диффузии; КО — критическая область;  $t_1$  — время кристаллизации минерала;  $t_2$  — время эпизодической потери свинца минералом



Исходя из изложенных соображений, авторы в настоящей работе особое внимание уделили отбору проб переотложенного уранинита. Как видно из графика (см. рис. 7), точки этих проб (5, 6, 8) заполняют самую нижнюю (критическую) область, однозначно свидетельствуя о прямолинейности дискордии. Полученные данные представляют одно из редких вполне строгих экспериментальных доказательств эпизодического характера метаморфизма, вызвавшего нарушение U-Pb систем уранинитов. Отсюда, в частности, следует, что цифра 530 млн. лет, отвечающая нижнему пересечению дискордии, является достоверной датой процесса метаморфизма.

Кратко рассмотрим оценки возраста метаморфизма, вытекающие из данных некоторых других методов.

В табл. 2 приводятся результаты изучения изотопного состава свинца галенитов. Эти галениты относятся к поздним гидротермальным образованиям, развитым в зонах уранинитовой минерализации. Свинец галенитов имеет заметный по сравнению с обыкновенным свинцом избыток изотопов  $^{206}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}$ , что определенно указывает на участие в образовании этих галенитов радиогенного свинца, вынесенного из ранее отложившихся урановых минералов. В предположении, что источником радиогенной добавки являются ураниниты, был рассчитан возраст процесса отторжения свинца, т.е. возраст метаморфизма уранинитов.

По данным, представленным в табл. 2, построена изохрона (рис. 10). Ее угловым коэффициентом  $b$ , определяющий величину отношения  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Таблица 2

Результаты определения изотопного состава свинца галенитов

Но- мер аншли- фа	Но- мер про- бы	Изотопные отношения			Изотопный состав свинца, отн. %			
		$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}$
377	1	23,73	16,31	38,89	1,251	29,68	20,40	48,66
200	2	22,56	16,14	40,05	1,254	28,29	20,24	50,22
200	3	21,76	16,13	39,72	1,272	27,68	20,52	50,53
359	4	22,42	16,20	39,25	1,268	28,42	20,54	49,77

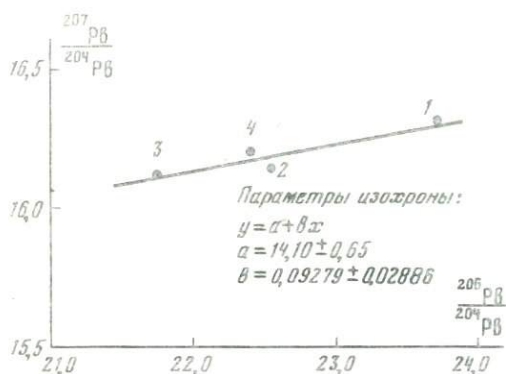


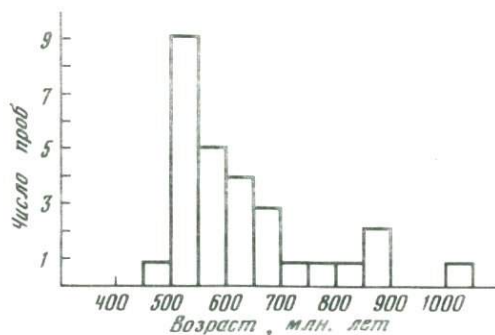
Рис. 10. Диаграмма изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  —  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для проб галенита

в радиогенной компоненте свинца галенитов, равен  $0,09279 \pm 0,0288$ . Большая погрешность этого значения объясняется малой "длиной" изохроны и значительным разбросом точек.

Приняв возраст уранинитовой минерализации 1320 млн. лет, получим, что

возраст потери уранинитами радиогенного свинца составляет около 200 млн. лет. Эта цифра ввиду большой (около 30%) погрешности параметра  $b$  может рассматриваться только как оценочный результат, говорящий о том, что метаморфизм произошел в послекембрийское время.

На рис. 11 представлены результаты К-Аг датирования слюд (мусковита и биотита), отобранных из гнейсов и сланцев, вмещающих уранинитовую минерализацию. Среди проанализированных проб преобладают крупночешуйчатые мусковиты, отдельные кристаллы которых достигают в поперечнике 3 см. Подавляющая часть кристаллов имеет отчетливые признаки деформации. Спектр К-Аг дат простирается от 1010 до 492 млн. лет, причем высокие значения дали наиболее крупные кристаллы мусковита, а наиболее низкие (порядка 500–600 млн. лет) получены по пробам мелкочешуйчатого мусковита и биотита, несущих признаки замещения и перекристаллизации. Наиболее удовлетворительным объяснением наблюдаемого распределения К-Аг дат, относящихся к геологически разновозрастным образованиям, является потеря радиогенного аргона под действием термального и, возможно, гидротермального метаморфизма толщи. Поскольку возраст толщи не моложе 1320 млн. лет, можно заключить, что даже крупные кристаллы потеряли значительную часть аргона. Тогда максимум на частотной диаграмме в интервале 500–650 млн. лет, образуемый целиком пробами мелкочешуйчатых слюд, может рассматриваться как отражение геологического события, которое привело к полной потере аргона этими



слюдами. Отсутствие значений моложе 490 млн. лет хорошо согласуется с такой концепцией.

Таким образом, данные независимых изотопных методов согласуются с датиров-

Рис. 11. Диаграмма распределения К-Аг значения возраста биотита и мусковита из гнейсов и сланцев, вмещающих уранинитовую минерализацию

кой процесса метаморфизма, полученной на основании U-Pb изучения уранинитов.

Подведем краткий итог. В результате комплексного исследования (изотопно-геохронологические определения, микроскопическое и микрозондовое изучение) отдельных кристаллов уранинита обнаружена корреляция между величиной изотопного возраста и фазовым составом кристаллов. Получены критерии, позволяющие выделять кристаллы с различной степенью нарушения U-Pb изотопных систем. В свою очередь, это дало возможность получить оптимальную подборку проб для датирования процесса отложения уранинитов и их преобразования. Установлено, что преобразование U-Pb систем уранинитов носило эпизодический характер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сердюк Н.И., Кудрявцев И.Л., Троицкий В.А., Чернышев И.В. Регистрация многоизотопных масс-спектров с выводом данных на перфоленту. — В кн.: Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.
2. Чернышев И.В. Уран-свинцовая геохронология процессов формирования и преобразования гидротермальных месторождений. — В кн.: Гидротермальные месторождения урана. М.: Наука, 1978.
3. Чернышев И.В., Голубев В.Н., Аганова А.А. Изотопное датирование урановых минералов по локальным микропробам: геохронологические задачи, методика и приложения. — В кн.: Методические исследования в области абсолютной геохронологии (тез. докл.). М.: ИГЕМ АН СССР, 1976.
4. Чернышев И.В., Голубев В.Н., Троицкий В.А. и др. Изохронные построения и локализация отбора проб. — Наст. сб., с. 90.
5. Grauert B., Hanny R., Soptrajanova G. Geochronology of a polymetamorphic and anatectic gneiss region: The Moldanubicum of the area Lam-Deggendorf, eastern Bavaria, Germany. — Contribs. Mineral. and Petrol., 1974, 45, N 1.
6. Hills J.H., Richards J.R. Pitchblende and galena ages in the Alligator Rivers region, Northern Territory, Australia. — Miner. deposits, 1976, 11, N 2.
7. Koepfel V. Age and history of the uranium mineralization of the Beaverlodge Area, Saskatchewan. — Canad. Geol. Surv. Pap. 1968.
8. Krough T.E., Davis G.L. The effect of regional metamorphism on U-Pb systems in zircons and a comparison with Rb-Sr systems in the same whole rock. — Carnegie Inst. Annu. Rep. Div. Geophys. Lab., 1971-1972, 71.
9. Lancelot L., Vitrac A., Allegre C.J. Uranium and lead isotopic dating with grain-by-grain zircon analysis: a study of complex geological history with a single rock. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, 29, N 2.
10. Nicolaysen L.O. Solid diffusion in radioactive minerals and the measurement of absolute age. — Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 11, N 1/2.
11. Rao N.K., Aggarwal S.K., Rao G.V.U. Lead isotopic ratios of uraninites and the age of uranium mineralization in Singhbhum Shear Zone Bihar. — J. Geol. Soc. India, 1979, 20, N 3.
12. Stieff L.R., Stern T.W., Eicher R.N. Algebraic and graphic methods for evaluating discordant lead-isotope ages. — Geol. Surv. Profess. Pap., 1963, 414-E.
13. Tilton G.R. Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages. — J. Geophys. Res., 1960, 65, N 9.

*И.В. Чернышев, В.Н. Голубев, В.А. Троицкий,  
А.А. Агапова, М.В. Цветкова, Н.К. Щербинина*

## ИЗОХРОННЫЕ ПОСТРОЕНИЯ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ ОТБОРА ПРОБ

### ВВЕДЕНИЕ

Изохронные построения, на которых основывается сейчас интерпретация данных в U-Pb геохронологии [4, 17, 18, 21], являются математическим выражением определенных геохимических моделей. Для разных изохронных моделей существует ряд общих условий: 1) одновозрастность минералов в исследуемой серии проб; 2) индентичность изотопного состава обыкновенного свинца, захваченного данными минералами или кристаллизации; 3) общность геохимической истории минералов при одинаковом характере преобразования U-Pb изотопных систем. Последнее условие получает конкретный смысл в разных моделях и сводится к одному из следующих требований: замкнутость систем; потеря (привнос) урана или общего свинца без изотопного фракционирования; контаминация общим (аномальным) свинцом одинакового изотопного состава.

Достоверность выводов, а во многих случаях и сама возможность применения изохронных построений зависят, во-первых, от того, в какой степени реальная история анализируемых минералов соответствует данной модели, а во-вторых, от точности, с которой анализируются пробы. Другими словами, принципы и методы отбора проб должны наилучшим образом обеспечивать выполнение перечисленных условий.

Ранее авторами при геохронологическом изучении урановых минералов была показана [12, 14] необходимость анализа локальных проб. В настоящей работе на примере изучения настурана с двух гидротермальных месторождений палеозойского возраста рассматриваются вопросы реализации изохронных построений на основе применения локального подхода к отбору и изучению геохронологических проб.

Даже в пределах сравнительно небольших (доли миллиметра) объемов окислов урана встречаются различные фазы и генерации [3, 6]. Иногда имеются минералогические признаки того, что образование генераций относится к различным значительно разорванным во времени этапам минералообразования. Во многих случаях многофазность минералов урана отражает дифференциальный характер процессов преобразования и нарушения их U-Pb изотопных систем. При такой гетерогенности отбор серии изохронных проб, которые бы отвечали названным выше условиям, по существу должен сводиться к изучению локальных микрообъемов минерала, представляющих определенные генетические и морфологические разности настурана (уранинита). Решение этой задачи невозможно или крайне затруднительно при анализе относительно крупных (валовых) проб, отбираемых из раздробленного образца. Важно также отметить, что при локализации анализируемой пробы для тех же микрообъемов минералов с помощью других методов локального анализа (в первую очередь – рентгеноспектрального), может быть получена информация о составе и свойствах настурана (уранинита), весьма полезная как на стадии отбора проб, так и при интерпретации изотопных данных.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ микропроб урановых минералов, масса которых составляет от нескольких миллиграммов до 0,3 мг, не требует чрезмерно высокой чувствительности собственно масс-спектрометрических измерений, поскольку общее количество анализируемого свинца составляет  $\sim 10$  мкг. Наиболее важными требованиями к аналитическому эксперименту в данном случае являются обеспечение низкого уровня фона свинца в химических операциях и высокая точность определения Pb/U и Pb/Pb изотопных отношений. Последнее требование особенно существенно при изохронном датировании. Параметры изохрон, и в первую очередь координаты точек их пересечения с конкордией для палеозойских и более молодых минералов, весьма критичны к точности анализа.

Определение общих содержаний свинца и урана проводили методом изотопного разбавления с использованием в качестве трасера обогащенных изотопов  $^{208}\text{Pb}$  и  $^{235}\text{U}$ . Свинец и уран (микрограммовые количества) для масс-спектрометрического анализа выделяли методом ионообменной хроматографии на анионите Дауэкс 1x8 и Био-Рад 1x8 [1]. Уровень фона свинца, который регулярно определяли методом изотопного разбавления по холостым опытам, составлял в среднем 0,02 мкг.

Точность масс-спектрометрических измерений свинца и урана контролировали по результатам анализов стандартных образцов серии SRM (981, 983 и U-100), выпущенных Национальным бюро стандартов США. Излагаемые в настоящей статье геохронологические результаты были получены на двух последовательных этапах работы, которые характеризуются различным уровнем точности масс-спектрометрических измерений. Это обстоятельство, в свою очередь, определило некоторое различие в достигнутой точности конечных результатов.

На первом этапе изучалось месторождение 1. Измерения проводили на модернизированном масс-спектрометре МИ-1311, оснащенный автоматической системой регистрации [11]. Измерявшиеся количества свинца составляли 5–10 мкг. В качестве активатора эмиссии использовали смесь  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (10 : 1). Конечная точность определения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  в индивидуальных пробах настурана была соответственно равной 1,5% и 1,7–2,7%<sup>1</sup>.

На втором этапе работы при исследовании месторождения 2 была достигнута более высокая точность анализа, позволившая реализовать построения на графиках с конкордией для последокембрийских образований. Изотопные анализы проводили на масс-спектрометре МИ-1320 [2], применяя для свинца усовершенствованную технику силикагелевого активатора эмиссии [16]. Для проведения анализа было достаточно 0,5 мкг Pb. Погрешность определения изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  в индивидуальных пробах составляла соответственно 0,7 и 0,8–1,0%<sup>1</sup>.

Для выделения локальных проб был сконструирован механический микропробоотборник [5], обеспечивавший извлечение материала непосредственно из аншлифов.

Отдельные образцы предварительно анализировали на содержание свин-

<sup>1</sup> В зависимости от содержания в пробе обыкновенного свинца.

ВРЕМЕННОЕ СОТНОШЕНИЕ ЭТАПОВ  
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МИНЕРАЛОБРАЗОВАНИЯ  
(ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ УРАНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ 1)

Месторождение 1 принадлежит к классическому жильному типу гидротермальных месторождений. Оно находится в краевой части геосинклинального блока, в пределах которого проходили многоактные и разнотипные процессы гранитизации, завершившиеся в поздневарисийскую эпоху интрузивным гранитоидным магматизмом. Рудные жилы, как правило имеют сложный полиформационный состав. В большинстве случаев в жилах наблюдаются минеральные ассоциации двух урановорудных формаций.

Первая урановорудная формация на месторождении является ведущей. В ней в зависимости от вариаций минерального состава выделяются кварц-коффинит-настурановая и кальцит-настурановая парагенетические ассоциации. Возрастные соотношения минеральных образований, относящихся к отмеченным парагенетическим ассоциациям, определяются на основании пересечения кварц-настурановых прожилков кальцит-настурановыми, а также четкого последовательного отложения минеральных образований обоих парагенезисов в жилах сложного состава, широко развитых на месторождении.

Вторая урановорудная формация представлена доломит-настурановой и настуран-селенидной ассоциациями. Значительные скопления настурана в жилах второй урановорудной формации появляются при наложении их на жилы первой урановорудной формации, что позволяет рассматривать этот настуран как регенерированный.

В вопросе о времени формирования месторождения не было единого мнения: одни геологи относили его к варисийской, другие — к альпийской эпохам рудообразования. В результате геохронологических работ, проведенных ранее под руководством А.И. Тугаринова, были получены широкие спектры значений возраста — от 8 до 280 млн. лет, которые не находили убедительной интерпретации.

При оценке длительности процесса формирования месторождения Г.Б. Наумов, В.Л. Барсуков и Н.П. Ермолаев высказывали точку зрения о единстве процесса рудообразования и сближенности во времени формирования различных минеральных ассоциаций. Наряду с этим существовало альтернативное предположение Б.Л. Рыбалова о проявлении на месторождении двух, возможно, даже трех эпох урановой минерализации.

Таким образом, данное месторождение представлялось подходящим объектом для приложения изотопных методов с целью разрешения проблемы длительности формирования гидротермальных месторождений. Сле-

активным, завершающим постмагматически процесс.

Существенная особенность руд месторождения I – очень высокое содержание в них примесного нерадиогенного свинца. Это связано с тем, что настуран находится в парагенетической ассоциации со свинцовыми минералами, которые наблюдаются в нем в виде тонких вclusions. Вместе с тем значительная часть нерадиогенного свинца, присутствующего в настуране, не образует микроскопически видимой самостоятельной минеральной фазы.

Анализ ранее полученных по рудам месторождения геохронологических данных показывает, что разброс U-Pb дат, их частое противоречие геологически наблюдаемому возрастному соотношению минеральных ассоциаций могут быть в значительной степени обусловлены именно высокой примесью нерадиогенного свинца в изучавшихся пробах. При высоком содержании в пробе  $^{204}\text{Pb}$  даже самые малые погрешности изотопного анализа заметно отражаются на полученных значениях изотопного возраста. Отмеченные обстоятельства и определили выбор методики исследования.

Для того чтобы свести к минимуму погрешность, вызванную неточным знанием изотопного состава нерадиогенного свинца, присутствующего в настуране, был использован изохронный вариант уран-свинцового метода. В данном случае обработка результатов анализа серии сингенетических проб осуществлялась в системе координат  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Для определения возраста необходимо выполнение следующих условий изохронной модели: 1) анализируемые минералы разновозрастные; 2) минералы за время своего существования оставались системами, замкнутыми относительно изотопов свинца и урана; 3) изотопный состав нерадиогенного свинца, присутствующего в урановых минералах в виде примеси, одинаков во всех пробах; 4) пробы характеризуются различным содержанием нерадиогенного свинца.

Для удовлетворения этих условий представлялось целесообразным ограничить сферу отбора проб с целью уменьшения опасности, связанной с возможными колебаниями изотопного состава нерадиогенного свинца. Исследования были проведены на материале пяти образцов, три из которых отобраны из жил первой, и два – из жил второй урановорудной формации.

Полученные аналитические данные приведены в табл. 1. (В табл. 1 не даны значения возраста для индивидуальных проб, поскольку их расчет ввиду большой добавки нерадиогенного свинца не имеет смысла.) Наибольшее число определений сделано по настурану из жил, сложенных минералами кальцит-настурановой парагенетической ассоциации (аншлифы 90 и 24). В обоих аншлифах внешняя зона почковидных корочек настурана обогащена свинцовыми минералами; в аншлифе 90 – галенитом, а в аншлифе 24 – клаусталитом (рис. 1). С помощью электронного микроскопа установлен характер распределения рассеянного ("изоморфного") свинца в свободных от минеральных примесей участках настурана. В аншлифе 90 "изоморфный" свинец распределен равномерно по всей мощности настура-

Таблица 1

Результаты уран-свинцового изотопного изучения проб урановых минералов с месторождения I

Номер аншлафа	Номер пробы	Масса пробы, мг	Парагенетическая ассоциация	Характеристика пробы		Содержание, вес. %	
						U	Pb
24	1	17,03	Кальцит-настурановая	Почковидная корочка настурана в кальците	Основание корочки	65,98	4,473
	2	14,97			Центральная зона корочки	67,13	3,812
	3	12,74		Внешняя зона корочки	62,29	3,572	
	4	0,92		Отдельный агрегат настурана в кальците	62,58	3,407	
90	5	13,15	Почковидная корочка настурана в кальците	Основание корочки	63,47	6,094	
	6	9,45		Центральная зона корочки	71,07	6,590	
36	7	8,93	Кварц-коффинит-настурановая	Настуран с примесью коффинита (~5%)		66,46	2,742
16	8	20,02	Доломит-настурановая	Мелкосферолитовый агрегат настурана в долomite		25,70	0,6422
	9	27,46		Массивные образования настурана в долomite		67,18	1,525
53	10	6,02	Настуран-селенидная	Мелкосферолитовый агрегат настурана с примесью клаусталита (1%) в долomite		39,45	4,626
	11	1,60		Клаусталит-настурановый агрегат в долomite		21,40	51,49

тальных участках корочки. Наблюдаемое уменьшение концентрации "изоморфного" свинца, около 25% которого представлено отлагавшимся вместе с настураном нерадиогенным свинцом (см. табл. 1), по-видимому, связано с выделением этого свинца в самостоятельную минеральную фазу — клаусталит. Признаки изменения настурана в аншлафах не обнаружены.

Отбор проб проводился по сечению почковидных корочек (рис. 2). Предполагалось, что в различных зонах настуранового прожилка примесь нерадиогенного свинца различна. Такое предположение основывалось на результатах микроскопического наблюдения зонального распределения микровключений свинцовых минералов (галенита и клаусталита) и определений концентраций свинца с помощью электронного микронзонда на

Изотопный состав свинца, %				Изотопные отношения			
$^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$
0,592	64,80	12,07	22,54	109,5	20,39	21,46	15,58
0,446	72,05	10,28	17,23	161,6	23,04	3400	24,68
0,413	73,92	9,878	15,79	179,0	23,92	3635	26,40
0,405	74,68	9,693	15,22	184,6	23,96	3907	28,37
0,824	53,19	14,75	31,24	64,56	17,90	1090	7,915
0,855	51,01	15,23	32,90	59,69	17,82	1088	7,893
0,368	76,35	9,228	14,05	207,5	25,08	5670	41,17
0,197	85,14	7,137	7,527	433,0	36,30	17502	126,9
0,042	93,15	5,279	1,527	2184	123,8	88742	643,6
0,951	46,41	16,29	36,35	48,82	17,13	774	5,614
1,307	28,28	20,51	49,90	21,64	15,69	27,47	0,199

участках настурана, не содержащих минеральных примесей. Примесь нерадиогенного свинца, о которой можно судить по содержанию в пробах изотопа  $^{204}\text{Pb}$ , действительно оказалась неодинаковой в разных зонах прожилков. В итоге шесть локальных проб, выделенных из двух аншлифов, дали необходимый для построения U-Pb изохрон широкий диапазон изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (рис. 3, 4).

Аналогичным образом отбирались пробы регенерированного настурана из шлифов 16 и 53. Отношения  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для этих проб также дали необходимый широкий диапазон значений (рис. 5, 6).

Из приведенного описания видно, что первое и четвертое условия изохронной модели удовлетворены путем целенаправленного отбора проб.



Рис. 1. Аншлиф 24. Клаусталит (белый) развивается по трещинкам и заполняет поры во внешней зоне почковидной корочки настурана. Микрофото, увел. 150



Рис. 2. Аншлиф 24. Кругами показаны места выбуривания проб 1-4, цифры отвечают порядковому номеру пробы. Микрофото, увел. 6

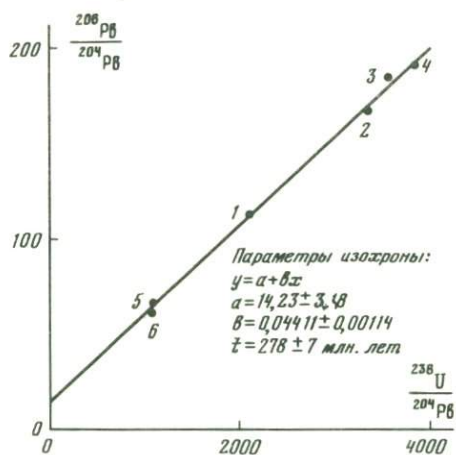


Рис. 3. Диаграмма изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для настурана из жил, сложенных минералами кальцит-настурановой парагенетической ассоциации

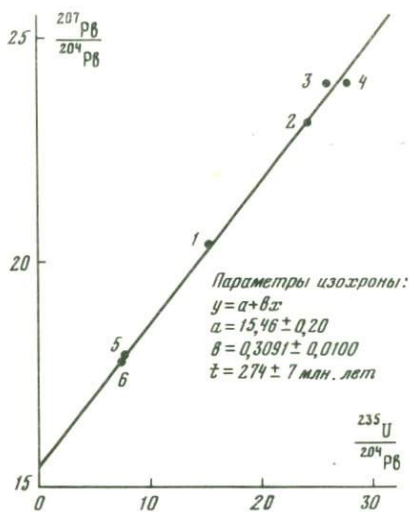


Рис. 4. Диаграмма изотопных отношений  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для настурана из жил, сложенных минералами кальцит-настурановой парагенетической ассоциации

Что касается второго условия, то в качестве показателя неизменности настурана и замкнутости U-Pb изотопных систем можно рассматривать его гомогенность. Она оценивалась по оптическим характеристикам и по данным определения отношения O/U, или кислородного коэффициента (КК). Отбор геохронологических проб настурана осуществляли из участков рудных прожилков, на которых при детальном микроскопическом изучении не обнаруживали признаков вторичных изменений настурана.

В различных зонах прожилков проверяли выдержанность КК, сходимость значений КК, полученных при дифференциальном разложении проб концентрированной HCl, а также определяли параметр решетки  $a_0$ .

В табл. 2 приведены значения КК и  $a_0$  для большинства проб, по которым выполнено изотопное исследование. Объем только двух проб (4 и 8) был недостаточен для проведения этих определений. Расчет значений КК производили и на основании данных химического определения содержания  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$  в растворах после обработки настурана холодной HCl (при  $20^\circ\text{C}$ ) и растворении остатка в горячей HCl (при  $100^\circ\text{C}$ ). Если настуран сложен несколькими фазами с различными КК, что может быть следствием первичной неоднородности настурана или его эпигенетического окисления, то отношения O/U, полученные при обработке пробы холодной HCl, будут заметно выше, чем при разложении остатка горячей HCl [7]. Это связано с большей растворимостью окисленной фазы, которая относительно легко переводится в раствор даже с помощью холодной HCl.

Аналогичная картина будет наблюдаться, если проба содержит примесь коффинита. Коффинит, как менее растворимая фаза, концентрируется в остатке, который разлагается горячей HCl.

Для первичного настурана (кальцит-настурановая ассоциация) наблю-

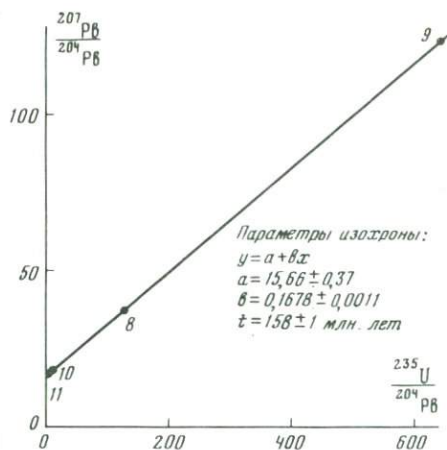
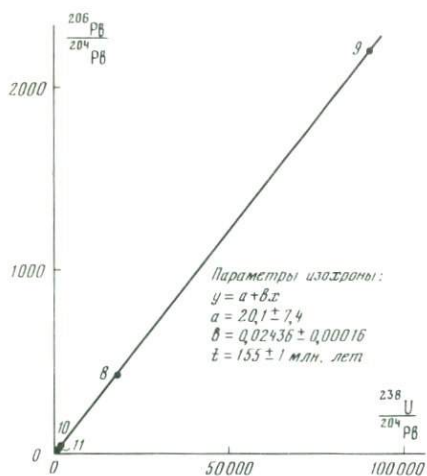


Рис. 5. Диаграмма изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для регенерированного настурана

Рис. 6. Диаграмма изотопных отношений  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для регенерированного настурана

дается хорошая сходимость значений КК, полученных при дифференциальном разложении каждой пробы, а также корреляция значений КК и параметра  $a_0$  для различных проб. Эти данные свидетельствуют о гомогенности и однотипности настурана проб 1, 2, 3, 5 и 6.

По пробам 9 и 10 регенерированного настурана также получены сходящиеся значения КК при дифференциальном разложении. Соответствие КК величине параметра решетки может рассматриваться как дополнительный признак однофазности настурана в пробах [6]. В то же время наблюдается значимое различие величин КК настурана этих проб, отвечающих

Таблица 2

Результаты определения кислородного коэффициента (КК) и параметра решетки ( $a_0$ ) настурана в геохронологических пробах\*

Номер пробы	Значение КК при обработке пробы холодной HCl	Значение КК при растворении остатка горячей HCl	Параметр решетки $a_0$
1	2,40	2,41	5,40
2	2,44	2,38	—
3	2,45	2,37	5,41
5	2,47	2,45	—
6	—	2,42	5,42
7	2,51	2,32	—
9	2,08	2,12	5,43
10	2,33	2,33	5,42

\*Определения КК выполнены Л.С. Шулик, а параметра решетки — С.Г. Волковой.

различным парагенетическим ассоциациям, что, по-видимому, объясняется неидентичностью условий отложения настурана в доломитовых жилах различного состава.

Труднее всего проконтролировать выполнимость третьего условия изохронной модели (идентичность изотопного состава нерадиогенного свинца). Вместе с тем такие факты, как геологическая одновозрастность проб, объединенных изохронами, близость геохимических условий формирования настурана в жилах одной парагенетической ассоциации и, тем более, настурана из зон единой настурановой корочки, по меньшей мере не противоречат сделанному допущению.

На рис. 3–6 видно, что десять локальных проб, представленных настураном кальцит-настурановой ассоциации и регенерированным настураном, образовали две изохроны, по которым получен возраст соответственно 274, 278 и 155, 158 млн. лет. Расчет изохрон проводили методом наименьших квадратов. Уравнения регрессии приведены на графиках (см. рис. 3–6).

Степень линейной связи экспериментальных точек, оцениваемая по фактическому отклонению их от изохрон, характеризуется относительным среднеквадратичным разбросом  $\pm 2,5\%$  для обеих изохрон, относящихся к первичному настурану, и  $\pm 0,6\%$  для изохрон, полученных по регенерированному настурану. Удовлетворительное согласие экспериментальных точек линейным изохронам служит важным изотопным признаком адекватности выбранной модели расчета природным условиям.

Другим изотопным признаком достоверности полученных дат является согласие значений возраста, вычисленных по двум разным изотопным системам  $^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$  (рис. 3, 5) и  $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$  (рис. 4, 6). Различия соответствующих возрастов лежат в пределах приведенных среднеквадратичных ошибок. Для первичного настурана значения возраста составляют  $274 \pm 7$  и  $278 \pm 7$  млн. лет, а для регенерированного настурана —  $158 \pm 1$  и  $155 \pm 1$  млн. лет.

Следовательно, изотопные и геологические критерии обосновывают или, по крайней мере, не противоречат справедливости выбранной модели U-Pb изохроны. Полученные значения возраста (с округлением до 5 млн. лет) 275 и 155 млн. лет можно принять в качестве возраста двух основных урановорудных формаций на месторождении.

Иного характера данные получены для пробы 7 настурана, относящегося к кварц-коффинит-настурановой ассоциации. Коффинит развивается по трещинкам в настуране (рис. 7) или замещает его (рис. 8). На участках замещения наблюдается небольшое количество мельчайших зерен галенита. Из-за тесной пространственной ассоциации настурана и коффинита провести их раздельное выделение было практически невозможно, поэтому извлеченная для анализа проба настурана содержала некоторую (4–5%) примесь коффинита. Гетерогенность пробы нашла свое отражение и в результатах определения ее КК (см. табл. 2, проба 7). Присутствие в пробе наложенного коффинита и, вероятно, окисленного настурана позволяет объяснить существенную разницу значений КК, полученных при растворении навески холодной и горячей HCl.

Силикат урана претерпевает метамиктный распад, в результате которого образуются тонкодисперсные фазы окислов урана. Достаточное для



Рис. 7. Аншлиф 36. Развитие коффинита (К) по трещинкам в настуране. Микрофото, увел. 150

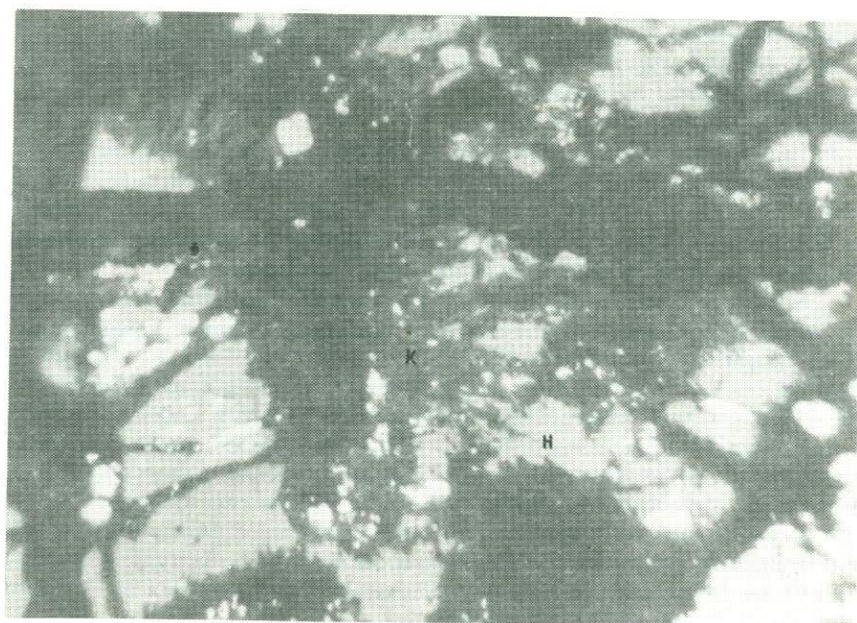


Рис. 8. Аншлиф 36. Обрастание и замещение настурана (Н) коффинитом (К). При замещении в коффините появляется галенит (белый). Микрофото, увел. 2000

этого количество радиационных нарушений в решетке силиката урана создается за несколько миллионов лет [8]. Наблюдаемое кристаллическое строение древних образцов «силиката урана объясняется рекристаллизацией решетки. Согласно приведенному выше периоду перехода минерала в метамиктное состояние можно считать, что за время 100 млн. лет и более силикат испытывает неоднократную структурную перестройку, в процессе которой возникают различные по своему механизму и интенсивности процессы потери радиогенных продуктов.

Имеющиеся, правда, немногочисленные изотопные данные по силикатам урана [9, 13] согласуются с изложенными представлениями о вторичных преобразованиях этой группы минералов и позволяют считать ее мало пригодной для датирования. Значений 216–214 млн. лет, которые получены по пробе 7, не имеют определенного геологического смысла, поскольку уран-свинцовая система в этой пробе была открытой.

Итак, изученное месторождение представляет пример геологического объекта, изотопное датирование которого существенно осложняется двумя достаточно типичными причинами: большой примесью свинца, захваченного при отложении минералов, и проявлением двух последовательных этапов минерализации. Применение методик отбора локальных геохронологических проб способствовало, с одной стороны, выделению двух различных генераций настурана, а с другой – отбору проб с различным содержанием примесного свинца. Изохронная обработка аналитических данных позволила устранить погрешности, вызываемые неопределенностью знания изотопного состава примесного свинца. Огромная потенциальная роль этого источника ошибок отчетливо видна при сравнении результатов изохронной датировки регенерированного настурана (155 и 158 млн. лет) и индивидуальных значений возраста, которые могут быть рассчитаны для проб с введением коррекции на примесь обыкновенного свинца. Так, по пробе 11, имеющей максимальную примесь свинца, получаются геологически бессмысленные даты порядка 700 млн. лет.

На основании полученных результатов доказан двухэтапный характер минералообразования на вариссийском гидротермальном месторождении 1. Процесс гидротермальной активности, вызвавший переотложение рудного вещества, оторван от основного процесса рудогенеза примерно на 120 млн. лет.

#### **ГЕОХРОНОЛОГИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПО ДАННЫМ АНАЛИЗОВ НАСТУРАНА С НАРУШЕННЫМИ U-Pb ИЗОТОПНЫМИ СИСТЕМАМИ (НА ПРИМЕРЕ ИЗУЧЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ 2)**

Урановорудные тела месторождения 2 залегают в верхнекембрийских–нижнеордовикских яшмокартах. Подавляющая часть руд сложена на более ранним на месторождении урановым минералом – настураном первой генерации (настуран I), который чаще всего отлагается в виде массивных или корковидных мономинеральных прожилков. На участках пересечения настурана первой генерации карбонатными прожилками в последних часто наблюдается развитие переотложенного настурана (рис. 9).

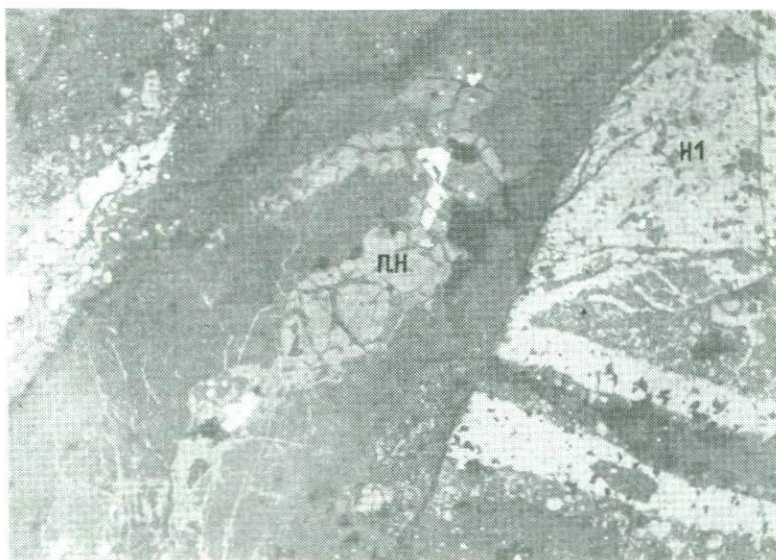


Рис. 9. Аншлиф 707/2в. Развитие переотложенного настурана (П.Н.) в карбонатном прожилке, секущем настуран 1 (Н 1). Микрофото, увел. 120

Результаты геохронологического изучения подобных образований [15] говорят о существенном разрыве между временем формирования первичного и переотложенного настурана. В таких случаях U-Pb изотопные системы проб настурана, отобранных с участков замещения, оказываются незамкнутыми. Это обстоятельство, создавая трудности при определении возраста первичного настурана, одновременно открывает возможность более сложных геохронологических реконструкций, в частности, для датирования процесса активизации гидротермальной деятельности, с которой связано образование секущих карбонатных прожилков.

Исходя из геологических данных (главным образом по аналогии с другими месторождениями региона), возраст месторождения 2 определяли как верхнедевонский.

Первоначально весь имевшийся у авторов статьи рудный материал с данного месторождения ограничивался одним небольшим кусочком керна с настурановым прожилком мощностью около 1,3 мм – аншлиф 477/180 (позже была отобрана достаточно представительная коллекция образцов). Микроскопическое изучение показало, что прожилок сложен настураном 1, который рассечен многочисленными трещинками. Трещинки выполнены карбонатом, частично замещающим настуран, и галенитом. Размеры монолитных, чистых в отношении минеральных примесей участков настурана не превышали 0,2 мм<sup>2</sup>.

Первые изотопные определения выполнены для пробы 2 (табл. 3), которая отбиралась в нескольких точках данного настуранового прожилка и представляла собой в некотором роде валовую пробу массой 5,28 мг. В пробе присутствовали значительные примеси карбоната (~40%) и галенита (~1%). Полученные значения изотопного возраста оказались дискор-

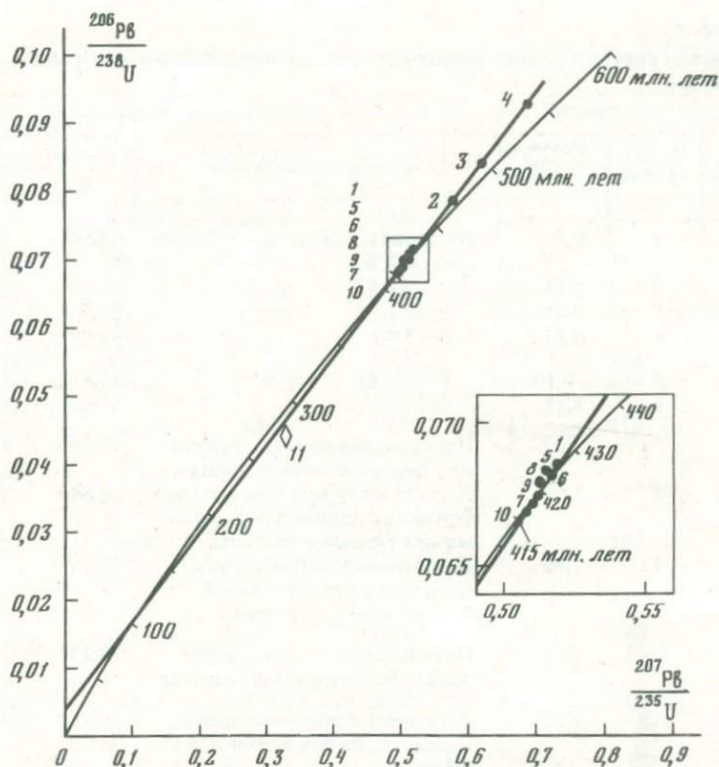


Рис. 10. Диаграмма изотопных отношений  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} - ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  (график Аренса-Везерилла) для урановых минералов месторождения 2

дантными и характеризовались последовательностью  $t(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) > t(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}) > t(^{207}\text{Pb}/^{209}\text{Pb})$ .

На графике в координатах Аренса-Везерилла точка, соответствующая этой пробе, расположена выше конкордии (рис. 10), что отвечает случаю потери урана или привноса радиогенного свинца.

Определенная по данным микроскопических наблюдений примесь галенита в пробе 2 примерно в десять раз больше, чем можно было бы ожидать, если предположить, что весь содержащийся в пробе обыкновенный свинец заключен в галените. Это обстоятельство дало основание считать, что большая часть свинца галенита состоит из радиогенных изотопов  $^{206}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}$ , которые, возможно, освободились из настурана I при его замещении карбонатом. Отсюда было сделано предположение, что изотопный возраст настурана должен определяться величиной примеси галенита в пробе. Из того же аншлифа (477/180) были выделены еще три, но уже локальные пробы настурана I (пробы 1, 3, 4) соответственно массой 0,52, 0,34 и 0,37 мг, содержащие различную примесь галенита. Полученные по этим пробам изотопные даты и степень их дискордантности — соотношение возрастов  $t(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$  и  $t(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$  — увеличиваются с ростом примеси галенита (см. табл. 3). Это подтверждает сделанное предположение и выяв-

Таблица 3

Результаты уран-свинцового изотопного датирования урановых минералов месторождения 2\*

Номер аншлафа	Номер пробы	Масса пробы, мг	Характеристика пробы	Содержание, вес. %	
				U	Pb
477/180	1	0,52	Настуран I с примесью галенита (0,2–0,3 %)	69,375	4,3991
	2	5,28	То же (~1%)	56,674	4,0280
	3	0,54	" (~2%)	58,800	4,6029
	4	0,37	" (2–3 %)	69,097	6,0495
501/270	5	10,10	" (< 0,2%)	72,812	4,6390
	6	3,78	" (0,5 %)	67,026	4,4099
707/46	7	2,02	Почковидная корочка настурана I без включений галенита	75,296	4,7416
	8	1,67	Агрегат настурана I мозаичного строения с единичными мелкими включениями галенита	64,849	4,1530
	11	1,89	Перетолженный настуран с единичными реликтовыми включениями настурана I	36,259	1,5390
707/2в	9	6,75	Почковидная корочка настурана I без включений галенита	74,231	4,6333
706/46	10	4,78	Настуран I с примесью кварца и хлорита, но без включений галенита	69,764	4,2858

\*Изотопный состав обыкновенного свинца, принятый при расчетах изотопного возраста настуранов:  $^{204}\text{Pb}$  – 1,378,  $^{206}\text{Pb}$  – 24,914,  $^{207}\text{Pb}$  – 21,490,  $^{208}\text{Pb}$  – 52,218.

ляет причину появления древних сильно варьирующих (426–565 млн. лет) и дискордантных значений возраста.

Графическая интерпретация подобной серии дискордантных U-Pb дат в координатах Аренса-Везерилла позволяет определить возраст урановой минерализации, а также возраст геологического события, вызвавшего в исследуемых пробах нарушение U-Pb изотопных систем. При этом необходимо выполнение следующих условий изохронной модели: 1) настуран в различных пробах одновозрастен; 2) участки настуранового прожилка, на которых отобраны пробы, одновременно претерпели эпизодическое воздействие, вызвавшее перераспределение урана и радиогенного свинца; 3) при образовании настуранового прожилка захвачен свинец одинакового изотопного состава (во всяком случае на участке, где проводилась отборка проб), и в процессе расчета правильно введена соответствующая поправка; 4) с момента образования настурана не было селективной потери материнских и радиогенных изотопов. Говоря о соблюдении условий модели, следует отметить, что лишь часть из них может быть обоснована независимыми данными. Так, в пользу выполнимости первого и второго условий модели свидетельствуют следующие минералогические данные. Во всех

Изотопный состав свинца				Возраст, млн. лет		
$^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}$	$t \left( \frac{206}{238} \right)$	$t \left( \frac{207}{235} \right)$	$t \left( \frac{207}{206} \right)$
0,0323	93,52	5,590	1,221	426	423	410
0,0434	92,50	5,770	1,689	471	465	437
0,0757	90,83	6,170	2,924	505	494	440
0,0688	91,22	6,077	2,635	565	541	438
0,0447	92,48	5,743	1,727	424	422	414
0,0868	90,29	6,269	3,353	424	424	429
0,0487	92,26	5,809	1,886	417	418	423
0,0572	91,87	5,893	2,184	422	421	415
0,0630	91,41	6,070	2,452	281	302	466
0,0321	93,12	5,608	1,242	420	420	420
0,0207	93,71	5,467	0,802	416	416	417

четырёх пробах присутствовал только настуран первой генерации. Карбонат, развивающийся по трещинкам в настуране, представлен анкеритом одной генерации. Отложение карбоната и ассоциирующего с ним галенита проходило в условиях одной ступени<sup>1</sup> процесса гидротермального минералообразования. Поэтому время воздействия гидротермальных растворов, вызвавших отложение карбоната и частичное замещение настурана I, можно рассматривать как кратковременный импульс по сравнению с возрастом самого настурана I. Третье и четвертое условия остаются предположениями, однако хорошая линейная зависимость экспериментальных данных (рис. 10) позволяет считать, что эти условия, а вместе с ними и модель в целом реализуются. Вычисление параметров дискордии, аппроксимирующей экспериментальные точки проб, выполнено по методу наименьших квадратов. Дискордия пересекает конкордию в двух точках. Пересечение в верхней точке соответствует возрасту первичного настурана 415 млн. лет, в нижней — возрасту процесса его замещения 120 млн. лет.

Расположение точки пробы 11 переотложенного настурана на дискор-

<sup>1</sup> Имеется в виду ступень в определении Н.В. Петровской [10].

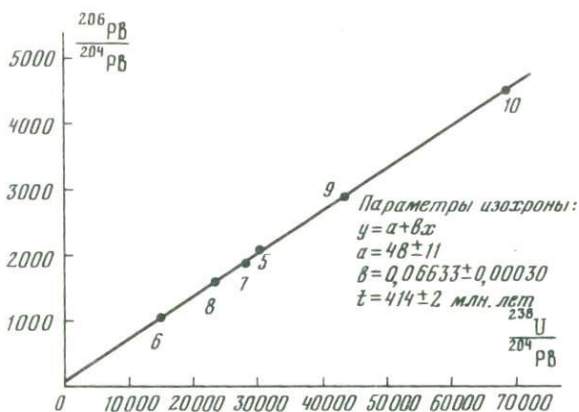


Рис. 11. Диаграмма изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для проб 5–10 настурана I с месторождения 2

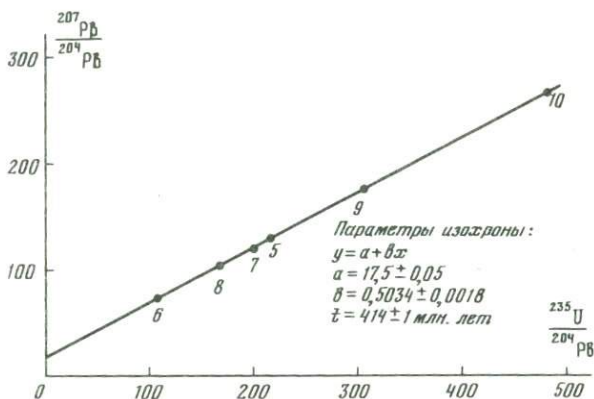


Рис. 12. Диаграмма изотопных отношений  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для проб 5–10 настурана I с месторождения 2

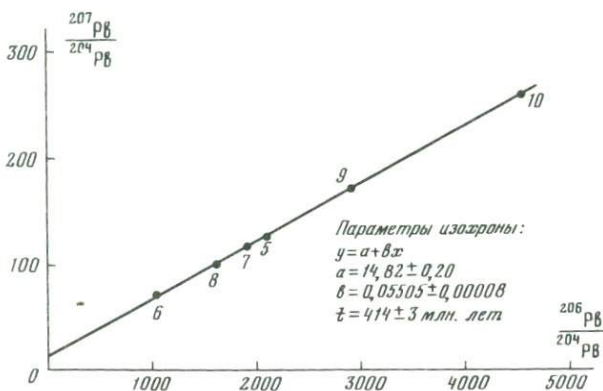


Рис. 13. Диаграмма изотопных отношений  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для проб 5–10 настурана I с месторождения 2

дии позволяет считать процессы замещения настурана I и образования переотложенного настурана одновозрастными.

Из проведенных построений следует, что пробы, отобранные из прожилков, в которых настуран I замещен карбонатом, должны показывать значения возраста, близкие к полученной изохронной датировке (415 млн. лет). Для проверки этого значения были выделены пробы (5–10) из четырех образцов, взятых из разных рудных тел месторождения 2. Как видно из табл. 3, значения изотопного возраста этих проб характеризуются конкордантными соотношениями, а общий разброс дат практически не превышает величину погрешности, обусловленную экспериментальными ошибками. На графике (рис. 10) точки проб незамещенного настурана I расположены на небольшом отрезке дискордии вблизи ее верхнего пересечения, что подтверждает правильность наших рассуждений. Положение этих точек в области, которая по модели Везерилла отвечает замкнутым системам, позволяет провести обработку результатов изотопных измерений еще с помощью трех изохронных построений, соответствующих модели замкнутой системы (рис. 11–13). Условия этой модели были рассмотрены в предыдущем разделе статьи. Значения возраста настурана I, определенные по тангенсу угла наклона изохрон, составляют  $414 \pm 2$ ,  $414 \pm 1$  и  $414 \pm 3$  млн. лет. Малая погрешность вычисленных значений и идеальное согласие трех возрастов между собой указывают на справедливость допущения о замкнутости U-Pb изотопных систем анализируемых проб. Полученные значения хорошо согласуются с результатами рассмотренного выше независимого изохронного построения для проб с открытыми системами. Интересно отметить, что оба U-Pb изохронных графика (см. рис. 11, 12) свидетельствуют об аномальном изотопном составе примесного свинца (параметр  $a$ ). Возможно, что присутствие в нем радиогенных изотопов  $^{206}\text{Pb}$  (см. рис. 11) и  $^{207}\text{Pb}$  (см. рис. 12) обусловлено первичным захватом настураном небольших количеств радиогенного свинца из гидротермальных растворов.

Таким образом, установлено, что процессы гидротермального переотложения рудного вещества на месторождении 2 проходили спустя примерно 300 млн. лет после формирования первичных руд и вызывали нарушение их U-Pb систем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При большом разнообразии типов эндогенных месторождений и геологических концепций истории их формирования построение временной шкалы процессов минералообразования возможно почти исключительно только на урановых месторождениях. Это обстоятельство оправдывает усилия по детальному изотопно-геохронологическому изучению урановых месторождений и придает особое значение полученным результатам в плане понимания общих закономерностей гидротермального рудообразования.

Полученные данные дают основание сделать весьма важный вывод о том, что фиксируемые на месторождениях наложенные процессы изменения и переотложения рудных минералов могут быть оторваны от рудогенеза на десятки – сотни миллионов лет, отражая проявление новых самостоятельных этапов гидротермальной деятельности. Многофазность

минеральных образований даже в пределах весьма ограниченных их объемов делает остролокальный отбор проб определяющим условием для проведения изохронных построений, которые в свою очередь являются важнейшим средством получения достоверных геохронологических выводов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Агапова А.А., Щербинина Н.К. Экспериментальное обоснование методик выделения микроколичеств свинца и урана с применением изотопного разбавления в качестве контрольного метода. — В наст. сб., с. 51.
2. Галль Р.Н., Ганзбург-Преснов В.С., Гольдин А.А. и др. Масс-спектрометр МИ-1320 и его аналитические параметры для изотопного анализа в связи с использованием в геологии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 10.
3. Геология гидротермальных урановых месторождений/Под ред. Д.И. Щербакова. М.: Наука, 1966.
4. Герлинг Э.К., Шуколюков Ю.А. О вычислении возраста U-Pb методом по радиоактивным минералам, содержащим обыкновенный свинец. — Геохимия, 1962, № 5.
5. Голубев В.Н., Чернышев И.В. Механический микропробоотборник и методика выделения локальных проб минералов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1981, т. 110, № 6.
6. Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. М.: Атомиздат, 1973.
7. Лисицын А.К. Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975.
8. Павлов Е.Г. Электронная микроскопия эндогенных силикатов и окислов урана (на примере настурана и коффинита): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГРИ, 1975.
9. Павшуков В.В., Комлев Л.В., Андерсон Е.Б., Смылова И.Г. О состоянии уран-свинцовой системы в урановых рудах (по данным рентгеновского микронзондового анализа). — Геохимия, 1975, № 4.
10. Петровская Н.В. О систематике минеральных ассоциаций, возникающих при гидротермальном рудообразовании. — Геология руд. месторождений, 1965, № 1.
11. Сердюк Н.И., Кудрявцев И.Л., Троицкий В.А., Чернышев И.В. Регистрация многоизотопных масс-спектров с выводом данных на перфоленту. — В кн.: Изотопные методы измерения возраста в геологии. М.: Наука, 1979.
12. Чернышев И.В. Уран-свинцовая геохронология процессов формирования и преобразования гидротермальных урановых месторождений. — В кн.: Гидротермальные месторождения урана. М.: Наука, 1978.
13. Чернышев И.В., Боронихин В.А., Голубев В.Н. Критерии замкнутости-незамкнутости U-Pb систем урановых минералов по данным их изотопного, микронзондового и микроскопического изучения. — В кн.: Методические исследования в области абсолютной геохронологии. М.: ИГЕМ АН СССР, 1976.
14. Чернышев И.В., Голубев В.Н., Агапова А.А. Изотопное датирование урановых минералов по локальным микропробам: геохронологические задачи, методика и приложения. — В кн.: Методические исследования в области абсолютной геохронологии. М.: ИГЕМ АН СССР, 1976.
15. Чернышев И.В., Голубев В.Н., Агапова А.А., Троицкий В.А. Датирование процессов изменения урановых минералов. — В кн.: Геологическая интерпретация данных геохронологии. Иркутск: ИГСО АН СССР, 1977.
16. Чернышев И.В., Троицкий В.А., Агапова А.А. и др. Методика изотопного анализа свинца из проб  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  г. — В наст. сб., с. 16.
17. Шуколюков Ю.А., Горохов И.М., Левченков О.А. Графические методы изотопной геологии. М.: Недра, 1974.
18. Gebauer D., Grünfelder M. U-Th-Pb dating of minerals. — In: Lectures of isotope geology. V. etc. Spring-Verl., 1979.
19. Jaffey A.H., Flynn K.F., Glendenin L.E. et al. Precision measurements of half-lives and specific activities of  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ . — Phys. Rev. C, 1971, 4, N 5.
20. Steiger R.N., Jager E. Subcommission on geochronology: convention of the use of decay constants in geo- and cosmochronology. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1977, 36, N 3.
21. Steff L.R., Stern T.W., Eicher R.N. Algebraic and graphic methods for evaluating discordant lead-isotope ages. — Geol. Surv. Profess. Pap., 1963, 414-E.

Ю.Д. Пушкарев, В.В. Иваненко, Ю.Г. Пупырев

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ АРГОНА В МИНЕРАЛАХ  
И МЕТОД ВОЗРАСТНЫХ СПЕКТРОВ

## СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Механизм миграции радиогенного аргона давно интересует геохронологов, так как нарушение систем К-Аг систем минералов чаще всего бывает связана с перемещением именно аргона, а не калия. К настоящему времени известны десятки работ по изучению процессов потери и захвата аргона минералами. Большинство наблюдений и экспериментальных данных свидетельствует о диффузионном характере миграции аргона [1, 10, 17, 24, 27–29, 32, 34 и др.]. Наряду с этим экспериментально установлена множественность значений энергии активации выделения аргона из минералов. В опытах по изучению миграции Аг при нагревании наблюдается не одно значение энергии активации выделения, как должно быть по диффузионной модели, а два или более. Выражается это в том, что на графике Аррениуса (зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной величины температуры), который теоретически должен представлять собой прямую линию, существует один или несколько "изломов" [8, 14], а при кинетических исследованиях на аргонограмме (зависимость скорости выделения Аг от времени) вместо одного максимума может наблюдаться несколько [6, 13].

Эти данные Э.К. Герлинг и его соавторы интерпретировали как результат того, что радиогенный аргон находится в минерале изначально в нескольких энергетически различных положениях [8, 13], и каждое значение энергии активации выделения соответствует потере аргона из одного положения. Однако гипотезу о существовании нескольких положений атомов аргона в решетке минерала очень трудно согласовать с представлениями о диффузионном (т.е. состоящем из большого числа единичных актов перемещения – скачков) характере миграции. Действительно, непонятно, почему одинаковые атомы радиогенного аргона, образовавшиеся в идентичных точках решетки минерала вблизи узлов, занятых ранее радиоактивными атомами  $^{40}\text{K}$ , столь резко отличаются по энергии активации выделения. Еще более непонятно, почему это различие не стирается в ходе многочисленных последующих диффузионных скачков. Пытаясь найти решение этой проблемы, Л.К. Левский с соавторами выдвинули гипотезу, согласно которой процесс потери аргона является вообще односкачковым (или малоскачковым) [11, 13].

Результаты обстоятельных и тщательно проведенных экспериментальных исследований  $^{40}\text{Ar}$  в ортоклазе [26] и флогопите [30], а также данные по зональному распределению аргона в природно омоложенных крупных кристаллах флогопита [20] подтверждают диффузионный характер миграции Аг в определенных условиях. К. Фоланд [26] изучал потери радиогенного аргона ортоклазом (однородные фракции 127, 232 и 480 мкм) при 500–800°C в вакууме и в гидротермальных условиях (бидистиллят или 2 М раствор KCl + NaCl). Продолжительность нагрева – от 2 суток

до 18 недель. Практически все закономерности потерь аргона соответствовали диффузионной модели с единственным значением энергии активации диффузии 43 800 кал/моль. Б. Джилетти [30] провел 19 изотермических опытов в гидротермальных условиях (дистиллированная вода или щелочной хлоридный раствор, 600–900°С) с флогопитом (200 и 40 меш). Полученные результаты показывают, что в этих условиях также фиксируется только один механизм миграции – диффузия аргона с коэффициентом  $D = \left(0,75^{+1,7}_{-0,52}\right) \exp(-57,9 \pm 2,6)/RT \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Исследование крупных кристаллов флогопита из месторождений Юго-Западного Памира [20] обнаружило пространственную неоднородность распределения радиогенных изотопов  $^{40}\text{Ar}$  и  $^{87}\text{Sr}$  в этих кристаллах. Такое распределение характеризуется ярко выраженной зональностью: в центре кристаллов содержание радиогенных изотопов максимальное, по краям – минимальное. Концентрации же калия и рубидия одинаковы во всех точках кристаллов. Следовательно, потери  $^{40}\text{Ar}$  и  $^{87}\text{Sr}$  протекали как процесс, в котором роль первого акта – высвобождения атома из исходного положения в решетке – незначительна. Роль миграции по межкристаллитным поверхностям также не могла быть существенной, так как в обоих случаях не наблюдалась бы столь отчетливая зональность в распределении радиогенных изотопов. Действительно, согласно односкачковой модели, атомы Ar изначально различаются по энергетическому положению, и сначала должен теряться "низкоэнергетический Ar", а при более высоких температурах – "высокоэнергетический" независимо от пространственного размещения. Несомненно, таким образом, что миграция Ar из крупных кристаллов происходила как диффузионный (многоскачковый) процесс, вызванный различием концентрации (точнее, химического потенциала) Ar в центре и у края кристалла.

В этой же работе [20] было установлено, что несмотря на сравнительно низкую температуру прогрева (вероятно, не выше 400–450°С) мелкие кристаллы и края крупных кристаллов флогопита потеряли весь радиогенный аргон. Другими словами, здесь не наблюдалось никаких признаков существования Ar в "высокоэнергетических" положениях.

В описанных условиях процесс миграции Ar определялся именно диффузионным перемещением его атомов. В то же время существование нескольких значений энергии активации выделения аргона из минерала противоречит классическим законам диффузии.

#### МОДЕЛЬ ДЕФЕКТОВ-ЛОВУШЕК

Отмеченное выше противоречие устраняется, если к процессу миграции Ar применить модель дефектов-ловушек, справедливость которой для ряда других примесных атомов (гелий, водород, азот, углерод) уже доказана [3, 5, 22]. Суть модели состоит в том, что чисто диффузионное перемещение атома аргона по кристаллической решетке минерала может быть прервано попаданием его в "ловушку" – естественный дефект кристалла, в котором аргон переходит в газообразное состояние. При этом он оказывается узником ловушки, поскольку обратный процесс проникновения в кристаллическую решетку энерге-

тически не выгоден. Согласно такой модели, если позиции, в которых первоначально располагаются атомы Ar в решетке минерала, и различаются, то при миграции это различие сразу же стирается вследствие многоскачковости механизма диффузии.

Активными ловушками служат структурные дефекты минерала: границы зерен, поры, капилляры и т.п. Кроме того, в процессе нагрева минерала ловушки могут возникать на дислокациях при поглощении ими вакансий, концентрация которых экспоненциально растет с ростом температуры. Такие равновесные вакансии, выполняющие роль "транспортных средств" в отношении атомов Ar, обеспечивают их диффузионное перемещение по кристаллической решетке. Поглощение их в процессе миграции микротрещинами и дислокациями приводит к росту микропузырьков<sup>1</sup>, скорость перемещения которых значительно меньше, чем у диффундирующих единичных атомов. Объединение мелких пор в более крупные еще более резко снижает интенсивность газовой выделения, так как скорость движения поры обратно пропорциональна кубу ее радиуса [4]. Перемещение микропор может замедляться и при соединении их с границами зерен. Именно поэтому, вероятно, в подвергавшихся прогреву породах с массивной текстурой газы имеют тенденцию скапливаться в межзерновом пространстве.

Для проверки модели дефектов-ловушек одним из авторов [16] была выполнена большая серия экспериментов как по выявлению самих дефектов-ловушек в калийсодержащих минералах, так и по изучению условий, определяющих проникновение в них  $^{40}\text{Ar}$ . В частности, было показано, что большая часть самих ловушек образуется в процессе отжига минерала и что в гидроксилсодержащих минералах образование ловушек зависит от давления паров воды. Кроме того, увеличение числа стоков, вызванное измельчением до отжига, в таких минералах, как биотит и микроклин, способно полностью предотвратить захоронение  $^{40}\text{Ar}$  в ловушках. В целом же пригодность модели была доказана опытом с использованием индуцированного  $^{39}\text{Ar}$  в качестве показателя сохранности радиогенного аргона в структуре минерала. Суть опыта сводилась к следующему.

Если до облучения в реакторе минерал прогреть, то наряду с диффузионной потерей  $^{40}\text{Ar}$  часть его должна попасть в дефекты-ловушки. В таком прогретом и затем облученном нейтронами минерале распределение изотопов аргона будет различным:  $^{39}\text{Ar}$ , образовавшийся за счет  $^{39}\text{K}$ , распределяется только поатомно (твердый раствор), а  $^{40}\text{Ar}$  присутствует в двух формах — поатомно в решетке и в виде газа в дефектах-ловушках. При истирании этого минерала до состояния пудры механическое разрушение дефектов-ловушек должно привести к преимущественной потере  $^{40}\text{Ar}$  по сравнению с  $^{39}\text{Ar}$ , что и наблюдалось в эксперименте. Таким образом, попадание  $^{40}\text{Ar}$  в дефекты-ловушки при лабораторном прогреве образцов не вызывало сомнений. Однако оставался неясным вопрос о роли дефектов-ловушек при миграции радиогенного аргона в природных условиях.

<sup>1</sup> Аналогично гелию в урановых минералах или водороду в металлах [2, 4, 5, 15, 23].

В последнее время исследование механизма миграции аргона стало особенно актуальным в связи с широким использованием метода "возрастных спектров"  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . После успешного датирования лунного материала [36 и др.] результаты приложения этого метода к земным веществам оказались неоднозначными [31, 33, 35]. Известны случаи, когда для образцов с заведомо искаженными возрастными при ступенчатом выделении аргона получались плато по  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  [35], в то время как появление плато считается признаком геохимической ненарушенности К-Аг системы [25]. Поскольку в основе метода возрастных спектров лежит сходство-различие в кинетике выделения изотопов  $^{40}\text{Ar}$  и  $^{39}\text{Ar}$ , интерпретация спектров без понимания механизма перемещения и выделения аргона оказывается затруднительной.

В соответствии с изложенным настоящая работа была выполнена как экспериментальное исследование модели дефектов-ловушек в связи с выяснением их роли в природных процессах потери и захвата  $^{40}\text{Ar}$ , а также в связи с оценкой возможностей метода возрастных спектров  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для изучения сходства-различия в поведении изотопов аргона были проведены опыты с истиранием природных минералов как с искаженными, так и с неискаженными К-Аг возрастными. Из модели дефектов-ловушек следует, что при истирании минералов, не испытывавших воздействия наложенных процессов, потери  $^{40}\text{Ar}$  и  $^{39}\text{Ar}$  должны происходить при постоянном отношении  $R = ^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . Истирание же минералов, частично потерявших радиогенный или захвативших чужеродный  $^{40}\text{Ar}$  в форме газовых включений, должно приводить к преимущественной потере  $^{40}\text{Ar}$  относительно индуцированного  $^{39}\text{Ar}$ , т.е. к уменьшению  $R$ . Следовательно, уменьшение изотопного отношения  $R$  при истирании минерала может служить критерием присутствия радиогенного аргона в дефектах-ловушках<sup>1</sup>.

Образцы облучались в реакторе потоком быстрых нейтронов  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , затем часть образца истиралась в спирте до состояния пудры (размер частиц 3–5 мкм). Изотопный состав аргона, выделенного из навесок пудры и крупной фракции минерала, измерялся с помощью низкофоновой аппаратуры, описанной ранее [18, 20, 21]. Уровень фона ("горячие" холостые опыты) составлял  $\sim 10^{-2}$  нг по  $^{40}\text{Ar}$  и  $\sim 10^{-4}$  нг по  $^{39}\text{Ar}$  и  $^{36}\text{Ar}$ . Результаты сравнения изотопного отношения  $R = ^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  в пудре и крупной фракции минералов приведены в табл. 1.

Мусковит "Черная Салма" (Северная Карелия) — межлабораторный геохронометрический стандарт — не претерпел воздействия наложенных

<sup>1</sup> Известно, что некоторые минералы, особенно слюды, даже не подвергавшиеся прогреву, при истирании теряют радиогенный аргон вследствие сильного механического, теплового и даже химического воздействия [7, 9]. Поэтому истирание минералов без контроля за ненарушенностью кристаллической структуры по сохранности  $^{39}\text{Ar}$  не пригодно для обнаружения ловушек. Отношение же  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  может служить таким критерием, поскольку при отсутствии ловушек изотопы должны теряться в одинаковой пропорции.

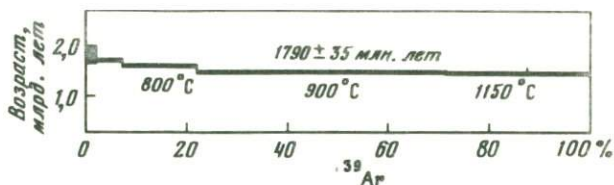


Рис. 1. Плато возрастов для мусковита "Черная Салма". При расчете использовались следующие константы:  $\lambda_{\beta} = 4,962 \cdot 10^{-10}$  лет $^{-1}$ ,  $\lambda_{\epsilon} = 0,581 \cdot 10^{-10}$  лет $^{-1}$ ,  ${}^{\circ}\text{K}/\text{K} = 0,01167$  атом. %

процессов: значения его возраста, найденные K-Ar и Rb-Sr методами, совпадают, ступенчатый отжиг дает плато возрастов по методу  ${}^{39}\text{Ar}$ – ${}^{40}\text{Ar}$  (рис. 1). Истирание исходного (не облученного) образца мусковита привело к потере 22% радиогенного аргона, истирание облученного образца показало, что теряются одинаковые доли  ${}^{40}\text{Ar}$  и  ${}^{39}\text{Ar}$  (по 42%), а изотопное отношение  $R$ , как и следовало ожидать, не изменилось.

Исходный флогопит, обр. 8509 (Алдан, месторождение Банное, кол. М.А. Лицарева) с неискаженным K-Ar возрастом (рис. 2, а) при истирании потерял 18% радиогенного аргона, облученный — по 20% обоих изотопов, изотопное отношение также не изменилось. В этом же флогопите, но предварительное прогревом при  $900^{\circ}\text{C}$ , в течение 3 ч, наблюдается уже не плато, а спектр возрастов типа "лестница вверх" (рис. 2, б) и обнаруживается захоронение  ${}^{40}\text{Ar}$  в дефектах-ловушках: при истирании  $R$  уменьшается на 35%.

Рибекит, обр. 7257 (Центральный Казахстан, массив Кент, кол. Е.В. Негрей), по геологическим данным не подвергался воздействию наложенных процессов. Для него тоже не наблюдается преимущественной потери  ${}^{40}\text{Ar}$ , и  $R$  при истирании образца остается неизменным.

Микроклин "Черная Салма" взят из пегматитовой жилы (Северная Карелия), которая, судя по совпадению K-Ar и Rb-Sr возрастов сосуществующих мусковита и биотита, не испытала сильных процессов "омоложения". Rb-Sr возраст микроклина также не искажен. Однако его K-Ar возраст занижен; природные потери аргона, составляющие ~ 15%, обусловлены, вероятно, внутренней перестройкой структуры полевого шпата. При истирании облученного образца микроклина изотопное отношение уменьшается всего на ~ 3%. Хотя эта величина находится почти в пределах ошибки определения, сопоставление с возрастным спектром ("лестница вверх", рис. 3, а) позволяет предполагать, что в ходе природных потерь около 3% сохранившегося радиогенного аргона попало в дефекты-ловушки.

Если же микроклин подвергнуть высокотемпературному лабораторному прогреву ( $900^{\circ}\text{C}$ , 3 ч; его возрастной спектр показан на рис. 3, б), то при 50%-ных диффузионных потерях в ловушки попадает не менее половины оставшегося  ${}^{40}\text{Ar}$ , о чем свидетельствует уменьшение  $R$  на 50% при истирании.

Флогопит, обр. 3784 (Юго-Западный Памир, месторождение Ляджвардара, кол. М.А. Лицарева), в результате природного прогрева [20] потерял ~ 25% радиогенного аргона (рис. 4). При этом в ловушки попало

Таблица 1

Результаты измерения  $R = {}^4\text{O} \text{Ag}/{}^39 \text{Ag}$  в пудре и крупной фракции минералов

Образец	$R = {}^4\text{O} \text{Ag}/{}^39 \text{Ag}$		
	в крупной фракции	в пудре	изменение при истирании, %
Мусковит "Черная Салма", фракция $-1,5 + 0,5$ мм			
исходный	—	—	—
облученный	$137 \pm 2$	$138 \pm 2$	0
Флогопит № 8509, фракция $-1,5 + 0,5$ мм			
исходный	—	—	—
облученный	$140 \pm 2$	$140 \pm 2$	0
прогретый ( $900^\circ \text{C}$ , 3 ч) и облученный*	$275 \pm 10$	$180 \pm 5$	35
Рибекит № 7257, фракция $-0,25 + 0,16$ мм			
облученный	$10 \pm 1$	$11 \pm 1$	0
Микроклин "Черная Салма", фракция $-0,5 + 0,25$ мм			
исходный	—	—	—
облученный	$73 \pm 1$	$71 \pm 1$	3
прогретый ( $900^\circ \text{C}$ , 3 ч) и облученный*	$184 \pm 3$	$92 \pm 3$	50
Флогопит № 3784, фракция 2–3 мм			
облученный	$76 \pm 4$	$52 \pm 3$	32
Плагиоклаз № 7097, фракция $-0,25 + 0,16$ мм			
облученный	$59 \pm 2$	$50 \pm 3$	15
Плагиоклаз № 7654, фракция $-0,25 + 0,16$ мм			
облученный	$424 \pm 6$	$63 \pm 3$	85
Паргасит № 9735, фракция $-2 + 1,5$ мм			
облученный	$300 \pm 5$	$125 \pm 4$	58

\* Облучение исходных и прогретых минеральных фракций проводилось в разных каналах реактора, поэтому  $R$  в крупной фракции не совпадают.

~ 30% оставшегося  ${}^4\text{O} \text{Ag}$ , что выявляется истиранием, которое приводит к уменьшению изотопного отношения на 32%.

Плагиоклаз, обр. 7097 (Украина, Кировоградский массив, кол. К.В. Прохорова), имеет К-Аг возраст меньше, чем сингенетичные биотит и полевой шпат ( $1185 \pm 30$ ,  $1570 \pm 30$  и  $1400 \pm 30$  млн. лет соответственно). По-видимому, плагиоклаз потерял часть радиогенного аргона, что подтверждается и возрастным спектром типа "лестница вверх" для этого

$^{40}\text{Ar}$ (нг/г)			$^{39}\text{Ar}$ (нг/г)		
в крупной фракции	в пудре	потери при истирании, %	в крупной фракции	в пудре	потери при истирании, %
1750 ± 70	1365 ± 55	22	—	—	—
1700 ± 70	980 ± 40	42	12,4 ± 0,5	7,1 ± 0,3	43
1855 ± 90	1530 ± 80	18	—	—	—
1670 ± 80	1335 ± 70	20	11,9 ± 0,6	9,5 ± 0,5	20
1035 ± 50	530 ± 25	49	3,8 ± 0,2	3,0 ± 0,2	21
14,3 ± 1,0	14,8 ± 1,0	0	1,47 ± 0,07	1,43 ± 0,07	0
1815 ± 25	1710 ± 25	6	—	—	—
1665 ± 80	1465 ± 70	12	23 ± 1	21 ± 1	9
952 ± 15	445 ± 40	53	5,2 ± 0,3	5,0 ± 0,3	4
1485 ± 70	930 ± 40	37	19,4 ± 0,9	17,8 ± 0,8	8
77 ± 4	50 ± 3	35	1,31 ± 0,06	1,03 ± 0,06	21
86 ± 4	8,8 ± 0,4	90	0,20 ± 0,01	0,14 ± 0,01	30
700 ± 35	255 ± 15	64	2,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	13

образца (рис. 5, а, б). Можно предполагать, что в ходе природных потерь часть  $^{40}\text{Ar}$  попала в дефекты-ловушки. Действительно, истирание приводит к уменьшению  $R$  на 15%.

Плагиоклаз, обр. 7654, выделен из чарнокитов раманитского комплекса (Юго-Западный Памир, кол. В.Н. Волкова), где предыдущими исследованиями [20] практически во всех минералах обнаружены существенные потери радиогенного аргона, а в плагиоклазе (обр. 7654) — его

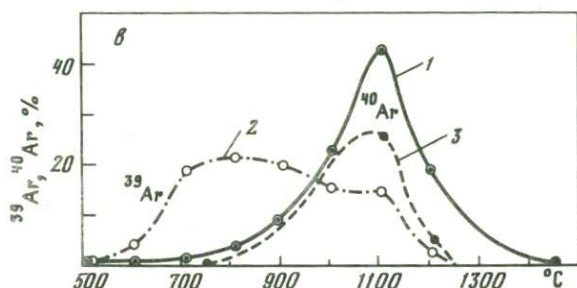
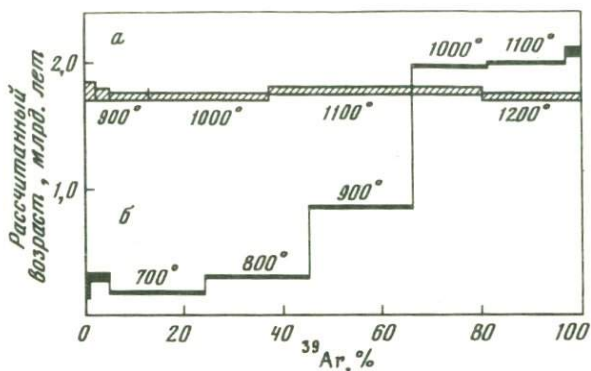


Рис. 2. Результаты опытов по ступенчатому выделению аргона из флогопита, обр. 8509 (Алдан)

*a* — плато возрастов для исходного образца, *б* — ступенчатый спектр возрастов прогретого (900°С, 3 ч) образца, *в* — зависимость выделения изотопов аргона от температуры для исходного (1) и прогретого (2—<sup>39</sup>Ar, 3—<sup>40</sup>Ar) образцов

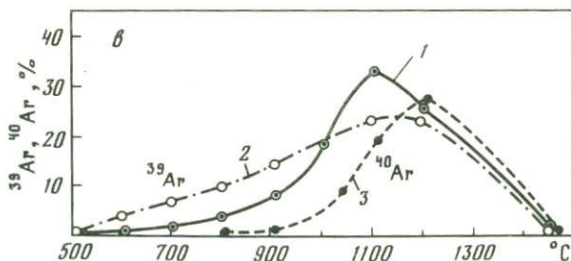
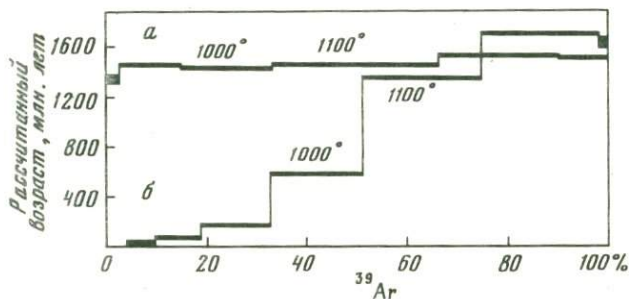


Рис. 3. Результаты опытов по ступенчатому выделению аргона из микроклина "Черная Салма". Обозначения те же, что и на рис. 2

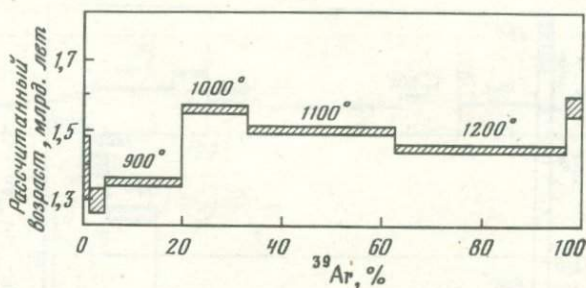


Рис. 4. Возрастной спектр флогопита, обр. 3784 (Юго-Западный Памир)

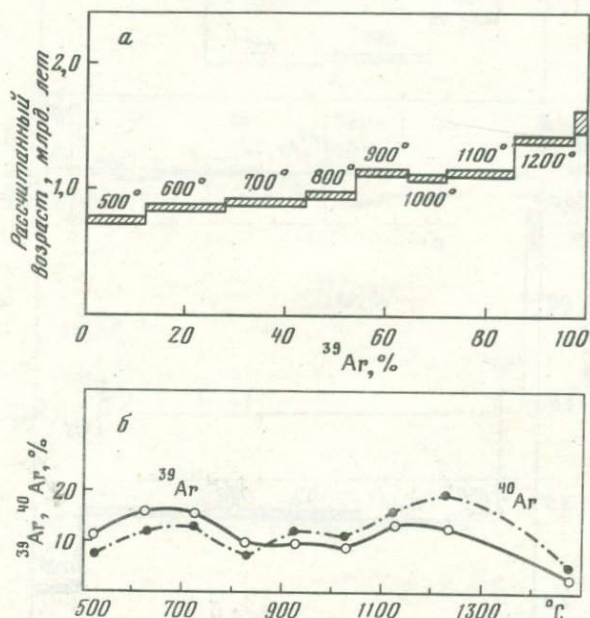


Рис. 5. Возрастной спектр (а) и кривые выделения изотопов аргона (б) плагиоклаза, обр. 7097 (Украина)

избыток (рис. 6, а). Истирание этого плагиоклаза также привело к преимущественному удалению  $^{40}\text{Ar}$ : отношение  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  уменьшилось на 85%.

Присутствие больших количеств избыточного аргона было обнаружено и в паргасите, обр. 9735 (рис. 6, б), из флогопитоносного скарна (КНДР, кол. М.А. Лицарева). Преимущественные потери  $^{40}\text{Ar}$  при истирании этого минерала привели к уменьшению  $R$  на 58%.

Полученные данные вполне определенно свидетельствуют о возможности захоронения радиогенного аргона в дефектах-ловушках в природных условиях. В минералах, не подвергавшихся наложенным процессам и не содержащих газовых включений с  $^{40}\text{Ar}$ , наблюдается плато  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , и радиогенный аргон выделяется точно так же, как и индуцированный

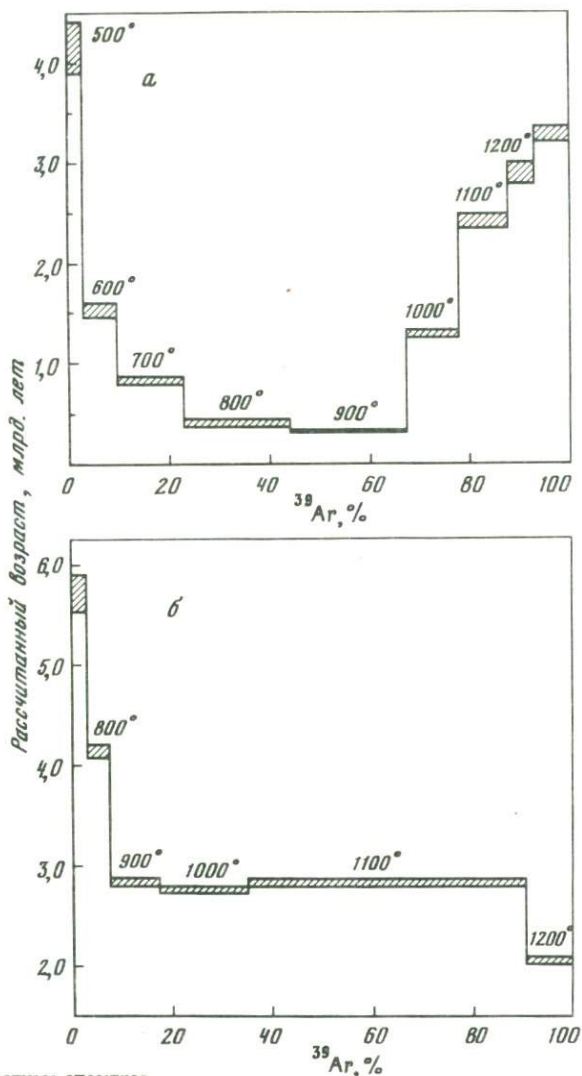


Рис. 6. Возрастные спектры  
 а – плагиоклаз, обр. 7654 (Юго-Западный Памир), б – паргасит, обр. 9735 (Корея)

$^{39}\text{Ar}$ . Минералы с К-Аг возрастом, искаженным либо частичной потерей  $^{40}\text{Ar}$ , либо присутствием чужеродного  $^{40}\text{Ar}$ , имеют ступенчатый спектр  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , а истирание образцов приводит к преимущественной потере  $^{40}\text{Ar}$ , указывая на существование заполненных им дефектов-ловушек<sup>1</sup>.

Таким образом,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  метод может быть источником весьма ценной изотопно-геохимической информации о процессах, воздействовав-

<sup>1</sup> Заметим, что это не касается чужеродного  $^{40}\text{Ar}$ , присутствующего в виде единичных атомов, гомогенно распределенных в решетке минерала (твердый раствор).

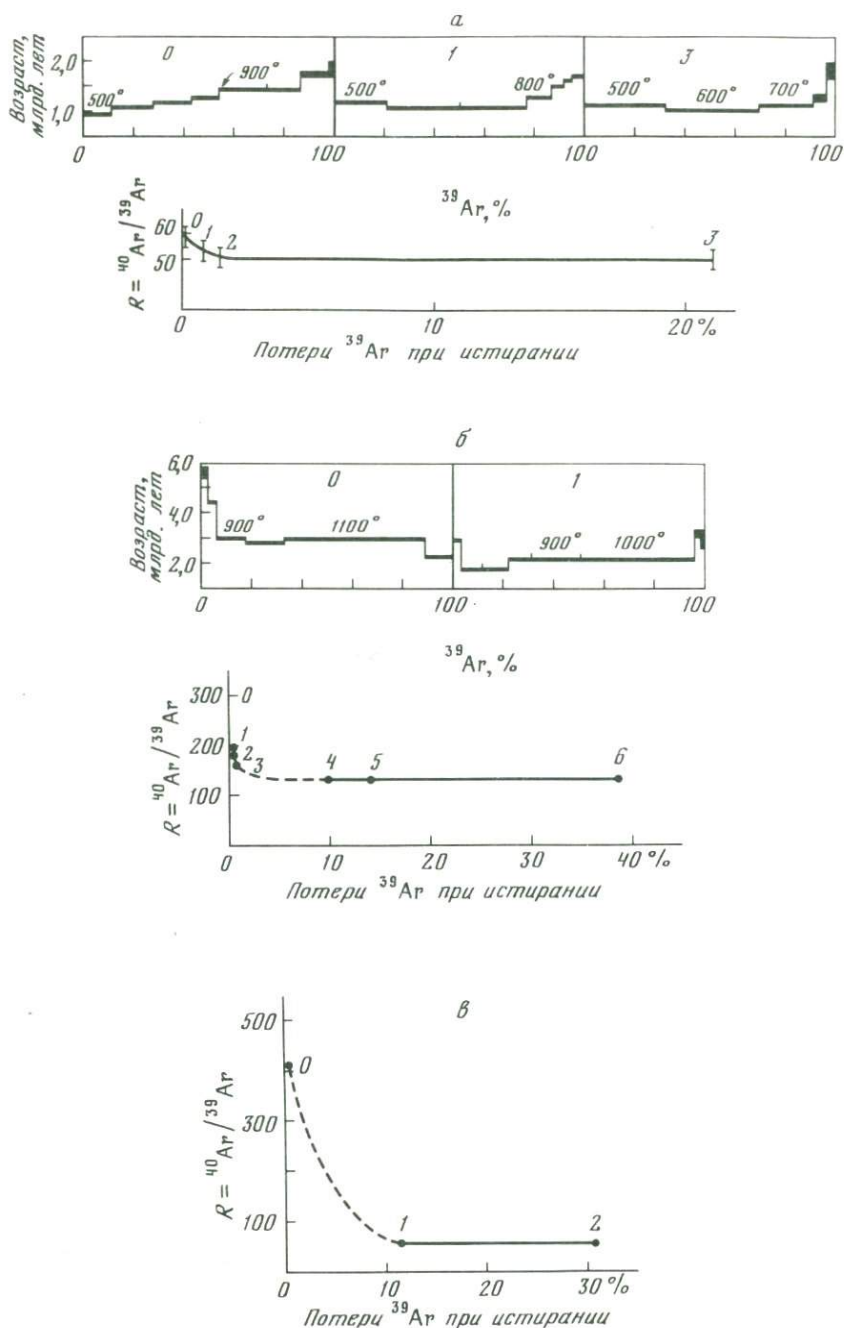


Рис. 7. Влияние степени истирания на отношение  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  для минералов  
 а — плагиоклаза, обр. 7097, б — паргасита, обр. 9735, в — плагиоклаза, обр. 7654.  
 0, 1 — 6 — последовательность истирания. На врезках показаны возрастные спектры  
 исходной крупной фракции (0) и пудры (1—6)

Таблица 2

Последовательное истирание плагиоклаза (обр. 7097)

Последовательность истирания	0	1	2	3
$R = {}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$	$59 \pm 2$	$54 \pm 2$	$51 \pm 2$	$49 \pm 3$
Потери ${}^{39}\text{Ar}$ , %	0	0,8	1,5	21

Таблица 3

Последовательное истирание паргасита (обр. 9735)

Последовательность истирания	0	1	2	3	4	5	6
$R = {}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$	$300 \pm 5$	$194 \pm 5$	$181 \pm 5$	$167 \pm 5$	$133 \pm 4$	$127 \pm 4$	$123 \pm 4$
Потери ${}^{39}\text{Ar}$ , %	0	0	0	0	10	14	39

ших на минерал, о дефектности этого минерала, о форме присутствия аргона и других благородных газов в кристаллической решетке. Различное поведение изотопов аргона, выявляемое путем истирания образца, позволяет определять изотопный состав газов, заключенных в решетке и во включениях, отдельно. Особенно перспективным представляется изучение зависимости отношения  ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$  от степени истирания образца. Установление постоянства такого отношения в процессе истирания означает, что включения разрушены и газы находятся в минерале в виде единичных атомов<sup>1</sup>.

Влияние последовательного измельчения на отношение  ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$  для трех минералов с искаженными К-Аг-возрастами, представленных в табл. 1, показано на рис. 7. В качестве характеристики степени измельчения используется уменьшение содержания  ${}^{39}\text{Ar}$  при истирании, так как его потери связаны с разрушением кристаллической решетки минерала и являются показателем интенсивности такого разрушения.

Последовательное истирание омоложенного плагиоклаза (обр. 7097; табл. 2, рис. 7, а) приводит к  $R_{\text{const}} = 50 \pm 3$  и  $t = 1150 \pm 70$  млн. лет. Судя по возрастному спектру (см. рис. 5, а), можно было бы предполагать, что возраст образования минерала не меньше возраста  ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ , рассчитанного по самой высокой ступени  $t_{1200}^{\circ}\text{C} = 1750$  млн. лет. Но, поскольку на этой ступени аргон выделяется из ловушек, получаемое значение возраста может соответствовать реальному только случайно.

<sup>1</sup> С этой же целью можно использовать отношения естественных изотопов благородных газов как одного и того же элемента ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ,  ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ ,  ${}^{136}\text{Xe}/{}^{130}\text{Xe}$ ,  ${}^{22}\text{Ne}/{}^{20}\text{Ne}$  и т.п.), так и разных ( ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$ ,  ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ ,  ${}^{136}\text{Xe}/{}^{40}\text{Ar}$  и т.п.). Их изменение в процессе истирания минерала, исключаяющего контаминацию воздушными компонентами, является прямым указанием на то, что в минерале содержится включения газа, отличного по составу от газа, распределенного в решетке поатомно.

Серия опытов с последовательным истиранием была проведена для паргасита (обр. 9735), содержащего избыточный  $^{40}\text{Ar}$ . Результаты (табл. 3, рис. 7, б) показывают, что избыточный аргон в этом образце присутствует в форме газообразных скоплений (пузырьков), которые разрушаются при истирании, приводя к уменьшению изотопного отношения до  $R_{\text{const}} = 125 \pm 4$  и выполаживанию возрастного спектра. Возраст  $1685 \pm 30$  млн. лет, рассчитанный по этому отношению, согласуется с возрастом, полученным для среднечешуйчатого флогопита и для краев его крупных кристаллов, сингенетичных с исследованным паргаситом [12].

Последовательное истирание плагиоклаза (обр. 7654) приводит к  $R_{\text{const}} = 63 \pm 3$  (рис. 7, в), что соответствует возрасту  $455 \pm 15$  млн. лет. Это значение не согласуется со временем неогенового омоложения ( $\sim 15$  млн. лет), испытанного чарнокитами раманитского комплекса, из которых выделен плагиоклаз (обр. 7654) [20]. По-видимому, избыточный аргон в этом минерале присутствует не только в форме газовых включений, но и в виде твердого раствора, либо в процессе омоложения плагиоклаз сохранил часть радиогенного Ar в виде единичных атомов.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показывают, что особенности миграции радиогенного аргона в калийсодержащих минералах полностью согласуются с принятой моделью.

Попадание аргона в ловушки и является, по-видимому, причиной кажущейся противоречивости результатов предшествующих экспериментов по изучению миграции радиогенного аргона. В тех случаях, когда опыты проводились в условиях, предотвращавших захоронение  $^{40}\text{Ar}$  в ловушках и, стало быть, устранявших задержку в них аргона до высоких температур, результаты согласовывались с теорией диффузии единичных атомов. Когда же такие условия не выполнялись и влияние ловушек становилось ощутимым, наблюдались отклонения от законов Фика.

Опираясь на основные положения модели дефектов-ловушек, попытаемся теперь определить возможности и ограничения метода возрастных спектров  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . Для этого прежде всего следует ответить на вопрос, что означает "плато" на возрастных спектрах и в какой мере оно является показателем неискаженности соответствующего ему возраста, а выявление ступенчатого возрастного спектра — показателем нарушенности K-Ar системы.

Из изложенного выше следует, что для получения плато по методу  $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$  достаточно гомогенного распределения изотопов аргона в виде единичных атомов по кристаллической решетке. Поскольку такое распределение не исключает присутствия чужеродного аргона, захваченного при кристаллизации, или реликтового  $^{40}\text{Ar}$ , сохранившегося в минерале в результате неполных потерь при наложенном процессе, возраст, соответствующий плато, может быть искаженным. Иначе говоря, *возрастной спектр типа плато не является свидетельством реальности рассчитанного возраста*. Если же в ходе ступенчатого выделения изотопов  $^{40}\text{Ar}$  и  $^{39}\text{Ar}$  получается не плато, а ступенчатый воз-

Таблица 4

Геохронометрическая и изотопно-геохимическая информация, получаемая методом  $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$  (общее плавление образца) в сочетании с истиранием минерала

Соотношение $t$ и $t_0$		Вывод
До истирания	После истирания	
$t < t_0$	$t_{\text{пудры}} \leq t$	Минерал подвергался воздействию наложенного процесса, вызвавшего потери $^{40}\text{Ar}$ ; часть аргона находится в форме газовых включений; $t_{\text{пудры}} \geq t_{\text{н.п.}}$
$t > t_0$	$t_{\text{пудры}} < t_0$	Минерал подвергался воздействию наложенного процесса, но содержит избыточный $^{40}\text{Ar}$ (чужеродный или реликтовый) в виде газовых включений; $t_{\text{пудры}} \geq t_{\text{н.п.}}$
	$t_{\text{пудры}} = t_0$	В минерале присутствует чужеродный $^{40}\text{Ar}$ только в форме газовых включений; наложенного процесса не было; $t_{\text{пудры}} = t_0$
	$t = t_{\text{пудры}} > t_0$	В минерале содержится избыточный $^{40}\text{Ar}$ в форме твердого раствора
	$t > t_{\text{пудры}} > t_0$	Избыточный аргон содержится как в форме твердого раствора, так и в виде газовых включений. В обоих случаях вопрос о наложенных процессах не решается; $t_{\text{пудры}}$ не содержит геохронометрической информации
$t = t_0$	$t_{\text{пудры}} < t$	Совпадение случайно. Минерал подвергался воздействию наложенного процесса и содержит избыточный аргон; $t_{\text{пудры}} \geq t_{\text{н.п.}}$

Примечание.  $t_0$  — время образования минерала, известное из других источников,  $t_{\text{н.п.}}$  — возраст наложенного процесса;  $t$  — возраст минерала, рассчитанный по  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

растной спектр (типа "лестницы вверх-вниз" или "седла"), то это является почти несомненным свидетельством того, что K-Ar система образца нарушена. При этом ступенчатость возрастных спектров может быть связана как с захоронением части радиогенного аргона в дефектах-ловушках, так и с возникновением градиентов концентрации  $^{40}\text{Ar}$ . Определить возраст кристаллизации минерала по ступенчатому спектру без привлечения дополнительных данных, как правило, не удастся, поскольку самая высокотемпературная ступень на таком графике обусловлена выделением аргона из трудно вскрываемых ловушек, а не из сохранившихся незатронутыми участков решетки, как предполагалось до сих пор. Значение возраста, рассчитанное по этой ступени, может получиться выше реального времени кристаллизации даже для "омоложенного" минерала. Так, в возрастных спектрах флогопита (обр. 8509) и микроклина "Черная Салма", прогретых в лабораторных условиях ( $900^\circ\text{C}$ , 3 ч), возрасты, соответствующие высокотемпературным ступеням, выше, чем возраст исходных минералов (см. рис. 2, а, б; 3, а, б). Наблюдаемый эффект определяется, очевидно, тем, что в высо-

котемпературные ловушки при ступенчатом отжиге попала меньшая доля  $^{39}\text{Ar}$  по сравнению с  $^{40}\text{Ar}$  (см. рис. 2, в, 3, в). Скорее всего, это связано с возникновением в минерале дополнительных стоков либо под воздействием облучения, либо при отжиге после облучения. Кроме того, теоретически возможна такая ситуация, когда захоронение части радиогенного аргона в ловушках не будет сопровождаться существенными его потерями, например, в центральных частях крупных кристаллов, где вероятность попадания аргона в ловушки особенно велика. В этом случае может получаться спектр типа ступени вверх, хотя значение возраста, рассчитанное по общему плавлению, почти не искажено.

Таким образом, для установления времени кристаллизации по методу  $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$  требуется привлечение дополнительных данных. Если же возраст образования минерала установлен, то сочетание метода  $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$  (общее плавление) с истиранием образца позволяет судить о воздействии наложенных процессов и об их максимальном возрасте. В табл. 4 представлены некоторые возможные варианты такой информации.

### ВЫВОДЫ

1. Процесс миграции радиогенного аргона по кристаллической решетке минерала состоит в диффузионном перемещении отдельных его атомов, которое заканчивается либо попаданием их на сток с последующим выделением в окружающее пространство, либо проникновением в дефект-ловушку ("захоронением"). Вероятность захоронения возрастает с ростом величины зерна.

2. Преимущественные потери радиогенного аргона по сравнению с индуцированным  $^{39}\text{Ar}$ , фиксируемые по уменьшению отношения  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  при измельчении образца, служат надежным критерием наличия в минерале дефектов-ловушек, заполненных  $^{40}\text{Ar}$ .

3. Метод  $^{39}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$  в сочетании с изучением изменения  $R$  при истирании образцов позволяет: 1) определять форму присутствия аргона и других газов в минерале, 2) измерять изотопный состав аргона и других благородных газов отдельно в кристаллической решетке и в газовых включениях, 3) выявлять наложенные процессы, сопровождавшиеся миграцией  $^{40}\text{Ar}$ , и их верхнюю возрастную границу при условии, что время образования исследуемых минералов известно из других источников.

4. Метод возрастных спектров  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  пригоден для определения времени образования природных объектов только в сочетании с другими геохронометрами, как и все аналогичные методические приемы, основанные на различии в кинетике выделения изотопов благородных газов (например, метод изохронных возрастных спектров  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , метод возрастных спектров в ксеноновой геохронометрии и т.п.).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. Радиогенный аргон в минералах и горных породах. Махачкала: Даг. фил. АН СССР, 1960.
2. Ашкинадзе Г.Ш. Миграция радиогенных изотопов в минералах. Л.: Наука, 1980.

3. Бокштейн С.З., Бунин Л.А., Гинзбург С.С. и др. Исследование распределения водорода в металлах и сплавах методом электронномикроскопической автордиографии. — В кн.: Процессы диффузии, дефекты структуры и свойства металлов. М.: Металлургия, 1972.
4. Геузун Я.И. Очерки о диффузии в кристаллах. М.: Наука, 1974.
5. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металлов. М.: Металлургия, 1979.
6. Герлинг Э.К., Левский Л.К., Морозова И.М. К вопросу о диффузии радиогенного аргона из минералов. — Геохимия, 1963, № 6.
7. Герлинг Э.К., Морозова И.М., Курбатов В.В. О сохранности радиогенного аргона в измельченных калийсодержащих минералах. — Геохимия, 1961, № 1.
8. Герлинг Э.К., Морозова И.М. Определение спектра значений энергии активации выделения аргона и гелия из минералов. — Геохимия, 1962, № 12.
9. Гусев Г.М., Ковалева Л.Т., Жукова Е.Н. Поведение минералов группы слюд при сверхтонком измельчении в планетарных мельницах. — В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск: Наука, 1966.
10. Карпинская Т.Б., Шанин Л.Л., Борисевич И.В. Искусственное внедрение аргона в слюду, оливин и пироксен. — Изв. АН СССР Сер. геол., 1965, № 11.
11. Левский Л.К., Морозова И.М., Рублев А.Г. Феноменологическая теория метода возрастных спектров. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 8.
12. Лицарев М.А., Аракелянц М.М., Иваненко В.В. Применение  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$  и К-Аг методов для установления времени флогопитообразования (на примере месторождений КНДР). — В наст. сб.
13. Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л.: Наука, 1971.
14. Мурин А.Н., Банасевич С.Н., Морозова И.М. К вопросу о диффузии радиогенных газов из минералов. — Геохимия, 1962, № 10.
15. Онуфриев В.Д., Сокурский Ю.Н., Чуев В.И. Исследование влияния гелия на свойства материалов с помощью имплантационных экспериментов: Препринт ИАЭ-3070. М., 1978.
16. Пушкарев Ю.Д. Актуальные проблемы К-Аг геохронометрии. Апатиты: Кол. фил. АН СССР, 1977.
17. Харт С.Р., Девис Дж.Л., Штейгер Р.Г., Тилтон Дж.Р. Сопоставление вариаций изотопных возрастов по минералам и петрологическим изменениям, вызванных контактным метаморфизмом. — В кн.: Радиометрическое датирование/Ред. Э. Гамильтон, Р. Фаркуар. М.: Атомиздат, 1973.
18. Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Иваненко В.В. и др. Датирование геологических образцов по величине отношения  $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}/^{39}\text{Ar}$ . Экспериментальная методика и первые результаты. — В кн.: Очерки геологической петрологии. М.: Наука, 1976.
19. Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Иваненко В.В., Пупырев Ю.Г. Использование метода  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  для повышения надежности калий-аргонового датирования. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1977, № 3.
20. Шанин Л.Л., Волков В.Н., Лицарев М.А. и др. Критерии надежности методов радиологического датирования. М.: Наука, 1979.
21. Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Богатиков О.А. и др. Датирование проб лунного грунта из Моря Кризисов методом  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$ . — Геохимия, 1981, № 7.
22. Carroll R.M. Fission-product release from fuels. — Nucl. Safety, 1965, 7, N 1.
23. Cartz L., Tooper B. Dehydration of phlogopite micas studied by high-temperature transmission electron microscopy. — J. Appl. Phys., 1965, 36, N 9.
24. Fechtig H., Gentner W., Kalbitzer S. Argonbestimmungen an Kaliummineralien. IX. Messungen zu den verschiedenen Arten der Argondiffusion. — Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 25, N4.
25. Fitch F.J., Miller J.A., Mitchell J.G. A new approach to radioisotopic dating in orogenic belts. — In: Time and place in orogeny/Ed. P.E. Kent et al. L.: Geol. Soc., 1969, spec. publ. 3.
26. Foland K.A.  $^{40}\text{Ar}$  diffusion in homogeneous orthoclase and an interpretation of Ar diffusion in K-feldspars. — Geochim. et cosmochim. acta, 1974, 38, N 1.
27. Gentner W., Präg R., Smits F. Alterbestimmungen nach der Kalium-Argonmethode unter Berücksichtigung der Diffusion des Argons. — Ztschr. Naturforsch., 1953, 8a.

28. *Gentner W., Kley W.* Argonbestimmungen an Kaliummineralien. IV. Die Frage der Argonverluste in Kalifeldspäten und Glimmermineralien. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1957, 12, N 4.
29. *Gilotti B.J.* Diffusion related to geochronology. — In: *Geochemical transport and kinetics*. Wash.: Carnegie Inst., 1974, Publ. 634.
30. *Gilotti B.J.* Studies in diffusion. 1 Argon in phlogopite mica. — In: *Geochemical transport and kinetics*. Wash.: Carnegie Inst., 1974, Publ. 634.
31. *Huneke J.C.* Diffusion artifacts in dating by stepwise thermal release of rare gases. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1976, 28, N 3.
32. *Kalbitzer S.* The application of the linear heating technique to the diffusion of rare gases in solids. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1968, 3, N 4.
33. *Lanphere M.A., Dalrymple G.B.* A test of the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age spectrum technique on some terrestrial materials. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, 12, N 4.
34. *Mussett A.E.* Diffusion measurements and the potassium-argon method of dating. — *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.*, 1969, 18, N 3.
35. *Pankhurst R.J., Moorbath S., Rex D.C., Turner G.* Mineral age patterns in ca. 3700 my old rocks from West Greenland. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, 20, N 2.
36. *Turner G.* Potassium-argon chronology of the Moon. — *Phys. Chem. Earth*, 1977, 10, N 3.

УДК 550.93—621.039.86

*М.А. Лицарев, М.М. Аракелянц, В.В. Иваненко*

**ПРИМЕНЕНИЕ  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$  И К-АГ МЕТОДОВ  
ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ ФЛОГОПИТООБРАЗОВАНИЯ  
(на примере месторождений КНДР)**

Использование широко применяемого в последнее время метода датирования по отношению  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  позволяет получить геохронологическую информацию по минералам со сложной геологической историей. В настоящей статье рассматриваются результаты приложения метода  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$  и обычного варианта К-Аг метода к изучению возраста древних флогопитовых месторождений. Авторы имели возможность собрать материал на некоторых флогопитовых месторождениях Корейской Народно-Демократической Республики, и прежде всего, на крупнейшем из них — месторождении Пхосу. Установление времени образования этих месторождений важно не только для уточнения возрастных взаимоотношений геологических образований древнейших комплексов КНДР, но и для сопоставления с аналогичными по типу флогопитовыми месторождениями СССР.

Известные в КНДР месторождения флогопита расположены в северной части страны и связаны с докембрийскими глубинными метаморфическими комплексами Наннимского и Кимчекского кристаллических массивов.

По имеющимся данным [2, 8], крупнейший в КНДР Наннимский архейский массив сложен различными по составу гнейсами, кристаллическими сланцами и мигматитами, среди которых преобладают биотитовые, гранатовые, силлиманитовые, кордиеритовые и гиперстеновые разновидности. Подчиненную роль играют амфиболиты, кварциты (гранатовые, кордиеритовые, магнетитовые) и мраморы (доломитовые, доломит-кальцитовые, кальцитовые). Значительные площади занимают аляскиты, а также биотитовые, роговообманковые, диопсидовые, гиперстеновые, гранатовые и кордиеритовые граниты. Встречаются иногда габброиды, но чаще — про-

дукты их метаморфизма, представленные основными кристаллическими сланцами. К наннимскому комплексу приурочены флогопитовые месторождения Самхори, Сфусанли и др.

Кимчекский архейский массив, расположенный к северо-востоку от Наннимского, имеет по сравнению с последним значительно меньшие размеры. Он сложен широко распространенными мраморами, которым подчинены различные по составу гнейсы и сланцы (графитовые, диопсид-роговообманковые, кордиерит-гранатовые, гиперстеновые, силлиманитовые и др.), амфиболиты, кварциты и мигматиты. Среди карбонатных пород преобладают доломитовые мраморы с форстеритом, шпинелью, флогопитом, клиногумитом, диопсидом и другими минералами; второстепенную роль играют кальцитовые и магнезитовые мраморы. Распространены гнейсо-граниты, аляскитовые и другие по составу граниты (биотитовые, роговообманковые, гранатовые, диопсидовые и др.). Встречаются небольшие тела габбро и габбро-норитов, часто преобразованных в основные кристаллические сланцы. С кимчекским комплексом связаны флогопитовые месторождения Пхосу, Сампхо и др.

Метаосадочные породы наннимского и кимчекского комплексов относятся к архейским образованиям главным образом по геологическим и петрологическим данным [2, 8]. Существенным среди этих данных является то обстоятельство, что метаморфические породы Наннимского массива перекрыты с угловым несогласием и перерывом отложениями верхнего протерозоя и отделены от нижнепротерозойских образований серии Мачхолён зоной глубинного разлома. Важным признается и тот факт, что метаморфические породы обоих массивов прорваны основными и кислыми интрузиями, которые отсутствуют в нижнепротерозойских и более молодых образованиях. Кроме того, породы наннимского и кимчекского комплексов глубоко метаморфизованы (гранулитовая и амфиболитовая фации), интенсивно гранитизированы и сложно дислоцированы; они включают гиперстеновые разновидности кристаллических сланцев и мигматитов, весьма характерных для глубинных архейских комплексов. Наконец, еще одним косвенным указанием на древний возраст упомянутых метаморфических комплексов служат приуроченные к ним месторождения флогопита, которые в других регионах мира залегают, как известно, преимущественно в архей-нижнепротерозойских образованиях (Южная Якутия, Юго-Западный Памир и др.).

Изотопное датирование древних пород наннимского и кимчекского комплексов, проводившееся исключительно К-Аг методом по биотитам и валовым пробам пород, показало не архейский а средне-нижнепротерозойский и более молодой их возраст [2, 5, 8–10]. В большинстве случаев для метаморфических пород этих комплексов получены возрастные значения 1600–1700 млн. лет; для них известны и сравнительно молодые даты, но до сих пор не получены даты более древние. Подавляющая часть датировок древних гранитоидов и габброидов укладывается в пределы 1600–2000 млн. лет, однако для ряда образцов полученные возрастные значения намного моложе.

К-Аг датирование флогопитов, проводившееся до наших работ (четыре определения), показало близкие возрастные значения для образцов из месторождений Пхосу (1734, 1777 млн. лет) и Самхори (1749 млн. лет);

но одна дата, полученная для флогопита из месторождения Сфусанли, значительно выше — 1912 млн. лет [8].

Опубликованные возрастные данные, относящиеся к древнейшим метаморфическим породам КНДР, по мнению предыдущих исследователей, не соответствуют времени их образования и являются заниженными [2, 9, 10]. Этот вывод подтверждается результатами сопоставления приведенных выше геохронологических данных. Так, самые древние метаморфические породы по максимальным для них датировкам (1600–1700 млн. лет) оказались моложе прорывающих их гранитоидов (1600–2000 млн. лет). Судя по этим данным, метаморфические породы моложе даже флогопитов из флогопитоносных скарнов (1730–1910 млн. лет), что противоречит геологическим данным, согласно которым все флогопитовые месторождения КНДР бесспорно моложе не только вмещающих их метаморфических пород, но и самых молодых (среди древних) гранитоидов.

Расхождение между результатами изотопного датирования пород и геологическими данными связано, по мнению предыдущих исследователей, с воздействием на эти породы различных процессов, которые проявились в постгенетические этапы геологической истории древних комплексов и явились причиной занижения их изотопного возраста (омоложения). В частности, большинство метаморфических и интрузивных пород архейских комплексов, имеющих значения возраста 1600–1700 млн. лет, считаются омоложенными. Эти значения соответствуют возрасту протерозойской складчатости, которая рассматривается как одна из причин искажения изотопного возраста. Предполагается, что с поднятием архейских комплексов после завершения складчатости прекратилась потеря радиогенного аргона калийсодержащими минералами, происходившая только в глубинных условиях [2]. Некоторые исследователи рассматривают подобные значения (1600–1700 млн. лет) как результат воздействия на архейские породы протерозойских складчатых движений и сопряженного с ними метаморфизма [10]. Наконец, сравнительно молодые возрастные значения (148, 190, 210 млн. лет), полученные по образцам архейских пород, объясняются воздействием на эти породы прорывающих их юрских гранитов танчхонского комплекса, поскольку образцы для геохронологических исследований были отобраны вблизи гранитных интрузий [9, 10].

К-Аг датировки флогопитов принимаются авторами упомянутых работ за истинный возраст флогопитовых месторождений КНДР и рассматриваются в качестве показателя одновозрастности флогопитовой минерализации Наннимского и Кимчекского массивов [8]. Следует, однако, отметить, что из четырех опубликованных и приведенных выше для флогопита дат три близко соответствуют возрастным значениям, полученным для омоложенных метаморфических и магматических пород, вмещающих флогопитовые месторождения; четвертая дата значительно отличается от первых трех и указывает на более древний возраст месторождения. Поскольку одновозрастность флогопитовых месторождений КНДР не вызывает сомнений, можно полагать, что первые три К-Аг значения являются заниженными и не соответствуют времени образования месторождений. Все это побудило нас провести дополнительные геохронологические исследования по разным минералам флогопитовых месторождений.

Материалы для анализов были отобраны одним из авторов на флогопи-

Таблица 1

Результаты К-Аг исследования минералов из флогопитового месторождения Пхосу

Номер образца	Характеристика образца	Номер пробы лабораторный	Пространственное положение проб в образце	К, вес. %	$^{40}\text{Ar}/\text{град}$ , нг/г	Рассчитанный возраст,* млн. лет
Участок Рендзе						
К-31/69	Флогопит, гексагональный кристалл 220x190x3 мм без гофрировки с очень редкими неглубокими трещинами	5357	Центральная часть кристалла на максимальном удалении от трещин	8,37±0,07	1975±35	1910±40
		5358	Естественный край кристалла с редкими трещинами	8,35±0,07	1820±30	1820±40
31к/69	Флогопит, гексагональный кристалл 227x220x6 мм без гофрировки с редкими сквозными трещинами	6070-1	Центральная часть участка кристалла между двумя крупными трещинами		1880	
		6070	Центральная часть участка кристалла между трещинами и краем кристалла		1860	
		6070-2	Естественный край кристалла с редкими мелкими трещинами		1660	
		8925	Другой край кристалла с редкими мелкими трещинами	8,00±0,06	1615±25	1730±35
8к/69	Флогопит, среднечешуйчатый (до 6 мм) из флогопит-диопсидового скарна с пиритом	8927	Усредненная проба	7,36±0,06	1555±25	1785±35
13к/69	Флогопит, среднечешуйчатый (до 5 мм) из флогопит-диопсидового скарна	8926	Усредненная проба	8,00±0,06	1570±25	1700±35
34ка/69	Паргасит, обломок крупного кристалла с включениями диоксида, кальцита и мелкочешуйчатого (до 3 мм) флогопита	6020	Усредненная проба паргасита	1,49±0,03	614±10	2630±60
		6979	То же флогопита	7,88±0,06	1245±20	1475±30
36к/69	Паргасит, сростки крупных кристаллов с включениями диоксида, кальцита и мелкого трещиноватого флогопита	5715	Усредненная проба паргасита	1,27±0,03	544±8	2680±60
		6983	То же флогопита	8,02±0,07	1300±20	1500±30
4к/69	Диопсид, крупный обломок кристалла с включениями кальцита и мелких чешуек флогопита	8689	Усредненная проба диопсида		33,7±1,5	
16к/69	Диопсид, среднезернистый (до 3 мм) из диопсидового скарна с кальцитом и флогопитом	8677	Усредненная проба диопсида		50,0±1,5	
Участок Пякван						
9к/69	Флогопит, обломок кристалла 160x84x9 мм, слабоизогнутый, с редкими трещинами	7849	Центральная часть обломка кристалла в удалении от трещин	8,32±0,07	1820±30	1820±40
		7850	Краевая часть обломка кристалла	8,31±0,07	1785±25	1800±40
Участок Сампхо						
30к/69	Флогопит, мелкочешуйчатый (до 3 мм) из флогопит-диопсидового скарна	6981	Усредненная проба	7,09±0,06	1220±20	1560±30

\* При расчете возраста использовались константы:  $\lambda_{\beta} = 4,962 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}$ ;  $\lambda_{\alpha} = 0,581 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}$ ;  $^{40}\text{K}/\text{K} = 0,01167 \text{ ат. \%}$ .

товом месторождении Пхосу, которое находится в ~40 км северо-западнее г. Кильчжу. Оно приурочено к архейской толще пород Кимчекского массива, сложенной доломитовыми и кальцит-доломитовыми мраморами (с форстеритом, шпинелью, флогопитом), гнейсами и кристаллическими сланцами (силлиманитовыми, кордиеритовыми, гиперстеновыми, биотит-гранатовыми, биотитовыми и др.), турмалиновыми кварцитами, амфиболитами, мигматитами, гранит-пегматитами, гранитами. Преобладающее простирание пород северо-западное, падение северо-восточное или юго-западное под углом 40–80°. По данным А.А. Маракушева и др. [7, 8] и нашим наблюдениям, на месторождении выделяются два типа флогопитового оруденения: эндоконтактовый (апоалюмосиликатные магнезиальные скарны с флогопитом) и экзоконтактовый (аподоломитовые магнезиальные скарны с флогопитом).

Преобладающим по значимости и распространенности является эндоконтактовый тип оруденения. На центральных участках месторождения (Рендзе и Пякван) флогопит-диопсидовые скарны, вмещающие промышленный флогопит, слагают крупное, сложное по форме (округлое или линзовидное в сечении) тело с крутым (почти вертикальным) падением. Мощность тела изменчива: от небольшой в пережимах до 200 м в раздувах. Флогопит-диопсидовые скарны отделены от вмещающих их гранитоидов или гнейсов метасоматическими породами (диопсид-скаполитовая, диопсид-паргаситовая и др.), аналогично флогопитовым месторождениям Южной Якутии, Южного Прибайкалья и других регионов [4, 6]. Крупнопластинчатый флогопит в ассоциации с диопсидом, паргаситом, скаполитом, кальцитом и примесью апатита, пирита слагает в флогопит-диопсидовых скарнах гнезда сложной формы, жильные или линзовидные тела.

На участке Сампхо преобладает экзоконтактовый тип флогопитового оруденения. Флогопитовая минерализация приурочена здесь к шпинель-форстеритовым скарнам, залегающим в зоне контакта гранитов и пегматитов с доломитовыми мраморами. Мощность скарного тела по простиранию меняется в широких пределах: от нескольких метров до нескольких десятков метров. Крупнопластинчатый флогопит вместе с кальцитом, форстеритом и редкими кристаллами апатита, магнетита, иногда циркона образует в скарнах крупные сложные по форме гнезда, карманы, штокверкообразные тела, линзы.

Для определения времени флогопитообразования на разных участках месторождения Пхосу были отобраны образцы флогопита, паргасита и диопсида различной крупности и хорошей сохранности (без признаков выветривания). Кристаллы флогопита различались, помимо размеров, лишь по степени нарушенности (трещиноватость, ленточная отдельность, волнистость).

Результаты К-Аг определений возраста исследованных минералов приведены в табл. 1. Флогопит, паргасит и диопсид различаются по К-Аг возрасту, хотя они сингенетичны и отобраны из одних и тех же скарных тел. Так, для флогопитов датировки варьируют в пределах 1500–1900 млн. лет; по паргаситу получены более высокие значения (2600–2700 млн. лет). Что касается диопсида, то по оценочным данным (содержания калия составляет сотые доли процента) его изотопный возраст оказывается даже больше 4 млрд. лет.

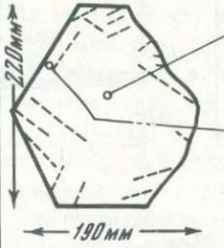
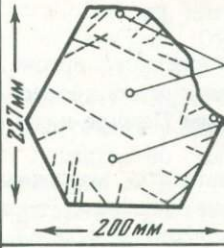
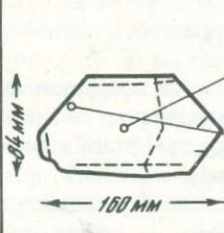
Номер образца	Форма и размер кристаллов флогопитта	K, %	$^{40}\text{Ar}$ град, нг/г	Расчитанный возраст, млн. лет
К-31/69		$8,37 \pm 0,07$ $8,35 \pm 0,07$	$1975 \pm 35$ $1820 \pm 30$	$1910 \pm 40$ $1820 \pm 40$
31 К/69		$8,00 \pm 0,06$	1880 1860 1660 $1615 \pm 25$	$1730 \pm 35$
9 К/69		$8,32 \pm 0,07$ $8,31 \pm 0,07$	$1820 \pm 30$ $1785 \pm 25$	$1820 \pm 40$ $1800 \pm 40$

Рис. 1. Содержание К,  $^{40}\text{Ar}$  град и вычисленный возраст для различных точек крупных кристаллов флогопитта. Пунктиром показаны трещины в кристаллах

Среди изученных флогопитов крупные кристаллы (табл. 1, обр. К-31/69 и 9к/69) показали более высокие значения К-Аг возраста, чем мелкочешуйчатые разности этого минерала (табл. 1, обр. 34к/69, 36к/69, 30к/69), хотя одновременность образования флогопитта в скарных залежах, как уже отмечалось, не вызывает сомнения. Примечателен также и тот факт, что К-Аг возраст в центре крупных кристаллов несколько больше, чем в краевых их частях: 1910–1820 и 1825–1805 млн. лет соответственно. Измеренное содержание радиогенного аргона в центральной и краевых частях оказалось различным: от центра кристалла к краю оно заметно уменьшается (см. табл. 1 и рис. 1, обр. К-31/69, 31к/69 и 9к/69). Вместе с тем содержание калия остается практически одинаковым во всех точках изученных кристаллов. Очевидно, в течение сложной геологической истории Наннимского и Кимчешского докембрийских кристаллических массивов слагающие их породы, в том числе флогопитоносные магнезиальные скарны, подвергались воздействию какого-то геологического процесса (или

Мусковит „Черная Салма”

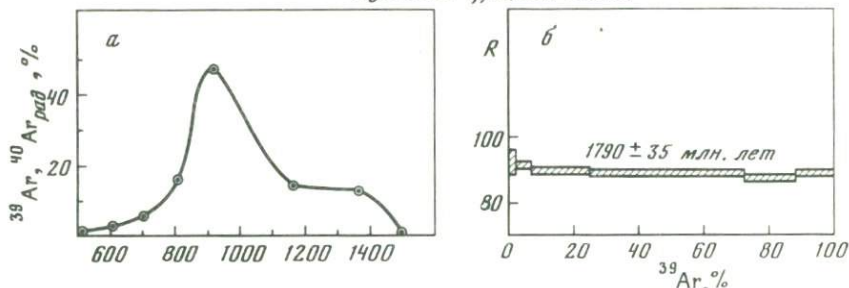


Рис. 2. Результаты опыта по ступенчатому нагреву мусковита „Черная Салма”  
 а — кривая выделения изотопов аргона  $^{39}\text{Ar}$  и  $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ ; б — плато возрастов

процессов), вызвавшего потерю радиогенного аргона флогопитом при полной сохранности в них калия. Аналогичный процесс омоложения минералов и горных пород на Юго-Западном Памире подробно описан в литературе [12–14 и др.].

Сингенетичные с флогопитом минералы магниезных скарнов — паргасит и диопсид — показали, как уже отмечалось, гораздо более высокие значения К-Аг возраста, особенно диопсид ( $> 4$  млрд. лет). Расхождение возрастов в принципе могло быть связано не только с потерей флогопитом радиогенного аргона, но и с присутствием избыточного (захваченного) аргона в паргасите и диопсиде.

Для выяснения причин дискордантности возрастов сингенетичных минералов была использована методика датирования по отношению  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ <sup>1</sup>. Этот метод все шире входит в практику изотопной геохронологии, поскольку позволяет по характеру выделения изотопов аргона ( $^{40}\text{Ar}$  и  $^{39}\text{Ar}$ ) при ступенчатом нагреве судить о степени нарушенности К-Аг системы образца.

Одинаковое выделение радиогенного  $^{40}\text{Ar}$  и нейтронного  $^{39}\text{Ar}$  при ступенчатом нагревании образца<sup>2</sup> и получение при этом так называемого „плато возрастов” свидетельствуют, как правило, об отсутствии наложенных процессов. Возраст, соответствующий этому плато, отражает обычно время образования ненарушенного образца. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты ступенчатого выделения изотопов аргона для мусковита „Черная Салма” (Северная Карелия) [13]. Одинаковое выделение  $^{39}\text{Ar}$  и  $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$  (на рис. 2, а кривые совпадают) и плато возрастов практически для всего температурного интервала (рис. 2, б) свидетельствуют о ненарушенности К-Аг системы исследованного мусковита.

Признаком процессов, вызывающих потерю радиогенного аргона, обычно служит отсутствие или выделение меньшей доли  $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$  по сравнению с  $^{39}\text{Ar}$  в первых температурных фракциях. Наоборот, присутствие (в начале или в конце отжига) большей доли  $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ , превышающей иногда в несколько раз долю выделяющегося  $^{39}\text{Ar}$ , связано с наличием в образце избыточного  $^{40}\text{Ar}$ .

<sup>1</sup> Изложению основ метода, его особенностей и возможностей посвящена обширная литература [1, 11, 13, 15, 16 и др.].

<sup>2</sup> Имеется в виду, что на каждой ступени доля выделившегося  $^{40}\text{Ar}$  равна доле  $^{39}\text{Ar}$ .

Мы исследовали методом ступенчатого нагрева образцы паргасита, флогопита и диопсида из месторождения Пхосу (табл. 2).

На рис. 3 и 4 показаны результаты опытов для паргасита и флогопита, извлеченных из одного штуфа (обр. 34ка/69). Эти минералы явно сингенетичны, однако К-Аг методом для них были получены разные значения возраста — 2630 и 1475 млн. лет соответственно (см. табл. 1), что указывает на нарушение отношения Аг/К в одном или в обоих минералах.

При ступенчатом нагреве паргасита выделение аргона уже в первых температурных фракциях (500–800°С) показало присутствие избыточного аргона. На рис. 3,а видно, что доля выделившегося  $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$  примерно в 4 раза больше, чем  $^{39}\text{Ar}$ . На возрастном графике (рис. 3,б) этим температурным ступеням соответствуют значения возраста порядка 6 млрд. лет. Три следующие температурные ступени (900–1100°С), где выделяется 80% аргона, дают значения возраста 2,8 млрд. лет. При температуре 1200°С из исследованного паргасита выделяется 10%  $^{39}\text{Ar}$ . Поскольку этой последней фракции соответствует минимальное значение отношения  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (значение возраста ~ 2 млрд. лет), можно предполагать, что если на данной температурной ступени избыточный радиогенный аргон и присутствует, то его количество является существенно более низким по сравнению с другими температурными фракциями.

Выделение изотопов аргона при ступенчатом нагреве мелкочешуйчатого флогопита, извлеченного из обломка крупного кристалла сингенетичного паргасита, происходило практически одинаково во всем температурном интервале (рис. 4,а). На возрастном графике (рис. 4,б) видно, что отношение  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  для этого образца меняется незначительно. Соответствующие значения возраста укладываются в пределах 1700–1500 млн. лет.

Интересные результаты получены при ступенчатом нагреве образцов диопсида (4к/69 и 16к/69). В первых температурных фракциях (500–600°С) выделяется 50–70%  $^{39}\text{Ar}$  и только 9–10%  $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ , а на последней ступени (1450°С), наоборот, 20–30%  $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$  и почти отсутствует  $^{39}\text{Ar}$  (рис. 5,а,в). Соответствующие значения возраста соответствуют 6–7 млрд. лет (рис. 5,б,г). Резко различное выделение изотопов аргона  $^{40}\text{Ar}$  и  $^{39}\text{Ar}$  из диопсида свидетельствует о значительной природной нарушенности этого минерала.

Анализируя результаты, полученные методом  $^{39}\text{Ar}$ – $^{40}\text{Ar}$  для различных минералов флогопитоносных магнезиальных скарнов, мы убеждаемся в том, что во всех сингенетичных минералах (флогопит, паргасит, диопсид) К-Аг системы оказались нарушенными. В мелкочешуйчатом флогопите эти нарушения заметны меньше всего, хотя возраст, полученный по максимальному значению отношения  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  для них, все же меньше К-Аг возраста центральной части крупных кристаллов флогопита. В паргасите и диопсиде отчетливо проявилось присутствие избыточного аргона. Судить об истинном времени флогопитообразования по минералам с такой нарушенной К-Аг системой затруднительно.

Наиболее реальные значения возраста образования в данной ситуации, по-видимому, можно получить по флогопиту, и именно по крупным его кристаллам. Действительно, поскольку флогопит является высококалийным минералом и содержит поэтому много "своего" радиогенного аргона, можно не опасаться существенного завышения его истинного Аг/К отноше-

Таблица 2

Результаты исследования минералов из месторождения Пхосу методом  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$ 

Номер образца	Минерал	°C	Выделение изотопов, %		$R = \frac{^{40}\text{Ar}_{\text{град}}}{^{39}\text{Ar}}$	Расчитанный возраст, млн. лет
			$^{40}\text{Ar}_{\text{град}}$	$^{39}\text{Ar}$		
	Мусковит "Черная Салма"	500	0,6	0,5	95,4	1860±150
		600	1,4	1,4	92,4	1825±60
		700	5,0	4,9	91,5	1815±35
		800	16,5	16,4	89,9	1795±35
		900	49,4	49,4	89,7	1790±35
		1150	14,5	14,7	88,7	1780±35
		1400	12,5	12,6	88,9	1780±35
34ка/69	Паргасит	500	7,1	0,1	~20000	—
		600	2,5	0,4	~2400	~6000
		700	7,0	1,4	1860±60	5730±60
		800	9,1	4,6	722±7	4140±50
		900	8,9	10,7	303±3	2810±30
		1000	13,0	16,3	293±3	2760±30
		1100	47,7	56,3	309±3	2835±30
		1200	4,7	10,1	170±2	2040±30
34ка/69	Флогопит	500	< 0,1	0,1	—	—
		600	0,1	0,2	69±13	1040±140
		700	0,8	0,9	116±3	1510±50
		800	10,3	9,3	140±1	1710±30
		900	30,5	29,9	129±1	1620±30
		1000	42,4	42,5	126±1	1595±30
		1100	15,7	17,1	116±1	1510±30
		1200	< 0,1	< 0,1	—	—
16к/69	Диопсид	600	10,6	55,4	12,8±0,9	980±50
		800	17,5	22,0	53±2	2500±50
		1000	18,6	13,4	93±4	3310±70
		1200	20,9	6,8	205±12	4570±100
		1450	32,4	2,3	940±55	7200±120
4к/69	Диопсид	500	8,6	71,4	1,7±0,3	165±30
		600	7,2	2,9	28±3	1710±120
		800	37,3	14,3	37±3	2040±100
		900	14,7	5,7	32±6	1865±210
		1000	7,8	2,9	33±10	1900±340
		1100	5,1	2,3	33±10	1900±340
1450	19,2	0,6	415±125	~6000		

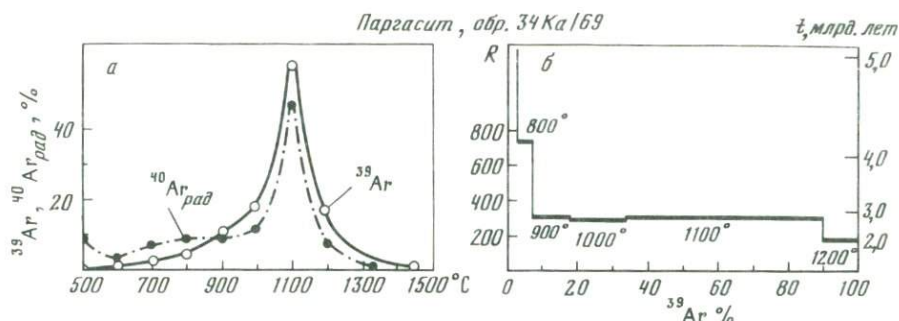


Рис. 3. Результаты опыта по ступенчатому нагреву паргасита (обр. 34ка/69):  
 а – кривые выделения изотопов аргона; б – возрастной спектр

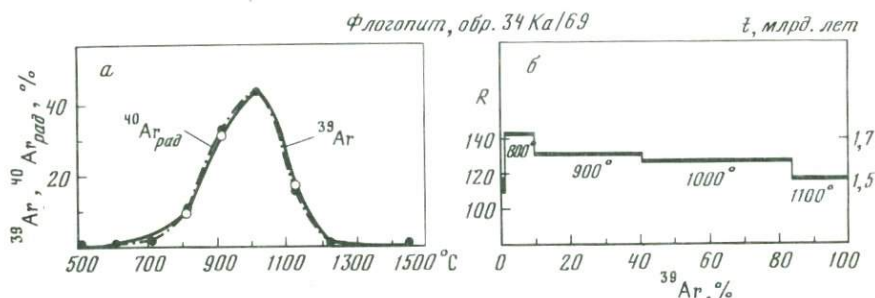


Рис. 4. Результаты опыта по ступенчатому нагреву флогопита (обр. 34ка/69)  
 а – кривые выделения изотопов аргона; б – возрастной спектр

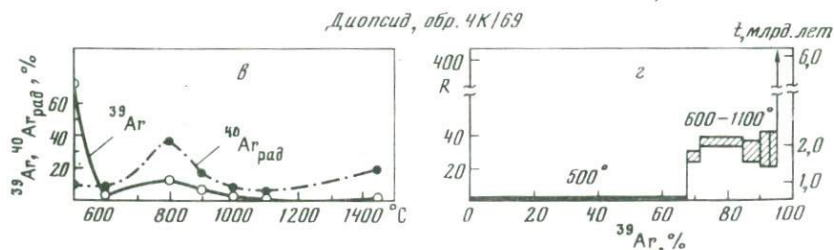
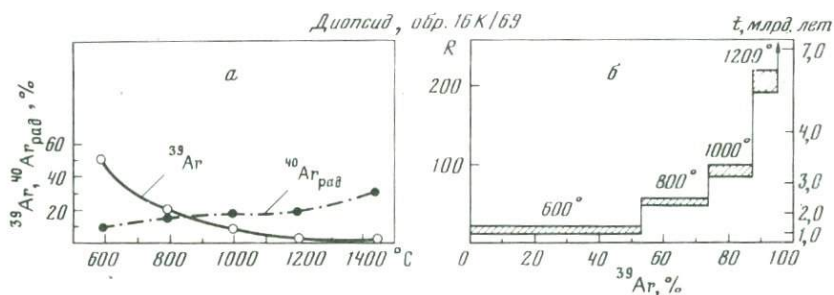


Рис. 5. Результаты опытов по ступенчатому нагреву диопсида (обр. 4к/69 и 16к/69)  
 а, в – кривые выделения изотопов аргона; б, г – возрастные спектры

ния вследствие присутствия  $^{40}\text{Ar}_{\text{изб}}$ . Кроме того, небольшая разница в содержании  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  между центром и краем крупных кристаллов (~200 мм в поперечнике) свидетельствует о том, что омоложение центральных частей было незначительным. Следовательно, нижний предел времени флогопитообразования соответствует значению возраста для центральных частей крупных кристаллов ~1,9 млрд. лет. Однако, учитывая установленный факт потери радиогенного аргона, особенно отчетливо проявившийся для мелко- и среднечешуйчатого флогопита, не исключается, что флогопитообразование имело место в несколько более раннее время, чем 1,9 млрд. лет назад. Но значение возраста 2,6 млрд. лет, полученное по паргаситу, явно завышено из-за присутствия избыточного аргона.

Полученная датировка практически совпадает с возрастом флогопитовых месторождений Южной Якутии на Алданском щите [3]. Это дает основание предполагать, что специфические условия флогопитообразования в истории развития докембрийских комплексов Южной Якутии и КНДР возникли одновременно, будучи по времени связаны с проявлением глобального тектоно-магматического цикла около 2 млрд. лет назад.

В заключение авторы выражают свою признательность сотруднику Института геологии и географии АН КНДР Ким Хён Со за содействие и помощь во время геологических экскурсий по флогопитовым месторождениям КНДР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ашкинадзе Г.Ш., Шуколюков Ю.А., Гороховский Б.М. К-Аг датирование по отношению  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (обзор). — В кн.: Проблемы датирования докембрийских образований. Л.: Наука, 1977.
2. Геология Кореи/ Пер. с корейск. под ред. В.Л. Масайтиса. М.: Недра, 1964.
3. Геохронология СССР. Т. I. Докембрий. Л.: Недра, 1973.
4. Коржинский Д.С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. — Тр. ИГН АН СССР. Петрогр. сер. 1947, вып. 29, № 10.
5. Кропоткин П.Н. Абсолютный возраст некоторых гранитов Кореи. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 6.
6. Лицарев М.А. Генезис флогопитовых месторождений Алдана. — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 67.
7. Маракушев А.А., Ким Мин Себ, Ким Хак Дзе. Фациально-парагенетический анализ месторождений талька и флогопита, связанных с докембрийскими магнезиальными мраморами Северной Кореи. — В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых М.: Изд-во АН СССР, 1962, т. VI.
8. Маракушев А.А., Ким Хак Дзе, Ким Хён Со, Мишкин М.А. Докембрийские метаморфические комплексы Северо-Восточной Кореи и Юго-Западного Приморья и связанные с ними полезные ископаемые. — В кн.: Геологическое строение Северо-Восточной Кореи и Юга Приморья. М.: Наука, 1966.
9. Полевая Н.И., Путинцев В.К., Спрингсон В.Д. Абсолютный возраст некоторых магматических и метаморфических пород Северной Кореи. — Сов. геология, 1961, № 6.
10. Полевая Н.И., Путинцев В.К., Спрингсон В.Д. О возрасте некоторых магматических и метаморфических пород Северной Кореи. — В кн.: Труды IX сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М.,—Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
11. Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Иваненко В.В., Пупырев Ю.Г. Использование метода  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  для повышения надежности калий-аргонового датирования. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 3.
12. Шанин Л.Л., Волков В.Н., Аракелянц М.М. и др. Некоторые закономерности омоложения радиологического возраста горных пород на Юго-Западном Памире. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 4.

13. Шанин Л.Л., Волков В.Н., Лицарев М.А. и др. Критерии надежности методов радиологического датирования. М.: Наука, 1979.

14. Шанин Л.Л., Иванов И.Б., Лицарев М.А. и др. Потеря радиогенных изотопов аргона и стронция при тепловом метаморфизме. — В кн.: Труды I Международного геохимического конгресса. М.: 1972, т. 3, кн. 1.

15. Berger G.W., York D. Precision of the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating technique. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1970, 9, N1.

16. Mitchell J.I. The argon-40/argon-39 method for potassium-argon age determination. — Geochim. et cosmochim. acta, 1968, 32, N 7.

УДК 550.93 (571.65)

*В.Н. Волков, М.М. Аракелянц, Ю.Н. Роднов*

## **ВОЗРАСТ МАГМАТИЗМА И РУДОГЕНЕЗА В БАЛЫГЫЧАНО-СУГОЙСКОМ НАЛОЖЕННОМ ПРОГИБЕ СЕВЕРО-ВОСТОКА СССР ПО ДАННЫМ КАЛИЙ-АРГОНОВОГО МЕТОДА**

Синхронность становления гидротермальных месторождений и пространственно ассоциирующих с ними магматических пород является, как известно, одним из основных признаков существования генетической или парагенетической связи между рудогенезом и магматизмом в соответствующем районе и потому неизменно привлекает внимание геологов. В предлагаемой статье рассматриваются новые данные по К-Аг датированию гидротермальных рудоносных и магматических пород Балыгычано-Сугойского наложенного прогиба, которые позволяют говорить о тесной возрастной сопряженности известных здесь проявлений золото-серебряной, серебро-полиметаллической и оловянной минерализации с теми или иными магматическими формациями.

Указанный прогиб сформировался на территории геосинклинальной области, испытавшей общую инверсию на рубеже юрского и мелового периодов. В меловое время в прогибе накапливалась континентальная вулканогенно-осадочная толща, которая в ходе блоковых движений была слабо дислоцирована. Общая мощность толщи достигает 4500–6500 м. По литологическому составу и возрасту, который определялся на основе изучения флористических остатков, она подразделяется на шесть свит [2]. Самой древней из них является аскольдинская, сложенная ингимбритами, туфами и лавами липаритового состава. Мощность свиты 800–1400 м. В прослоях осадочных пород, залегающих среди аскольдинских вулканитов, собрана ископаемая флора, которая параллелизуется с видами буор-намюсского флористического комплекса, характерного для ниже- и среднеальбских отложений. Однако некоторые геологи допускают возможность формирования этой свиты еще в неокоме [4]. Залегающая на ней с разрывом<sup>1</sup> омсукчанская свита (алевролиты, песчаники, углисто-глинистые сланцы с прослоями конгломератов и каменного угля) по результатам изучения содержащихся в ее породах флористических остатков также датируется

<sup>1</sup> Как показали наблюдения, проведенные Ю.Н. Родновым, омсукчанская свита на некоторых участках фациально замещает верхние горизонты аскольдинской свиты. Очевидно, какие-то части разреза этих свит отлагались одновременно.

нижним—средним альбом. Две другие терригенные свиты прогиба — топтанская и зоринская, судя по налеганию их на омсукчанской, являются более молодыми. Для топтанской свиты также по данным изучения ископаемой флоры принимается позднеальбский возраст, а вопрос о возрасте зоринской свиты в настоящее время однозначно не решен [4]. Отложения зоринской, омсукчанской и аскольдинской свит с небольшим угловым несогласием перекрыты покровами андезитов и туфов, относимых к таватумской свите (мощность 750—900 м). Найденная в прослоях осадочных пород, переслаивающихся с эффузивами, ископаемая флора, по заключению специалистов, аналогична формам арманского флористического комплекса, что позволяет относить образование таватумской свиты к концу альбского и самому началу сеноманского века [2]. Заканчивается разрез континентальной толщи прогиба мощной (700—800 м) пачкой кислых эффузивов, которая известна под названием наяханской свиты (покровные игнимбриты, лавы и туфы липаритов). На подстилающих горизонтах свита залегает с размывом. Ископаемая флора, обнаруженная в нижней части ее разреза, характерна для многих флористических комплексов позднего мела.

Накопление континентальной терригенно-вулканогенной толщи в прогибе сопровождалось становлением многочисленных субвулканических тел и гипабиссальных интрузивов, имеющих самые разные соотношения со стратифицированными образованиями. Субвулканическими аналогами эффузивов аскольдинской свиты считаются прорывающие эту свиту тела невадитов, галька которых содержится в конгломератных прослоях омсукчанской свиты. Судя по этому, внедрение расплава, из которого кристаллизовались невадиты, имело место в начале или середине альба. Более поздние массивы диоритов и диоритовых порфириров прорывают толщу пород аскольдинской и омсукчанской свит, но не встречаются среди таватумских андезитовых лав и туфов, что дает основание считать время становления этих массивов позднеальбским. В отличие от них мелкие субвулканические тела андезитов и андезито-базальтов, а также небольшие (площадь выхода до нескольких десятков квадратных километров) гипабиссальные интрузивы гранодиоритов, кварцевых диоритов и диоритов прорывают не только омсукчанскую, но и таватумскую свиту и потому могут быть отнесены к сеноманским или еще более молодым образованиям. Позднее сформировались неки и другие субвулканические тела, сложенные игнимбритами (автомагматическими брекчиями) липаритовых порфириров, которые рассматриваются как субвулканические аналоги кислых эффузивных покровов наяханской свиты и, следовательно, образовались одновременно с ней. Пересекающие эту свиту многочисленные, но маломощные дайки фельзолипаритов и витрофириров и более крупные дайки и штоки невадитов также связывают с формированием этой свиты, руководствуясь близостью состава соответствующих пород. Таким образом, все упомянутые субвулканические тела, сложенные кислыми вулканитами, принято относить к позднемеловым образованиям. То же самое касается и массивов омсукчанского интрузивного комплекса, сложенных биотитовыми лейкократовыми гранитами, которые прорывают все осадочно-вулканогенные отложения прогиба, включая и наяханскую свиту. Более молодыми эти массивы являются, по-видимому, и по отно-

шению к дайкам фельзолипаритов, витрофиров и невадитов: по крайней мере, эти дайки никогда не встречались в пределах указанных массивов, хотя площадь последних достигает нескольких сотен квадратных километров. Верхняя возрастная граница становления массивов лейкократовых гранитов, а также субвулканических тел и даек кислого состава не установлена, поскольку в прогибе отсутствуют более молодые по отношению к ним осадочные образования. Магматические процессы в прогибе закончились формированием многочисленных и протяженных, но относительно небольших по мощности даек базальтов, возраст которых условно принимался палеогеновым. Эти дайки прорывают все прочие осадочно-вулканогенные, субвулканические и интрузивные образования.

К рассматриваемому прогибу приурочены проявления золото-серебряной эпитермальной, серебро-полиметаллической и касситерит-силикатной рудных формаций.

Известные здесь гидротермальные жилы золото-серебряной эпитермальной формации относятся к двум минеральным типам: адуляр-хлорит-кварцевому и родонит-родохрозит-кварцевому (также иногда с адуляром). Рудная минерализация в обоих типах жил представлена аргентитом, самородным серебром и золотом, галенитом, сфалеритом, пиритом и халькопиритом. Жилы этих двух типов пространственно тесно ассоциируют друг с другом, являясь составными частями единого рудопроявления. По пересечению одних жил другими установлено, что на более раннем этапе образовались адуляр-хлорит-кварцевые, а затем родонит-родохрозит-кварцевые рудные тела. Вмещающими породами как для тех, так и для других служат кислые эффузивы аскольдинской свиты. Родонит-родохрозит-кварцевые прожилки, кроме того, пересекают маломощный горизонт конгломератобрекчий, туфо- и лавобрекчий, песчаников и алевролитов, которые залегают на кислых вулканитах аскольдинской свиты в тех участках ее развития, где она соприкасается с таватумскими андезитами. В то же время жилы адуляр-хлорит-кварцевого состава в указанном горизонте не обнаружены. Более того, преобладающие в этом горизонте конгломератобрекчии содержат гальку гидротермальных пород с аргентитом. Последние сходны по составу с породами адуляр-хлорит-кварцевых жил данного рудопроявления. Поскольку горизонт конгломератобрекчий по существующим представлениям является частью таватумской свиты, сформировавшейся в основном в сеноманском веке поздне меловой эпохи, приведенные выше факты рассматриваются как свидетельство становления данного золото-серебряного рудопроявления в течение значительного интервала времени: от альба, когда образовались адуляр-хлорит-кварцевые жилы, до сеномана или даже более позднего времени, когда формировались рудные тела родонит-родохрозит-кварцевого состава. Изложенная точка зрения, впервые высказанная А.И. Калининым, И.С. Раевской и В.Е. Наталенко, получила довольно широкое признание, однако имеет, по нашему мнению, и слабые места. Наиболее существенным из них является недостаточная надежность определения возраста того горизонта конгломератобрекчий, по соотношениям с которым устанавливалось время формирования рассматриваемых жил. Обычно его считают базальным горизонтом таватумской свиты, однако известно, что обнаруженные в нем отпечатки растительности не исключают, а скорее даже предполагают возможность отложения

соответствующих осадков ранее конца альба — начала сеномана, когда образовалась таватумская свита. Но если этот горизонт действительно отложился в более раннее время, т.е. в раннем мелу, то исчезает основание относить родонит-родохрозит-кварцевые жилы к позднемеловым образованиям и отрывать время их становления от времени становления адуляр-хлорит-кварцевых жил.

Более доказательно устанавливается возрастное положение месторождений касситерит-силикатной формации, поскольку соответствующие рудные жилы пересекают массивы омсукчанского интрузивного комплекса, а сами прорваны дайками базальтов. Судя по этому, оловянные месторождения района сформировались в позднемеловое время. Их постоянная пространственная приуроченность к выходам лейкократовых гранитов омсукчанского комплекса уже давно привела геологов к мысли о существовании между ними парагенных соотношений.

Позднемеловой возраст достаточно четко определяется и для серебро-полиметаллических проявлений прогиба: большинство жильных тел этого типа залегает в эффузивах наяханской свиты, и, хотя соотношения рудных тел с базальтовыми дайками неизвестны, наличие в районе рудопроявлений, промежуточных по типу между серебро-полиметаллической и касситерит-силикатной формациями, позволяет предполагать, что эти формации здесь связаны фаціальными переходами и что, следовательно, серебро-полиметаллическая минерализация возникла здесь, как и касситерит-силикатные месторождения, еще до внедрения базальтового расплава.

Таким образом, в результате проведенных в районе геологических исследований магматические породы и гидротермальные образования прогиба в большинстве случаев удается разделить по возрасту на ранне-позднемеловые. Это, однако, не обеспечивает решения вопроса о существовании тесной возрастной сопряженности известных здесь рудопроявлений с той или иной конкретной магматической формацией. Об этом возможно судить лишь при существенном уточнении времени формирования всех представленных в прогибе магматитов и рудных проявлений. Исследование их К-Аг возраста, по-видимому, приближает нас к этой цели. Такого рода работы, проведенные здесь в предшествующее время, касались в основном гранитов омсукчанского комплекса и в единичных случаях — эффузивов наяханской и таватумской свит [3, 1]. При этом полученные значения возраста противоречили геологическим данным о последовательности формирования датированных пород. В некоторых случаях К-Аг даты, относящиеся к разновозрастным образованиям, значительно различались.

В ходе наших исследований измерен К-Аг возраст 82 образцов пород Балыгычано-Сугойского прогиба, в число которых входят эффузивы аскольдинской, таватумской и наяханской свит и их субвулканические аналоги, лейкократовые граниты из массивов омсукчанского интрузивного комплекса, базальты из пересекающих их даек, а также адуляры из родонит-родохрозит-кварцевых и адуляр-хлорит-кварцевых жил, приуроченных к выходам аскольдинской свиты. К-Аг возраст гидротермалитов из месторождений олова нами не изучался в связи с очень низкими содержаниями калия в этих породах. Однако время образования этих месторождений, как оказалось, достаточно точно устанавливается по возрасту вмещающих

рудные жилы лейкократовых гранитов омсукчанского комплекса и пересекающих эти жилы базальтовых даек.

Содержание радиогенного аргона определялось методом изотопного разбавления с применением в качестве трасера моноизотопа  $^{38}\text{Ar}$ . Выделение и очистка аргона из образцов велись на металлической установке АУ-4М, разработанной и изготовленной в ИГЕМ АН СССР. Изотопный анализ аргона проводился на модернизированном масс-спектрометре МИ-1201, чувствительность которого в результате конструктивных переделок в области источника была поднята до  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  А/(нг/с) [5]. Минимальное содержание воздушного аргона в холостом опыте на установке АУ-4М составляло 1–2 нг. В опытах с образцами примесь  $^{40}\text{Ar}_{\text{возд}}$  несколько выше: при плавлении навесок 1–3 г она составляла 20–30% и только для минералов и пород с содержанием калия 0,5–1 доходила до 80%. Точность измерений аргона контролировалась измерением содержания радиогенного аргона в эталонных пробах, а также измерением изотопного состава воздушного аргона.

Содержание калия определялось методом пламенной фотометрии с использованием дифракционной решетки, фотоумножителя ФЭУ-22 и высокочувствительного гальванометра с отсчетным устройством УФ-206.

Точность определения составляла 1–3 отн.% в зависимости от содержания калия.

Расчет возраста проводили как по применявшимся ранее значениям констант (см. таблицу, правый столбец), так и по константам, рекомендованным Международной подкомиссией по геохронологии в 1976 г. на геологическом конгрессе в Австралии.

Важнейший аспект интерпретации данных изотопной геохронометрии — оценка их геологической достоверности, понимаемой как соответствие полученных возрастных цифр времени проявления интересующего нас геологического события. Такая оценка, как известно, может быть получена целым рядом способов, в частности путем сопоставления между собой результатов радиологического и палеонтологического датирования или данных разных радиологических методов измерения возраста. Однако в рассматриваемом районе радиологический возраст пород определялся лишь по отношению  $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ , а сопоставление радиологического возраста с данными палеонтологии затруднено недостаточной точностью или недостаточной надежностью последних. Поэтому геологическую достоверность приведенных в таблице радиологических данных мы оцениваем по степени совпадения между собой возрастных значений, полученных для разных минералов из одного и того же образца или для совокупности пород, формирование которых должно было происходить практически одновременно (гранитоиды одного интрузивного комплекса, эффузивы одной и той же свиты, жильные породы одной и той же стадии гидротермального процесса и т.п.). Дополнительную информацию о достоверности радиологического возраста мы получали, сопоставляя последовательность формирования датированных пород, вытекающую из значения их К-Аг возраста, с той последовательностью, которая установлена геологическими наблюдениями (по пересечению одних жил другими и т.п.).

Проведенный с использованием указанных критериев анализ показал,

К-Аг возраст некоторых магматических пород и гидротермальных образований Балыгычано-Сугойского наложенного прогиба

Номер образца	Порода, минерал	К, вес. %	Аг, нг/г	t, млн. лет	
				$\lambda_{\beta} = 4,962 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$ , $\lambda_e = 0,581 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$	$\lambda_{\beta} = 4,72 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$ , $\lambda_e = 0,557 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$
1	2	3	4	5	6
Базальты из даек					
9376	Валовая проба	2,11 ± 0,03	11,4 ± 0,5	75 ± 4	77 ± 4
9272	То же	0,70 ± 0,02	3,8 ± 0,3	76 ± 6	78 ± 6
9271	"	1,26 ± 0,02	6,9 ± 0,5	77 ± 5	79 ± 5
9597	"	1,73 ± 0,03	9,5 ± 0,5	77 ± 4	79 ± 4
9270	"	1,53 ± 0,02	8,5 ± 0,5	78 ± 4	80 ± 4
9785	"	1,09 ± 0,03	6,2 ± 0,5	79 ± 5	81 ± 5
Лейкократовые граниты омсукчанского интрузивного комплекса					
9455	Биотит	6,18 ± 0,05	33,9 ± 0,8	77 ± 3	79 ± 3
9898	Калишпат	7,42 ± 0,06	40,8 ± 0,9	78 ± 4	80 ± 4
9574	"	8,74 ± 0,07	48,2 ± 1,0	78 ± 3	80 ± 3
9570	"	8,19 ± 0,07	45,3 ± 1,0	78 ± 3	80 ± 3
9206	Валовая проба	4,37 ± 0,04	24,0 ± 0,5	78 ± 4	80 ± 4
9395	То же	3,95 ± 0,04	21,8 ± 0,6	78 ± 3	80 ± 3
9900	Калишпат	7,47 ± 0,06	42,0 ± 1,0	79 ± 4	80 ± 4
9899	Биотит	7,03 ± 0,06	39,8 ± 0,9	79 ± 4	81 ± 4
9195	"	7,13 ± 0,06	40,3 ± 1,0	80 ± 3	82 ± 3
9572	Калишпат	8,64 ± 0,07	49,0 ± 1,0	80 ± 3	82 ± 3
9571	Плагиоклаз	0,81 ± 0,03	4,6 ± 0,3	80 ± 5	82 ± 5
Кислые эффузивы наяханской свиты и их субвулканические аналоги					
10193	Микрозернистая основная масса	4,11 ± 0,04	21,9 ± 0,6	75 ± 4	76 ± 4
10190	То же	4,44 ± 0,04	24,4 ± 0,8	76 ± 4	78 ± 4
10291	Плагиоклаз порфировых вкрапленников	1,02 ± 0,03	5,5 ± 0,4	76 ± 6	78 ± 6
10133	Микрозернистая основная масса	5,55 ± 0,04	30,0 ± 0,7	77 ± 4	78 ± 4
9311	Валовая проба	3,69 ± 0,04	20,4 ± 0,6	78 ± 4	80 ± 4
10132	Калишпат порфировых вкрапленников	11,87 ± 0,1	66,8 ± 1,6	79 ± 3	80 ± 3
10251	То же	10,45 ± 0,1	58,6 ± 1,2	79 ± 3	80 ± 3
9309	Валовая проба	3,60 ± 0,04	20,1 ± 0,6	79 ± 4	81 ± 4
9371	То же	3,46 ± 0,04	19,3 ± 0,6	79 ± 4	81 ± 4
9318	"	3,40 ± 0,04	19,0 ± 0,6	79 ± 4	81 ± 4
9202	"	3,49 ± 0,04	20,0 ± 0,5	80 ± 4	82 ± 4
9803	"	3,46 ± 0,04	19,7 ± 0,6	80 ± 4	82 ± 4
10256	Биотит порфировых вкрапленников	6,95 ± 0,05	39,7 ± 0,9	81 ± 3	83 ± 3
Андезитовые порфириты таватумской свиты и их субвулканические аналоги					
9999	Роговая обманка	0,32 ± 0,02	1,8 ± 0,15	78 ± 6	80 ± 6
9982	Плагиоклаз	0,62 ± 0,03	3,7 ± 0,3	83 ± 5	85 ± 5
9375	Валовая проба	1,93 ± 0,03	11,5 ± 0,5	83 ± 4	85 ± 4
2063	То же	1,88 ± 0,03	11,1 ± 0,4	84 ± 6	86 ± 6
10073	Мелкозернистая основная масса	1,29 ± 0,03	7,8 ± 0,6	85 ± 6	87 ± 6
9377	Валовая проба	0,82 ± 0,03	5,0 ± 0,4	86 ± 8	88 ± 8
10049	Роговая обманка	0,71 ± 0,03	4,6 ± 0,3	91 ± 5	94 ± 5
Родонит-родохрозит-кварцевые жилы с золото-серебряной минерализацией					
9983	Адуляр	10,08 ± 0,09	55,2 ± 1,2	77 ± 3	79 ± 3
9946	"	10,73 ± 0,09	59,2 ± 1,4	78 ± 3	80 ± 3
9947	"	6,70 ± 0,06	36,8 ± 0,8	78 ± 3	80 ± 3
9794	"	9,01 ± 0,07	49,8 ± 1,0	78 ± 3	80 ± 3
9945	"	10,99 ± 0,09	61,1 ± 1,4	78 ± 3	80 ± 3
9685	"	12,59 ± 0,11	72,5 ± 1,5	81 ± 3	83 ± 3

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
9686	"	12,59 ± 0,11	72,7 ± 1,5	82 ± 3	84 ± 3
9948	"	12,57 ± 0,11	73,2 ± 1,6	82 ± 3	84 ± 3
9799	"	10,70 ± 0,09	63,4 ± 1,4	83 ± 3	85 ± 3
9684	"	11,80 ± 0,10	69,8 ± 1,4	83 ± 3	85 ± 3
8844	"	11,20 ± 0,09	67,1 ± 1,5	85 ± 3	87 ± 3
8841	"	9,31 ± 0,07	57,4 ± 1,5	87 ± 4	89 ± 4
9576	"	10,20 ± 0,10	63,7 ± 1,8	88 ± 4	90 ± 4
9687	"	9,96 ± 0,09	63,3 ± 1,4	90 ± 3	92 ± 3
Адуляр-хлорит-кварцевые жилы с золото-серебряной минерализацией					
9701	Валовая проба	5,26 ± 0,04	29,5 ± 0,7	79 ± 3	81 ± 3
9845	Адуляр	9,37 ± 0,08	53,4 ± 1,2	80 ± 3	82 ± 3
9702	"	9,35 ± 0,06	53,3 ± 1,2	80 ± 3	82 ± 3
9704	Валовая проба	7,50 ± 0,06	42,4 ± 0,9	80 ± 3	82 ± 3
9703	То же	5,22 ± 0,05	30,5 ± 0,7	82 ± 3	84 ± 3
9706	Адуляр	12,40 ± 0,11	72,0 ± 1,5	82 ± 3	84 ± 3
8843	"	10,65 ± 0,09	61,6 ± 1,5	82 ± 3	84 ± 4
9578	"	12,00 ± 0,11	71,2 ± 2,0	84 ± 3	86 ± 3
9783	"	12,74 ± 0,11	76,6 ± 1,6	85 ± 3	87 ± 3
9788	Валовая проба	5,00 ± 0,04	30,2 ± 0,7	85 ± 3	87 ± 3
9705	Адуляр	12,52 ± 0,11	75,2 ± 1,5	85 ± 3	87 ± 3
9577	"	12,20 ± 0,11	74,2 ± 2,0	86 ± 4	88 ± 4
9798	"	11,30 ± 0,09	70,0 ± 1,4	87 ± 3	89 ± 3
9579	"	12,10 ± 0,11	75,5 ± 2,0	89 ± 3	91 ± 3
8842	"	11,56 ± 0,09	76,9 ± 2,0	94 ± 3	96 ± 3
Кислые эффузивы аскольдинской свиты и их субвулканические аналоги (невадиты)					
9250	Валовая проба	6,55 ± 0,06	35,6 ± 1,0	77 ± 3	79 ± 3
9253	То же	1,86 ± 0,03	10,2 ± 2,0	77 ± 3	79 ± 3
9981	"	6,90 ± 0,03	38,1 ± 0,9	78 ± 3	80 ± 3
9710	"	7,28 ± 0,06	40,5 ± 0,9	78 ± 3	80 ± 3
10240	Микрозернистая основная масса	6,25 ± 0,05	34,8 ± 0,7	78 ± 3	80 ± 3
9784	Валовая проба	7,50 ± 0,06	42,8 ± 0,8	80 ± 3	82 ± 3
9787	То же	6,33 ± 0,05	36,4 ± 0,7	81 ± 3	83 ± 3
9792	"	4,33 ± 0,04	25,4 ± 0,5	81 ± 3	83 ± 3
9249	"	5,30 ± 0,04	30,2 ± 0,6	81 ± 3	83 ± 3
9399	"	2,50 ± 0,04	14,3 ± 0,7	81 ± 4	83 ± 4
9707	Валовая проба	3,10 ± 0,04	18,0 ± 0,7	82 ± 4	84 ± 4
9599	То же	2,61 ± 0,04	15,5 ± 0,8	83 ± 4	85 ± 4
9777	"	0,54 ± 0,03	3,3 ± 0,2	84 ± 8	86 ± 8
9793	"	6,62 ± 0,05	39,6 ± 0,7	84 ± 3	86 ± 3
9818	"	2,35 ± 0,04	14,6 ± 0,6	87 ± 5	89 ± 5
10241	Калишпат порфириновых вкрапленников	8,39 ± 0,07	53,0 ± 1,2	89 ± 3	91 ± 3

Примечание. Обр. 9455 и 9574, 9570 и 9571, 8899 и 8900, 10240 и 10241, 10132 и 10133, 10190, 10256 и 10291, 10073 и 10067, 9999 и 9982, 10193 и 10251 — сингенетичные минералы, извлеченные из одного и того же штуфа породы.

что геологические формации прогиба по характеру полученных радиологических данных можно разделить на две группы (см. таблицу).

В первую из них объединены те формации, радиологическое датирование которых по разным пространственно удаленным в своем залегании образцам или по разным минералам из одного и того же штуфа породы дает согласующиеся (в пределах ошибки анализа) значения возраста. В эту группу вошли наиболее молодые магматические образования прогиба: дайки базальтов, массивы лейкократовых гранитов, покровные и субвулканические образования наяханской свиты. Последовательность формирования этих магматитов, установленная геологическими наблюдениями, воспроизводится и по средним значениям их К-Аг возраста (эффузивы наяханской свиты 79 млн. лет, лейкократовые граниты 78 млн. лет, базальты 77 млн. лет). Как видим, эти значения не противоречат также геологостратиграфическим данным, устанавливающим формирование всех этих пород в позднемеловую эпоху. Все это позволяет думать, что К-Аг даты, относящиеся к породам рассматриваемых формаций, отражают истинное время их образования. Правда, практически полное совпадение значения К-Аг возраста у трех столь разнообразных по составу и фациальной принадлежности формаций можно рассматривать и как результат полного "омоложения" пород наиболее древней из них (наяханская свита) в период формирования более молодых пород. Однако согласованность между значениями возраста, полученными для наяханских вулканитов по разным существующим в одних и тех же образцах минералам (см. таблицу, обр. 10132 и 10133, 10193 и 10251, 10256 и 10293), а также та большая однородность возрастных цифр, которая характерна для всей совокупности датированных образцов этой формации, противоречит высказанному предположению. По-видимому, представленные в таблице К-Аг возрастные данные для наяханских вулканитов соответствуют истинному времени образования последних, и все три магматические формации рассматриваемой группы, а также касситерит-силикатные и серебро-полиметаллические рудопроявления района действительно сформировались за очень короткий промежуток времени.

Во вторую группу входят формации, для которых характерна заметная неоднородность определенных для них значений К-Аг изотопного возраста: для аскольдинских вулканитов — разброс возрастных цифр составляет 77–89 млн. лет, для таватумской свиты возрастные значения попадают в интервал 78–91 млн. лет, а для золото-серебряносных жил обоих выявленных здесь минеральных типов цифры К-Аг возраста колеблются в пределах 79–94 (адуляр-хлорит-кварцевые жилы) и 78–90 млн. лет (родонит-родохрозит-кварцевые жилы). Другой особенностью этой группы является несоответствие между данными радиологического и геолого-палеонтологического методов датирования формаций. Такое несоответствие несомненно существует для аскольдинских вулканитов и для адуляр-хлорит-кварцевых жил: ни одна из полученных для них К-Аг возрастных цифр не отвечает раннемеловой эпохе, в которую, судя по результатам геолого-палеонтологических исследований, эти формации образовались. Для таватумских вулканитов и родонит-родохрозит-кварцевых жил такое несоответствие хотя и не установлено ввиду известной неопределенности их геологического возраста, но представляется весьма вероятным по аналогии, так как

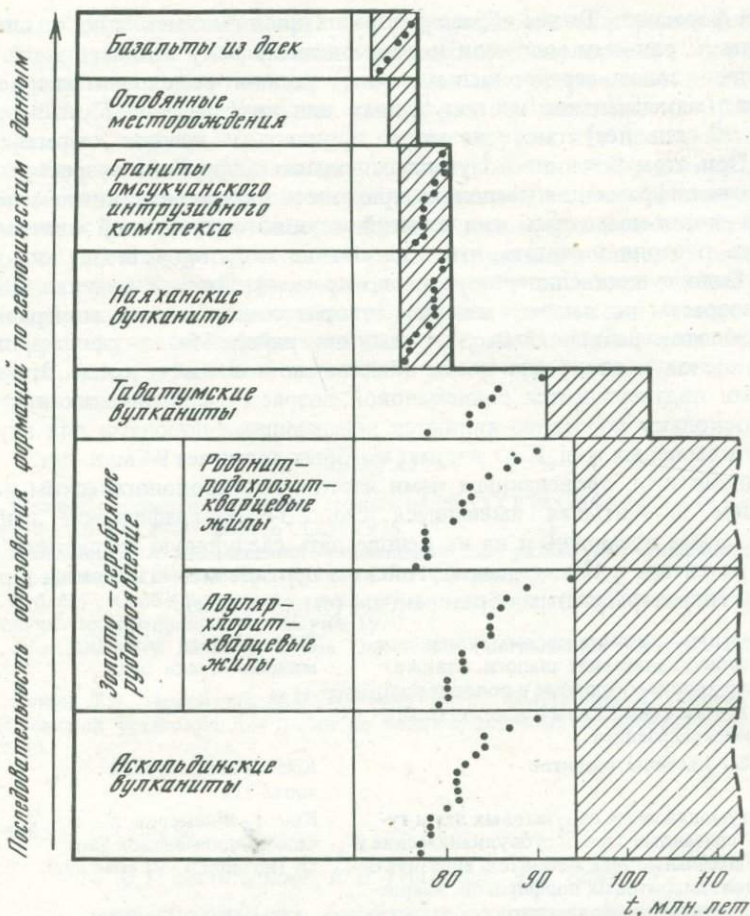


Рис. 6/н. Вариации значений К-Аг возраста пород для ряда последовательно образовавшихся магматических и рудных формаций Балыгычано-Сугойского прогиба. Заштрихованные поля — наиболее вероятное время образования соответствующих формаций (по радиологическим и геологическим данным)

радиологические данные для всех формаций рассматриваемой группы носят одинаковый характер. Для интерпретации этих цифр весьма важным является то обстоятельство, что наименьшие из них (77–79 млн. лет) соответствуют моменту становления няяханской вулканогенной свиты и массивов омсукчанских гранитов. Это дает основание считать, что все представленные в таблице значения возраста, относящиеся ко второй группе формаций, отражают полную или частичную потерю породами радиогенного аргона в связи с их прогревом в ходе формирования пэзднемеловых магматитов. В соответствии с этим времени образования формаций второй группы должны отвечать самые древние из полученных для каждой из них цифр возраста. Для таватумской свиты это значение 91 млн. лет, однако и оно скорее всего "омоложено" по отношению к истинному возрасту

данной формации. Таким образом, образование таватумских пород следует относить к раннему мелу или к сеноманскому веку позднего мела. Становление золото-сереброносных жил родонит-родохрозит-кварцевого состава (максимальное из полученных для них значений К-Аг возраста равно 90 млн. лет) также не могло происходить позднее сеноманского века. При этом близость полученных для них цифр К-Аг возраста с возрастными цифрами для расположенных здесь же заведомо нижнемеловых адуляр-хлорит-кварцевых жил с такой же золото-серебряной минерализацией не позволяет считать, что образование гидротермалитов этих двух типов было существенно разорвано во времени. Данные изучения изотопного возраста, по нашему мнению, говорят о том, что оба минеральных типа золото-сереброносных жил в этом районе были сформированы в раннемеловую эпоху, причем не обязательно в самом ее конце. Этими же данными подтверждается раннемеловой возраст аскольдинских вулканитов, поскольку последние являются вмещающими породами для адуляр-хлорит-кварцевых жил, К-Аг возраст которых достигает 94 млн. лет.

Подводя итог проведенным нами изотопно-геохронологическим исследованиям и учитывая имеющиеся геолого-стратиграфические данные, мы полагаем возможным на их основе дать следующую возрастную привязку развитым в Балыгычано-Сугойском прогибе магматическим и рудосносным гидротермальным образованиям (см. рисунок).

Аскольдинская свита кислых вулканитов и ее субвулканические аналоги, а также адуляр-хлорит-кварцевые и родонит-родохрозит-кварцевые жилы с золото-серебряной минерализацией	Раннемеловая эпоха (не моложе 94 млн. лет)
Мелкие массивы диоритов	Конец раннемеловой эпохи (?)
Таватумская свита андезитовых лав и туфов; связанные с ними субвулканические и гипабиссальные тела андезитов, андезито-базальтов, диоритовых порфиритов, кварцевых диоритов, гранодиоритов	Конец раннемеловой — начало позднемеловой эпохи (не моложе 91 млн. лет)
Наяханская свита липаритовых вулканитов и их субвулканические аналоги	Кампанский век (75–82 млн. лет)
Омсукчанский гранитный комплекс; месторождения олова касситерит-силикатной формации и серебро-полиметаллические рудопроявления	Кампанский век (77–80 млн. лет)
Дайки базальтов	Кампанский век (75–79 млн. лет)

В представленной возрастной схеме новым по сравнению с взглядами предшествующих исследователей является включение родонит-родохрозит-кварцевых золото-сереброносных жил в число раннемеловых образований и отнесение даек базальтов не к палеогеновым, а к верхнемеловым магматическим формациям данного наложенного прогиба. Впервые получено также радиологическое обоснование раннемелового возраста аскольдинской свиты и адуляр-хлорит-кварцевых жил с золото-серебряным оруденением. Кроме того, уточнено время формирования наяханской свиты и омсукчанского интрузивного комплекса.

Результаты проведенных радиологических исследований дают возмож-

ность говорить о тесной возрастной сопряженности гидротермальных процессов, приведших к образованию кварц-хлорит-адюляровых и родонит-родохрозит-кварцевых жил с раннемеловым извержением кислых лав аскольдинской свиты. Учитывая также, что эти геологические формации в некоторых случаях ассоциируют друг с другом и в пространственном отношении, можно сделать вывод о существовании между ними парагенетической связи. Такое заключение определяет необходимость повышенного внимания к участкам развития аскольдинских эффузивов и их субвулканических аналогов при проведении соответствующих поисковых работ.

Аналогичные основания существуют для объединения в единый парагенезис лейкократовых гранитов омушчанского комплекса и месторождений касситерит-силикатной формации данного района. Менее ясен вопрос о связи с этими гранитами известной здесь серебро-полиметаллической минерализации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каталог определений возраста горных пород СССР радиологическими методами: Северо-Восток СССР. Л.: Мингео СССР, 1975.
2. Решения Межведомственного совещания по разработке унифицированных стратиграфических схем Северо-Востока СССР. Магадан, 1978.
3. Руб М.Г. Особенности вещественного состава и генезиса рудоносных вулканоплутонических комплексов. М.: Наука, 1970.
4. Самылина В.А. Меловая флора. Омсукчана (Магаданская область). Л.: Наука, 1976.
5. Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Пупырев Ю.Г., Колесников А.Г. Новая модель металлической установки для работ по калий-аргоновому датированию. — В наст. сб., с. 43.

УДК 550.93—621.039.86

*Л.Г. Филимонова, Ю.В. Гольцман, Э.Д. Баирова*

### ПЕРИОДИЧНОСТЬ ОРОГЕННОГО ВУЛКАНИЗМА ЮЖНОГО СИХОТЭ-АЛИНЯ И ГЕНЕЗИС ЕГО ПРОДУКТОВ ПО ДАННЫМ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СТРОНЦИЯ

Происхождение вулканогенных толщ и периодичность (цикличность) вулканических процессов — важнейшие проблемы палеовулканологии. Хотя в понятиях об объеме циклов и сущности явления периодичности действия магматических очагов существуют противоречивые мнения, данные геологических исследований притихоокеанских областей показали, что циклическое строение поздне-меловых, палеогеновых и неогеновых вулканических толщ — широко распространенное явление. В объеме отдельных геотектонических циклов, захватывающих иногда несколько геологических периодов, выделяются частные, продолжительность которых изменяется в пределах 10—25 млн лет. Эти частные циклы, как правило, проявляются крупными ритмами отложений, обычно отделенных друг от друга несогласиями. Анализ цикличности проявлений магматической деятельности отдельных регионов облегчает выделение структурно-фор-

мационных зон. При решении ряда петрологических проблем, а также вопросов связи вулканизма и рудообразования большое значение придается происхождению вулканитов, слагающих ритмичные, контрастные по составу вулканогенные толщи. Выделение среди сложно построенной вулканогенной толщи комплексов, извергнутых на поверхность синхронно с продуктивными рудами вулканогенного типа, позволяет выделять рудоносные структуры, а установленную глубину генерации этих вулканитов можно относить и к вулканогенным рудам, связанным с ними парагенетически.

В настоящее время имеются лишь отдельные работы, посвященные рассмотрению перечисленных вопросов. Так, взаимоотношения контрастных вулканитов, принадлежащих отдельным вулcano-тектоническим структурам Чилийского отрезка Тихоокеанского пояса, и изотопный состав стронция в них позволили Р. Торпу, П. Франкису [14], А. Зигерсу и др. [13] считать андезиты производными единого магматического очага. В то же время Д. Джеймс и др. [11], Х. Пичлер, В. Зейл [12] пришли к заключению, что формирование некоторых андезитов и дацитов, принадлежащих различным вулканическим постройкам этого же пояса, могло происходить в разобщенных магматических очагах, расположенных как в пределах дифференцированной мантии, так и в нижних слоях консолидированной коры. Л.В. Таусон и др. [5] на основе рассмотрения данных по изотопному составу стронция вулканитов одного из фрагментов Охотско-Чукотского вулканического пояса также пришли к выводу о том, что объяснить появление наблюдаемой ныне совокупности вулcano-плутонических ассоциаций можно в том случае, если предположить существование нескольких вулканических очагов в течение формирования вулканического пояса.

Несмотря на широкую распространенность субаэральных вулканогенных образований в пределах Южного Сихотэ-Алиня, до недавнего времени их изучению уделялось значительно меньше внимания, чем интрузивным породам. Однако широкое распространение на этой территории руд вулканогенного типа, открытых в последние годы, несомненно является основанием для более детального изучения особенностей орогенного вулканизма Сихотэ-Алиня и послужило, в частности, стимулом для выполнения настоящего исследования.

В предлагаемой статье проблема возраста и цикличности орогенного вулканизма Сихотэ-Алиня рассматривается на основании результатов обобщения многочисленных ранее полученных К-Аг датировок. Для решения вопроса о происхождении магм сделана попытка привлечь данные изучения отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , которое, как показали многочисленные исследования за истекшие 10–15 лет, может быть эффективно использовано в качестве изотопной "метки" источника вещества магматических пород.

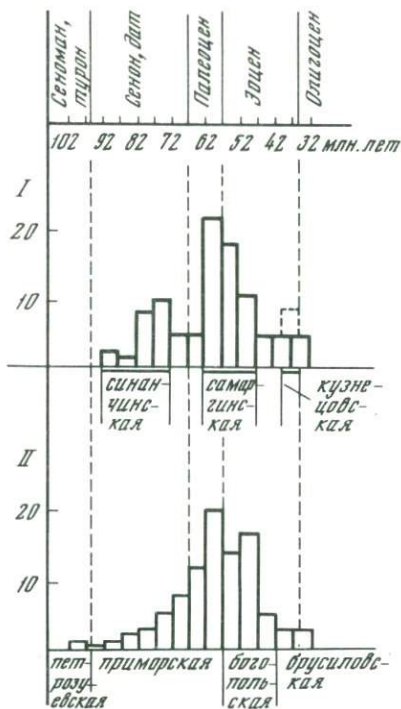
Периодичность вулканической деятельности на территории Южного Сихотэ-Алиня, являющегося частью глобальной Тихоокеанской вулканической структуры, была подмечена И.И. Берсеновым, Е.В. Быковской, И.Н. Томсоном и М.А. Фаворской, которые явились одними из первых исследователей вулканического пояса. В результате расчленения вулканогенной толщи на основе редко встречающейся флоры и изучения условий залегания вулканитов контрастного состава в геологических разре-

зах были выделены вулканические свиты, отличающиеся преобладанием кислых и основных разновидностей. К этапу становления вулканического пояса были отнесены следующие вулканические свиты по мере уменьшения их относительного возраста: синанчинская (основной состав), приморская (кислый состав), самаргинская (основной, средний состав), богопольская (кислый состав) и кузнецовская (основной состав). Некоторым из перечисленных свит соответствуют аналоги, разобщенные латерально и имеющие собственные названия.

Дальнейшее более детальное изучение петрографического состава вулканитов орогенной толщи, а также появившиеся в достаточном количестве данные радиологического датирования позволили, с одной стороны, подтвердить высказанные ранее соображения о существовании среди вулканитов как кислого, так и основного состава разновозрастных составляющих. С другой стороны, новые результаты изотопного датирования позволили В.А. Баскиной, И.К. Волчанской [3] и другим исследователям считать, что ряд вулканогенных образований контрастного состава был извергнут на поверхность практически одновременно. Наряду с накоплением данных К-Аг датирования происходило накопление сведений о флороносных горизонтах в вулканитах. В результате практически вся толща вулканитов Южного Сихотэ-Алиня в работах ряда исследователей, в частности В.В. Ветренникова [4], рассматривается как верхнемеловая. В связи с этим появились взгляды, оспаривающие циклический характер вулканизма на рассматриваемой территории. Изотопно-геохронологические данные, позволяющие относить вулканогенные горизонты к палеоцену и эоцену, стали подвергаться сомнению без должного основания. При этом не принималось во внимание, что палеонтологические методы определения возраста магматических образований не в состоянии разделять с достаточной достоверностью горизонты, возраст которых различается на 10–20 млн. лет. Между тем такие задачи с успехом решаются с применением методов изотопного датирования.

На основе данных, полученных в лаборатории изотопной геохронологии ИГЕМ АН СССР авторами сделана попытка обобщения результатов измерения К-Аг возраста эффузивных образований. При этом анализ данных, относящихся к вулканогенным образованиям основного и кислого состава, проводился отдельно. На рис. 1 представлены гистограммы распределения радиологических возрастов по определенным интервалам для пород кислого и среднего состава. Для вулканитов основного и среднего состава выделились три возрастные группы с кульминациями вулканической активности в сеноне-дате (82–72 млн.лет), палеоцене-эоцене (62–52 млн.лет) и позднем эоцене (42–37 млн.лет), которые соответствуют выделенным геологическими методами вулканическим свитам: синанчинской, самаргинской, кузнецовской. На гистограмме для вулканитов кислого состава не наблюдается подобного четкого чередования кульминационных периодов вулканической деятельности с периодами относительного покоя. Однако форма гистограммы позволяет отметить, что на фоне активной деятельности вулканов, продуцирующих магму кислого состава, выступают два периода относительной активности. Кульминация первого периода относится к концу дата и началу палеоцена и соответствует липаритам и липарито-дацитам приморской свиты, имеющей на территории несколько возраст-

Рис. 1. Гистограммы распределения К-Аг возрастов вулканогенных образований среднего основного (I) и кислого (II) составов



ных аналогов. Второй максимум относительной активности относится к эоцену и соответствует ультракислым калиевым липаритам боготопской свиты. По-видимому, происходило перекрытие времени образования вулканитов двух свит. Эоценовый этап начался раньше завершения дат-палеоценового.

Таким образом, К-Аг геохронологические данные для вулканитов Сихотэ-Алиня подтверждают высказанные ранее предположения многих исследователей о периодичности вулканической деятельности на изучаемой территории. Однако упомянутые данные не позволяют рассматривать как закономерность одновременное формирование вулканитов контрастного состава. Сравнение двух гистограмм наводит на мысль о периодическом извержении на поверхность

вулканитов, принадлежащих не только отдельно кислым и основным сериям. Кульминации магматической активности кислого и основного вулканизма практически не совпадают. Магматические очаги, генерирующие магму контрастного состава, проявляли максимальную активность попеременно. Последовательность извержения на поверхность вулканогенного материала контрастного состава соответствует наблюдаемым соотношениям выделенных вулканических свит.

Таким образом, сравнение гистограмм распределения значений К-Аг возрастов вулканитов кислого и основного состава дает основание полагать, что импульсы магматических очагов, генерирующие магмы контрастного состава, возникали попеременно и поэтому, возможно, в различных глубинных горизонтах.

Отмеченные ранее [6] геохимические особенности, присущие вулканитам каждого периода развития вулканического пояса, послужили основой выбора объектов для исследования изотопного состава стронция. Были отобраны пробы вулканитов, различные по положению в геологическом разрезе, геохимическим особенностям и принадлежности к определенным периодам вулканической активности. Число данных по изотопному составу стронция для каждого периода развития было недостаточным для построения изохронных зависимостей. Поэтому основное внимание при интерпретации изотопных данных уделялось сопоставлению величин первичных отношений ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>0</sub>.

Изотопный анализ стронция (см. таблицу) проводился на масс-спектро-

метре МИ-1311, приспособленном для точных измерений твердофазных образцов, и на масс-спектрометре МИ-1320, позволяющем проводить изотопный анализ стронция с точностью порядка 0,01% [9, 10]. Точность измерений контролировалась посредством анализа стандартного образца изотопного состава стронция SRM-987. В серии измерений (7 опытов), проведенных в период исследования изучаемых проб, получено среднее значение нормированного отношения  ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} = 0,71015 \pm 0,00007$ . Химическая подготовка проб и масс-спектрометрические измерения проведены по разработанной нами методике [2]. Ряд образцов, представленных в таблице, проанализирован как на масс-спектрометре МИ-1311, так и на приборе МИ-1320. Результаты, полученные на обоих приборах, согласуются между собой в пределах погрешности, указанных в таблице.

Для определения радиогенной добавки изотопа  ${}^{87}\text{Sr}$  при вычислении первичного отношения  $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0$  использовались значения K-Ar возраста и Rb/Sr отношения, предварительно измерявшиеся рентгено-флюоресцентным методом с точностью 10–20%. Для изотопного анализа выбирались образцы пород, в которых Rb/Sr отношения достаточно малы для того, чтобы можно было бы пренебречь вкладом соответствующей погрешности в результирующую погрешность вычисленного значения первичного отношения  $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0$ .

В ходе настоящего исследования по сравнению с ранее опубликованными результатами [7] были получены новые данные по изотопному составу стронция в некоторых породах изучаемого вулканического пояса. В таблице приведены все полученные к настоящему времени изотопные данные и некоторые другие геохимические характеристики. Анализ K-Ar возраста с учетом ряда геохимических данных (изменение кремнекислотности, щелочности и др), а также особенностей геологического строения и развития территории [1] позволил считать, что значения первичных отношений  $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0$ , изменяющиеся от 0,704 до 0,708, можно относить к горизонтам предварительно дифференцированной мантии. Основными критериями, позволившими сделать такой вывод, были следующие: 1) отсутствие прямой пропорциональной зависимости между содержаниями кремнезема и радиогенного стронция и, наоборот, прямая связь последнего с величиной общей щелочности и долей калия в ее сумме; 2) удвоение мощности земной коры за время извержения орогенных вулканитов не могло произойти без мощного притока вещества извне (т.е. из мантии). Можно было бы предположить, что существенное заимствование корового материала могло происходить в тех слоях земной коры, которые обеднены кремнеземом (например, гипотетический флогопитовый слой или прослой карбонатов). В таком случае мы должны предположить длительную остановку магматического расплава в пределах непротивященного глубинного горизонта, происходившую на значительной территории. По-видимому, такое явление не могло стабильно сохраняться на значительной территории, на которой мы наблюдаем довольно монотонный химический состав вулканитов каждого цикла.

В силу изложенных соображений мы рассматриваем эволюцию изотопного состава стронция вулканитов контрастного состава и вещества верхней мантии как эволюцию комагматических образований. На рис. 2 и 3 изображены эволюционные диаграммы соответственно для пород основно-

## Геохимическая характеристика вулканогенных пород Сихотэ-Алиня

Номер образца	Свита	Порода	Место отбора пробы	К-Аг возраст, млн. лет	SiO <sub>2</sub> , %
516	Синан- чинская	Базальт	Среднее течение р. Милоградовки	80	48,84
540		Андезито- базальт	Верхнее течение р. Милоградовки	80	51,42
668	Самар- гинская	Андезит	Среднее течение р. Журавлевки	56	53,66
652			Верховье р. Красной	60	59,20
12/77		"	Верховье р. Зеркальной	56	59,25
93/78		"	Среднее течение р. Тальниковой	61	59,78
718	Кузнецо- вская	"	Среднее течение р. Зеркальной	42	60,70
602	Примор- ская	Дацит	Среднее течение р. Зеркальной	76	68,36
548		Липарит	Верховье р. Милоградовки	61	71,50
712		"	Устье р. Тадуши	60	71,60
228/78	Бого- польская	Липари- то-дацит	Среднее течение р. Васильковки	53	70,35
23/78		Березовская	Там же	55	75,55
100/78		Липарит толща	Среднее течение р. Тальниковая	55	74,70
87/76	Тиссовская толща		Верховье р. Рудной	50	71,40
13/77		Дацит	Верховье р. Павловки	57	67,35

\* Отмеченные данные получены на масс-спектрометре МИ-1320, остальные – на МИ-1311.

го и кислого составов. Исходя из измеренных значений изотопных отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  построены линии эволюции этого отношения и на графиках нанесены точки, отвечающие величине  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  в моменты кристаллизации пород, фиксируемые К-Аг датировками. Экстраполяция линий эволюции изотопного состава стронция в глубь геологического времени (т.е. влево от этих точек) не приводит к одной точке пересечения, что указывает на отсутствие единого магматического очага. Дальнейшая интерпретация основывается на пересечении экстраполированных линий со средней мантийной линией эволюции отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , отвечающей океаническим базальтам [8]. Точки пересечения линий эволюции андезитов и андезито-базальтов различного возраста (см. рис. 2) смещаются слева направо по мере уменьшения геологического возраста соответствующих пород. Предполагается, что точки пересечения отвечают времени отторжения вещества вулканитов от мантии. Учитывая широкий размах полученных точек пересечения вдоль оси времени, можно предположить, что генерация вулканических пород в различные периоды активности могла происходить из очагов верхней мантии, пред-

$K_2O + Na_2O$	$\frac{K_2O}{K_2O + Na_2O}$	Rb, г/т	Sr, г/т	Rb/Sr	$^{87}Sr/^{86}Sr$	
					современное	первичное
4,71	0,35	47	297	0,16	0,7063±6	0,7058±6
5,87	0,24	79	759	0,10	0,7057±2	0,7053±2
5,00	0,33	44	1053	0,04	0,7040±2	0,7039±2
6,46	0,43	68	416	0,16	0,7053±1	0,7049±1
8,38	0,38	106	658	0,16	0,7065±3	0,7061±3
5,74	0,32	64	520	0,12	0,7051*±1	0,7048±1
6,31	0,33	90	619	0,14	0,7047±3	0,7045±4
8,13	0,60	142	235	0,60	0,7097±2	0,7078±3
8,76	0,55	234	190	1,23	0,7078±2	0,7058±2
5,04	0,55	125	667	0,19	0,7058±2	0,7050±2
8,20	0,49	130	300	0,4	0,7076*±1	0,7066±1
8,76	0,54	190	100	1,9	0,7137*±1	0,7096±1
7,83	0,57	185	180	1,0	0,7094*±1	0,7072±1
7,77	0,62	178	390	0,46	0,7094*±3	0,7083±3
6,58	0,60	150	400	0,40	0,7090*±1	0,7082±1

варительно дифференцированной в различное время. Так, андезито-базальты синанчинской свиты, излившиеся на поверхность на самом раннем этапе развития пояса, характеризуются близкими по величине отношениями  $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$  и, по-видимому, были генерированы в пределах мантии, предварительно дифференцированной около 500 млн лет назад. Наиболее широко распространенные андезиты самаргинской свиты, возможно, были генерированы из тех горизонтов мантии, которые образовались в результате глубинных процессов, произошедших в ней в более позднее время в период от 400 до 250 млн лет назад. Химический состав самых молодых кузнецовских базальтов, вероятно, был сформирован из мантийных горизонтов, образовавшихся в результате наиболее поздних доорогенных процессов, имевших место около 200 млн лет назад. Следует отметить, что численные значения возрастов этапов предварительной дифференциации, происходивших в мантии, и возрастных интервалов являются сугубо оценочными. Отмеченные соотношения между K-Ar возрастом и временем предварительной дифференциации мантии позволяют допустить, что в процессе формирования вулканического пояса

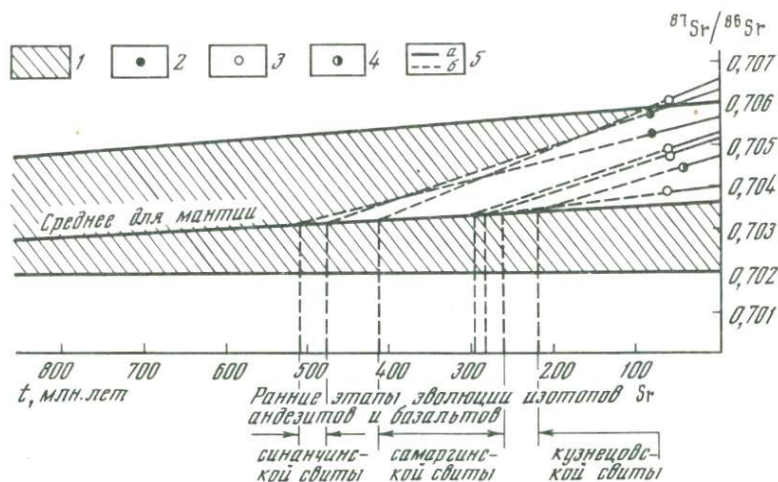


Рис. 2. Эволюция изотопного состава стронция в области мантийной генерации и вулканогенных пород среднего состава (андезитов) Южного Сихотэ-Алиня

1—4 — эволюция изотопного состава стронция: 1 — в области мантийной генерации, 2 — в андезитах и базальтах синанчинской свиты, 3 — в андезитах самаргинской свиты, 4 — в базальтах кузнецовской свиты, 5 — линии эволюции изотопов стронция, рассчитанные для исследуемых пород (а) и предполагаемые (б)

участки зарождения магматических очагов, генерировавших андезитовую магму, направленно смещались из областей мантии, дифференцированных в более раннее геологическое время, в области, состав которых сформировался в более позднее время.

Характерной особенностью вулканитов приморской свиты, составляющих около 70% всего извергнутого на поверхность вулканического материала в орогенный период, является слабая изменчивость их минералого-геохимических особенностей в зависимости от принадлежности к липаритовым или дацитовым разностям, а также в зависимости от их принадлежности к различным геологическим структурам. Изотопный состав стронция в них изменяется от 0,705 до 0,708 и практически не зависит от общей щелочности, доли калия в ней и от содержания кремнезема. Зависимость изотопного состава стронция от геохимических особенностей в вулканитах богопольской свиты иная. Намечается различный характер этой зависимости для разобленных латерально вулканитов березовской и тиссовской толщ. Риолиты березовской толщи слагают крупные вулканические постройки центрального типа, расположенные в ядрах сводовых сооружений. Так же как это было отмечено для липаритов приморской свиты, в них не наблюдается зависимости изотопного состава стронция от содержания кремния и щелочей. Липариты тиссовской толщи формируют мелкие экструзивные тела, наименее распространенные среди кислых вулканитов, и приурочены к зонам дуговых разломов. Они обладают иным характером зависимости величины отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  от геохимических характеристик. У дацитовой части этих тел достаточно низкое отношение ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>0</sub>, а с повышением содержания кремнезема в липаритовых разностях (обр. 23/78 и 100/78) содержание  $^{87}\text{Sr}$

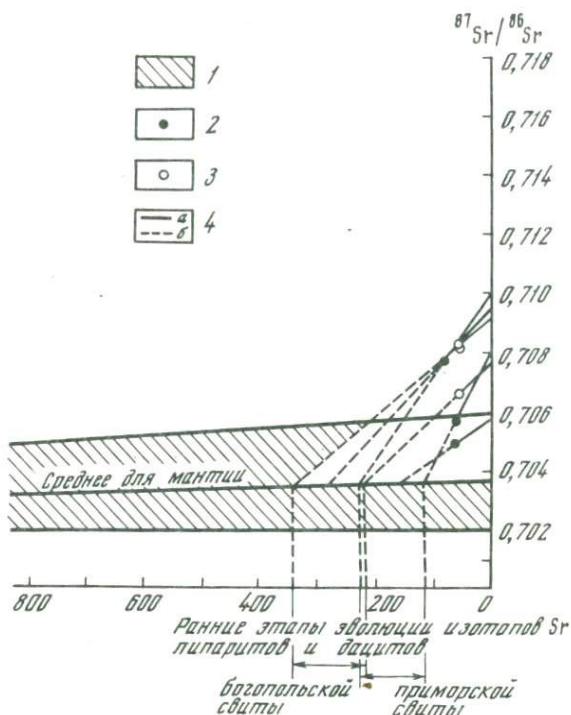


Рис. 3. Эволюция изотопного состава стронция в области мантийной генерации и вулканогенных пород кислого состава Южного Сихотэ-Алиня

1-3 - эволюция изотопного состава стронция: 1 - в области мантийной генерации, 2-3 - в риолитах и дацитах приморской и богопольской свит соответственно; 4 - линии эволюции изотопов стронция, рассчитанные для исследуемых пород (а) и предполагаемые (б)

повышается и достигает такой величины, которая позволяет допустить участие в формировании этих липаритов материала коры. На рис. 3 изображена эволюция изотопного состава стронция для липаритов и дацитов приморской и богопольской свит. Из рассмотрения исключен обр. 23/78 калиевого липарита, в формировании которого предполагается участие корового материала. Аналогично тому, как это было сделано для пород основного состава (см. рис. 2), линии эволюции изотопного состава стронция липаритов и дацитов продолжены до их пересечения с подобной линией, относящейся к породам верхней мантии. Расположение точек пересечения линий, принадлежащих липаритам, липарито-дацитам исследуемого региона и породам мантии, подчинено также определенной закономерности.

Последовательность расположения этих точек на рис. 3 заставляет нас полагать, что риолитовая магма наиболее ранних вулканитов приморской свиты, которые слагают основную массу вулканогенного материала пояса, была отторжена из мантийных горизонтов, образовавшихся в результате процессов дифференциации в период 200-100 млн. лет назад. Риолиты и дациты богопольской свиты, извергнутые на поверхность в заключительный

этап развития пояса, были генерированы в тех горизонтах мантии, предварительная дифференциация которых могла происходить в период 350–200 млн лет назад.

При сравнении двух диаграмм, построенных для вулканитов контрастного состава, можно заметить, что поступательное развитие магматической деятельности в пределах вулканического пояса сопровождалось направленным смещением очагов, генерирующих магмы контрастного состава. Направление этого смещения для основных и кислых магм было противоположным.

Таким образом, обобщение значительного количества К-Аг возрастных данных для вулканитов южной части Сихотэ-Алинского вулканического пояса позволило уточнить интервалы геологического времени, в течение которых были сформированы отдельные толщи вулканитов контрастного состава. На основе этого обобщения показано, что кульминации активности магматических очагов, генерирующих магму кислого и основного составов, чередовались во времени. Одновременность их деятельности проявлялась реже и не являлась характерной особенностью в развитии вулканического пояса. В течение мела и палеогена имело место пять последовательных пиков магматической активности, которые соответствуют выделенным ранее геологическими методами вулканическим свитам контрастного состава.

Данные по изотопному составу стронция, полученные для вулканитов каждого периода магматической активности наряду с особенностями их химического состава и положением в сложно построенной вулканогенной толще, позволили заключить, что основная масса извергнутых на поверхность вулканитов имеет подкоровое происхождение.

Значения отношений  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ , полученные для пород, принадлежащих различным этапам развития магматического пояса, экстраполированы в глубь геологического времени. Положение экстраполированных точек относительно средней линии эволюции стронция в мантии дает основание предполагать, что отторжение вещества вулканитов могло происходить в различное время от областей предварительно дифференцированной мантии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Аргентов В.В., Гнибиденко Г.С., Потапов С.В.* Структура земной коры Приморья по данным ГСЗ. – В кн.: Геолого-геофизические исследования зоны перехода от Азиатского континента к Тихому океану. М.: Наука, 1976.
2. *Баирова Э.Д., Гольцман Ю.В.* Сравнительная характеристика некоторых вариантов методики хроматографического выделения микроколичеств рубидия и стронция для изотопного анализа. – В наст. сб., с.60.
3. *Баскина В.А., Волчанская И.К.* Возраст изверженных пород восточного Сихотэ-Алия (по данным К-Аг возраста). – Докл. АН СССР, 1972, 204, № 3.
4. *Ветренников В.В.* Особенности вулканизма, тектоники и оруденения окраинно-материковых вулканических поясов. М.: Недра, 1976.
5. *Таусон Л.В., Плюснин Г.С., Захаров М.Н., Сандимирова Г.П.* О генезисе магматических формаций Гижигинского прогиба по изотопным данным (Охотско-Чукотский пояс). – Геохимия, 1978, № 2.
6. *Филлимонова Л.Г., Аракеляц М.М., Вронская С.И., Кортман Р.В.* О связи вулканизма и оруденения в пределах Сихотэ-Алинского вулканического пояса. – Докл. АН СССР, 1980, 251, № 6.

7. Филимонова Л.Г., Гольцман Ю.В., Баирова Э.Д. Изотопный состав стронция некоторых вулканогенных пород Южного Сихотэ-Алиня. – Докл. АН СССР, 1980, 252, № 5.
8. Фор Г., Пауэлл Дж. Изотопы стронция в геологии. М.: Мир, 1974.
9. Чернышев И.В., Костицын Ю.А. Прецизионный изотопный анализ стронция с использованием одноленточного режима ионизации. – В наст. сб., с. 30.
10. Чернышев И.В., Сердюк Н.И., Троицкий В.А. и др. Реальные характеристики масс-спектрометра МИ-1320 по данным опыта его эксплуатации. – В наст. сб., с. 5.
11. James D.E., Brooks C., Cuyubamba A. Andean cenozoic volcanism: magma genesis in the light of strontium isotope composition and trace element geochemistry. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1976, 87.
12. Pichler H., Zeil W. The cenozoic rhyolite andesite association of the Chilean Andes. – Bull. Volcanol., 1977, 35, fasc. 2.
13. Siegers A., Pichler H., Zeil W. Trace element abundances in the "Andesite" formation of the northern Chile. – Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33.
14. Thorpe R.S., Francis P.W. Rare earth and strontium isotope evidence concerning the petrogenesis of north Chilean ignimbrites. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1979, 42.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>I. МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ В ИЗОТОПНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ</b>	
<i>И.В. Чернышев, Н.И. Сердюк, В.А. Троицкий, Б.Н. Соколов, В.А. Леднев.</i> Опыт эксплуатации масс-спектрометра МИ-1320 и его реальные аналитические характеристики . . . . .	5
<i>И.В. Чернышев, В.А. Троицкий, А.А. Агапова, Н.И. Сердюк, Н.К. Щербина.</i> Изотопный анализ субмикrogramмовых проб свинца . . . . .	16
<i>И.В. Чернышев, Н.И. Сердюк, Д.З. Журавлев, Ю.А. Костицын.</i> Прецизионный изотопный анализ стронция с использованием одноленточного режима ионизации. . . . .	30
<i>Л.Л. Шанин, М.М. Аракелянц, Ю.Г. Пупырев, А.Г. Колесников.</i> Новая модель металлической установки для работ по калий-аргоновому датированию . . . . .	43
<i>А.А. Агапова, Н.К. Щербина.</i> Экспериментальное обоснование методик выделения микроколичеств свинца и урана с применением изотопного разбавления в качестве контрольного метода. . . . .	51
<i>Э.Д. Баирова, Ю.В. Гольцман.</i> Сравнительная характеристика некоторых вариантов методики хроматографического выделения микроколичеств рубидия и стронция для изотопного анализа . . . . .	60
<i>Л.Л. Шанин, М.М. Аракелянц, З.М. Ждановская.</i> Синтетические стандартные образцы изотопного сдвига серы . . . . .	67
<b>II. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ</b>	
<i>В.Н. Голубев, И.В. Чернышев, А.А. Агапова, В.А. Боронихин, В.А. Троицкий.</i> Геохронологическое изучение уранинитов по индивидуальным зернам . . . . .	74
<i>И.В. Чернышев, В.Н. Голубев, В.А. Троицкий, А.А. Агапова, М.В. Цветкова, Н.К. Щербина.</i> Изохронные построения и локализация отбора проб . . . . .	90
<i>Ю.Д. Пушкарев, В.В. Иваненко, Ю.Г. Пупырев.</i> Особенности миграции аргона в минералах и метод возрастных спектров . . . . .	109
<i>М.А. Лицарев, М.М. Аракелянц, В.В. Иваненко.</i> Применение $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$ и К-Аг методов для установления времени флогопитообразования (на примере месторождений КНДР) . . . . .	125
<i>В.Н. Волков, М.М. Аракелянц, Ю.Н. Роднов.</i> Возраст магматизма и рудогенеза в Балыгычано-Сугойском наложенном прогибе Северо-Востока СССР по данным калий-аргонового метода . . . . .	137
<i>Л.Г. Филимонова, Ю.В. Гольцман, Э.Д. Баирова.</i> Периодичность орогенного вулканизма Южного Сихотэ-Алиня и генезис его продуктов по данным изотопного состава стронция . . . . .	149

УДК 550.93–621.039.8

**Опыт эксплуатации масс-спектрометра МИ-1320 и его реальные аналитические характеристики.** Чернышев И.В., Сердюк Н.И., Троицкий В.А., Соколов Б.Н., Леднев В.А. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

Обобщен опыт пятилетней эксплуатации масс-спектрометра МИ-1320. Рассмотрены источники погрешностей изотопного анализа и пути их устранения. Описаны меры по модернизации масс-спектрометра с целью улучшения его аналитических и эксплуатационных характеристик для твердофазного изотопного анализа и некоторые приемы контроля параметров. Приведены значения точности и чувствительности, достигнутые при изотопном анализе свинца, урана и стронция в реальных образцах минералов и горных пород. Значения этих параметров отвечают таковым для масс-спектрометра МАТ-260 и обеспечивают возможность достижения качественно нового уровня изотопного эксперимента в отечественных лабораториях геологического и космохимического профиля.

Табл. 4, Ил. 2, Библ. 11 назв.

УДК 550.93–621.039.8

**Изотопный анализ субмикrogramмовых проб свинца.** Чернышев И.В., Троицкий В.А., Агапова А.А., Сердюк Н.И., Щербинина Н.К. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

Описывается методика анализа проб свинца массой  $n \cdot 10^{-7}$  г на масс-спектрометре МИ-1320 с использованием силикагелевого активатора ионной эмиссии. Суммарный фон свинца при нанесении проб не превышает  $1 \cdot 10^{-10}$  г. Рассмотрены различные источники ошибок. Изучена роль эффекта изотопного фракционирования пробы; для коррекции результатов на фракционирование применен метод общего нормирования по стандарту SRM-981. Достигнутая точность анализа обыкновенного свинца характеризуется следующими величинами: ошибка сходимости изотопных отношений внутри опыта 0,03%, двухсигмовая погрешность результата единичного независимого анализа 0,06–0,12% (для разных изотопных отношений свинца).

Табл. 4, Ил. 3, Библ. 9 назв.

УДК 550.93–621.039.8

**Прецизионный изотопный анализ стронция с использованием одноленточного режима ионизации.** Чернышев И.В., Сердюк Н.И., Журавлев Д.З., Костиченко Ю.А. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

Описывается методика изотопного анализа стронция из проб массой  $n \times 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$  г на масс-спектрометре МИ-1320 с использованием одноленточного режима ионизации. Рассмотрены источники ошибок. Описана методика калибровки измерительной системы масс-спектрометра МИ-1320. Достигнутая точность анализа стронция характеризуется следующими величинами: сходимость изотопных отношений внутри опыта 0,015%, воспроизводимость результатов параллельных анализов 0,01%.

Табл. 5, Ил. 2, Библ. 19 назв.

УДК 550.93

**Новая модель металлической установки для работ по калий-аргоновому датированию.** Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Пупырев Ю.Г., Колесников А.Г. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

Описана новая модель металлической установки для выделения и очистки радиогенного аргона. В ее конструкции использованы высокотемпературные вакуумные уплотнения, что позволяет осуществить прогрев до 300–350°С и существенно снизить уровень фоновых сигналов; детали конструкции по возможности унифицированы.

Приводятся результаты испытания аргоновой установки. По своим параметрам она пригодна для решения большинства задач калий-аргоновой геохронологии. По надежности и простоте конструкции данная модель установки может служить опытным образцом для серийного выпуска.

Табл. 2. Ил. 5. Библ. 11 назв.

УДК 550.93—621.039.8

Экспериментальное обоснование методик выделения микроколичеств свинца и урана с применением изотопного разбавления в качестве контрольного метода. А г а п о в а А.А., Щ е р б и н и н а Н.К. — В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

Задача настоящей работы состояла в выборе и детальной проверке методик, обеспечивающих при низком уровне загрязнений высокую степень извлечения микроколичеств свинца и урана из растворов геологических образцов. В качестве основного метода контроля был использован метод изотопного разбавления, сочетающий высокую точность и чувствительность определений. С помощью этого метода были прослежены процессы извлечения урана и особенно подробно свинца на всех этапах выбранных методик. В работе рассмотрены операции ионного обмена для свинца и урана и операции электролитического выделения свинца. Предложенные химические процедуры позволяют решить одну из основных методических задач уран-свинцовой геохронологии — задачу подготовки проб, содержащих микрограммовые количества свинца и урана, к высокоточному измерению их изотопного состава.

Табл. 5. Ил. 2. Библ. 9 назв.

УДК 550.93—543.544

Сравнительная характеристика некоторых вариантов методики хроматографического выделения микроколичеств рубидия и стронция для изотопного анализа. Б а и р о в а Э.Д., Г о л ь ц м а н Ю.В. — В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

В результате проведенного сравнения трех вариантов методики хроматографического выделения микроколичеств рубидия и стронция для изотопного анализа на высокочувствительном масс-спектрометре МИ-1320 выбран оптимальный вариант. Особое внимание уделялось полноте очистки препарата стронция от рубидия, а также сведения к минимуму загрязнений исследуемыми элементами из реактивов и воздуха. Контроль качества разделения производился масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления. Показаны результаты применения оптимальной методики при изотопном анализе стандартных образцов. Разработанная методика расширила возможности изучения малых вариаций изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , а также изохронного датирования пород, бедных рубидием.

Табл. 2. Ил. 1. Библ. 9 назв.

УДК 550.93

Синтетические стандартные образцы изотопного сдвига серы. Ш а н и н Л.Л., А р а к е л я н ц М.М., Ж д а н о в с к а я З.М. — В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

Разработана методика приготовления синтетических образцов (СО) изотопного сдвига серы. СО получены путем смешивания дозированных количеств элементарной серы природного изотопного состава и моноизотопа  $^{32}\text{S}$  чистотой 99,97%. Такие СО предназначены прежде всего для выявления систематических, а также случайных погрешностей масс-спектрометров в режиме измерения малых вариаций изотопного состава. Приводятся результаты измерений на разных масс-спектрометрах величины изотопного сдвига в стандартных образцах.

Табл. 2. Ил. 2. Библ. 5 назв.

УДК 550.93–621.039.8

Геохронологическое изучение уранинитов по индивидуальным зернам. Г о л у б е в В.Н., Ч е р н ы ш е в И.В., А г а п о в а А.А., Б о р о н и х и н В.А., Т р о и ц к и й В.А. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

В результате комплексного исследования (изотопно-геохронометрические определения, микроскопическое и микрозондовое изучение) кристаллов уранинита обнаружена корреляция между величиной изотопного возраста и фазовым составом кристаллов. Выделены пробы уранинита с заранее определенной величиной отношения Pb/U, отражающей степень сохранности радиогенного свинца, что в свою очередь позволило датировать возраст отложения уранинитов и их метаморфизма. Показана необходимость изучения индивидуальных зерен урановых минералов для выбора геохронологических проб и надежной интерпретации полученных изотопных данных.

Табл. 2. Ил. 11. Библ. 13 назв.

УДК 550.93–621.039.8

Изохронные построения и локализация отбора проб. Ч е р н ы ш е в И.В., Г о л у б е в В.Н., Т р о и ц к и й В.А., А г а п о в а А.А., Ц в е т к о в а М.В., Щ е р б и н и н а Н.К. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

На примере изучения двух урановых месторождений показана эффективность локального подхода при определении возраста урановой минерализации. Локальный отбор проб в сочетании с методикой анализа микроколичеств вещества позволяет получать природный материал, геохимическая история которого наилучшим образом отвечает условиям изохронных моделей. На основании изохронных построений решены вопросы, имеющие принципиальное значение: 1) установлена двухэтапность гидротермальной минерализации на месторождении; 2) установлен возраст руд и время нарушения их U-Pb систем на месторождениях.

Табл. 3. Ил. 13. Библ. 21 назв.

УДК 550.93–548.4–621.039.85

Особенности миграции аргона в минералах и метод возрастных спектров. П у ш к а р е в Ю.Д., И в а н е н к о В.В., П у п ы р е в Ю.П. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

Процесс миграции радиогенного аргона рассматривается как диффузионное перемещение его атомов в кристаллической структуре минерала, при котором часть аргона может попадать в дефекты-ловушки, образуя там мельчайшие газовые скопления. Для обнаружения радиогенного аргона в ловушках используется  $R = {}^4\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ . Показано, что  $R$  уменьшается при истирании минералов, если в процессе природных потерь радиогенного аргона часть его сохранилась в дефектах-ловушках или если минералы содержат избыток  ${}^4\text{Ar}$  в форме газовых включений. В минералах с ненарушенными K-Ar системами  $R$  остается неизменным.

Метод  ${}^4\text{Ar}$ - ${}^{39}\text{Ar}$  в сочетании с изучением изменения  $R$  при истирании образцов позволяет определять форму, в которой содержится аргон в минерале, и выявлять верхнюю возрастную границу наложенных процессов, если возраст кристаллизации минерала известен из других источников. Метод возрастных спектров перспективен для определения времени образования природных объектов только в сочетании с другими геохронометрами.

Табл. 4. Ил. 7. Библ. 36 назв.

УДК 550.93–621.039.86

Применение  ${}^{39}\text{Ar} = {}^4\text{Ar}$  и K-Ar методов для установления времени флогопитообразования (на примере месторождений КНДР). Л и ц а р е в М.А., А р а к е л я н ц М.М., И в а н е н к о В.В. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

Проведено геохронологическое исследование сингенетических минералов из месторождения Пхосу (КНДР) К-Аг и  $^{39}\text{Ag}$ - $^{40}\text{Ag}$  методами. Установлен факт незначительной потери радиогенного Аг крупными кристаллами флогопита, а также присутствие избыточного  $^{40}\text{Ag}$  в возрастных спектрах сингенетических с флогопитом минералов – паргасита и диоксида. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что наиболее реальное время флогопитообразования устанавливается по центральным частям крупных кристаллов флогопита (~ 2 млрд.лет). Это значение практически совпадает с возрастом флогопитовых месторождений Южной Якутии на Алданском щите.

Табл. 2. Ил. 5. Библ. 16 назв.

УДК 550.93 (571.65)

Возраст магматизма и рудогенеза в Балыгычано-Сугуйском наложенном прогибе Северо-Востока СССР по данным калий-аргонового метода. В о л к о в В.Н., А р а к е л я н ц М.М., Р о д н о в Ю.Н. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

На основе определения К-Аг возраста 82 образцов, представляющих все магматические и рудные формации района, показано, что эпitherмальная золото-серебряная минерализация формировалась здесь в раннемеловую эпоху, по-видимому, непосредственно вслед за кислыми вулканитами аскольдинской свиты, а возникновение оловянных и серебро-полиметаллических рудопроявлений совпадало во времени со становлением гранитных массивов омсукчанского интрузивного комплекса и накоплением липаритовых пород наяханской свиты, происходивших в кампанском веке позднего мела.

Табл. 1. Ил. 1. Библ. 5 назв.

УДК 550.93–621.039.86

Периодичность орогенного вулканизма Южного Сихотэ-Алиня и генезис его продуктов по данным изотопного состава стронция. Ф и л и м о н о в а Л.Г., Г о л ь ц м а н Ю.В., Б а и р о в а Э.Д. – В кн.: Масс-спектрометрия и изотопная геология. М.: Наука, 1983.

На основе обобщения данных К-Аг датирования для вулканитов сложно построенной орогенной толщи Южного Сихотэ-Алиня выделено три периода относительной активности магматических очагов, продуцирующих магму андезитового состава, и два периода относительной активности очагов, генерирующих магму кислого состава. Анализ величин отношений изотопов стронция с учетом геохимических особенностей вулканитов и истории геологического развития территории позволил считать, что магмы вулканитов среднего состава всех трех периодов извержения были в основном сформированы за пределами коры. То же относится и к вулканитам кислого состава за исключением некоторых разновидностей липаритов богопольской свиты, в составе которых принимало большое участие вещество коры. Экстраполяция значений отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в глубь геологического времени дала основание предположить, что отторжение вещества вулканитов могло происходить в различное время от областей предварительно дифференцированной мантии.

Табл. 1. Ил. 3. Библ. 14 назв.

МАСС-  
СПЕКТРОМЕТРИЯ  
И  
ИЗОТОПНАЯ  
ГЕОЛОГИЯ

*Утверждено к печати  
Институтом геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии*

Редактор *О.А. Харнас*

Художник *Л.А. Григорян*

Художественный редактор *М.В. Версоцкая*

Технический редактор *Л.Н. Богданова*

Корректор *Л.А. Агеева*

ИБ № 27271

Подписано к печати 21.10.83. Т-16481  
Формат 60x90 1/16. Бумага для глубокой печати  
Печать офсетная. Усл.печ.л. 10,5  
Усл.кр-отт.10,6. Уч.-изд.л. 12,1  
Тираж 750 экз. Тип. зак. 793  
Цена 1р 80к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7  
Москва, В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

## **В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"**

**ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ СЛЕДУЮЩИЕ КНИГИ:**

**Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. Минералогия поделочных и полудрагоценных разновидностей тонкокристаллического кремнезема.** 10 л., 1р. 50к.

В книге обобщены результаты детального исследования разновидностей кремнезема — халцедонов и агатов. Для выяснения причин их различной окраски авторы использовали самые современные методы анализа. Полученные данные легли в основу новой номенклатуры структурно-текстурных разновидностей кремнезема.

**Батурина Е.Е., Рипп Г.С. Молибденовые и вольфрамовые месторождения Западного Забайкалья.** 12 л., 1р. 80к.

В работе рассмотрены вопросы геологического положения и особенностей локализации молибденового и вольфрамового оруденения Западного Забайкалья, приведены данные по геологическим особенностям руд, минералов, окolorудноизмененных пород, и в том числе эндогенных ореолов. По данным анализов изотопного состава свинца и сульфидной серы рассмотрены вопросы источника вещества месторождений и условий формирования рудных тел.

**Генетические типы, закономерности размещения и прогноз месторождений брусита и магнезита.** 18 л., 2р. 70к.

В рамках новой оригинальной концепции седиментационного генезиса магнезитов и образующихся за счет них при контактовом метаморфизме месторождений брусита анализируются генетические типы, закономерности формирова-

ния и размещения их месторождений. Обоснована методика прогноза с применением конкретного анализа перспектив магнетито- и бруситоносности благоприятных регионов — Башкирского краевого поднятия, Енисейского кряжа, Буреинского массива.

**Е ф и м о в А.А. Габбро-гипербазитовые комплексы Урала и проблема офиолитов.** 20 л., 3р.

На большом и оригинальном фактическом материале с привлечением обширных аналитических данных рассматриваются особенности внутреннего строения и вещественного состава наиболее типичных для Урала габбро-гипербазитовых комплексов. Предложена принципиально новая модель образования офиолитовой ассоциации.

**И в а н о в И.П. Фациальный анализ околорудных изменений.** 15 л., 2р. 30к.

Монография посвящена термодинамическому и экспериментальному исследованию минеральных равновесий в модельных и гидротермальных системах. Изучены фазовые диаграммы растворимости этих систем с применением ЭВМ.

Рассмотрена проблема количественного исследования локальных равновесий в зонах метасоматических колонок кислотного выщелачивания пород алюмосиликатного состава.

**К у р ч а в о в А.М. Зональность орогенных вулканитов Казахстана.** 15 л., 2р. 30к.

Монография посвящена анализу латеральной изменчивости орогенных вулканитов на примере верхнего палеозоя Казахстана, выявлению зональности в их размещении, особенностям строения вулканогенных комплексов и их вещественного состава. Рассматривается поведение выявленных зон по латерали и во времени, их взаимоотношения между собой и с глубинным строением региона.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазинов "Книга—почтой" "Академкнига":

- 480091 Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97;
- 370005 Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13;
- 320093 Днепропетровск, проспект Ю. Гагарина, 24;
- 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95;
- 252030 Киев, ул. Пирогова, 4;
- 277012 Кишинев, проспект Ленина, 148;
- 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2;
- 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7;
- 220012 Минск, Ленинский проспект, 72;
- 117192 Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12;
- 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22;
- 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137;
- 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6;
- 450059 Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10;
- 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42;
- 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87.

1р. 80 к.

4030