

АКАДЕМИЯ
НАУК
СССР

**ПРОБЛЕМЫ
ГЕОХРОНОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
ИЗОТОПОВ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ
И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ

550.23
550.4

ПРОБЛЕМЫ
ГЕОХРОНОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
ИЗОТОПОВ

2270



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД 1977



В сборнике освещены некоторые современные тенденции К - Ar и Rb - Sr-геохронологии: исследование геохимических особенностей изотопных систем, изучение миграции изотопов в лабораторных и природных условиях. Особое внимание уделено нейтронно-индукционным методам. Приведены результаты исследования изотопных вариаций, вызванных в природе как термодинамическими и кинетическими факторами (углерод), так и ядерными процессами (уран, ксенон, аргон и другие в пробах из природного ядерного реактора). Ряд статей посвящается методике изотопно-геохронологических исследований. Сборник представит интерес для специалистов геохронологов, геологов, геохимиков, а также студентов старших курсов и аспирантов соответствующих специальностей.

Ответственный редактор
д-р хим. наук Ю. А. Ш у к о л ю к о в

П $\frac{20801=817}{055(02)=77}$ 275-77

© Издательство „Наука“, 1977

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый читателю сборник работ посвящен развитию направления исследований, которое уже было определено ранее опубликованными книгами „Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов“, „Миграция радиогенных и радиоактивных изотопов“, „Проблемы датирования докембрийских образований“. Все эти книги вышли в свет в издательстве „Наука“ (Ленинградское отделение) в 1974–1977 гг. В данном сборнике читатель сможет познакомиться с дальнейшим прогрессом в области ядерной геохронологии и геохимии изотопов.

Две статьи сборника посвящены развитию уже ставших традиционными $K-Ar$ - и $Rb-Sr$ -методов. Наибольшее внимание уделено интерпретации геохимических особенностей изотопных систем в минералах, поскольку современная тенденция ядерной геохронологии – всеобъемлющее развитие именно ее геохимических основ.

В двух других статьях рассказано о возможностях наиболее современных вариантов ядерно-геохронологических методов – нейтронно-индукционных $^{39}Ar-^{40}Ar$ - и $^{Xe}_g-Xe_r$ -методах. Они позволяют датировать геологические события даже тогда, когда часть от накопленного количества радиогенных изотопов мигрирует из минералов.

В сборнике нашли отражение также успехи в исследовании стабильных изотопов углерода, в изучении недавно открытого природного явления – цепной ядерной реакции деления в урановых месторождениях. Не исключено, что этот самопроизвольный природный процесс, сопровождавшийся выделением больших количеств энергии, играл более существенную роль в докембрии, чем предполагалось до сих пор. Помещены две статьи с описанием оригинальных решений некоторых методических проблем ядерной геохронологии.

Один из главных критериев при составлении и данного сборника – методологическая новизна работ, наличие новых данных и идей. Можно надеяться, что сборник найдет своего читателя не только среди геохронологов, но и геологов, геохимиков, физиков.

Ю. А. Ш у к о л ю к о в

И. М. Морозова, Л. П. Никитина, Л. К. Шуркина,
В. Д. Спрингсон, А. А. Алферовский

ИЗОТОПНО-ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИЕ
И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ЗОНАХ КОНТАКТОВОГО МЕТАМОРФИЗМА
(АЛДАНСКИЙ ШИТ)

В в е д е н и е

Количественное определение времени образования минералов и пород возможно только с помощью методов, в основе которых лежит радиоактивный распад. Наиболее распространены калий-аргоновый (^{40}K α -захват ^{40}Ar), рубидий-стронциевый ($^{87}\text{Rb} \xrightarrow{\beta^-} ^{87}\text{Sr}$), уран-ториево-свинцовый U-Th-Pb. Состояние техники масс-спектрометрического анализа вещества позволяет в настоящее время при вычислении возраста достигать точности $\pm 1\%$. Однако полученные аналитические данные в лучшем случае отражают лишь время формирования анализируемого образца как геохимической системы, закрытой по отношению к миграции материнских и дочерних продуктов. Это не всегда связано непосредственно с геологическим событием и может даже в случае применения изохронных методов отражать какой-либо момент в истории охлаждения толщ.

Установить связь между предполагаемым геологическим событием и образованием замкнутой геохимической системы можно с помощью комплексных петрохимических, минералогических и геохимических исследований. Замкнутость системы, кроме того, иногда нарушает вторичные процессы в посткристаллизационной истории образца. Они вызывают эпизодическую селективную миграцию материнских или дочерних продуктов и приводят к получению несогласующихся значений возраста для серии когенетичных минералов, затрудняя датирование раннего события.

Степень расхождения между кажущимися значениями возраста минералов во многом определяется миграционной способностью изотопов (радиоактивных и радиогенных) при тех или иных физико-химических условиях. Изучение процессов миграции изотопов в зависимости от степени геолого-петрографического изменения образцов позволяет правильное интерпретировать возрастные значения.

Исследование процессов миграции на изотопном уровне имеет и более широкое геохимическое значение, поскольку непосредственно касается вопросов кинетики и механизма массопереноса элементов в земной коре. В каждом из применяемых методов состояние кинетических исследований различно. Это обусловлено исторически сложившимися различиями в уровне развития каждого метода, а также некоторыми принципиальными особенностями перемещения в природных минералах изотопов элементов, отличных по физико-химическим свойствам (Ar, U, Sr, Pb и др.). Перемещение изотопов Sr во время вторичных процессов может не привести к нарушению замкнутости системы в масштабе анализируемых валовых проб. Это обстоятельство создает возможность использования графических изохронных методов по породе в целом для вычисления времени первичного события и в то же время несколько уменьшает интерес к исследованиям по кинетике миграции изотопов. По отношению к миграции ^{40}Ar в посткристаллизационное время порода, как правило, — система открытая. Это исключает использование изохронных методов и приводит в результате к получению значений возраста меньше действительного по породе в целом и дискордантных для различных составляющих ее минералов.

В настоящее время интерпретация значений $K-Ar$ -возраста значительно усложнена существованием избыточного аргона, унаследованного ксенолитным материалом или захваченного породой в процессе ее кристаллизации из окружающей среды в условиях повышенных температур и парциального давления ^{40}Ar . В связи с вышеизложенным в $K-Ar$ -методе вопрос геологической интерпретации данных — задача первоочередная, и единственный путь к ее количественному решению — изучение кинетики миграции изотопов Ar и K .

Основная цель настоящей работы заключалась в исследовании подвижности аргона и калия в зонах закономерных вторичных воздействий, простейшей геологической моделью которых являются локально ограниченные зоны контактового метаморфизма.

Объектом исследования явились гнейсы и сланцы федоровской свиты, а также биотитовые и биотит-амфиболовые гнейсограниты, образующие тела, согласные с вмещающими породами в зоне контакта с интрузиями нефелиновых сиенитов Батько и голец Паленый.

1. Содержание аргона измерялось методом изотопного разбавления с применением ^{38}Ar в качестве индикатора. Для этих целей к системе для выделения и очистки газов конструкции Хлопина-Герлинга (Герлинг, 1961) была присоединена приставка, дозирующая индикатор, состоящая из баллона емкостью 2 л и мерного объема в 2 см³. Для выделения аргона применялся реактор внутреннего прогрева, плавка осуществлялась с помощью прямонакальной ампулы из высокотемпературного материала. Воспроизводимость методики изотопного разбавления для эталонного биотита $A=70$ составляла 1.5 %.

2. Определение калия было выполнено методом пламенной фотометрии с применением дифракционного монохроматора СД-2. Воспроизводимость методики 2.5 %. При расчете $K\text{-Ar}$ -возраста были использованы следующие константы: $\lambda_{\beta} = 4.72 \cdot 10^{-10}$ лет, $\lambda_{K} = 5.57 \cdot 10^{-11}$ лет.

3. Для изучения кинетики выделения аргона из минералов был применен метод динамического отжига (Морозова и др., 1974).

4. Определение изотопного состава стронция было проведено методом термоионной эмиссии (Морозова и др., 1976) с ошибкой воспроизводимости 0.2–0.3 %.

5. Общая концентрация Rb и Sr определялась рентгено-спектральным методом с точностью 4–7 % (Крылов, 1974).

Г е о л о г и ч е с к о е о п и с а н и е р е г и о н а

О положении федоровской свиты в супракрустальном комплексе Алданского шита существуют различные представления. Выделивший эту свиту С.П. Коноплев рассматривал ее в качестве базальных слоев тимптонской серии, залегающих, по мнению Л.М. Минкина, с региональным структурным несогласием на породах иенгской серии. Ю.К. Дзевановский и др. (1958) рассматривал эту свиту как согласно залегающую верхнюю часть разреза иенгской серии. В.Л. Дук и соавторы (1975) на основе детального изучения последовательности деформаций в архейском комплексе пришли к заключению о региональном структурном и стратиграфическом несогласии между породами федоровской свиты и нижележащей иенгской серии.

Гнейсы и сланцы федоровской свиты представляют собой полиметаморфический комплекс. Породы, метаморфизованные первоначально в условиях гранулитовой фации (роговообманково-гранулитовая субфация), претерпели наложенный региональный метаморфизм в условиях амфиболитовой фации. Бластомилониты с ассоциациями амфиболитовой фации (зеленый амфибол-плагноклаз-кварц; моноклинный пироксен-зеленый амфибол-плагноклаз-

кварц; биотит-мусковит-микроклин-плагиоклаз-кварц и др.) имеют региональное распространение. С этим периодом связаны ультраметаморфические процессы и образование гранитоидов амфиболитовой фации.

М. Д. Крылова (1974) выделяет два этапа ультраметаморфизма и гранитообразования, протекавших в условиях амфиболитовой фации. Эти этапы разделены периодом проявления Fe-Mg-Ca-метасоматоза.

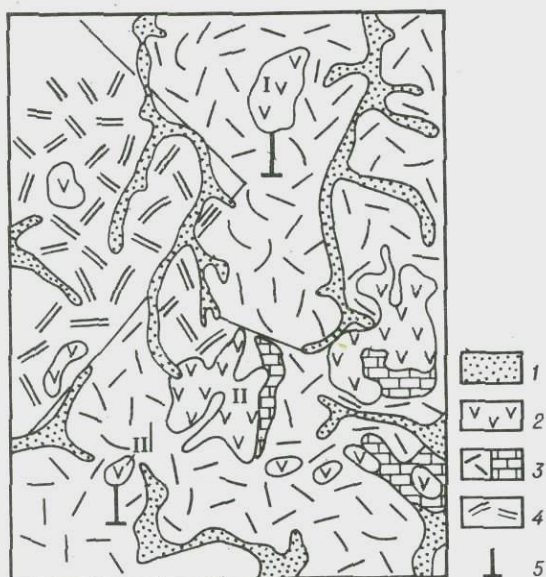


Рис. 1. Схема геологического строения региона.

Интрузии: I - Паленый, II - Батько. 1 - четвертичные отложения; 2 - мезозойский вулканогенно-интрузивный комплекс; 3 - федоровская свита; 4 - верхнеалданская свита; 5 - линии отбора проб.

Проявление низкотемпературных процессов (хлоритизация, серицитизация и т.д.) приурочено к локальным зонам разрывных нарушений. Возраст зеленосланцевых изменений не датирован радиологическими методами. На основании геологических данных можно предположить связь с прогрессивным региональным метаморфизмом нижнепротерозойского комплекса. Последующие деформации пород федоровской свиты также имеют разрывной характер и не сопровождаются процессами минералообразования.

Образцы для исследования были отобраны в бассейне реки Нимчеркам из зоны контакта архейских пород с интрузиями сиенитов (голец Батько и голец Паленый). Названные интрузии

входят в состав вулканогенно-интрузивного комплекса щелочных и щелочноземельных пород, образованного в результате тектономагматической активизации мезозойского возраста. Геологическая схема региона представлена на рис. 1. В зоне интрузии Батько пробы были отобраны по мере удаления от контакта вплоть до 1350 м. В зоне контакта с интрузией Паленый пробы отбирались до 1800 м от начальной точки отсчета, но эта принятая нами нулевая точка не являлась зоной контакта, которая оказалась недоступной для опробования. Таким образом, истинные расстояния до контакта могут быть больше.

При петрографическом исследовании проб не было установлено никаких закономерностей в процессе изменения гнейсов под действием контактового метаморфизма во время мезозойской активизации. Однако было обнаружено, что наиболее поздние деформации – разломы северо-западного направления – пересекают одновременно и архейские гнейсы и интрузии сиенитов. Это указывало на возможность последующей селективной миграции изотопов в постмезозойское время, которая могла исказить результаты контактового воздействия. В связи с этим первостепенной задачей явилось выяснение последовательности геологических событий. Отсутствие закономерных петрографических изменений по мере удаления от контакта позволило предположить, что влияние контактового метаморфизма на перераспределение Rb и Sr было незначительным, и использовать отобранные пробы для датирования докембрийских этапов эволюции гнейсов Rb - Sr -изохронным методом по породе в целом.

Сопоставление результатов K - Ar -и Rb - Sr -методов всегда способствует более глубокой интерпретации возрастных данных и позволяет очертить границы применения каждого из методов.

О п р е д е л е н и е в о з р а с т а п о р о д K - Ar - и Rb - Sr - м е т о д а м и

В табл. 1 приведены результаты анализа содержания Rb и Sr в исследованных породах. На рис. 2, где показана зависимость $^{87}Sr/^{86}Sr$ от $^{87}Rb/^{86}Sr$, точки не образуют единой линейной последовательности в избранных координатах. Однако, если при расчете пренебречь тремя образцами (30П, 1350Б, 1800П),* то можно определить максимальный возраст. Три исключенные точки, значительно отклоняющиеся от изохронной зависимости, указывают на перераспределение Rb и Sr и открытие Rb - Sr -системы в масштабе взятых образцов во время более молодых процессов.

* В настоящей работе принято, что номер образца соответствует расстоянию от контакта в метрах. Буква указывает зону контакта с интрузиями Батько – Б или Паленый – П. Пробы из интрузий обозначены ОБ и ОП соответственно.

Существование последних соответствует геологическим данным, а также нижеприведенным значениям К-Аг-возраста минералов и пород.

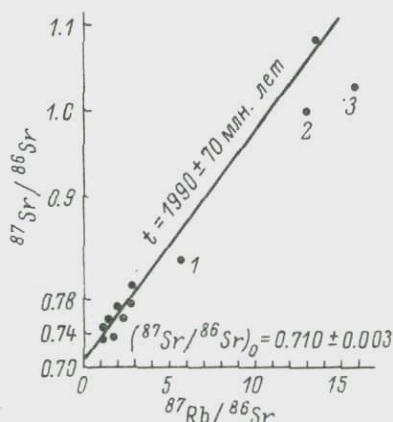


Рис. 2. Эволюционная диаграмма для пород федоровской свиты.

1 - 30П; 2 - 1350Б; 3 - 1800П.

При интерпретации результатов возраста метаморфических комплексов всегда возникают некоторые сложности из-за отнесения полученного значения к различным этапам преобразования вещественного состава пород. При датировании полиметаморфических комплексов первый возникающий вопрос связан с тем,

Т а б л и ц а 1

Распространенность рубидия, стронция и изотопный состав стронция в породах федоровской свиты

Номер пробы	Rb	Sr	$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$
	г/г		
1800П	68	175	0.732
1900П	297	66	1.083
430Б	129	193	0.755
460Б	137	195	0.772
1200П	236	45	1.027
30П	225	121	0.832
60П	134	300	0.749
0Б	164	580	0.731
330Б	150	178	0.773
1350Б	210	49	0.996
1350Б	152	157	0.794
800Б	122	258	0.756

к какому метаморфическому событию относится полученное значение. Правильно ответить на этот вопрос можно, исходя из знания возможностей и ограничений применяемых методов в сочетании с геолого-петрографической изученностью региона.

Известно, что Rb - Sr -изохрона, построенная по образцам породы в целом, отмечает время, прошедшее с момента установления в различных образцах одинакового отношения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ при различных отношениях Rb / Sr. Это время, учитывая небольшие масштабы миграции Rb и Sr при вторичных термальных воздействиях, чаще всего следует считать соответствующим первому метаморфическому эпизоду.

В случае значительного перераспределения Rb и Sr во время вторичных воздействий точки не аппроксимируются прямой линией в координатах $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr} - ^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}$.

Однако, если наложенные процессы могут и не исказить результатов определения возраста по изохронному Rb - Sr -методу, то K - Ar -возраст минералов является самым чувствительным индикатором последующих воздействий. Это особенно отчетливо проявляется в дискордантных значениях возраста пары амфибол-биотит из-за большого различия в значениях энергий активации выделения радиогенного аргона из этих минералов (Морозова и др., 1971). При низкотемпературном изменении, как правило, $t_{\text{Bt}} < t_{\text{Amf}}$, в условиях высокой температуры оба минерала могут полностью потерять радиогенный аргон. В этом случае значения возраста биотита и амфибола близки и отражают термическую историю толщ во время последнего метаморфического события.

В исследуемом регионе результаты определения K - Ar -возраста, полученные на биотитах, амфиболах и пироксенах, не затронутых молодыми мезозойскими и постмезозойскими воздействиями, совпадают и соответствуют интервалу времени 1800-2100 млн. лет (табл. 2). Следовательно, диафорез амфиболитовой фации пород федоровской свиты вызвал полную потерю радиогенного аргона в минералах.

Так как данные Rb - Sr -метода находятся в удовлетворительном согласии с результатами K - Ar -метода, то, очевидно, и они соответствуют этапу метаморфического преобразования амфиболитовой фации.

Приходится прийти к выводу о том, что иногда наложенный метаморфизм амфиболитовой фации может привести к гомогенизации изотопного состава стронция. В литературе указывалось, что такая возможность существует, если метаморфизм сопровождается катаклизмом и милонитизацией, облегчающей перекристаллизацию минералов (Abbot, 1972). Определяющим может оказаться водный режим, способствующий процессам массопереноса. В изучаемом районе такие условия осуществлялись, на что указывает значительное проявление бластомилонитизации и катаклаза, ультраметаморфизма в условиях амфиболитовой

Т а б л и ц а 2

Значения К - Ar -возраста минералов

Номер пробы	Минерал	Содержание калия, %	Содержание ^{40}Ar , см ³ /г	Ar / K	Возраст, млн. лет
1350Б	Биотит	8.00	$1.00 \cdot 10^{-3}$	0.184	1900
800Б	"	6.93	$8.56 \cdot 10^{-4}$	0.181	1900
800Б	Амфибол	1.31	$1.78 \cdot 10^{-4}$	0.199	2000
330Б	"	1.34	$1.58 \cdot 10^{-4}$	0.173	1840
1800П	Биотит	7.00	$8.68 \cdot 10^{-4}$	0.182	1900
1600П	"	7.59	$9.20 \cdot 10^{-4}$	0.178	1870
800П	"	7.31	$9.12 \cdot 10^{-4}$	0.183	1900
600П	Амфибол	1.21	$1.53 \cdot 10^{-4}$	0.186	1920
250Б	"	0.51	$0.75 \cdot 10^{-5}$	0.217	2120
200Б	"	1.05	$1.34 \cdot 10^{-4}$	0.185	1920
200Б	Моноклин- ный пироксен	0.028	$3.75 \cdot 10^{-6}$	0.128	1900

П р и м е ч а н и е. 1) $\lambda_{\beta} = 4.72 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1}$; $\lambda_{\text{K}} = 5.57 \cdot 10^{-11} \text{ лет}^{-1}$; 2) Ошибка в определении возраста 1-5 %.

фации и железо-магнезиально-кальциевого метасоматоза. Полученные результаты соответствуют данным U - Pb-метода, характеризующим второй период в развитии регионального метаморфизма Алданского щита (унгринский комплекс, амфиболитовая фация, ~2000 млн.лет), образование гранитов (1950 млн. лет) и диопсидовых жильных метасоматитов (1900 млн. лет) (Левченков, 1970).

Таким образом, последнее воздействие доконтактового метаморфизма произошло около 2 млрд. лет назад. Этот возраст мы принимаем за истинный, исходный возраст минералов, не испытавших влияния от внедрения щелочных сиенитов. Последующие этапы изменения можно выявить из данных К - Ar-метода по минералам интрузий и вмещающих пород.

Значения К - Ar-возраста распределены в интервале от 130 до 2000 млн. лет (рис. 3). Значения меньше 2000 млн. лет свидетельствуют о нарушении К - Ar-отношения в минералах за время их существования. Одной из причин миграции изотопов был контактовый метаморфизм, время проявления которого можно оценить по возрасту минералов из интрузий. Значения К - Ar-возраста для минералов из интрузии Батько оказались расходящимися (табл. 3).

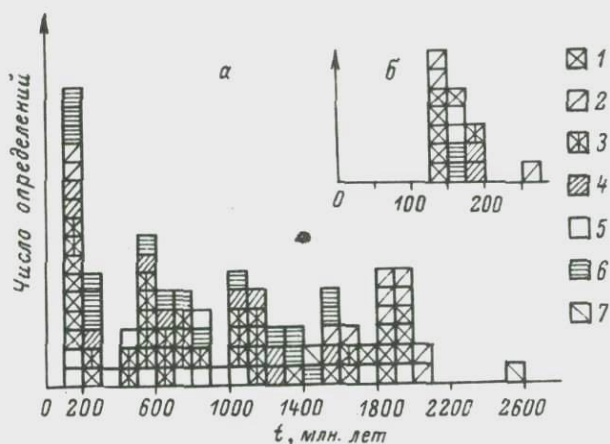


Рис. 3. Гистограмма значений К - Ar -возраста.

а - породы федоровской свиты из зоны контакта с интрузиями сиенитов; б - „кажущиеся“ значения возраста минералов из сиенитов и пород федоровской свиты, не превышающие возраста щелочных интрузий; 1 - биотит; 2 - амфибол; 3 - плагиоклаз; 4 - микролин; 5 - пироксен; 6 - валовая проба; 7 - кварц.

Т а б л и ц а 3

К - Ar -возраст минералов интрузий Батько и Паленый

Минерал	Содержание К, %	Содержание Ar _{рад} , см ³ /г	Возраст, млн. лет
Пробы ОБ			
Роговообманко- вый сиенит ...	4.26	$2.73 \cdot 10^{-5}$	160
Биотит	7.65	$3.22 \cdot 10^{-5}$	130
Амфибол	0.162	$1.87 \cdot 10^{-6}$	280
Микролин	11.45	$8.87 \cdot 10^{-5}$	190
Пробы ОП			
Плагиоклаз	0.670	$3.96 \cdot 10^{-6}$	150
Амфибол черный	1.50	$7.65 \cdot 10^{-6}$	130
Амфибол зеле- ный	0.97	$5.26 \cdot 10^{-6}$	140

При интерпретации подобных данных в согласии с опытом по лабораторному прогреву минералов принято полагать, что возраст амфибола ближе всего соответствует времени кристаллизации, возраст биотита, как правило, отражает время повторного воздействия или тот момент в охлаждении толщ, когда биотит стал системой, закрытой по отношению к миграции аргона и калия. В нашем случае небольшие размеры интрузии не допускают длительного остывания, следовательно, дискордантность в значениях возраста — результат миграции аргона во время повторного термического воздействия или нескольких этапов посткристаллизационной активизации. Для минералов из интрузии Паленый значения возраста оказались близкими при резком различии в кинетике выделения аргона (рис. 4), т.е. время, определенное по „К — Ar-часам“, близко соответствует времени становления интрузии.

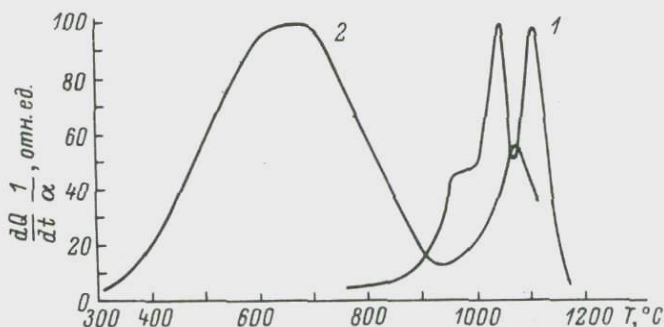


Рис. 4. Кинетика выделения аргона из минералов интрузии Паленый.

1 — амфибол; 2 — плагноклаз.

Таким образом, время внедрения исследованных интрузий связано с различными этапами молодого магматизма (280 и 140–150 млн. лет).

Масштабы проявления контактового метаморфизма можно оценить, изучая вариации кажущихся значений К — Ar-возраста минералов по мере удаления от контакта с интрузиями. В районе интрузии Батько (рис. 5, а, б) наблюдается общая тенденция к уменьшению кажущихся значений К — Ar-возраста по мере приближения к контакту для валовых проб, биотита, микроклина, плагноклаза. Возраст амфибола изменяется очень незначительно, причем только вблизи от контакта. Значения возраста некоторых биотитов меньше времени внедрения интрузии ($280 \cdot 10^6$ лет), что безусловно указывает на наличие посткристаллизационных воздействий. Для пироксенов совсем не наблюдается

закономерного увеличения возраста с расстоянием от контакта, хотя значения изменяются от 1900 до 150 млн. лет. По-видимому, именно на этих минералах особенно отчетливо проявилось контактовое воздействие, время которого либо соответствует внедрению интрузии Паленый (минимальный возраст пироксена совпадает с возрастом минералов из этой интрузии), либо еще более молодым этапам активизации.

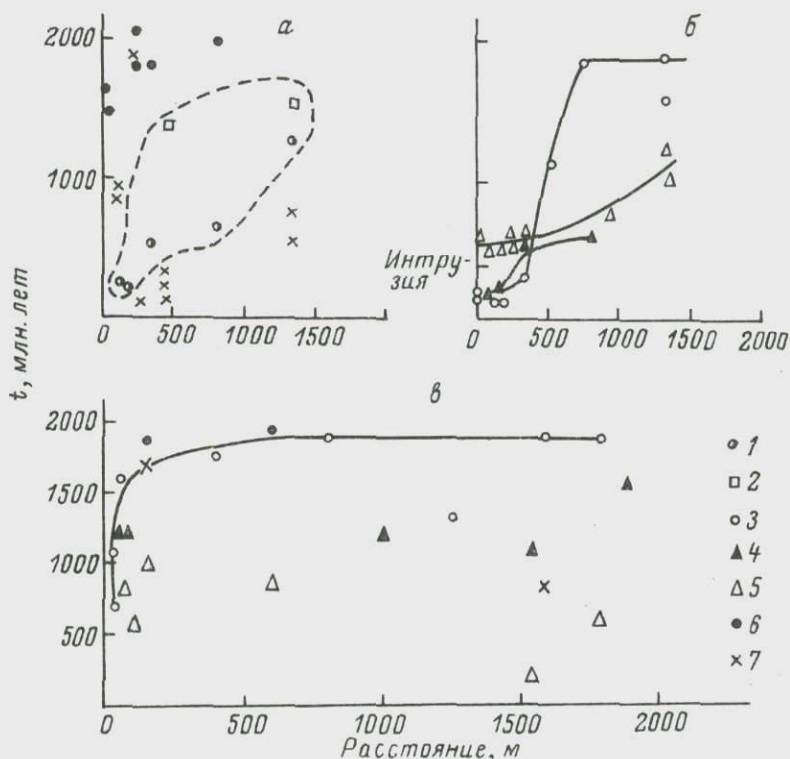


Рис.5. Зависимость кажущихся значений К - Ar-возраста минералов от расстояния до условной линии контакта с интрузиями Батько (а, б) и Паленый (в).

1 - гранито-гнейсы; 2 - пироксеновые амфиболиты; 3 - биотит; 4 - микроклин; 5 - плагиоклаз; 6 - амфибол; 7 - пироксен.

Для интрузии Паленый (рис. 5, в) не наблюдается закономерностей в вариации значений К - Ar-возраста минералов по мере удаления от контакта. Следовательно, опробование произведено на расстояниях, где порода мало затронута контактовым метаморфизмом, и основные вариации следует приписать процессам доконтактового или постконтактового воздействия.

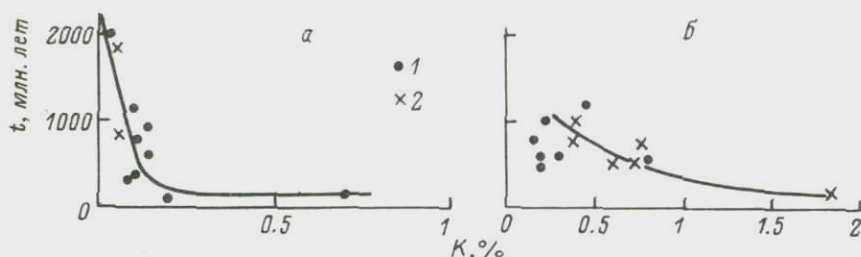


Рис. 6. Зависимость значений К - Ar-возраста пироксенов (а) и плагиоклазов (б) от содержания в них калия для интрузий Батько (1) и Паленый (2).

Т а б л и ц а 4

К - Ar-возраст минералов с аномальным содержанием калия

Номер пробы	Содержание К, %	Содержание Ar _{рад} , см ³ /г	Возраст, млн. лет
Биотит			
130Б	5.0	$2.76 \cdot 10^{-5}$	140
160Б	5.0	$2.83 \cdot 10^{-5}$	140
30П	4.4	$2.52 \cdot 10^{-4}$	1100
30П	1.8	$0.63 \cdot 10^{-4}$	720
1250П	1.6	$1.2 \cdot 10^{-4}$	1360
Плагиоклаз			
1600П	1.9	$1.49 \cdot 10^{-5}$	200

Следует также отметить, что для ряда образцов потери были вызваны не столько термическим воздействием, сколько химическим изменением минералов. В пользу этого наблюдения свидетельствует уменьшение концентраций калия в биотитах до 1.8-1.6 %, увеличение содержания калия в плагиоклазе (табл. 4), тенденция к уменьшению значений возраста при увеличении содержания калия для плагиоклазов и отчетливая зависимость между возрастом пироксенов и содержанием в них калия (рис. 6). Последнюю зависимость нельзя объяснить недостаточной чистотой отбора пироксенов, так как загрязнение другими, более древними калийсодержащими минералами (Amf, Bt, Mi, Pl) привело бы лишь к увеличению, но не к уменьшению возраста пироксенов. Это убедительное свидетельство в пользу процесса химического изменения пироксена за счет привноса в его структуру калия. Время привноса $\leq 150 \cdot 10^6$ лет.

Выявленные химические изменения проявлялись локально и относятся к разряду низкотемпературных, так как привнос или потеря калия часто не сопровождалась потерей радиогенного аргона из биотита, весьма чувствительного к умеренным прогревам. Для образца 1600П К - Ar-возраст биотита 1,8, для плагиоклаза 0,2 и пироксена 0,85 млрд. лет. Следует обратить внимание еще на одну особенность химического изменения минералов: при максимальном изменении содержания калия в плагиоклазах (1600П) биотит мало химически изменен. Согласно литературным данным, биотит устойчив в щелочных растворах, а в кислых легко изменяется, превращаясь в гидробиотит или вермикулит. Таким образом, различие в изменениях можно объяснить действием растворов неодинакового химического состава. Все вышеизложенное позволяет рассматривать последние пооткристаллизационные изменения в качестве низкотемпературных гидротермальных изменений.

На основании данных Rb - Sr и K - Ar-методов можно предположить следующую последовательность геологических событий. Архейские гнейсы федоровской свиты, сформировавшиеся первоначально в условиях гранулитовой фации, претерпели повторный метаморфизм амфиболитовой фации около 2000 млрд. лет тому назад. Последующие изменения были вызваны двумя разновозрастными этапами магматизма (~300 и ~150 млн. лет). Вероятно, влияние каждого этапа внедрения последовательно проявилось в обеих зонах контакта за счет воздействия гидротермальных растворов, мобилизация которых сопутствовала проявлениям магматизма. Рассмотрение K - Ar-данных слюд, пироксенов и плагиоклазов подтверждает существование низкотемпературных, гидротермальных, пространственно незакономерных изменений.

Сложная модель движения аргона и калия исключает возможность количественной интерпретации данных в терминах миграции. Однако аргонография является чувствительным методом структурного анализа вещества, поэтому представлялась возможность проследить влияние химических изменений на вид аргонограмм.

К и н е т и к а в ы д е л е н и я ⁴⁰Ar и з б и о т и т о в

Как уже отмечалось ранее, потеря аргона биотитами носила многоэтапный характер и выделение аргона иногда сопровождалось химическим изменением слюды. В связи с этим и закономерности миграции аргона, естественно, должны быть отличны от таковых при термически активированном перемещении. Результаты кинетических исследований представлены на рис. 7 и в табл. 5.

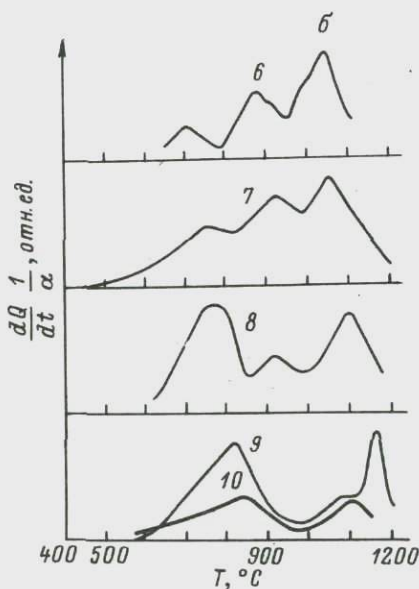
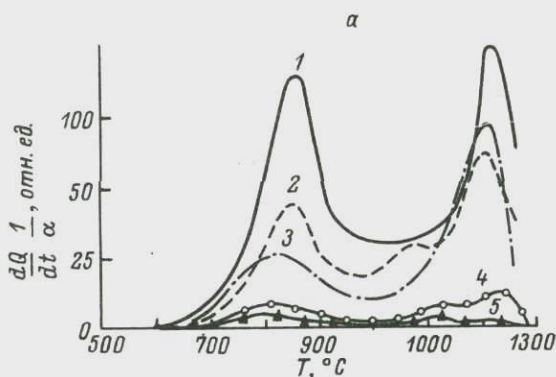


Рис. 7. Кинетика выделения аргона из биотитов интрузий Батько (а) и Паленый (б).

1, 2 - 1350Б; 3 - 550Б; 4 - 330Б; 5 - 60Б;
6, 7 - 1250П; 8 - 60П; 9, 10 - 30П.



Т а б л и ц а 5

Данные по кинетике выделения аргона из биотитов

Номер пробы	Скорость нагревания, °С/сек	Температура максимумов, °К		Энергия активации E , ккал/моль		Частотный фактор C , сек ⁻¹	
		T_1	T_2	E_1	E_2	C_1	C_2
550Б	0,268	1099	-	66.7	200	$1.2 \cdot 10^{11}$	-
	0,160	1080	-				
	0,102	1071	-				
330Б	0,255	1103	1493	54.2	123	$4.16 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^{15}$
	0,120	1077	1468				
60Б	0,264	1060	-	55.4	-	$1.2 \cdot 10^9$	-
	0,155	1030	-				
0Б	0,354	1062	1412	64.4	140	$1.1 \cdot 10^{11}$	$4.0 \cdot 10^{23}$
	0,145	1034	1388				
Б	0,24	1108	1485	70.8	196	$3.9 \cdot 10^{11}$	$1.0 \cdot 10^{27}$
	0,11	1084	1469				
400П	0,23	-	-	59.6	≥ 200	-	-
1600П	0,30	-	-	50.0	-	-	-

При рассмотрении аргонограмм биотитов с кажущимся возрастом меньше времени метаморфизма амфиболитовой фации, но больше времени контактового метаморфизма видно уменьшение количества аргона в первом положении по мере „омоложения“ (рис. 7, а)*. Таким образом, качественно аргонограмма несет отпечаток термического импульса. Однако количественные соотношения нарушены. Для образца 550Б потеря составляет 56 %, т. е. аргон должен быть практически полностью удален только из первого положения. Тем не менее количество аргона в первом положении превышает то, которое могло накопиться после внедрения интрузии сиенитов. Остается предполагать „реконструкцию“ аргонограммы в результате химического и структурного изменения, сопряженного с процессом термического воздействия. Это подтверждается появлением на некоторых аргонограммах дополнительного пика около 1100°C . Он отчетливо проявлен у биотита 1350Б из гнейсо-гранита, который обладает меньшим по сравнению с истинным значением возраста и измененной аргонограммой. Рентгеновское исследование показало присутствие смешаннослойной структуры.

Биотит 60Б почти полностью потерял радиогенный аргон за счет постконтактовых воздействий, возможно, связанных с внедрением интрузии Паленый (160 млн. лет). Температура максимума второго пика иная по сравнению с удаленными биотитами, что можно отнести также за счет структурного или химического изменения минерала.

Кажущиеся значения возраста для биотитов 130Б и 160Б не соответствуют их расположению по отношению к контакту. Данные биотиты характеризуются пониженным содержанием калия. Сопоставление их кинетических кривых с кривой биотита 60Б не исключает предположения, что ранее они были древнее образца 60Б и потеряли часть аргона и калия из первого состояния во время более молодых воздействий.

Для проверки этого мы подвергли биотит 1350Б химической обработке раствором MgCl_2 , приводящей к выносу калия в раствор. Рис. 8 показывает изменение исходной аргонограммы этого биотита после выщелачивания калия. Видно уменьшение количества аргона в первом и втором положении одновременно при преимущественном выносе из первого. Проявляется и дополнительный пик в области температур от 1000 до 1100°C . Измененная аргонограмма соответствует аргонограммам образцов 130Б, 160Б. Это подтверждает возможность постконтактового омоложения биотита за счет выноса калия и также объясняет незакономерное положение точек, отвечающих этим образцам, по мере приближения к контакту. Нарушения закономерностей термического перемещения проявились при изучении аргонограмм других

*Все аргонограммы эталонированы по биотиту 1350Б и приведены к одному содержанию калия.

биотитов, подвергнутых выщелачиванию. Аргон и калий выносятся, начиная с определенных количеств потерь калия, одновременно из различных состояний решетки. Часто усложняется характер кинетической кривой.

Наибольшим химическим изменениям подверглись биотиты в зоне контакта с интрузией Паленый, что подтверждается уменьшением концентрации калия в некоторых из них вплоть до 1.58 %. Усложняется и характер аргонограмм (рис. 7, б). Аналогичные сложные аргонограммы были получены нами для слюд с нарушенной структурой в процессе хлоритизации, вермикулитизации (Морозова и др., 1974).

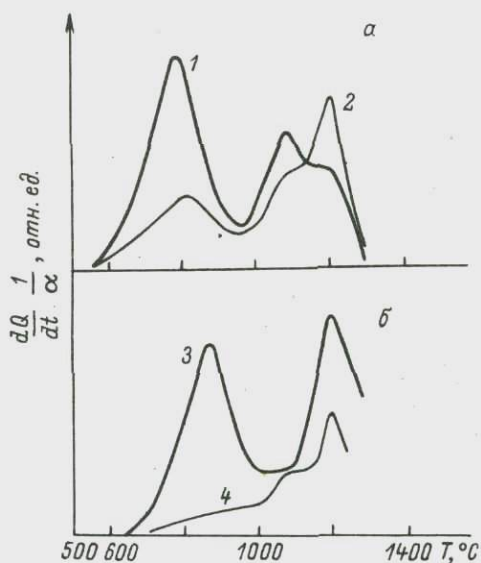


Рис. 8. Изменение аргонограмм биотитов при потере калия в природных условиях (а) и в результате обработки раствором $MgCl_2$ (б).

1 - биотит 60Б (K=7.8 %); 2 - биотит 130Б (K=5 %); 3 - исходный биотит 1350Б (K=8 %); 4 - биотит 1350Б, обработанный раствором $MgCl_2$ (K=5 %).

В заключение следует отметить и другие возможности получения трехпиковых аргонограмм. Положение температур максимума высокотемпературного пика, как правило, связано с общим химическим составом слюд, так как общеизвестна повышенная термическая устойчивость магнезиальных минералов относительно содержащих железо и алюминий. В связи с этим совместное присутствие биотитов различных генераций при нормальном содержании калия также может привести к получению сложных аргонограмм.

Таким образом, проведенные исследования показали, как нарушаются чисто термические закономерности потери радиогенного аргона, если они сопровождаются химическими или структурными изменениями минералов. Очевидно, что сложный характер аргонограмм пока не поддается однозначной интерпретации без детальных исследований. Чрезвычайно опасно связывать вид любой аргонограммы непосредственно со степенью нарушения A_r/K -отношения. Надежная интерпретация единичных кинетических кривых в настоящее время еще затруднена.

Дальнейшие шаги в этом направлении поможет сделать комплексное использование аргонографии в сочетании с рентгеновским, инфракрасным и мессбауэровским методами анализа и углубление в физику и химию твердого тела с целью исследования процессов перемещения на атомарном уровне.

К и н е т и к а в ы д е л е н и я р а д и о г е н н о г о а р г о н а и з п о л е в ы х ш п а т о в

На рис. 5 представлены данные изменения кажущихся значений возраста плагиоклазов и микроклинов по мере удаления от контакта. Интерпретация результатов для плагиоклазов из зоны контакта с интрузией Паленый затруднена из-за отсутствия закономерных изменений по мере приближения к контакту, что связано не только с потерей аргона, но и с очевидным привнесом калия (образец 1600П обладает минимальным возрастом — 200 млн. лет при максимальном содержании калия 1.87%). В контактной зоне интрузии Батько значения возраста плагиоклазов уменьшаются по мере приближения к контакту. Можно предположить, что вдали от контакта доля потери полевыми шпатами одинакова, а вблизи от него микроклин «омоложен» значительно больше. Его возраст меньше возраста интрузии; плагиоклаз же сохраняет значение кажущегося возраста на уровне 500–600 млн. лет, указывая на сохранность в нем части аргона. Такая устойчивость плагиоклаза по отношению к потере радиогенного аргона не противоречит ранним работам (Морозова и др., 1972).

П л а г и о к л а з ы. Кривые кинетики выделения аргона из плагиоклазов представлены на рис. 9. На аргонограммах видно, что основное количество аргона находится в высокотемпературном положении. Количество аргона в низкоэнергетическом положении различно, но это может быть вызвано локальным омоложением плагиоклазов во время их многоэпизодической истории потери аргона. Для оценки исходного распределения ^{40}Ar в плагиоклазах, не испытывавших посткристаллизационных воздействий, целесообразно использовать данные метода определения возраста по отношению $^{40}Ar / ^{39}Ar$. Изучая кинетику

выделения ^{39}Ar , мы тем самым можем оценить энергетическое распределение аргона, образованного непосредственно из калия по реакции κ, ρ .

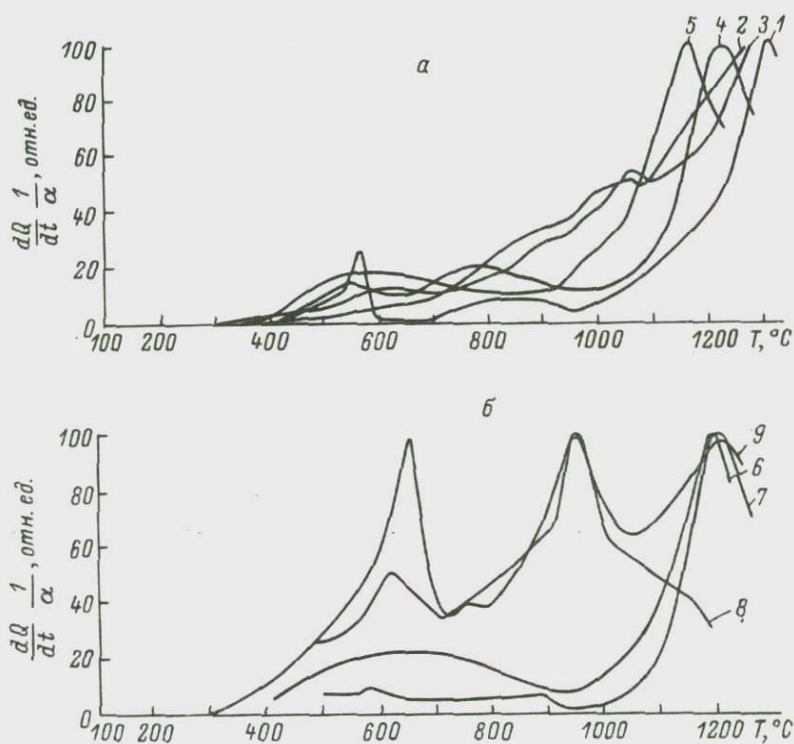


Рис. 9. Кинетика выделения аргона из плагиоклазов интрузий Батько (а) и Паленый (б).

1 - 90Б; 2 - 225Б; 3 - 250Б; 4 - 330Б; 5 - 1350Б; 6 - 60П; 7 - 100П; 8 - 1600П; 9 - 1800П.

Сопоставление данных ступенчатого отжига ^{39}Ar и динамического отжига ^{40}Ar для метеорита Бербелле, сохранившего основное количество радиогенного аргона, указывает на то, что в обоих случаях аргон выделяется главным образом в области температур от 800 до 1000°C. Доля аргона, выделяющегося выше указанных температур, составляет 20-30 % от общего содержания (Шуколюков, Левский, 1972). Для валовых образцов лунных базальтов, состоящих из основных плагиоклазов (Аполлон-12) и чисто выделенных плагиоклазов (Аполлон-14), общее количество ^{39}Ar , выделяющегося из высокоэнергетического положения, не превышает 30 % от общего содержания (Turner et al., 1972)

В случае ^{40}Ar (Морозова и др., 1975) близкое распределение наблюдается для земных образцов плагиоклаза № 19 из Мамского р-на с реальным К - Ar-возрастом метаморфизма около $0.3 \cdot 10^9$ млрд. лет и плагиоклаза из интрузий Паленый, возраст которого совпадает с возрастом амфиболов из этой интрузии (рис. 4).

Итак, независимо от номера плагиоклазов (лабрадор, битовит, анортит, олигоклаз) в высокотемпературном положении находится 20-30 % от общего содержания. Температуры максимумов, а также количество низкоэнергетических положений (2 или 3) могут варьировать от образца к образцу, что, возможно, связано с химическим составом и присутствием структур распада.

Таким образом, если на аргонограмме плагиоклаза основное количество аргона связано с высокотемпературной областью выделения, то, вероятно, данный плагиоклаз потерял значительное количество радиогенного аргона. Минимальный возраст кристаллизации плагиоклаза в таком случае можно оценить согласно содержанию аргона в последнем положении, полагая, что связанное с ним количество составляет не более 30 % от общего содержания. Для плагиоклаза 1350Б пересчитанное значение возраста оказалось равным 2,5 млрд. лет. Это значение возраста плагиоклаза - косвенное подтверждение возможности более древнего возраста гнейсов федоровской свиты, выявленного по данным свинцового метода.

Существенно то, что кинетические кривые позволяют иногда вскрыть различную историю минерала, несмотря на совпадающие значения кажущегося К - Ar-возраста. Кривые 7 и 9 (рис. 9, б) принадлежат плагиоклазам, различно удаленным от контакта с интрузией Паленый, но с одинаковыми значениями кажущегося возраста. Различие кинетических кривых может быть свидетельством потери аргона этими минералами в разные моменты времени. Учитывая стандартную аргонограмму плагиоклаза, можно предположить, что потеря аргона из плагиоклаза 1800П произошла в более древнее время по сравнению с плагиоклазом 100П. Образец 100П расположен близко к контакту и мог потерять аргон во время внедрения интрузии Паленый - 150 млн. лет назад. Омоложение плагиоклаза 1800П могло быть связано с внедрением интрузии Батько (280 млн. лет назад), причем во время этого преобразования плагиоклаз частично сохранил аргон в последнем энергетическом положении.

Возможность такой интерпретации находится в согласии с тем фактом, что кажущийся возраст плагиоклазов не меняется закономерно по мере удаления от контакта и падает на расстоянии 1600 м до 200 млн. лет. Потери аргона сопровождаются увеличением содержания калия до 1.87 %. Аргонограмма плагиоклаза 1600П близка к стандартной при небольших потерях аргона из первого положения. Таким образом, преобразование данного

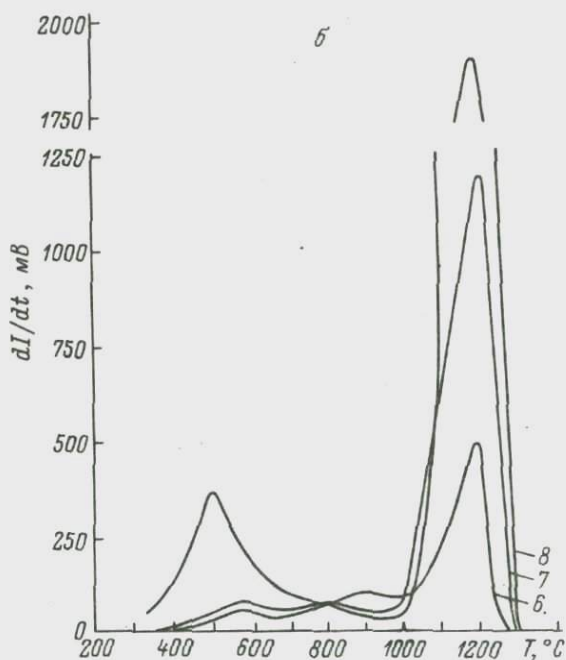
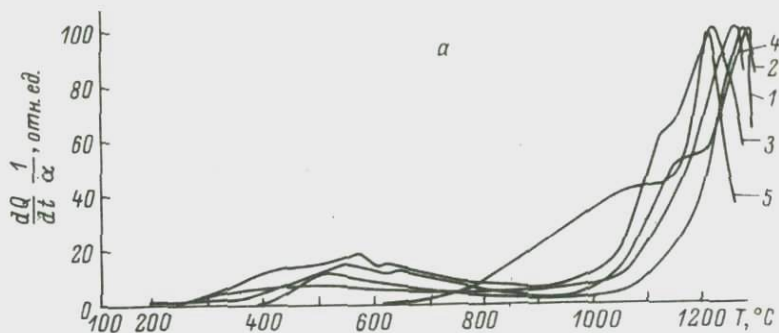


Рис. 10. Кинетика выделения аргона из микроклинов зон интрузий Паленый (а) и Батько (б).

1 - 30П; 2 - 60П; 3 - 1000П; 4 - 1550П; 5 - 1800П; 6 - 60Б; 7 - 160Б; 8 - 800Б.

плаггиоклаза (≥ 200 млн. лет назад) произошло раньше внедрения интрузии Паленый и, вероятно, связано с более ранним периодом магматизма, во время которого осуществлялось внедрение интрузии Батько.

Таким образом, рассмотрение кинетики выделения аргона из плагиоклазов позволило вскрыть влияние обоих магматических этапов на потерю аргона из минералов вмещающих пород в каждой из исследуемых зон. Простое $K - Ar$ -датирование не в состоянии обнаружить различную термическую историю при равенстве кажущихся значений возраста.

М и к р о к л и н ы. Все микроклины в зоне контакта с интрузией Паленый, кроме одного, наиболее удаленного от контакта, омоложены в одинаковой степени до 1200 млн. лет. Их аргонограммы (рис. 10, а) подобны. Выделение аргона из образца с максимальным возрастом (1600 млн. лет) происходит в очень широком температурном интервале. Этот же микроклин обладает наибольшим содержанием калия.

В зоне контакта с интрузией Батько (рис. 10, б) микроклины значительно омоложены и теряют аргон уже исключительно из высокотемпературного положения. Содержание калия в исследованных микроклинах значительно уменьшается по мере приближения к контакту. Это свидетельство химического изменения микроклина, в процессе которого аргон и калий могут теряться всей решеткой одновременно, независимо от различия в энергетических положениях. Характер изменения аргонограммы микроклинов требует специального дальнейшего исследования.

К и н е т и к а в ы д е л е н и я а р г о н а и з а м ф и б о л о в

Высокое значение энергии активации выделения аргона из амфибола — около 200 ккал./моль (Герлинг и др., 1965), а также сопоставление значений возраста пары амфибол-биотит в районах, испытавших наложенные воздействия, позволило сделать выводы о лучшей сохранности радиогенного аргона в этих минералах по сравнению со слюдами. Этот вывод подтверждается и вариациями значений $K - Ar$ -возраста в зонах контактового метаморфизма: возраст амфибола лишь незначительно меняется только вблизи контакта. Однако закономерности изменения аргонограмм проследить не удалось. Аргонограммы ранее изученных (Герлинг и др., 1965) амфиболов характеризовались одним основным положением радиогенного аргона. Нижеприведенные кинетические кривые носят более сложный характер (рис. 11). В согласии с геолого-петрографическими исследованиями аргонограммы можно объяснить присутствием смеси амфиболов различных генераций.

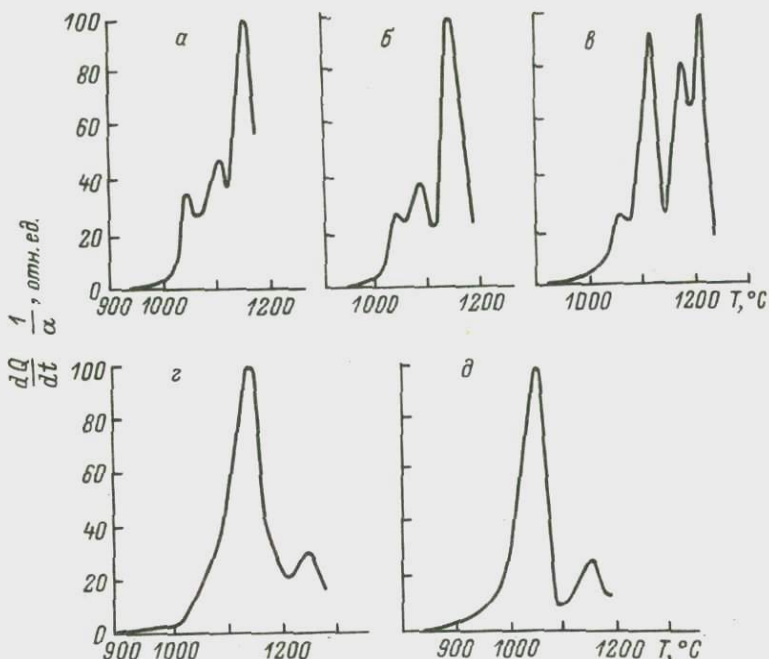


Рис.11. Кинетика выделения аргона из амфиболов 330Б (а), 800Б (б), 200Б (в), 600П (г) и 280Б (д).

К и н е т и к а в ы д е л е н и я а р г о н а и з п и р о к с е н о в

Значительный привнос калия в пироксены при неизвестном его исходном количестве затрудняет рассмотрение аргонограмм с точки зрения последовательности их изменения. Однако видна отчетливая разница между кривыми для ромбических моноклинных пироксенов (рис. 12). Часть радиогенного аргона в моноклинных пироксенах выделяется при 1300°C; в ромбических пироксенах основная масса аргона теряется при более низкой температуре. Некоторые низкотемпературные пики могут объясняться наличием примеси магнетита.

Учитывая очень незначительное содержание калия в пироксенах, можно утверждать, что характер аргонограмм может варьировать в зависимости от формы его вхождения: изоморфное ли это замещение или скопления микропримеси в нарушениях. С этой точки зрения интересен характер выделения ^{39}Ar и ^{37}Ar из ортопироксена лунной породы (рис. 12, б). Основное количество ^{39}Ar , образованного из K, выделяется в низкотемпературной области, а изотоп ^{37}Ar , образованный из Ca, преимущественно теряется при высоких температурах. Существование

высокотемпературного пика в диоксидах в отличие от ромбических пироксенов может быть результатом изоморфного замещения К и Са. Этим можно объяснить и различную сохранность радиогенного аргона в пироксенах. Дальнейшее исследование распределения калия в пироксенах в сочетании с аргонограммами позволит уточнить вопрос о возможности датирования этого минерала.

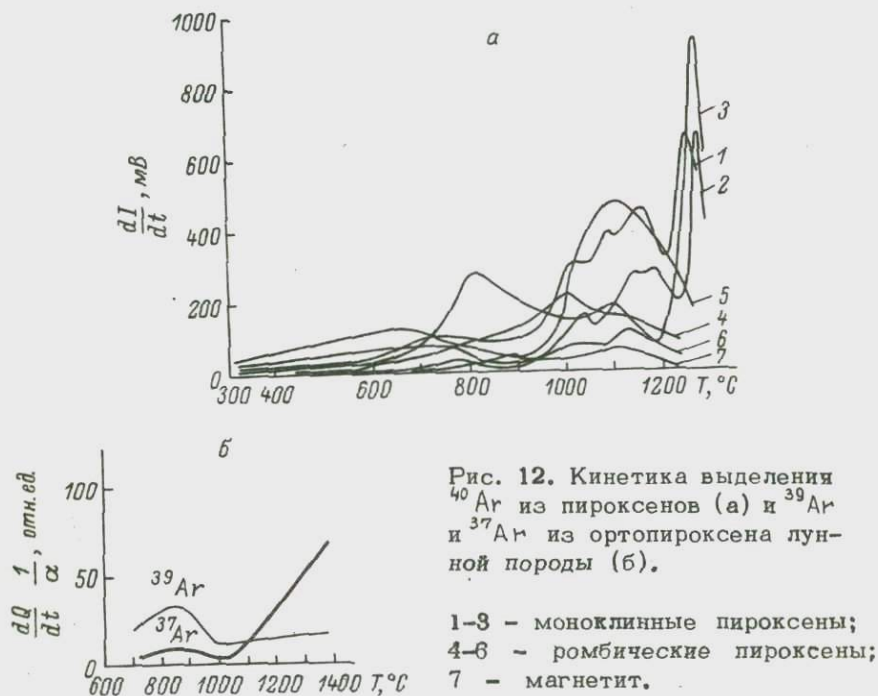


Рис. 12. Кинетика выделения ^{40}Ar из пироксенов (а) и ^{39}Ar и ^{37}Ar из ортопироксена лунной породы (б).

1-3 - моноклинные пироксены;
 4-6 - ромбические пироксены;
 7 - магнетит.

Выводы

1. Проведенные исследования определялись необходимостью выявления связи между вариациями изотопного возраста и степенью геолого-петрографических изменений пород.

2. Сопоставление данных К-Аг- и Rb-Sr-изохронного методов для пород федоровской свиты, формировавшихся первоначально в условиях гранулитовой фации метаморфизма, показало, что наложенный метаморфизм амфиболитовой фации привел к полной потере ранее накопленного аргона и гомогенизации изотопов стронция на расстояниях около 50 км.

3. Вариации $K-Ar$ -возраста в зонах контактового метаморфизма не связаны с геолого-петрографическими изменениями пород. Контактный метаморфизм не сказался на перераспределении Rb и Sr в масштабе анализируемых образцов.

4. Сопоставление значений $K-Ar$ -возраста в сочетании с данными по кинетике миграции Ar позволило вскрыть взаимное влияние двух различных магматических этапов (280 и 150 млн. лет) на изотопный возраст вмещающих пород обеих контактных зон. $K-Ar$ -метод является особо чувствительным индикатором многоэпизодной истории формирования докембрийских пород.

5. Примененный метод динамического отжига позволяет изучать распределение и перераспределение Ar в кристаллической решетке минерала в зависимости от физико-химических условий воздействия. Это делает его особо перспективным для более глубокой интерпретации $K-Ar$ -данных. В ряде случаев только кинетические исследования позволяют вскрыть различную историю существования пород при равенстве их кажущихся значений $K-Ar$ -возраста.

6. Установленная связь между данными $K-Ar$ -возраста, степенью химического изменения минерала и кинетикой выделения аргона определяет перспективность структурных исследований отдельных минералов другими современными методами физики и химии твердого тела.

Л и т е р а т у р а

- Герлинг Э.К. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии. М.-Л., 1961, 130 с.
- Герлинг Э.К., Кольцова Т.В., Петров Б.В., Зулъфикарова З.К. Исследование пригодности амфиболов для определения абсолютного возраста пород $K-Ar$ -методом. - Геохимия, 1965, №2, с. 220-225.
- Дзевановский Ю.К. Архейский метаморфический комплекс Алданского щита. - В кн.: Труды межведомственного совещания по разработке унифицированных стратиграфических схем Сибири. М.-Л., 1958, с. 37-42.
- Дук В.Л., Салье М.Е., Байкова В.С. Структурно-метаморфическая эволюция и флогопитоносность гранулитов Алдана. Л., 1975, 225 с.
- Крылов И.Н. Применение рентгеноспектрального метода для определения рубидия и стронция в горных породах. - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., 1974, с. 207-214.
- Крылова М.Д. Этапы гранитообразования в раннем докембрии Алданского щита. - В кн.: Проблемы докембрийского магматизма. Л., 1974, с. 95-98.

- Л е в ч е н к о в О.А. Разработка и применение изохронного $U-Pb$ -метода для возрастного расчленения кристаллических пород. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. геол.-мин. наук. М., 1970. 27 с.
- М о р о з о в а И.М., А л ф е р о в с к и й А.А., П е т - р о в Г.Н., К р ы л о в И.Н. Применение метода термодиффузионной эмиссии для определения изотопного состава стронция на примере гнейсов беломорской серии. - Геохимия, 1976, № 1, с. 66-73.
- М о р о з о в а И.М., А ш к и н а д з е Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., 1971, 114 с.
- М о р о з о в а И.М., С п р и н ц с о н В.Д., А л ф е р о в с к и й А.А. Физико-химическая интерпретация дискордантных значений $K-Ar$ -возраста минералов в зоне контактового метаморфизма. - В кн.: Геохронологические рубежи и геологическая эволюция Балтийского щита. Л., 1972, с. 55-65.
- М о р о з о в а И.М., С п р и н ц с о н В.Д., Ш у р к и - н а Л.К. Кинетика выделения избыточного ^{40}Ar из плагиоклазов габбро (Кольский п-ов). - Геохимия, 1975, № 5, с. 684-691.
- М о р о з о в а И.М., Ш у р к и н а Л.К., С п р и н ц - с о н В.Д. Масс-спектральный термический анализ порообразующих минералов (аргонография биотитов). - В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов. Л., 1974, с. 46-67.
- Ш у к о л ю к о в Ю.А., Л е в с к и й Л.К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., 1972, 330 с.
- A b b o t T.: Rb-Sr Study of isotopic redistribution in a Precambrian mylonite bearing-shear zone. - Geol. Soc. Amer. Bull., vol. 83, N 2, 1972, p. 487-494; T u r n e r, G., H u n e k e J. C., P u d o s e k F. A., W a s s e r b u r g. 1. $^{40}Ar-^{39}Ar$ systematic in rocks and separated minerals from Apollo-14. - Proc. third Lunar Sci. Conf., vol. 2, Houston, Texas, 1972, p. 1589-1612.

Г. Ш. Ашкинадзе, Б. М. Гороховский, Ю. А. Шуколюков

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ ПРИ
K-Ar-ДАТИРОВАНИИ (МЕТОД $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$)

Впервые „интуитивное“ предположение о возможном нахождении истинного (или близкого к нему) возраста „дискордантных“ минералов $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -методом высказано Меррихью и Турнером (Merrihue, Turner, 1966). Авторы ожидали, что в спектрах кажущихся возрастов, рассчитанных по отношениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, в случае природных потерь ^{40}Ar рад максимально приближенными к истинным возрастам окажутся значения, найденные для наиболее высокотемпературных газовых фракций. Меррихью и Турнер считали возможным также получение информации о термической истории исследованных объектов как космического, так и земного происхождения.

За десятилетие, истекшее со времени этой публикации, благодаря широкому применению спектрального варианта $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -метода при датировании лунных образцов получено убедительное подтверждение идей Меррихью и Турнера (например, Alexander et al., 1972; Huneke et al., 1972; Turner et al., 1973).

Однако интерпретация спектров кажущихся возрастов по отношениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ прежде всего для земных образцов минералов и горных пород по-прежнему производится на качественном, интуитивном уровне. Облик спектров кажущихся возрастов отражает историю существования K-Ar-систем минералов — это очевидно, но обычно современных знаний о механизмах природной миграции элементов в кристаллических структурах и о роли природных факторов в этих процессах недостаточно для однозначной расшифровки спектров кажущихся возрастов. Поэтому так важно накопление фактического, экспериментального материала, опробование новым $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -методом широкого круга природных минералов в различных геологических ситуациях. В табл. 1 дан перечень работ, в которых исследованы спектры кажущихся возрастов по отношениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ для минералов земного происхождения. По-видимому, наиболее надежную возрастную инфор-

Т а б л и ц а 1

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

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

мацию можно получать, анализируя спектры кажущихся возрастов для мономинеральных фракций, а не по породам в целом.

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

Таким образом, наиболее изучен с помощью новой методики датирования биотит (см. табл. 1). На основании накопленного опыта можно считать, что этот минерал мало перспективен при датировании методом $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$. Даже при относительно

малых потерях ^{40}Ar рад биотиты не сохраняют информацию об истинном времени своего образования. Более того, „омоложенные“ биотиты могут иметь спектры кажущихся возрастов, по отношению $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$, в форме „плато“, что может быть ошибочно принято за признак ненарушенной потерями К-Аг-системы, а уровень плато - за истинный возраст минералообразования (Hanson et al., 1975; Ашкинадзе и др., 1976а). Присутствие избыточного аргона также не удается диагностировать в спектрах кажущихся возрастов (Pankhurst et al., 1973; Ашкинадзе и др., 1976б).

Целью настоящей работы является оценка возможностей спектрального варианта $^{39}\text{Ar} / ^{40}\text{Ar}$ -метода датирования щелочных полевых шпатов. Минералы этого класса практически не применяются для датирования классическим К/Аг-методом. Установлена высокая подвижность ^{40}Ar рад в щелочных полевых шпатах, что приводит к занижению возрастных значений (Герлинг, 1961). Однако некоторая доля ^{40}Ar рад в этих минералах удерживается относительно прочно, прочнее, чем, например, в биотитах (Hart, 1964). Такое двойственное поведение ^{40}Ar рад и есть то качество, которое в принципе необходимо для успешного применения спектрального варианта $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ -метода.

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

Детальное геологическое описание интрузии Озерная Варакка и зоны ее контактового воздействия на вмещающие гнейсы приведено в работе А. А. Кухаренко с сотрудниками (1965). В современном эрозионном срезе интрузивный массив имеет изометрическую форму и концентрически-зональное строение. Ряд признаков косвенного порядка указывает на штокообразную форму интрузии с контактами крутого падения. Магматическая деятельность при становлении интрузии протекала в виде 4 фаз активности, разобщенных во времени. Время проявления каледонского магматизма в Северной Карелии, по данным К-Аг-метода, $(300-400) \cdot 10^6$ лет. Единичное определение возраста для пород интрузии Озерная Варакка выполнено К-Аг-методом по биотиту- $400 \cdot 10^6$ лет (Морозова и др., 1973).

Контактовое воздействие интрузии на вмещающие гнейсы проявилось главным образом в сиенитизации (фенитизации) последних. Ширина зоны фенитизации вдоль южной границы интрузии

* Коллекция любезно предоставлена в наше распоряжение И. М. Морозовой и Н. И. Яскевичем.

(откуда отобраны микроклины) достигает 400–500 м, хотя отдельные жилы, секущие структуры гнейсов, встречаются в 600 м и более от контакта. Процесс фенитизации был длительным, неоднократным и протекал в условиях тектонических подвижек.

Образцы микроклинов отобраны из беломорских гнейсов на различных расстояниях от интрузии. После облучения минералов

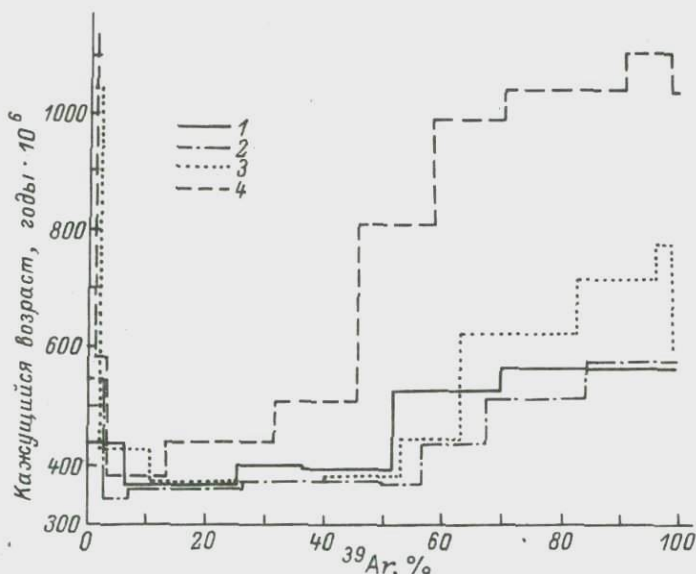


Рис. 1. Спектры кажущихся возрастов микроклинов из беломорских гнейсов в зоне их контакта с интрузией Озерная Варака.

1 - Мi 3882 (370 м); 2 - Мi 3905 (525 м); 3 - Мi 3971 (675 м); 4 - Мi 4127 (1120 м). В круглых скобках - расстояния мест отбора образцов от контакта.

быстрыми нейронами в ядерном реакторе произведен ступенчатый отжиг минералов и изотопный анализ температурных фракций аргона. По отношениям $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ во фракциях рассчитаны значения кажущихся возрастов. Вариации кажущегося возраста по мере выделения ^{39}Ar из нагреваемых микроклинов представлены на рис. 1 в виде спектров кажущихся возрастов.

На рис. 2 отдельно показана кинетика выделения изотопов ^{39}Ar рад (а) и ^{40}Ar рад (б) при отжиге минералов. Кривые построены путем дифференцирования по температуре функции кумулятивного выхода от температуры. Подобного рода построение помогает понять природу вариаций отношения $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ в спектрах.

Для трех микроклинов (Mi 3905, Mi 3971, Mi 4127) форма кривых выделения изотопа ^{39}Ar практически идентична, что отражает общий для этих образцов характер распределения атомов К (рис. 2, а). В распределении $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в структуре микроклинов запечатлен природный процесс частичного обезгаживания образцов. По мере удаления от контакта с интрузией уменьшается степень природного отжига, увеличивается сохранность $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$

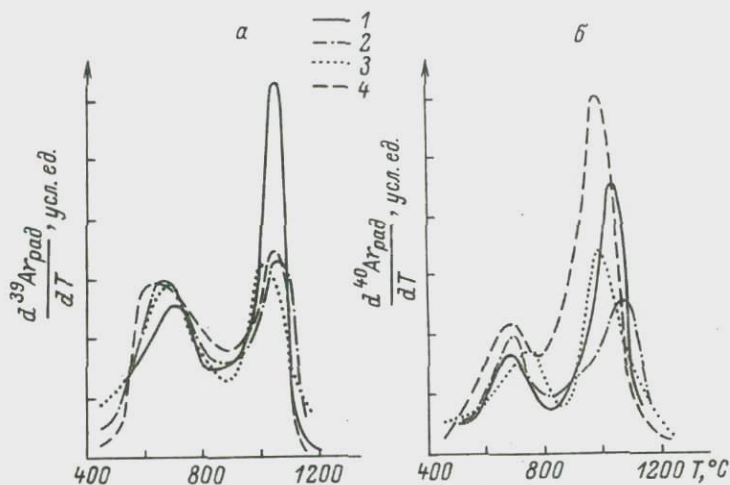


Рис. 2. Дифференциальный выход изотопов ^{39}Ar (а) и $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ (б) при отжиге микроклинов из зоны контакта зоны с интрузией Озерная Варака.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

и соответственно возрастает амплитуда второго пика газовой выделения. Амплитуда первого максимума газовой выделения одинакова во всех образцах. В этом состоянии $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ был полностью отожжен при прогреве в тепловом поле интрузии. По окончании действия природного отжига вновь началось накопление $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в первом состоянии (рис. 2, б).

Образец Mi 3882 отобран на расстоянии 370 м от интрузии в пределах зоны фенитизации, представляющей ореол интрузии. В этой обстановке, вероятно, частично изменилась первичная структура минерала, что привело к отклонению от общего для остальных образцов характера выделения ^{39}Ar . По этой же причине не подчиняется общей закономерности кинетика выделения изотопа $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ из этого образца (рис. 2, б) и его спектр кажущихся возрастов (рис. 1).

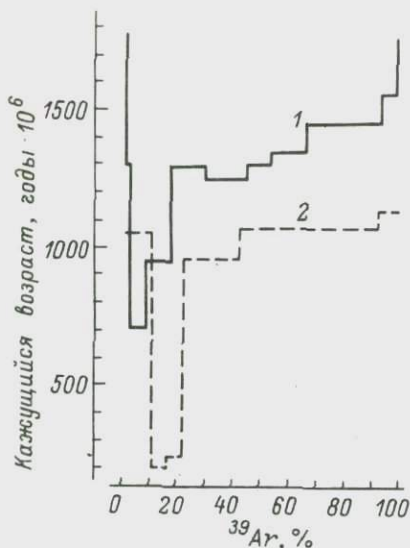
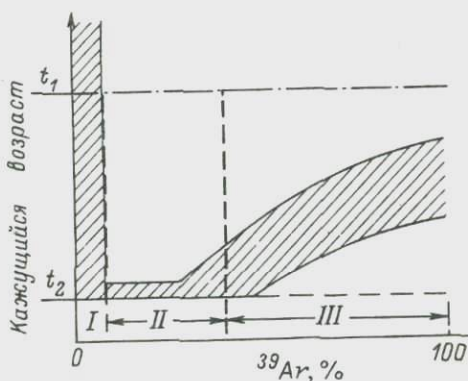


Рис. 3. Спектры кажущихся возрастов микроклинов.

1 - микроклин (Fitch et al., 1969), истинный возраст $1880 \cdot 10^6$ лет (Rb-Sr метод);
 2 - микроклин MM-43 A (Lanphere, Dalrymple, 1971), истинный возраст $(1400-1450) \cdot 10^6$ лет (Rb-Sr и U-Pb-методы), термическое воздействие $(160-180) \cdot 10^6$ лет (U-Pb- и K-Ar-методы).

Рис. 4. Обобщенный вид спектра кажущихся возрастов для микроклинов возраста t_1 , испытавших эпизодическое тепловое воздействие в течение времени t_2 .

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



Качественный облик четырех спектров кажущихся возрастов одинаков - каждый из спектров имеет три характерные области, различающиеся по набору возрастных значений (рис. 1):

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

II область - устойчиво минимальные значения кажущихся возрастов. По абсолютной величине возрастные значения для всех спектров в этой области практически одинаковы, но

диапазон выделения ^{39}Ar существенно отличается от образца к образцу: по мере приближения места отбора образца к интрузии II область возрастных значений становится все более обширной и достигает 50 % ^{39}Ar .

III область – монотонное нарастание возрастных значений от минимума, соответствующего области II, до предельных, максимальных значений в самых высокотемпературных газовых фракциях. Ни в одном из спектров возрастные значения не достигают реального возраста ($1780 \cdot 10^6$ лет). Существует явная тенденция к увеличению предельного возрастного значения в спектре по мере удаления микроклина от контакта с интрузией. Последовательность изменений характерных значений кажущихся возрастов, найденных по отношениям $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, и корреляция этих изменений с положением образцов по отношению к интрузии иллюстрирует табл. 2.

Деление спектров кажущихся возрастов микроклинов, испытанных наложенное тепловое воздействие, на три характерные области справедливо для всех имеющихся в литературе аналогичных данных (Fitch et al., 1969; Lanphere, Dalrymple, 1971; Berger, 1975).^ж В качестве иллюстрации этого вывода на рис. 3 приведены спектры кажущихся возрастов, заимствованные из публикаций Фитча и Лэнфи – Далримпла. Таким образом, можно говорить о типичном для микроклинов спектре кажущихся возрастов в случае частичных эпизодических потерь ^{40}Ar рад. На рис. 4 дана типовая идеализированная схема таких спектров.

Выделение в спектрах микроклинов трех основных областей соответствует модели, предложенной Фитчем с сотрудниками для объяснения природы спектров кажущихся возрастов (Fitch et al., 1969). Согласно таким представлениям, область II в спектрах (рис. 4) характеризует ту часть ^{40}Ar рад в минерале, которая в результате наложенного воздействия мигрировала, сместилась из исходного положения в кристаллической решетке, большей частью „потерялась“, но частично „застряла“ в различного рода микропорах (в кавернах, микротрещинах, в межзерновом пространстве). Кажущиеся возрасты в этой области лишены какого-либо реального геохронологического смысла.

Область II представляет собой совокупность фракций, для которых получены минимальные возрастные значения. По-видимому, газы, соответствующие этой области спектра, выделяются из наиболее „рыхлых“, насыщенных дефектами участков структуры. Энергии активации перемещения атомов Ar в этих участках оказались достаточно малы для того, чтобы при воздействии теплового поля интрузии ^{40}Ar рад выделился из таких участков практически полностью. После прекращения действия теплового

^жВ спектрах кажущихся возрастов, приведенных Бергером (Berger, 1975), есть отклонение от общей схемы. Обсуждение этих эффектов будет проведено ниже.

Т а б л и ц а 2

Сопоставление характерных возрастных значений, рассчитанных по отношению $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$, с положением образцов микроклинов относительно интрузии Озерная Варака

Номер образца	Расстояние от места отбора образца до контакта с интрузией, м	K, %	Возрастные значения, рассчитанные по отношению $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$		
			по сумме всех фракций	минимальное	максимальное
Mt 3882	370	10.05	460	360	555
Mi 3905	525	11.75	430	345	570
Mi 3971	675	11.37	515	370	782
Mi 4127	1120	12.37	725	373	1110

импульса в обезгаженных участках структуры вновь началось накопление ^{40}Ar рад. Таким образом, значения кажущегося возраста соответствуют времени внедрения интрузии или дают максимальный его предел.

Среднее значение кажущихся возрастов для области II составляет $\sim 360 \cdot 10^6$ лет. Эта величина соответствует времени проявления каледонской магматической активности в Северной Карелии (Кухаренко и др., 1965). Доля ^{39}Ar , определяющего область II в спектрах кажущихся возрастов исследованных микроклинов, меняется от 10 % в наиболее удаленном от контакта с интрузией образце Mi4127 до 50 % в микроклинах, максимально приближенных к контакту (рис. 1). Это означает, что „расширение“ области II зависит от величины теплового импульса: по мере увеличения длительности и температуры наложенного воздействия увеличивается вероятность полной „потери“ ^{40}Ar из состояний с большими значениями энергии активации перемещения.

Возможность нахождения ^{40}Ar рад в структурах природных минералов в различных энергетических состояниях показана непосредственными экспериментальными наблюдениями. Герлинг определил пять энергетических состояний ^{40}Ar рад в микроклинпертите Панфилова Варака (Герлинг, 1961) с энергиями активации выделения 15, 26, 42, 99 и 130 ккал./г-атом. Этот результат (т. е. множественность энергий активации миграции) ставится под сомнение Массетом (Mussett, 1969) в обзоре работ, посвященных проблеме диффузии в K-Ar-геохронологии. Однако на рис. 11, приведенном в той работе на стр. 296, где сведены многочисленные экспериментальные данные о диффузии Ar

в полевых шпатах, явно видны изломы кривых. Как известно, на графике Аррениуса такие изломы указывают на изменение энергии активации диффузии. Прямолинейные зависимости в системе координат Аррениуса получены лишь в экспериментах, выполненных в узком диапазоне температур.

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

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

$$\frac{dn}{dt} = -B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) n, \quad (1)$$

где n — количество атомов ^{40}Ar рад в данном энергетическом состоянии; E — энергия активации отжига, кал./моль; B — частотный фактор, сек^{-1} ; R — газовая постоянная (1.99 кал./моль $^{\circ}\text{K}$); T — температура в абсолютной шкале; t — время, сек.

Решение дифференциального уравнения (1) имеет вид

$$n_t = n_0 \exp\left[-Bt \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right], \quad (2)$$

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

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

$$N = \int_0^{\infty} n_0(E) \theta(E, t) dE. \quad (3)$$

Практически весь диапазон изменений функции $\theta(E, t)$ от 0 до 1 происходит в узком интервале энергий $(2-3)RT$.

Производная этой функции по энергии максимальна при

$$E = RT \ln Bt. \quad (4)$$

При изменении параметра t функция $\theta(E, t)$ транслируется вдоль оси энергии со скоростью, пропорциональной $\ln t$. В приложении к изотермическому отжигу это означает, что в момент времени t_1 происходит отжиг радиогенного газа в энергетическом состоянии E_1 , определяемом уравнением (4):

$$E_1 = RT \ln Bt_1. \quad (5)$$

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

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

Пользуясь уравнением (4), можно попытаться оценить для природных микроклинов температурно-временные условия, при которых кажущиеся возрасты в спектрах (область II) соответствуют времени внедрения интрузии, т. е. найти длительность (t) и температуру (T) теплового импульса, который приводит к полному отжигу $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ из состояний, определяющих область II спектров кажущихся возрастов. Для этого необходимо задать реальные E и B и получить наборы t и T , которые превращают уравнение (4) в тождество.

В наших опытах область II спектров кажущихся возрастов составляют газовые фракции, выделяющиеся из минералов при $600\text{--}800^\circ\text{C}$. В этой температурной области Фоланд (Foland, 1974), пользуясь феноменологическими уравнениями классической диффузии, определил энергию активации диффузии $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в гомогенном ортоклазе (43,8 ккал./моль). По данным Герлинга (1961), у микроклин-пертита также есть близкое энергетическое состояние $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ (42 ккал./моль). Таким образом, параметр E для подстановки в уравнение (4) можно принять равным 42 ккал./моль.

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

На рис. 5 приведены расчетные температурно-временные условия, необходимые для появления в спектрах кажущихся возрастов микроклинов минимума, соответствующего реальному времени наложенного теплового воздействия. Полученная зависимость дает количественное подтверждение общеизвестного свойства микроклинов частично терять $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ при относительно „слабых“ природных воздействиях. Так, например, достаточно теплового воздействия с максимальной температурой $\sim 250\text{--}300^\circ\text{C}$, существующей в течение 100 лет, для полного удаления $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ из состояний с энергиями ≤ 42 ккал./моль. Это обстоятельство делает микроклины практически непригодными для датирования классическим K-Ar-методом, но превращается в ценное качество при использовании спектрального варианта $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -метода: благодаря характерному спектру состояний $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в микроклинах оказываются возможными установление факта теплового природного воздействия на минерал и оценка возраста этого наложенного воздействия.

Область III объединяет наиболее высокотемпературные газовые фракции, для которых природный отжиг проявился в частичных потерях $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$. Для этой температурной области при описании процесса миграции радиогенного газа сомнительна применимость кинетических уравнений первого порядка. Основанием этому служат следующие соображения: во-первых, уже отмечены дефекты, которыми объясняется существование области II в спектрах; во-вторых, монотонное нарастание кажущихся возрастов в широком температурном диапазоне (рис. 1) не соответствует узкой (в энергетическом смысле) области существования функции отжига, характерной в случае действия кинетических уравнений первого порядка.

Турнер (Turner, 1968) применил модель классической диффузии для объяснения сложной формы спектров кажущихся возрастов метеоритов Бюрбелле и Колби. Фактические спектры кажущихся возрастов метеоритов и расчетные кривые находятся в хорошем согласии при подборе соответствующей модели агрегатного строения образцов. В основу расчета положено классическое уравнение диффузии из шара. Построены теоретические спектры отношений $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ для случая частичного эпизодического дегазирования образцов. Путем подбора расчетной кривой, совпадающей с экспериментально найденным спектром отношений $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, теоретически возможно реконструирование истинного возраста образцов в случаях, когда кажущиеся возрасты последних температурных фракций не достигают истинных значений.

Пользуясь математическим аппаратом Турнера, мы рассчитали теоретические спектры отношений $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ для случая, соответствующего природной ситуации для образца Mi4127: истинный возраст $1780 \cdot 10^6$ лет, при термическом воздействии $370 \cdot 10^6$ лет тому назад минерал потерял $\sim 75\%$ $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$. Расчет выполнен для совокупности сферических зерен с логарифмически

нормальным распределением зерен по радиусам. Дисперсия нормального закона распределения зерен принята 0,2, 0,4, 0,6.

На рис. 6 сопоставлены расчетные теоретические кривые и реальный спектр кажущихся возрастов для микроклина Mi4127.

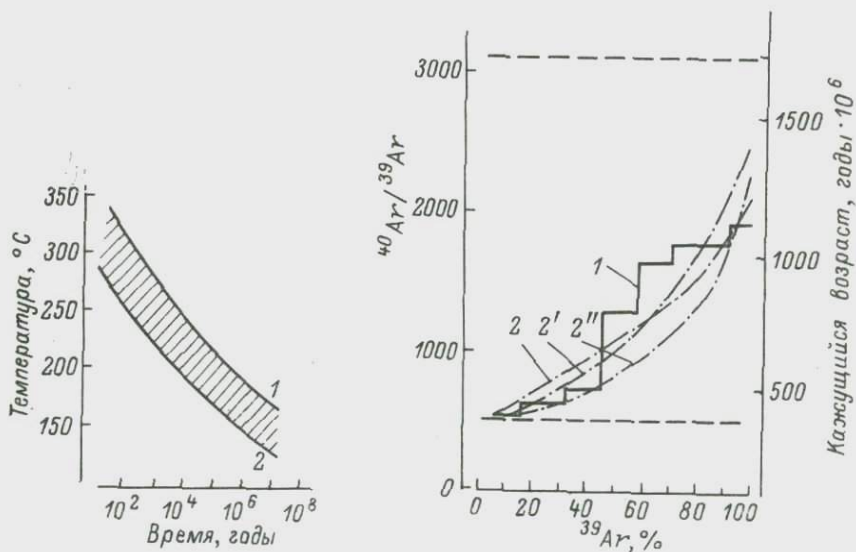


Рис. 5. Расчетные температура и время действия теплового импульса, создающего в спектрах кажущихся возрастов микроклинов область минимальных значений (II) (см. текст), отвечающих реальному времени теплового воздействия.

При расчете использовано $E = 42$ ккал./моль; B равно: 10^6 (1) и 10^8 (2) сек⁻¹.

Рис. 6. Сопоставление спектра кажущихся возрастов Mi 4127 (1) с теоретическими кривыми, рассчитанными по диффузионной модели Турнера (Turner, 1968) (2-2'').

B равно: 2 - 0,2, 2' - 0,4, 2'' - 0,6.

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

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

Внутренняя структура блоков кристаллической „мозаики“ также претерпевает при нагревании закономерные превращения, свойственные минералам класса щелочных полевых шпатов. Природные щелочные полевые шпаты – бинарные системы $KAlSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8$. Известно, что такие системы гомогенны при температурах $> 300^\circ C$. При понижении температуры ввиду ограниченной взаимной растворимости компонентов происходит процесс пространственного обособления фаз с образованием микроклинопертита, а при повышении температуры идет обратный процесс гомогенизации фаз (Дир и др., 1966). Это означает, что в исследуемых нами микроклинах после их образования шел процесс пертитизации, который, вероятно, был прерван или заторможен при эпизодическом прогреве в тепловом поле интрузии. При отжиге микроклинов в лабораторных условиях неизбежно должна происходить гомогенизация фаз калиевого полевого шпата и альбита.

Известен и другой тип структурного превращения полевых шпатов, связанный с упорядочением структуры фаз бинарной системы. При высоких температурах ($> 900^\circ C$) термодинамически устойчива разупорядоченная форма калиевого полевого шпата (санидин). При понижении температуры структура приобретает частично упорядоченное строение (ортоклаз). Дальнейшее понижение температуры ($< 300^\circ C$) приводит к полному упорядочению структуры калиевого полевого шпата (микроклин). Степень упорядочения системы $KAlSi_3O_8$ определяется размещением катионов Al и Si в кремний-кислородных тетраэдрах. В санидине равновероятно присутствие катиона алюминия во всех тетраэдрах. В максимально упорядоченном микроклине присутствие катиона Al возможно лишь в одном из тетраэдров четырехзвенного кольца каркасного силиката (Гордиенко, Кухаренко, 1965). По данным рентгеноструктурного анализа, все микроклины исследованной нами коллекции практически полностью упорядочены (степень триклинности ~ 1).*

* Анализы выполнены в рентгеноструктурной лаборатории ИГД АН СССР.

Оба типа структурных превращений калиевых полевых шпатов (междуфазовый обмен и внутрифазовые превращения), по-видимому, приводят к незначительным изменениям энергетического состояния кристаллической решетки, так как на кривых дифференциально-термического анализа этих минералов отсутствуют характерные тепловые эффекты (Иванова, 1961).

Кинетика процессов гомогенизации микроклин-пертита и структурного упорядочения фаз этой минеральной системы исследована В. А. Абрамовым с сотрудниками (1973). Примечательно, что как междуфазовые, так и внутрифазовые превращения структур идут двумя путями: 1-й - это быстрое, „практически мгновенное перемещение в кристаллической решетке не отдельных атомов, а целых слоев и пакетов“ (там же, с. 648); 2-й - относительно медленные процессы диффузии. Энергии активации диффузионного обмена с щелочными катионами между фазами составляют 25 ккал./моль (для температур 500-600°C) и 48-51 ккал./моль (для температур 700-1000°C).

Вышесказанное о природе и свойствах калиевых полевых шпатов позволяет сделать следующий вывод. Исследованные образцы микроклинов на протяжении своей геологической истории прошли стадию твердофазного распада бинарной полевошпатовой системы и полного упорядочения по отношению к катионам Al и Si . Это превращение структуры затрагивает весь объем и может сказаться на природном поведении изотопа ^{40}Ar рад, приводя к потерям во всем энергетическом спектре состояний. Выявить в спектрах кажущихся возрастов эффект пертитизации и структурного упорядочения фаз можно на примере немногочисленных пока температурных данных для микроклинов, не испытывавших наложенного воздействия. Фитч (Fitch et al., 1969) приводит спектр кажущихся возрастов для неизмененного микроклин-пертита, отобранного из молодого (четвертичного) гранита. Возраст, по данным $Rb - Sr$ -метода, по породе в целом $(53 \pm 3) 10^6$ лет, возраст биотита из этого гранита, по данным $K - Ar$ -метода, $(55 \pm 3) 10^6$ лет. Спектр кажущихся возрастов по отношению $^{40}Ar / ^{39}Ar$ представляет собой плато со средним значением $(51.9 \pm 2) 10^6$ лет.

Далримпл и Лэнфи (Dalrymple, Lanphere, 1974) определен возраст санидина из порфиритового риолита по плато значений в спектре кажущихся возрастов $(4.1 \pm 1.2) 10^6$ лет, что находится в хорошем согласии с независимыми геохронологическими данными. В пределах плато выделяется 98 % всего радиогенного Ar .

Спектр кажущихся возрастов микроклина „4gr“, отобранного из гранитной интрузии Лоун Гроув (Техас), приведен в работе Лэнфи и Далримпла (Lanphere, Dalrymple, 1971). Возраст интрузии $1045 \cdot 10^6$ лет. Плато возрастных значений (~95 % выделения ^{39}Ar) дает цифру $935 \cdot 10^6$ лет. Для фракции, выделившейся при 580°C (2.8 % ^{39}Ar), получен минимум

возрастного значения $836 \cdot 10^6$ лет, хотя нет никаких указаний на какие-либо наложенные процессы в течение всего времени существования интрузии. С некоторыми оговорками к ненарушенным наложенными воздействиями микроклинам можно отнести один из микроклинов в коллекции, исследованной Бергером (Berger, 1975). Пертитизированный микроклин „22500“ отобран из пегматита на расстоянии ~6,7 км от интрузии, прорвавшей вмещающие породы $60 \cdot 10^6$ лет тому назад. Прогрев пород в районе отбора образца „22500“ не превышал 150°C . Радиологический возраст микроклина должен быть, по независимым данным, $1400 \cdot 10^6$ лет. В начальной части спектра кажущихся возрастов микроклина ($\sim \% {}^{39}\text{Ar}$) есть минимум возрастного значения $147 \cdot 10^6$ лет. Остальная часть спектра представляет собой плато значений на уровне $1060 \cdot 10^6$ лет.

Приведенные примеры исчерпывают имеющиеся в нашем распоряжении литературные данные о спектрах микроклинов, ненарушенных тепловым воздействием. Эти сведения скорее ставят перед новыми вопросами, чем приводят к обоснованным выводам. Тем не менее можно отметить, что для молодых калиевых полевых шпатов (возраст $50 \cdot 10^6$ лет) пертитизация и упорядочение структуры не искажают уровень плато (или эффект от этих превращений маскируется аналитическими погрешностями методов датирования). При возрасте микроклина (1000–1500) 10^6 лет пертитизация и упорядочение структур существенно занижают уровень плато по отношению к реальному возрасту. Искривление уровня плато по методу, предложенному Турнером (Turner, 1968), не компенсирует „нехватку“ возраста (Berger, 1975). Кажущаяся возрастная зависимость отклонения плато от истинного возраста, возможно, отражает усиливающуюся со временем степень распада гомогенной системы $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ на фазы: микроклин и альбит. В молодых минералах пертитизация и упорядочение идут преимущественно по „сдвиговому“ механизму (Абрамов и др., 1973). Такой процесс не затрагивает все ячейки кристаллической структуры, поскольку в движении участвуют целые блоки и слои кристаллической решетки. Со временем возможности упорядочения „сдвиговым“ механизмом исчерпываются, и дальнейшие превращения структуры минерала осуществляются путем диффузии атомов во всем объеме кристаллической решетки. Этот этап структурных и фазовых превращений, по-видимому, сопровождается непрерывными природными потерями ${}^{40}\text{Ar}$ рад из всего объема минерала, что приводит к снижению уровня плато в спектрах кажущихся возрастов.

Бергер (Berger, 1975) обнаружил в возрастных спектрах микроклинов из контактовой зоны значительное уменьшение кажущихся возрастных значений в последних высокотемпературных фракциях по сравнению с газовыми фракциями среднетемпературной области. Этот эффект необъясним с позиций моделей Фитча (Fitch et al., 1969) и Турнера (Turner, 1968), но,

по-видимому, не является явлением исключительным. Подобный эффект, но проявленный в большем масштабе, присутствует в спектрах кажущихся возрастов, построенных по отношениям $Xe_{\text{спонт}} / Xe_{\text{индуц}}$ (Шуколюков и др., 1975).

Структуры урановых и урансодержащих минералов, используемых при датировании $Xe_{\text{спонт}} / Xe_{\text{индуц}}$ -методом, содержат сложный комплекс радиационных нарушений вследствие самооблучения. При определенном уровне дефектности кристаллических структур и при достаточной концентрации радиогенных газов в природных минералах может происходить процесс „захвата“ мигрирующих газов дефектами особого рода (Шуколюков, Ашкинадзе, 1967). Захваченные газы оказываются захороненными в дефектах-ловушках вплоть до момента отжига такой ловушки в целом. Энергия активации отжига дефектов-ловушек, заполненных атомами газа, как правило, велика. В применении к методу $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ это означает, что газы с низким отношением $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$, захваченные ловушками на начальных этапах отжига минералов, попадают в высокотемпературную область газовыделения и могут занизить отношение $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ в последних газовых фракциях.

Заканчивая рассмотрение III области спектров кажущихся возрастов щелочных полевых шпатов, следует подытожить представления об основных физических процессах, определяющих вид спектров:

1) общий ход газовыделения характеризуется диффузионными процессами, описываемыми классическими уравнениями диффузии;

2) кинетика газовыделения осложнена дефектностью кристаллической структуры; дефициты могут облегчить миграцию радиогенных газов или же действовать как ловушки, задерживающие миграцию газов;

3) в природных условиях непрерывно идут процессы, меняющие фазовые соотношения и структурную упорядоченность щелочных полевых шпатов; это, по-видимому, приводит к непрерывным потерям $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ во всем энергетическом спектре; также потери уменьшают вероятность обнаружить при исследовании высокотемпературных фракций возрастные значения, близкие истинным возрастам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

Таким образом, применение спектрального варианта $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -метода к микроклинам возмозлет:

- а) установить факт природного теплового воздействия на минерал, приводящего к нарушению K-Ar-системы;
- б) определить истинное или максимальное время наложенного теплового воздействия;

в) оценить минимальный возраст микроклинов более достоверно, чем при К - Ar-датировании.

Л и т е р а т у р а

- А б р а м о в В. Л., А ф о н и н а Г. Г., Б е р е с т е н -
н и к о в а Н. Ю., Б е р е с т е н н и к о в Н. И.
Кинетическое исследование гомогенизации микроклин-перти-
та. - Геохимия, 1973, № 5, с. 643-652.
- А ш к и н а д з е Г. Ш., М о р о з о в а И. М., Г о р о -
х о в с к и й Б. М. Исследование возможности датирова-
ния биотитов по отношению $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ при потере или из-
бытке ^{40}Ar - В кн.: Проблемы датирования докембрийских
образований. Л., 1976а, с. 77-94.
- А ш к и н а д з е Г. Ш., Ш у к о л ю к о в Ю. А., М о р о -
з о в а И. М., Г о р о х о в с к и й Б. М. Применение
спектрального $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -метода при датировании биотитов,
частично потерявших ^{40}Ar рад. - Геохимия, 1976б, № 2,
с. 299-306.
- Г е р л и н г Э. К. Современное состояние аргонового метода
определения возраста и его применение в геологии. М.-Л.,
1961, 130 с.
- Г о р д и е н к о В. В., К у х а р е н к о А. А. Методика
исследования структурного состояния щелочных полевых
шпатов и их рациональная номенклатура. - В кн.: Минера-
логия и геохимия, вып. 5, Л., 1965, с. 41-56.
- Д и н с Д ж., В и н й я р д Д ж. Радиационные эффекты в
твердых телах. М., 1960, 275 с.
- Д и р У. А., Х а у и Р. А., З у с м а н Д ж. Породообразую-
щие минералы. Т. 4, М., 1966. 482 с.
- И в а н о в а В. П. Термограммы минералов. - Зап. Всес.
минералог. об-ва, 1961, сер. 2, ч. 90, с. 50-90.
- К у х а р е н к о А. А., О р л о в а М. П., Б у л а х А. Г.,
Б а г д а с а р о в Э. А., Р и м с к а я - К о р с а -
к о в а О. М., Н е ф е д о в Е. И., И л ь и н с к и й Г. А.,
С е р г е е в А. С., А б а к у м о в а М. Б. Каледонский
комплекс ультраосновных и щелочных пород и карбонати-
тов Северной Карелии. М., 1965, 768 с.
- М о р о з о в а И. М., А ш к и н а д з е Г. Ш. Миграция ато-
мов редких газов в минералах. Л., 1971, 120 с.
- М о р о з о в а И. М., С п р и н ц с о н В. Д., А л ф е р о в -
с к и й А. А. О характере выделения изотопа ^{40}Ar из био-
титов зоны контактного метаморфизма. - Геохимия, 1973,
№ 5, с. 732-739.
- М у р и н А. Н., Б а н а с е в и ч С. Н., М о р о з о в а И. М.
Диффузия радиогенных газов из минералов. - Геохимия,
1962, № 10, с. 874-879.

- Ш у к о л ь к о в Ю. А., А ш к и н а д з е Г. Ш. Комплексное изучение миграции гелия, аргона, ксенона и криптона в некоторых минералах. - *Геохимия*, 1967, № 10, с. 1082-1087
- Ш у к о л ь к о в Ю. А., К и р с т е н Т., И е с с б е р г е р Э. К., А ш к и н а д з е Т. Ш. Новый ксеноновый нейронно-индукционный метод ядерной геохронологии (^{129}Xe - ^{136}Xe - метод). - *Геохимия*, 1975, № 11, с. 1603-1614.
- A l b a r e d e F., F e r a n o l G., K a n e o - k a L., A l l e g r e C. J. The polytectonic record in feldspar from the Eastern Pyrenees by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method (abstr.). - *Abstrs. Geochronol. and Isotope Geol.*, 1973, N 9.
- A l e x a n d e r E. C. jr., D a v i s P. K., L e - w i s R. S. Argon 40-Argon 39 Dating of Apollo Sample 15555. - *Sci.*, 1972, vol. 175, N 4020, p. 417-419.
- B e r g e r G. W. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating of thermally overprinted biotite, hornblende and potassium feldspar from Eldora Colorado. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1975, vol. 26, N 3, 387-408.
- B o w i n C., R e y n o l d s P. H. Radiometric ages from Ryukyu arc region and an $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age from biotite dacite on Okinawa. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1975, vol. 27, N 3, p. 363-370.
- B r e e t o n N. R. A reappraisal of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ stepwise degassing technique. - *Geophys. J. Res. Astron. Soc.*, 1972, vol. 27, N 5, p. 449-468.
- B r y h n i I., F i t c h F. L., M i l l e r L. A. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dates from recycled precambrian rocks in the Norwegian Caledonides. - *Norsk. Geol. tidsskr.*, 1971, vol. 51, N 4, p. 391-406.
- D a l l m e y e r R. D. Incremental release ages of biotite and hornblende from pre-kenoran gneisses between the Matagami-Chibougamarman and Protettrilous greenstone belts. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1974, vol. 11, N 11, p. 1586-1593.
- D a l l m e y e r R. B. Incremental $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of biotite and hornblende from retrograded basement gneisses of the southern blue ridge: their bearing on the age of paleozoic metamorphism. - *Amer. J. Sci.*, 1975, vol. 275, N 4, p. 444-460.
- D a l l m e y e r R. D., S u t t e r I. F., B a k e r D. J. Incremental $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of biotite and hornblende from the northeastern Reading Prong: their bearing on late protherozoic thermal and tectonic history. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1975, vol. 86, N 10, p. 1435-1443.

- Dalrymple G.B., Lanphere M.A.
 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra of some undistributed terrestrial samples. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1974, vol. 38, N 5, p. 715-738.
- Evan's A.L., Fitch F.L., Miller I.A. K-Ar age determination on some British Tertiary igneous rocks. - *J. Geol. Soc.*, 1973, vol. 129, N 4, p. 419-443.
- Fitch F.L., Miller I.A., Mitchell J.G. A new approach to radioisotopic dating in orogenic belts. - In: *Time and Place in Orogeny*. Ed.: Kent P.E., Satterthwaite G.E., Spenser A.M., *Geol. Soc. London, Special Publ.*, 1969, N 3, p. 157-195.
- Folland K.A. ^{40}Ar diffusion in homogeneous orthoclase and an interpretation of Ar diffusion in K-feldspar. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1974, vol. 38, N 1, p. 151-166.
- Hanson G.N., Simmons K.R., Bence A.E. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectrum ages for biotite, hornblende and muscovite in a contact metamorphic zone. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, N 9, p. 1269-1277.
- Hart S.R. The petrology and isotopic mineral age relations of a contact zone in the Front Range Colorado. - *J. Geol.*, 1974, vol. 72, N 5, p. 493-525.
- Huneker J.C., Podosek F.A., Wasserbürg G.L. Gas retention and cosmic-ray exposure ages of a basalt fragment from Mare Fecunditatus. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1972, vol. 13, N 2, p. 375-383.
- Lanphere M.A., Dalrymple G.B. A test of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum technique on some terrestrial minerals. - *Earth and Planets. Sci. Letters*, 1971, vol. 12, N 4, p. 359-372.
- Lanphere M.A., Albee A.L. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age measurements in the Worcester Mountains: evidence of ordovician and devonian metamorphic events in northern Vermont. - *Amer. J. Sci.*, 1974, vol. 274, N 6, p. 545-555.
- Merrill C., Turner G. Potassium-Argon Dating by Activation with Fast Neutrons. - *J. Geophys. Res.*, 1966, vol. 71, N 11, p. 2852-2857.
- Mussett A.E. Diffusion measurements and the potassium-argon method of dating. - *Geophys. J. Res. Astron. Soc.*, 1969, vol. 18, N 3, p. 257-303.
- York D., Berger G.W. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age determination on nepheline and basic whole rocks. - *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, vol. 7, N 4, p. 333-336.

- P r i m a k W., S z y m a n s k y H., K e i f -
f e r D. Frequency factors for annealing fast-neu-
tron induced density changes in vitreous silica. -
J. Appl. Phys., 1961, vol. 32, N 4, p. 660-668.
- P a n k h u r s t R.J., M o o r b a t h S., R e x D.,
T u r n e r G. Mineral age patterns in ca 3700
my old rocks from West Greenland. - Earth and
Planet. Sci. Letters, 1973, vol. 20, N 2, p. 157-170.
- S t u k a s V., R e y n o l d s P.H. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating
of the Brighton gabbro complex, Lushs Bright terrane,
Newfoundland. - Can. J. Earth Sci., 1974, vol. 11,
N 10, p. 1485-1488.
- T u r n e r G. The distribution of potassium and argon
in chondrites. - In: Origin and Distribution of the
Elements. vol. 30, Oxford, 1968, p. 387-389.
- T u r n e r G., C a d o g a n P.H., Y o u g e C.J.
Argon selenochronology. - Geochim. et cosmochim.
acta, 1973, Suppl. 4, vol. 2, p. 1887-1914.
- V a n d V. A theory of the Irreversible electrical re-
sistance changes of metallic films evaporated in
vacuum. - Proc. Phys. Soc. London, 1943, vol. A55,
p. 222.

И. М. Горохов, А. А. Красильщиков,
Н. Н. Мельников, Э. С. Варшавская

Rb - Sr-ВОЗРАСТ КВАРЦЕВЫХ ПОРФИРОВ СЕРИИ КАП-ХАНСТЕН (ШПИЦБЕРГЕН)

Докембрийско-нижнепалеозойский комплекс метаморфических и осадочных пород, большая часть которого известна в литературе как „формация Гекла-Хук“, входит в состав каледонских складчатых сооружений Шпицбергена и структурно резко обособляется от более молодых отложений архипелага. На Северо-Восточной Земле схема расчленения комплекса Гекла-Хук была предложена О. Куллингом (Kulling, 1934), а затем существенно дополнена советскими и норвежскими исследователями (Красильщиков и др., 1965; Flood et al., 1969) и трансформирована применительно к советской стратиграфической шкале (Красильщиков, 1973).

Толща кварцевых порфиров, залегающая в основании комплекса, была впервые описана и выделена в качестве самостоятельной „формации Кап-Ханстен“ О. Куллингом (Kulling, 1934). Несмотря на последующие изменения стратиграфического ранга и объема формации Кап-Ханстен (Sandford, 1950; Flood et al., 1969; Красильщиков, 1973), она прочно вошла в геологическую литературу и благодаря своей формационной специфике с успехом использовалась для межрегиональных корреляций (Штилле, 1968; Красильщиков, 1973; Салоп, 1973).

Серия Кап-Ханстен делится на две толщи: нижнюю - вулканогенную и верхнюю - осадочную (песчано-сланцевую). Основание разреза серии не установлено, верхняя ее граница, по-видимому, совпадает со скрытым несогласием и фиксируется резкой сменой формаций. Темные глинистые сланцы верхней толщи перекрываются хорошо отсортированными мономинеральными кварцевыми песчаниками, начинающими новый седиментационный цикл. Серия Кап-Ханстен предположительно относится к нижнему рифею, поскольку в нижней части перекрывающей ее серии Мёрчисон-Бей обнаружены среднерифейские формы микрофитоли-тов (Красильщиков, 1973). Вулканиты Кап-Ханстен вместе с

вышележащими осадочными толщами участвуют в каледонской складчатой структуре, образуя разнопорядковые складки субмеридианального простираения, и интрузируются порфиробластическими гранитами.

Главное поле распространения вулканогенной толщи серии Кап-Ханстен — полуостров Ботния, расположенный на северо-западе Северо-Восточной Земли. Основной объем толщи составляют туфолавы дацитовых и андезито-дацитовых порфиров. С туфолоавовой толщей ассоциируют массивные липаритовые (кварцевые) порфиры, характер залегания которых не всегда ясен. На западе полуострова Ботния и восточнее, в бухте Сабины, они слагают мощные (до 3 км) пластинообразные тела, согласно подстилающие туфолоавовую толщу; внутри последней также установлены отдельные пласты липаритовых порфиров мощностью 15–20 м (Красильщиков, 1973). В то же время, по данным норвежских геологов (Flood et al., 1969), кварцевые порфиры образуют штокообразные тела, прорывающие не только туфолоавовую толщу, мощность которой оценивается в 1–2 км, но и более высокие горизонты серии Кап-Ханстен.

Большая часть возрастных определений, выполненных ранее для складчатых и интрузивных комплексов Шпицбергена, относится к гранитоидам и гранитизированным породам. Они получены К-Аг-методом и в целом отвечают каледонской эпохе складчатости — 390–460 млн. лет назад (Красильщиков и др., 1964; Gayer et al., 1966). Геохронологические данные для стратифицированных докембрийских толщ немногочисленны. В частности, значения К — Аг- и Rb — Sr-возрастов около 20 биотитов и мусковитов из слюдяных сланцев, относимых к низам рифея (Красильщиков, 1973), попадают в интервал 378–672 млн. лет,* при этом значения наиболее древних возрастов (653 и 672 млн. лет) получены Rb — Sr-методом для биотита и мусковита из кристаллического сланца Северо-Восточной Земли (Hamilton, Sandford, 1964). Одно значение К — Аг-возраста получено Л. В. Фирсовым (устное сообщение) по породе в целом для кварцевого порфира серии Кап-Ханстен — 472 млн. лет. Кроме того, Р. Гейер и др. (Gayer et al., 1966) опубликовали несколько значений весьма древних К — Аг-возрастов клинопироксенов из эклогитов, однако эти результаты, по мнению самих авторов, вряд ли отражают реальный возраст в связи с хорошо известной способностью метаморфогенных пироксенов захватывать избыточный радиогенный аргон.

Образцы макроскопически однородных, массивных кварцевых порфиров были взяты из крупного пластинообразного тела

* Данные пересчитаны с учетом принятых в СССР значений констант К-захвата ^{40}K ($0.557 \cdot 10^{-10}$ год $^{-1}$) и β -распада ^{87}Rb ($1.39 \cdot 10^{-11}$ год $^{-1}$).

на западном берегу полуострова Ботния вблизи горы Норгеколлен (рис. 1). На участке площадью 200x300 м было отобрано 12 образцов, каждый весом около 5 кг. По физическим свойствам

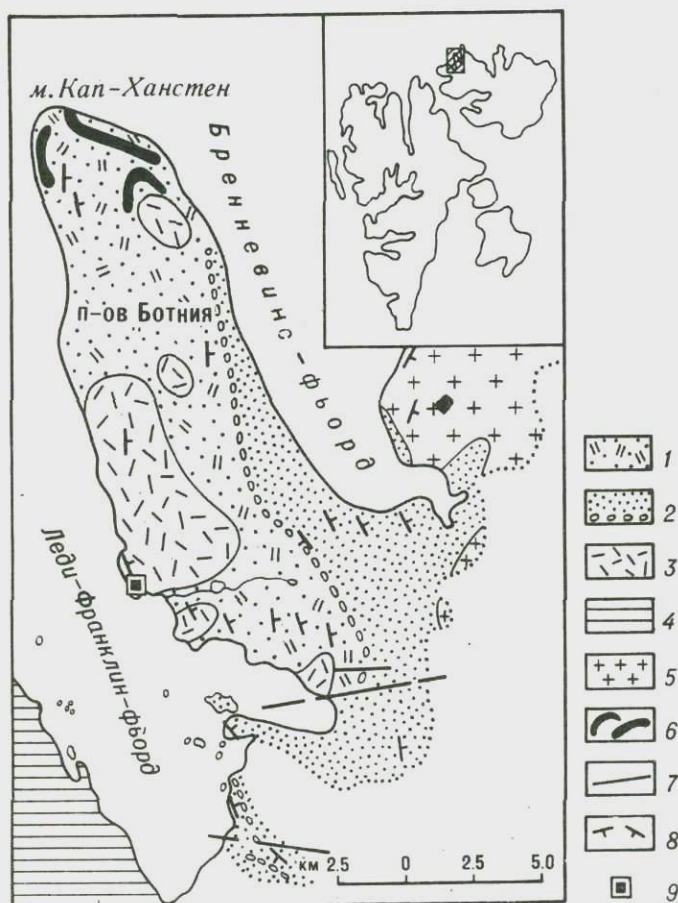


Рис. 1. Схематическая геологическая карта полуострова Ботния, Северо-Восточная Земля (по: Flood et al., 1969).

1-3 - серия Кап-Ханстен (нижний рифей?) (1 - нижняя толща, туфолавы дацитовых и андезит-дацитовых порфиров; 2 - верхняя толща, глинистые сланцы, песчаники, в основании маломощный горизонт конгломератов; 3 - пластинообразные тела кварцевых порфиров); 4 - серия Мёрчисон-Бей (средний-верхний рифей), карбонатно-терригенные отложения; 5 - каледонские граниты; 6 - мезозойские долериты; 7 - разрывные нарушения; 8 - элементы залегания; 9 - место взятия образцов.

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа кварцевых порфиров Кап-Ханстен (в %)
(Лаборатория НИИГА, аналитик С.Я. Гершензон)

Номер образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П. п. п.	Σ
3-Ш	71,65	0,34	14,24	6,79	1,80	0,94	0,46	Следы	5,57	2,99	0,38	1,00	100,16
8-Ш	68,39	0,96	15,00	1,59	1,20	2,00	0,75	"	5,85	1,96	0,38	2,48	99,96

все образцы весьма близки и образуют единую группу практически немагнитных ($10 \cdot 10^{-6}$ - $15 \cdot 10^{-6}$ сГс) пород с плотностью $2,67 \text{ г/см}^3$. Содержание К и Rb в них также без значительных вариаций (К - 3,97-4,98 %, Rb - 130-250 мкг/г; К / Rb - 200-320). Об однородности состава кварцевых порфиров свидетельствуют также данные химических анализов (табл. 1) и результаты петрографического изучения.

В шлифах устанавливается до 20-25 % порфировых вкрапленников, размер которых варьирует от 0,5 до 4 мм, обычно 2,5-3,0 мм. Вкрапленники сложены кварцем, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом и разложенным биотитом; как правило, кварц преобладает, остальные минералы присутствуют примерно в равных количествах. Калиевый полевой шпат образует нерешетчатые кристаллы с пертитовыми вросками кислого плагиоклаза, часто сосюритизированного. Плагиоклаз (№ 32-38) испещрен чешуйками серицита, иногда по нему развивается вторичный кальцит (образцы 6-Ш и 7-Ш), в отдельных вкрапленниках обнаруживается раскисление плагиоклаза до альбита. Биотит почти нацело превращен в агрегат из бесцветной гидрослоды с мелкими чешуйками хлорита и выделениями лейкоксеновой массы, пропитанной гидроокислами железа. С разложенным биотитом ассоциируют мелкие зерна пирита.

Основная масса имеет микросферолитовую структуру и состоит главным образом из кварца и незначительного количества полевых шпатов. В кварцевых сферолитах сохранились реликты перлитовой текстуры - радиальные и концентрические микротрещины, по которым обильно развивается тонкочешуй-

чатый серицит. Серицитизация в целом является наиболее ярко выраженным процессом изменения основной массы, реже наблюдается более поздняя хлоритизация и локальные скопления кальцита. Набор акцессорных минералов крайне беден — апатит, циркон, сфен.

На основании результатов предварительного рентгеноспектрального анализа для Rb — Sr — излучения было отобрано 5 образцов. Содержания Rb и Sr в них определялись масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления. Применялись стабильные индикаторы ^{87}Rb и ^{84}Sr . При вычислении содержания Sr и изотопного отношения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в образцах использовался математический аппарат двойного изотопного разбавления. Изотопные измерения выполнялись на масс-спектрометрах МИ-1311 (стронций) и МИ-1305 (рубидий). Подробности методики были опубликованы ранее (Варшавская и др., 1975). Среднее значение изотопного отношения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в межлабораторном стандартном карбонате стронция Массачусеттского технологического института, США (Эймер и Амэнд, партия № 492327), в период проведения работы составляло 0.7081 ± 0.0005 (1 σ). Все измеренные значения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в образцах нормализовались относительно $^{86}\text{Sr} / ^{88}\text{Sr} = 0.1194$ и корректировались затем на величину, определяемую различием измеренного изотопного отношения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в стандартном карбонате стронция и значения 0.7080 , считающегося лучшим для этого стандарта.

Аналитические данные приведены в табл. 2. Возраст проанализированных образцов вычислялся с использованием графической модели Николасена (рис. 2) и полиномиального метода наименьших квадратов (McIntyre et al., 1966; Williamson, 1968; Шуколюков и др., 1974). Расчеты производились с помощью специально составленной программы на ЭВМ М-222. Прямая, аппроксимирующая зависимость между отношениями $^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в проанализированных образцах, представляет собой эрохрону, т. е. линию, разброс точек относительно которой превышает величину экспериментальных ошибок. Параметры эрохроны, вычисленные при использовании различных статистических моделей (McIntyre et al., 1966), приведены в табл. 3. Статистическая оценка в данном случае определяет действенность модели IV, которая подразумевает неоднородность первичных отношений $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в проанализированных образцах, а также некоторую возможную незамкнутость Rb — Sr — систем на протяжении геологической истории образцов.

Полученное значение возраста 766 ± 87 млн. лет представляет собой наиболее древнее значение, найденное до сих пор для пород комплекса Гекла-Хук, если не считать упомянутые выше K — Ar — возрасты пироксенов из эклогитов (Gayer et al., 1966). Согласно геохронологической шкале (Гаррис и др., 1964), оно соответствует верхам рифея. Поскольку вышележащие породы серии Мёрчисон-Бей содержат среднерифейские микрофитолиты,

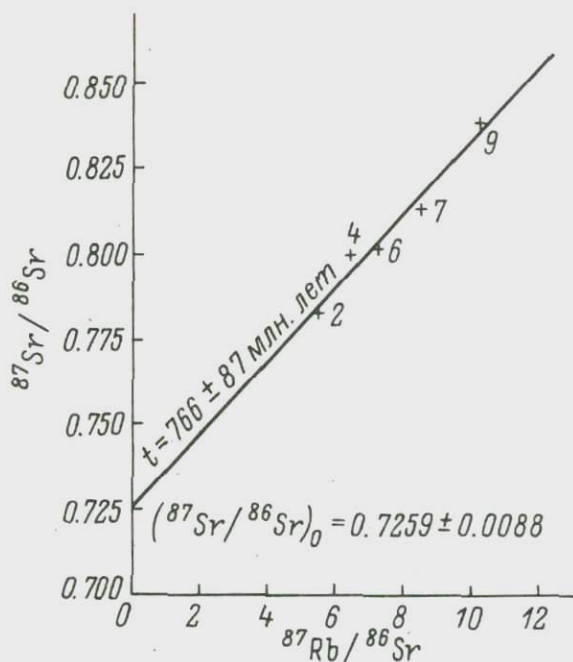


Рис. 2. Эволюционная диаграмма для образцов пород в целом.

Т а б л и ц а 2

Данные аналитического определения
рубидия и стронция

Номер образца	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
	мкг/г			
2-III	184.4	98.3	5.469	0.7829
4-III	216.8	98.2	6.449	0.7996
6-III	205.4	82.4	7.279	0.8021
7-III	224.8	76.3	8.606	0.8135
9-III	235.6	67.4	10.282	0.8390

ясно, что вычисленный возраст не согласуется со стратиграфическими представлениями. Если последние справедливы, то значение 766 ± 87 млн. лет соответствует некоторому более позднему моменту в геологической истории кварцевых порфиров по сравнению со временем их кристаллизации. При этом близкое

Т а б л и ц а 3

Возраст и первичное отношение $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ для кварцевых порфиров серии Кап-Ханстен, вычисленные при использовании различных статистических моделей

Модель	Rb - Sr - возраст, млн. лет	Первичное отношение $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$	Средний квадрат взвешенных отклонений (СКВО)
I	785+28	0.7235+0.0032	9.20
II	766+88	0.7259+0.0088	1.00
III	776+89	0.7248+0.0090	1.00
IV	766+87	0.7259+0.0088	1.00

П р и м е ч а н и е. При вычислении возраста использовано значение константы распада ^{87}Rb , равное $1.39 \cdot 10^{-11} \text{год}^{-1}$.

к линейному расположению точек на эволюционной диаграмме (рис. 2), отмечаемое небольшой величиной среднего квадрата взвешенных отклонений (СКВО), равной 9.20, свидетельствует о том, что возраст 766+87 млн. лет отвечает определенному геологическому или геохимическому событию, а не является результатом дифференциальной миграции Rb и Sr из образцов, например, в каледонское время.

Факты получения „омоложенных“ эрохронных Rb - Sr-возрастов при анализе неметаморфизованных и слабометаморфизованных кислых вулканитов известны в литературе (Fairbairn et al., 1966; Lanphere, 1968), но до сих пор не имеют удовлетворительного объяснения. В случаях, подобных изученному в настоящей работе, когда заниженные значения возраста сопровождаются высокими значениями первичных отношений $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$, можно предположить, что такие результаты могут быть следствием посткристаллизационного перераспределения радиогенного ^{87}Sr . При петрографическом изучении кварцевых порфиров не было обнаружено никаких указаний на существование процессов, связанных с перемещением вещества в большом масштабе, однако отмеченная однородность химического состава кварцевых порфиров и, в частности, небольшие вариации содержаний Rb и Sr в них являются факторами, способствующими уравниванию изотопного состава Sr при его миграции даже на сравнительно небольшие расстояния. При этом важным механизмом, приводящим к появлению мобильного радиогенного ^{87}Sr , может быть постепенное структурное упорядочивание калиевого

полевого шпата (Arriens et al., 1966; Farquharson, Richards, 1975), в котором обычно заключена большая часть Rb и, следовательно, радиогенного ^{87}Sr всей породы.

Переход калиевого полевого шпата из высокотемпературной в низкотемпературную модификацию, возможно, ведет к удалению радиогенного ^{87}Sr из рубидиевых мест в кристаллической решетке и тем самым из индивидуальных зерен полевого шпата. Перемещенный по направлению к границам зерен в положения с малой энергией связи ^{87}Sr в этом случае становится легко уязвимым для мобилизации и перераспределения даже под влиянием таких обычных процессов, обуславливающих палеотипные изменения в эффузивах кислото-среднего состава, как серицитизация и разложение темноцветных минералов. Если скорость структурного упорядочивания в калиевом шпате уменьшалась с понижением температуры, то современная степень триклинности достигалась в какой-то момент геологической истории породы под влиянием тепла, вызванного глубоким погружением. Впоследствии перераспределение освобожденного радиогенного ^{87}Sr в пределах породы могло происходить в любое время, вплоть до настоящего. Однако при этом эрохронный возраст 766 ± 87 млн. лет соответствует не времени изотопного уравнивания Sr, а приблизительно времени регионального охлаждения, когда скорость упорядочивания калиевого полевого шпата значительно замедлилась и создалось близкое к закрытому состоянию Rb-Sr-систем в зернах указанного минерала.

Если процесс перераспределения мобильного радиогенного ^{87}Sr происходил таким образом, что все тело кварцевых порфиров оставалось замкнутой геохимической системой, то на основании средних содержаний Rb и Sr в изученных образцах и вычисленного значения первичного отношения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr} = 0.7259 \pm 0.0088$ можно вычислить время первичной кристаллизации этих пород. При предположениях о том, что 1) кварцевые порфиры кристаллизовались из магмы, отношение $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в которой было равно 0.705, и что 2) средние содержания Rb и Sr в проанализированных образцах являются представительными для всей массы породы, возраст кристаллизации оказывается равным около 970 млн. лет, приближаясь к предполагаемому на основании стратиграфических представлений. Если процесс изотопного перераспределения сопровождался выносом некоторого количества ^{87}Sr за пределы тела кварцевых порфиров, либо привносом в породу обычного Sr, истинный возраст первичной кристаллизации может быть еще более древним.

Возвращаясь к полученному значению Rb-Sr-возраста кварцевых порфиров, следует отметить его близость к Rb-Sr-возрастам первичных процессов в породах машакской и бакальской свит западного склона Южного Урала (Горохов и др., 1975), также относимых к низам рифея. Это наряду с формационным и биостратиграфическим сходством комплексов пород, развитых в

Гренландско-Шпицбергенской и Урало-Тиманской миогеосинклинальных областях (Красильщиков и др., 1965; Голованов, Раабен, 1967; Раабен, Забродин, 1969), является еще одним свидетельством в пользу общности геохимических процессов, происходивших в этих регионах в позднем докембрии. С другой стороны, до последнего времени серия Кап-Ханстен Северо-Восточной Земли рассматривалась в качестве литолого-стратиграфического аналога субиотийской осадочно-вулканогенной серии Дала центральной Швеции (Штилле, 1968; Красильщиков, 1973; Салоп, 1973). Однако изохронный Rb - Sr-возраст кварцевых порфиров серии Дала составляет 1670±15 млн. лет (Welin, Lundqvist, 1970) и хорошо согласуется с геологическими данными. Очевидно, таким образом, что окончательное решение вопроса о времени формирования вулканитов Кап-Ханстен требует дополнительных исследований.

Авторы выражают благодарность И. Н. Крылову, выполнившему предварительные анализы образцов рентгеноспектральным методом, Э. П. Кутявину, проводившему изотопный анализ рублидия, и О. Н. Сошальской, представившей результаты определения калия в образцах.

Л и т е р а т у р а

- В а р ш а в с к а я Э. С., Г о р о х о в И. М., К р ы - л о в И. Н., К у т я в и н Э. П., С а м с о н о в С. П. Методика определения рублидия и стронция для геохронологических исследований. - В кн.: Состояние методических исследований в области абсолютной геохронологии. М., 1975, с. 30-36.
- Г а р р и с М. А., К а з а к о в Г. А., К е л л е р Б. М., П о л е в а я Н. И., С е м и х а т о в М. А. Геохронологическая шкала верхнего протерозоя (рифей и венд). - Международн. геол. конгр., 22 сессия. Докл. сов. геол. Пробл. 3. М., 1964, с. 431-455.
- Г о л о в а н о в Н. П., Р а а б е н М. Е. Аналогичные верхнего рифея на архипелаге Шпицберген. - ДАН СССР, 1967, т. 173, № 5, с. 1141-1144.
- Г о р о х о в И. М., К е л л е р Б. М., К у т я в и н Э. П., В а р - ш а в с к а я Э. С. Rb - Sr-системы и возраст рудопроявлений в докембрийских породах западного склона Южного Урала. - В кн.: Геохронология Восточно-Европейской платформы и сочленения Кавказско-Карпатской системы. М., 1975, с. 72-73.
- К р а с и л ь ш и к о в А. А. Стратиграфия и палеотектоника докембрия-раннего палеозоя Шпицбергена. - Тр. НИИГА, т. 172, Л., 1973. 120 с.

- Красильщиков А.А., Голованов Н.П., Мильштейн В.Е. К стратиграфии верхнепротерозойских отложений района Мёрчисон-фьорда (Северо-Восточная Земля). - В кн.: Материалы по геологии Шпицбергена. Л., 1965, с. 102-111.
- Красильщиков А.А., Крылов А.Я., Аляповцев О.А. О возрасте некоторых гранитоидных пород и гнейсов северной части архипелага Шпицберген. - ДАН СССР, 1964, т. 159, № 4, с. 796-798.
- Рабен М.Е., Забродин В.Е. К биостратиграфической характеристике верхнего рифея Арктики. - ДАН СССР, 1969, т. 184, № 3, с. 676-679.
- Салоп Л.И. Общая стратиграфическая шкала докембрия. Л., 1973. 309 с.
- Штилле Г. Ассинтская тектоника в геологическом лике Земли. М., 1968.
- Шуколюков Ю.А., Горохов И.М., Левченков О.А. Графические методы изотопной геологии. М., 1974. 207 с.
- Arriens P.A., Brooks C., Bofinger V.M., Compston W. The discordance of mineral ages in granitic rocks resulting from the redistribution of rubidium and strontium. - J. Geophys. Res., 1966, vol. 71, N 20, p. 4981-4994.
- Fairbairn H.W., Bottino M.L., Pinsky W.H., Hurlley P.M. Whole-rock and initial $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ of volcanics underlying fossiliferous Lower Cambrian in the Atlantic provinces of Canada. - Can. J. Earth Sci., 1966, vol. 3, N 4, p. 509-521.
- Farquharson R.B., Richards J.R. Isotopic remobilization in the Mount Isa fuff beds. - Chem. Geol., 1975, vol. 16, N 2, p. 73-88.
- Flood B., Gee D.G., Hjelle A., Siggerud T., Winsnes T.S. Geology of Nordaustlandet, northern and central parts. - Norsk Polarinst. Skr. Oslo, 1969, N 146, p. 140.
- Gayer R.A., Gee D.G., Harland W.B., Miller J.A., Spall H.R., Wallis R.H., Winsnes T.S. Radiometric age determinations on rocks from Spitsbergen. - Norsk Polarinst. Skr. Oslo, 1966, N 137, p. 39-44.
- Hamilton E.L., Sandford K.S. Rubidium-strontium ages from North-East Land (Spitsbergen). - Nature, 1964, vol. 201, N 4925, p. 1208-1209.
- Kulling O. The Hecla Hoek formation round Hinlopenstretet. - Geogr. Ann. Stockholm, 1934, årg. XVI, p. 161-254.

- L a n p h e r e M. A. Geochronology of the Yavapai series of central Arisona. -- Can. J. Earth Sci., 1968, vol. 5, N 3, part 2, p. 757-762.
- M c I n t y r e G. A., B r o o k s C., C o m p s - t o n W., T u r e k A. The statistical assessment of Rb - Sr isochrons. - J. Geophys. Res., 1966, vol. 71, N 22, p, 5459- 5468.
- S a n d f o r d K. S. Observations on the geology of the northern part of North-East Land (Spitsbergen). - Quart. J. Geol. Soc. London, 1950, vol.105, p. 461-491.
- W e l i n E., L u n d q v i s t T. New Rb - Sr age data for the Sub-Jotnian volcanics (Dala porphyries) in the Los-Hamra region, Central Sweden. - Geol. Fören. Forh., 1970, vol. 92, N 540, p. 35-39.
- W i l l i a m s o n J. H. Least-squares fitting of a straight line. - Can. J. Phys., 1968, vol. 46, N 16, p. 1845-1847.

САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ ЦЕПНАЯ РЕАКЦИЯ ДЕЛЕНИЯ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УРАНА

На возможность развития самопроизвольного цепного процесса деления в природе указывали уже давно (Orr, 1949, 1950; Burkhardt, 1956; Kuroda, 1956). Систематические поиски следов природной цепной реакции деления дали отрицательный результат (Шуколюков, 1970). Однако в 1972 г. удалось обнаружить такой геологический объект, где несомненно функционировал в прошлом „природный ядерный реактор“ (Naudet, 1974).

Выполнен ряд исследований этого объекта (Baudin et al., 1972; Bodu et al., 1972; Neuilly et al., 1972; Drozd et al., 1974; Lancelot et al., 1975; Шуколюков и др., 1976). В настоящей работе развиваются теоретические представления и рассматриваются накопленные экспериментальные факты, касающиеся природного ядерного реактора.

О с н о в н ы е э л е м е н т ы т е о р и и п р и р о д н о г о я д е р н о г о р е а к т о р а

Независимо от того, какая из возможных моделей ядерного реактора рассматривается – бесконечно большой реактор, конечный гомогенный или гетерогенный реактор и т. п., – вопрос о ядерном горючем в природном ядерном реакторе можно решить однозначно.

Из двух наиболее распространенных в природе тяжелых радиоактивных элементов (U и Th) последний не может быть естественным ядерным горючим, необходимым для протекания цепной реакции. Основной, наиболее распространенный изотоп ^{232}Th делится только быстрыми нейтронами с $E \gtrsim 1$ МэВ. Поэтому система, состоящая даже из наиболее богатого торием минерала торита ThO_2 , не может быть критической: большинство нейтронов, неупруго рассеиваясь, замедляются до энергии ниже порога деления и тем самым тотчас выбывают из реакции.

Эффективным природным ядерным горючим может оказаться только U, так как изотоп ^{235}U способен к делению при всех значениях энергии индуцирующих нейтронов. При этом ^{238}U также делится нейтронами с $E > 1$ МэВ.

Особенно благоприятными для развития самопроизвольной цепной реакции деления были ранние этапы эволюции Земли. Концентрация изотопа ^{235}U тогда существенно превышала современную (к настоящему времени большая часть ^{235}U превратилась в ^{207}Pb вследствие α -распада) (табл. 1).

Наряду с ядерным горючим необходимый компонент ядерного реактора — замедлитель нейтронов. Наиболее реальные замедлители в природных условиях — H_2O (ядра водорода и кислорода), органические вещества (ядра углерода, водорода, кислорода), окислы легких элементов, SiO_2 и др.

Существенную роль играют также поглотители нейтронов, конкурирующие с ядерным горючим. Обычно это либо элементы, имеющие хотя и сравнительно небольшое микроскопическое сечение поглощения нейтронов, но присутствующие в относительно больших концентрациях (Fe, K, Si, Na, Al), либо элементы-примеси с крайне высокими микроскопическими сечениями поглощения нейтронов (Gd, Sm, Eu, Cd, Dy и др.).

В зависимости от геометрических и количественных соотношений горючего, замедлителей и поглотителей нейтронов в природных условиях могут возникнуть реакторы различных типов. Для их описания применимы модели, разработанные для искусственно созданных реакторов (Глесстон, Эдлунд, 1954; Галанин, 1957; Кан, 1960; Левин, 1963).

Бесконечно большой гомогенный реактор на тепловых нейтронах

Понятие „бесконечно большой“ может быть применено к реальным геологическим системам только приближенно. Необходимое условие для того, чтобы реактор мог считаться бесконечно большим, — отсутствие утечки нейтронов. Однако фактически утечка нейтронов из рудных тел всегда происходит. Утечка нейтронов возможна только из поверхностного слоя с толщиной, приближенно равной длине миграции нейтронов. Для урановой руды длина миграции нейтронов не превышает 0,5 м. В качестве бесконечно большого реактора будем условно в первом приближении рассматривать такое рудное тело, из которого уходит менее 2 % генерированных в нем нейтронов; т. е.

$$\frac{N_S}{N_U} \approx 2 \cdot 10^{-2}, \quad (1)$$

где N_S - число нейтронов, покидающих поверхностный слой;
 N_V - число нейтронов, генерируемых в данном рудном теле.

Оценим минимальный объем V такого тела, полагая, что

$$\frac{N_S}{N_V} \approx \frac{V_S}{4V} \approx 2 \cdot 10^{-2}, \quad (2)$$

и учитывая, что из поверхностного слоя выходит лишь 1/4 образовавшихся в нем нейтронов. Для рудного тела, близкого по форме к параллелепипеду, линейные размеры оказываются ~ 50 м и объем ~ 100000 м³.

В рассматриваемом рудном теле возраста t обозначим содержание изотопов урана ^{238}U и ^{235}U . Горючее (U), замедлители нейтронов (H_2O , SiO_2 , Al_2O_3 и т. д.) и поглотители нейтронов (Fe , K , W и т. д.) перемешаны равномерно. Как и любая горная порода, такое рудное тело пронизано потоком нейтронов, образовавшихся при α , γ -реакциях, делении ядер и под действием космического излучения (Горшков и др., 1966). Существенный компонент нейтронного фона - тепловые нейтроны ($E = 0.025$ эВ).

Обозначим N_1 число тепловых нейтронов, имеющих в единице объема горной породы в начальный момент времени. Эти нейтроны взаимодействуют с веществом породы. Какая доля нейтронов захватывается именно ядерным горючим, определяется коэффициентом теплового использования:

$$f = \frac{\sigma_{238} \gamma \rho^{238}\text{U} + \sigma_{235} f^{235}\text{U}}{\sigma_{238} \gamma \rho^{238}\text{U} + \sigma_{235} f^{235}\text{U} + \sum \sigma_i N_i} =$$

$$= \frac{\sigma_{238} \gamma \rho + \sigma_{235} f \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) e^{(\lambda_5 - \lambda_8) t}}{\sigma_{238} \gamma \rho + \sigma_{235} f \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) e^{(\lambda_5 - \lambda_8) t} + \frac{\sum \sigma_i N_i}{^{238}\text{U}}}. \quad (3)$$

Здесь σ_i - микроскопическое поперечное сечение поглотителей нейтронов; N_i - атомная концентрация этих поглотителей. Коэффициент теплового использования сильно зависит от геологического времени t и от соотношения $\sum \sigma_i N_i / ^{238}\text{U}$. Последняя величина зависит от химического состава горной породы.

В последующих расчетах использованы данные о химическом составе породы, где обнаружен природный ядерный реактор (табл. 2) (Naudet, 1974). Приводимые концентрации рассчитаны для „остатка“ породы после вычета 40 % U , 4 % Pb и 15 % H_2O . При расчетах коэффициента теплового использования f в природном ядерном реакторе задавали различные значения t , концентрации U , Pb ($\text{Pb} \approx 0.1\text{U}$) и H_2O (рис. 1). Соответственно варьировали концентрации и других элементов, но их отношение принималось таким же, что и в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Обогащение природного ядерного горючего (урана) изотопом ^{235}U в различные периоды существования Земли

Время до настоящего момента, годы $\cdot 10^9$	$^{238}\text{U} / ^{235}\text{U}$	^{235}U в смеси изотопов, %
0	137.7	0.72
0.5	91.6	1.08
1.0	60.8	1.62
2.0	26.85	3.59
3.0	11.85	7.8
4.0	5.20	16.1
4.6	3.23	23.6

Примечание. 1) $\lambda_8 = 0.154 \cdot 10^{-9}$, $\lambda_5 = 0.972 \cdot 10^{-9}$ год $^{-1}$; 2) $4.6 \cdot 10^9$ лет - время образования литосферы.

Т а б л и ц а 2

Химический состав породы природного ядерного реактора (после вычета 40% U, 4% Pb, 16% H₂O) (по данным Naudet, 1974)

Элемент	G_z , барны	Содержание, мас. %
O	0,00021	44
Si	0.16	20
Al	0.23	15
Fe	2.53	11
Mg	0.063	4
K	2.1	2
Ca	0.43	2
Na	0.505	0.4
Ti	5.9	0.4
Mn	13.2	0.2
Ba	0.5	0.2
C	0,0034	1.0
V	4.9	0.05
Th	7.6	0.5
Cr	3.1	0.01
Cu	3.8	0.01
B	755	0.002-0.025
Li	68	0.018-0.12

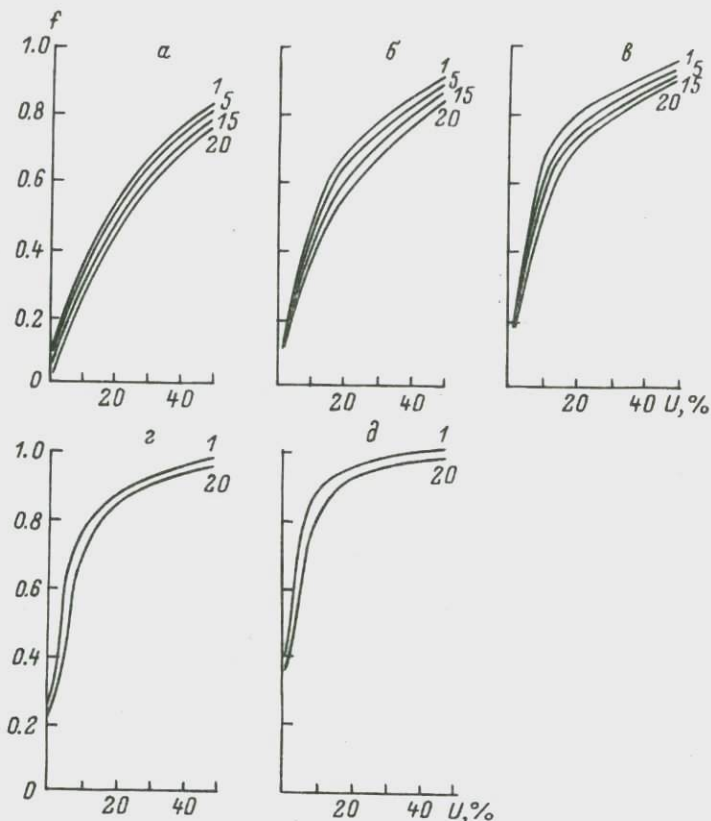


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплового использования f от концентрации U и H_2O в месторождении и от его возраста.

Возраст (годы $\cdot 10^9$): а - 1, б - 2, в - 3, г - 4, д - 4.6.
 Числа у кривых - концентрация H_2O , %.

При захвате 1 теплового нейтрона ^{235}U и при условии, что такой захват обязательно приводит к делению, испускается в среднем $\bar{\nu}_{235} = 2.47$ нейтронов деления. Однако природное ядерное горючее состоит не только из ^{235}U , но и из ^{238}U . Кроме того, не всякий захват нейтрона сопровождается делением - может испуститься и γ -квант (радиационный захват). Среднее число нейтронов деления, испускаемых при захвате природным горючим 1 теплового нейтрона, можно рассчитать по формуле

$$\eta = \bar{\nu}_{235} \frac{{}^{235}U_t \delta_{235f}}{{}^{235}U_t \delta_{235f} + {}^{235}U_t \delta_{235\gamma} + {}^{238}U_t \delta_{238\gamma}}, \quad (4)$$

где $\nu_{235} = 2.47$, $\sigma_{235f} = 582$ барна - поперечное сечение деления ^{235}U ; $\sigma_{235\eta} = 112$ барн и $\sigma_{238\eta} = 2.71$ барна - поперечное сечение радиационного захвата тепловых нейтронов соответствующими изотопами.

Следовательно, вместо N_1 тепловых нейтронов, имевшихся в начальный момент, получаем $N_1 f \eta$ нейтронов деления (быстрых). Поскольку в течение геологического времени изотопное соотношение $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ изменялось, η также есть функция времени t (табл. 3), так как

$$\eta = \nu_{235} \frac{\sigma_{235f}}{\sigma_{235f} + \sigma_{235\eta} + \sigma_{238\eta} \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right)^e (\lambda_8 - \lambda_5) t} \cdot (5)$$

Некоторая часть из образовавшихся $N_1 f \eta$ быстрых нейтронов в природном ядерном реакторе вызывает деление ^{235}U и ^{238}U . Это приводит к увеличению числа быстрых нейтронов в ϵ раз, т. е. до $N_1 f \eta \epsilon$. В соответствии с данными работы Галанина (1957)

$$\epsilon = 1 + \frac{(\nu - 1) \frac{\sigma_{238f}}{\sigma} - \frac{\sigma_{238\eta}}{\sigma}}{1 - \frac{\nu \sigma_{238f} + \sigma_{238e}}{\sigma}} \approx \frac{1}{1 + \frac{(1 - \nu) \sigma_{238f}}{\sigma_{238r} + \sigma_S \frac{N_S}{N_V}}} \quad (6)$$

и

$$\sigma = \sigma_{238f} + \sigma_{238e} + \sigma_{238\eta} + \sigma_{238r} + \sigma_S \frac{N_S}{N_V} \quad (7)$$

Входящие в формулу (6) величины имеют следующий физический смысл: $\sigma_{238f} = 0.29$ барна - среднее значение сечения деления ^{238}U быстрыми нейтронами; $\sigma_{238e} = 1.5$ барна - сечение упругого рассеяния нейтронов на ядрах U ; $\sigma_{238\eta} = 0.04$ барна - сечение радиационного захвата быстрого нейтрона; $\sigma_{238r} = 2.47$ барна - сечение неупругого рассеяния; σ_S - сечение рассеяния замедлителя; N_S - концентрация последнего; ν - среднее число быстрых нейтронов, испускаемых при каждом акте деления ^{238}U .

Расчеты показывают, что при вариации концентрации H_2O от 1 до 15 %, U - от 1 до 50 % при содержании кислорода $\approx 30-50$ % в гомогенном природном ядерном реакторе коэффициент размножения на быстрых нейтронах $1.00 \leq \epsilon \leq 1.02$. Возраст породы роли не играет.

Т а б л и ц а 3

Изменение величины η в течение геологического времени

Время до настоящего момента, годы $\cdot 10^9$	η
0	1.95
0.5	1.53
1.0	1.68
2.0	1.88
3.0	1.99
4.0	2.03
4.6	2.05

В ходе дальнейшего замедления в породе нейтроны должны пройти уровень промежуточной энергии, при которой сечение их поглощения ^{238}U резко возрастает („резонансная область“). Это приводит к тому, что только часть из $N_1 f \eta$ быстрых нейтронов будет обладать тепловой энергией. Вероятность избежать резонансного захвата выражается формулой

$$p = e^{-\frac{1}{\eta} \int_E^{E_0} \frac{\Sigma_a \text{полн}}{\Sigma_S \text{полн} + \Sigma_a \text{полн}} \cdot \frac{dE}{E}} \quad (8)$$

Здесь E и E_0 — начальная и конечная энергия нейтрона; \bar{E} — средневзвешенное значение логарифма отношения энергий E и E_0 ; Σ_S и Σ_a — макроскопическое сечение рассеяния и поглощения соответственно для замедлителя (включая ^{238}U).

Для расчета p необходимо найти значение интеграла, стоящего в показателе экспоненты, — „резонансного интеграла“. Пренебрегая поглощением нейтронов замедлителями (в породе это обычно водород и кислород), получаем

$$\frac{\Sigma_a \text{полн}}{\Sigma_S \text{полн} + \Sigma_a \text{полн}} = \frac{G_{238} \eta \gamma^{238}\text{U}}{\Sigma \sigma_S N_S + G_{238} \eta \gamma^{238}\text{U}} = \frac{G_{238} \eta \gamma^{238}\text{U}}{\Sigma \sigma_S N_S} \cdot \frac{\Sigma \sigma_S N_S}{\Sigma \sigma_S N_S + G_{238} \eta \gamma^{238}\text{U}} \quad (9)$$

Поскольку σ_S как для замедлителя, так и для горячего мало зависит от энергии в резонансной области от E_1 до E_2 и за пределами этой области можно принять $\Sigma_a \text{полн} \approx 0$, приходим к следующей формуле:

$$p \approx e^{-\frac{G_{238}\text{U}}{\bar{E} \Sigma \sigma_S N_S} \int_{E_1}^{E_2} \frac{G_{238} \eta \gamma \Sigma \sigma_S N_S}{\Sigma \sigma_S N_S + G_{238} \eta \gamma^{238}\text{U}} \cdot \frac{dE}{E}} \quad (10)$$

Интеграл в последнем выражении — „эффективный резонансный интеграл“ — может быть приведен к виду

$$\int_{E_1}^{E_2} \frac{\sigma_{238} n \gamma}{1 + \sigma_{238} n \gamma} \frac{1}{\sum \sigma_s N_s / {}^{238}\text{U}} \cdot \frac{dE}{E} \quad (11)$$

Таким образом, на величину эффективного резонансного интеграла существенно влияет величина суммарного сечения рассеяния, отнесенного к числу ядер ${}^{238}\text{U}$ (резонансного поглотителя) в 1 см^3 , т. е. $\sum \sigma_s N_s / {}^{238}\text{U}$. Эффективный резонансный интеграл практически не зависит от того, какое вещество замедляет нейтроны в горной породе. С достаточной точностью он может быть представлен зависимостью (Глесстон, Эдлунд, 1954)

$$\int_{E_1}^{E_2} \frac{\sigma_{238} n \gamma}{1 + \sigma_{238} n \gamma} \frac{dE}{E} \approx 3.9 \left(\frac{\sum \sigma_s N_s}{{}^{238}\text{U}} \right)^{0.415}, \quad (12)$$

если $\sum \sigma_s N_s / {}^{238}\text{U} \leq 1000$ барн. Последнее неравенство справедливо при содержании в руде не менее чем 1–3 % U.

В силикатных породах, содержащих уран, основные замедлители — кислород и водород. Средняя логарифмическая потеря энергии при одном столкновении нейтрона с ядром кислорода невелика ($\xi = 0.12$). Но благодаря большой концентрации этого элемента эффективность замедления нейтронов кислородом в минералах соизмерима с эффективностью замедления нейтронов водородов воды ($\xi = 1.0$). С учетом этого сделаны расчеты коэффициента ρ для следующего диапазона вариаций концентрации веществ: U от 1 до 50 %, H_2O от 1 до 20 %, $\text{O} \approx 35$ %.

Вероятность избежать резонансного захвата сильно варьирует в зависимости от содержания H_2O и U в природном ядерном реакторе (рис. 2). Чем больше содержание U и чем меньше содержание H_2O , тем большая доля быстрых нейтронов поглощается ${}^{238}\text{U}$ без деления.

Таким образом, вместо первоначальных N_1 тепловых нейтронов получается N_2 таких же нейтронов, причем эти две величины связаны соотношением

$$N_2 = \eta f \xi \rho N_1. \quad (13)$$

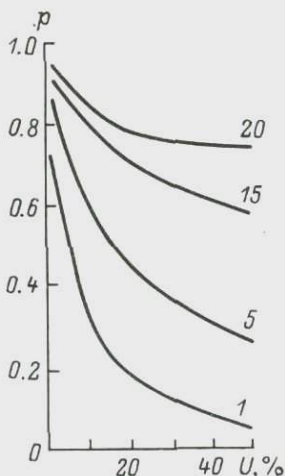


Рис.2. Зависимость вероятности избежать резонансного захвата p от концентрации U и H_2O в месторождении.

Числа у кривых - концентрация H_2O , %.

Величина

$$K_{\infty} = \frac{N_2}{N_1} = \eta f \epsilon p$$

- коэффициент размножения в бесконечно большом природном ядерном реакторе. Если $K_{\infty} < 1$, плотность нейтронов уменьшается от поколения к поколению. Цепная реакция не развивается. Если $K_{\infty} > 1$, то число нейтронов лавинообразно возрастает и в месторождении - природном ядерном

реакторе - возникает цепная реакция. Она приводит в конечном итоге к остановке реактора из-за выгорания ^{235}U и отравления шлаковыми продуктами деления (^{135}Xe , ^{149}Sm , ^{147}Gd , ^{82}Kr и др.) или даже к саморазрушению реактора при быстром энерговыделении. При $K_{\infty} = 1$ цепная реакция происходит в условиях подвижного равновесия.

Оценив возможные вариации четырех сомножителей - η , f , ϵ и p - в зависимости от химического состава и возраста природного ядерного реактора по формулам (3)-(14), можно рассчитать соответствующие значения K_{∞} (рис. 3, 4).

Чем древнее урановое месторождение - бесконечно большой природный ядерный реактор, тем больше вероятность протекания в нем самопроизвольной цепной реакции (рис. 3). В современных месторождениях даже при прочих благоприятных условиях возникновение цепной реакции практически исключено ($K_{\infty} < 1$) (рис. 3). Это объясняется недостаточным содержанием ^{235}U в современном U .

В докембрийских урановых месторождениях ($t \approx 2 \cdot 10^9$ лет) для возникновения цепной реакции существовала оптимальная концентрация горючего: $8\% \approx U \approx 20\%$ (при прочих равных условиях). Если месторождение было богаче или беднее U , вероятность превращения его в природный ядерный реактор меньше при условии, что $H_2O \approx 15\%$ (рис. 4).

Чем больше содержание воды в урановом месторождении, тем больше (при прочих равных условиях) коэффициент размножения нейтронов K_{∞} (рис. 3, 4). При $H_2O \approx 15\%$ максимум в зависимости K_{∞} от концентрации U исчезает и K_{∞} монотонно увеличивается с ростом концентрации U в месторождении (рис. 4).

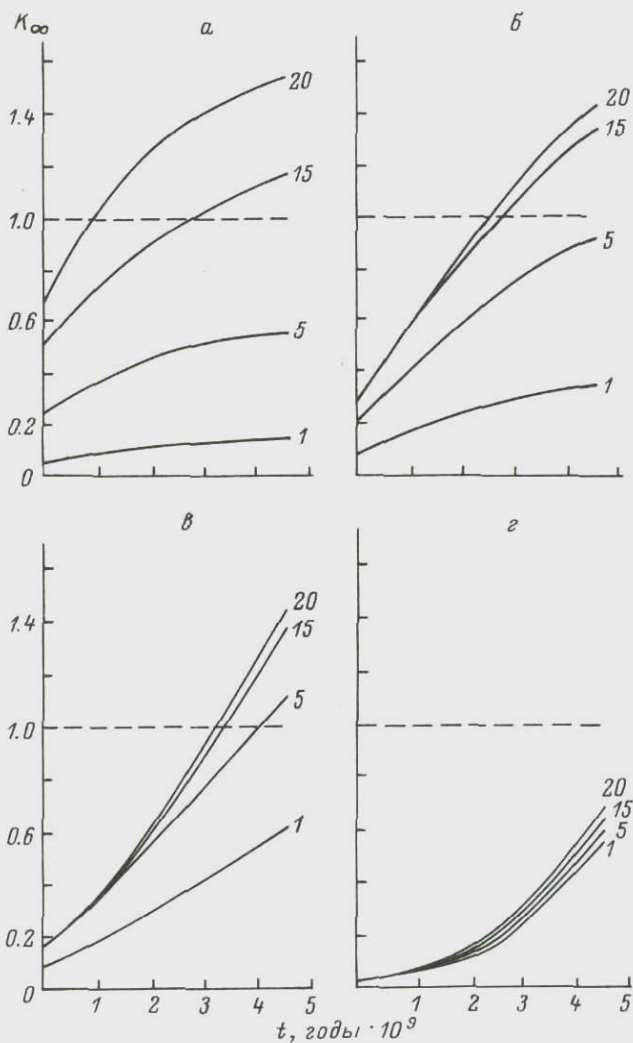


Рис. 3. Зависимость коэффициента размножения тепловых нейтронов бесконечно большого реактора K_{∞} от возраста месторождения t и концентрации в нем U и H_2O .

Концентрация U (в %): а - 50, б - 20, в - 10, г - 1.
 Числа у кривых - концентрация H_2O , %.

Критическим возрастом уранового месторождения назовем минимальное время его образования, когда в месторождении еще могла возникнуть цепная реакция ($K_{\infty} \geq 1$). Зависимость

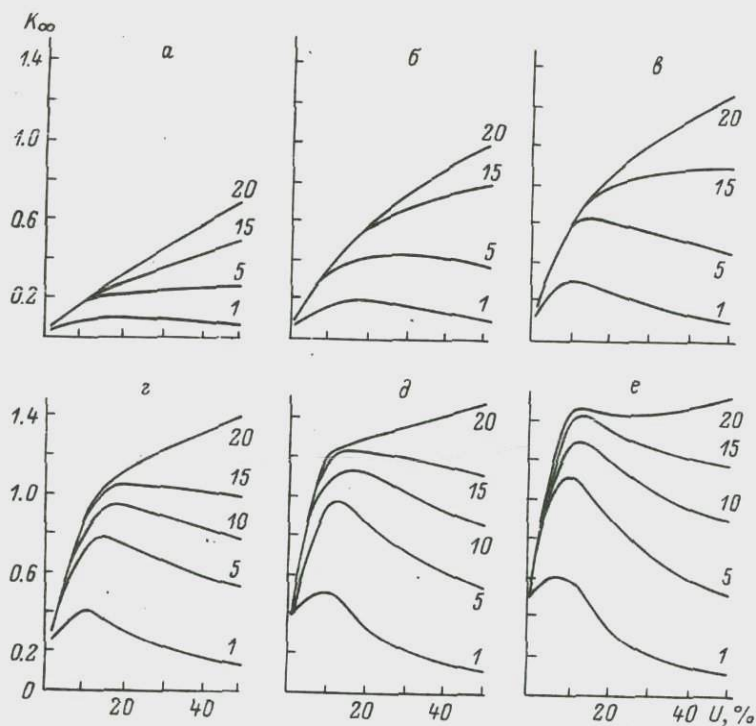


Рис. 4. Зависимость коэффициента размножения тепловых нейтронов бесконечно большого реактора K_{∞} от содержания U и H_2O в месторождении и от его возраста.

Возраст (годы $\cdot 10^9$): а - 0, б - 1, в - 2, г - 3, д - 4, е - 4.6. Числа у кривых - концентрация H_2O , %.

критического возраста от концентрации U и H_2O в бесконечно большом урановом месторождении показана на рис. 5.

Наиболее богатые U ($>50\%$) и H_2O ($>20\%$) месторождения могли оказываться природными ядерными реакторами и в палеозойское время (рис. 3-5). Особенно благоприятны для этого гидротермальные условия рудообразования.

Все сказанное выше относилось к урановым месторождениям, которые рассматривали как бесконечно большие. Это позволяло пренебречь утечкой нейтронов в окружающую среду. Однако есть способ оценить возможность протекания цепной реакции деления и в рудных телах ограниченных, меньших размеров, т.е. учесть и утечку нейтронов.

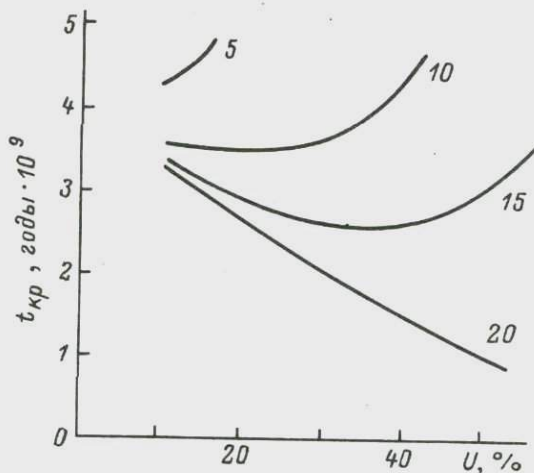


Рис. 5. Зависимость критического возраста месторождения $t_{кр}$ от содержания U и H_2O в нем.

Числа у кривых - концентрация H_2O , %.

Природный гомогенный реактор конечных размеров (с утечкой нейтронов) на тепловых нейтронах

Размеры рассматриваемого теперь рудного тела таковы, что некоторая доля из первоначального числа нейтронов вытекает из этого тела через его поверхность и выбывает из цепной реакции. Покидать рудное тело могут как быстрые, так и тепловые нейтроны. Обозначим p_1 вероятность того, что быстрый нейтрон остается в рудном теле во время замедления, и p_2 вероятность поглощения теплового нейтрона в рудном теле.

Эффективный коэффициент размножения $K_{эфф}$ в гомогенном реакторе конечных размеров меньше коэффициента размножения в бесконечно большом рудном теле в $p_1 p_2$ раз:

$$K_{эфф} = K_{\infty} p_1 p_2 \quad (15)$$

Вероятности p_1 и p_2 зависят от состава и геометрии рудного тела. Любой быстрый нейтрон может выйти из него только при условии, что он образовался в поверхностном слое толщиной не более длины замедления $\sqrt{\tau}$. Нейтроны, образованные глубже в рудном теле, по пути к поверхности успевают стать тепловыми. Объем поверхностного слоя пропорционален площади поверхности рудного тела S , поэтому доля быстрых нейтронов, покидающих рудное тело, пропорциональна величине S/V ,

где V - весь объем рудного тела. Таким образом, p_1 есть функция длины замедления $\sqrt{\tau}$ и отношения S/V . Аналогичным образом p_2 - вероятность поглощения теплового нейтрона в рудном теле до того, как он успеет покинуть это тело, - функция длины диффузии L и отношения S/V . Вид этих функций следующий (Глестон, Эдлунд, 1954):

$$p_1 = e^{-B^2 \tau}, \quad (16)$$

$$p_2 = \frac{1}{1 + B^2 L^2}. \quad (17)$$

Влияние состава, формы и размеров рудного тела - природного ядерного реактора - учитывается фактором B^2 .

Подставив значения p_1 и p_2 в уравнение (15), получаем

$$K_{эфф} = \frac{K_{\infty} e^{-B^2 \tau}}{1 + B^2 L^2}. \quad (18)$$

При определенном содержании U , H_2O , O и других элементов в рудном теле и при его определенных размерах и форме рудное тело конечных размеров, даже несмотря на утечку части нейтронов, может стать критическим реактором: эффективный коэффициент размножения нейтронов может достичь 1.

Формула (18) позволяет найти критические размеры такого реактора, если положить $K_{эфф} = 1$:

$$1 = \frac{K_{\infty} e^{-B_K^2 \tau}}{1 + B_K^2 L^2}. \quad (19)$$

Задавая различные ранее вычисленные значения K_{∞} (рис.3, 4), τ и L^2 , можно найти B_K , а затем - критические геометрические параметры природного ядерного реактора - рудного тела ограниченного размера. В частности, приближенная формула (Глестон, Эдлунд, 1954) позволяет оценить критический объем рудного тела, близкого по форме к прямоугольному параллелепипеду:

$$V_{кр} \approx \frac{161}{B^3}. \quad (20)$$

Квадрат длины диффузии L^2 в рудном теле может быть также приближенно оценен по формуле (Левин, 1963)

$$L^2 \approx L_0^2 (1-f), \quad (21)$$

где f — коэффициент использования тепловых нейтронов (см. формулу (3)), а L_0 — длина диффузии в чистом замедлителе (для H_2O $L_0 = 2.72$ см). Однако для рассматриваемого природного гомогенного реактора $B^2 L^2 \ll 1$, так что нет необходимости вычислять L^2 , и формула (18) приводится к виду

$$B^2 \approx \frac{2.3 \lg K_\infty}{\tau} \quad (22)$$

Квадрат длины замедлителя τ допустимо рассчитывать по приближенной экспериментальной формуле (Левин, 1963)

$$\tau \approx \frac{31}{(\rho_{H_2O})^{0.5} [1 - c_{H_2O}(1-\rho)]^{1.5}}, \quad (23)$$

где ρ — плотность H_2O , г/см³; c_{H_2O} — доля объема, приходящая на H_2O в рудном теле.

В результате вычислений по формулам (19), (20), (22) и (23) выяснилось (рис. 6), что при благоприятных условиях (большой возраст рудных тел, значительная концентрация U и H_2O в них), критический объем природного ядерного реактора достаточно мал — несколько кубических метров или даже доли кубических метров! Соответственно критическая масса ядерного горючего — несколько тонн или сотен килограммов. Критический объем резко возрастает с уменьшением возраста рудного тела. Например, если рудное тело с содержанием $U = 50\%$ и $H_2O = 15\%$ возникло $4 \cdot 10^9$ лет тому назад, критический объем ≈ 1 м³ (критическая масса ≈ 5 т). Если такое же по составу рудное тело образовалось позже $3 \cdot 10^9$ лет тому назад, для возникновения цепной реакции в нем требуется критический объем ≈ 10000 м³ ($m_{кр} \approx 50000$ т). При возрасте менее $3 \cdot 10^9$ лет цепная реакция в таком месторождении вообще невозможна.

В рудном теле с возрастом $3 \cdot 10^9$ лет при содержании $U = 50\%$ критическая масса ядерного горючего 150 кг, при содержании $U = 20\% \pm 1$ т, а при $U = 10\%$ цепная реакция вообще невозможна даже в бесконечно большом рудном теле.

Рассмотренный природный ядерный реактор конечных размеров с утечкой нейтронов больше соответствует реальным условиям, чем бесконечно большой реактор. И все же это достаточно идеализированная система, поскольку предполагалось, что реактор граничит с вакуумом, попав в который нейтроны

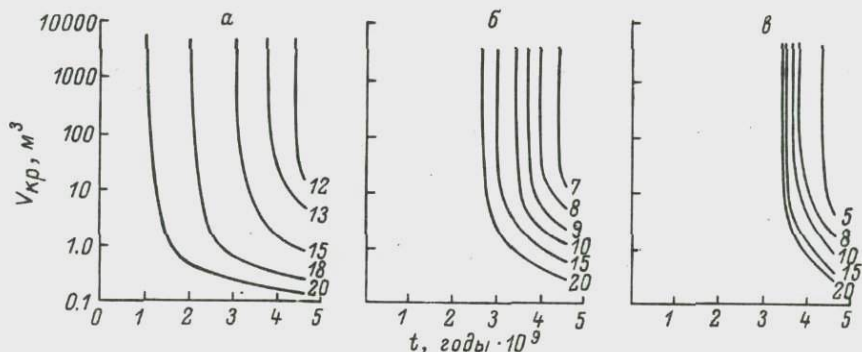


Рис. 6. Зависимость критического объема $V_{кр}$ природного ядерного реактора от возраста месторождения t и содержания в нем U и H_2O .

Концентрация U (в %): а - 50, б - 20, в - 10. Числа у кривых - концентрация H_2O , %.

неспособны вернуться обратно в зону реакции. Но в реальных условиях урановое рудное тело залегает в породе, которая оказывается отражателем нейтронов. Насколько сильно влияет вмещающая порода - отражатель нейтронов на развитие цепной реакции?

Природный гомогенный реактор
конечных размеров на тепловых
нейтронах с отражателем

Действие отражателя на критический объем природного ядерного реактора будем выражать в виде „эффективной добавки“. Эта величина показывает, насколько критические размеры реактора с отражателем могут быть меньше размеров реактора того же состава без отражателя, чтобы $K_{эфф}$ оставался равным 1.

Точный расчет критических размеров реакторов с отражателем - сложная задача. Ее решение в применении к природным реакторам пока не оправдано: слишком много других трудно контролируемых параметров. Можно воспользоваться упрощенными вариантами. В частности, задача существенно упрощается при оценке эффективной добавки для таких природных систем, где замедлитель и отражатель представляют собой одно и то же вещество - H_2O .

Для рудных тел различной формы эффективная добавка (δ) имеет несколько различных геометрический смысл. Если рудное тело близко по конфигурации к шару, то

$$\delta = R_{\beta,0} - R_0, \quad (24)$$

где R — радиус шара; индекс „ $\beta,0$ ” относится к реактору без отражателя и „ 0 ” — к эквивалентному реактору с отражателем.

Если рудное тело — жила, которую допустимо по форме аппроксимировать цилиндром, то

$$\delta_R = R_{\beta,0} - R \quad (\text{добавка по радиусу}), \quad (25)$$

$$\delta_H = \frac{H_{\beta,0} - H}{2} \quad (\text{добавка по высоте}). \quad (26)$$

При условии, что замедлитель и отражатель — одно и то же вещество, эффективная добавка зависит от толщины отражателя (T) и длины диффузии тепловых нейтронов (L) в нем.

Если отражатель бесконечен, — а это в природных условиях обычно так и есть, то максимальное значение

$$\delta_{\text{макс}} \approx 1.2 L. \quad (27)$$

Наиболее эффективны слои вмещающей породы — отражателя, расположенные близко от зоны контакта с рудным телом. Большая часть отраженных нейтронов возвращается из этих слоев в рудное тело. По мере удаления слоя отражателя от зоны контакта в слой попадает все меньше нейтронов. Отраженному от дальних слоев нейтрону трудно вернуться в рудное тело из-за большой вероятности поглощения в отражателе. Поэтому слои отражателя, лежащие на расстоянии ≥ 1.5 м от зоны контакта, почти не участвуют в отражении нейтронов. Отражатель толщиной $T = 1.5$ м практически действует так же, как бесконечный отражатель. Для оценки действия отражателя использовали формулу (27) и зависимость $\delta / \delta_{\text{макс}}$ от T / L (Левин, 1963), т. е. нашли значения эффективной добавки δ . Зная критические размеры реактора без отражателя, можно было по ним и по эффективной добавке рассчитать критические размеры реактора с отражателем.

Отражатель — вмещающая порода — уменьшает критический объем природного реактора незначительно (рис. 7). Только при малых $V_{\text{кр}}$ ($0.1-1 \text{ м}^3$) эффект составляет 10–30 %. В рудных телах размером более 1 м^3 отражение нейтронов от вмещающей породы практически не влияет на $V_{\text{кр}}$.

Однако вмещающая порода может оказывать существенное влияние на развитие цепной реакции. Это происходит тогда,

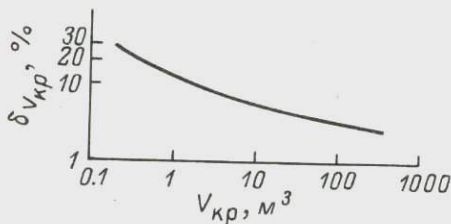


Рис. 7. Уменьшение критического объема природного ядерного реактора $\Delta V_{кр} / V_{кр} = \delta V_{кр} / V_{кр}$ в зависимости от величины $V_{кр}$.

когда фрагменты урановой руды определенным образом относительно друг друга распределены во вмещающей породе. Система становится похожей по структуре на гетерогенный ядерный реактор. Необходимо проанализировать механизм возможного размножения нейтронов и в такой системе.

Природный гетерогенный бесконечно большой ядерный реактор на тепловых нейтронах

Рассмотрим следующую модель природного гетерогенного ядерного реактора. В бесконечно большом массиве вмещающей породы (состав см. в табл. 2) расположены жилы руды, состоящей из чистой UO_2 (рис. 8). Жилы в первом приближении параллельны и по форме могут быть грубо аппроксимированы цилиндрами с радиусом R . Жилы образуют во вмещающей породе пространственную решетку. Будем называть элементарной ячейкой наименьшую часть такой пространственной решетки, обладающую всеми ее геометрическими свойствами. Зададим различные значения валовой концентрации U , а затем радиуса поперечного сечения жил и соответствующее число жил в 1 м^3 . Иными словами, будем варьировать объемную концентрацию и геометрические соотношения горючего и замедлителя.

Сечения поглощения тепловых нейтронов в жилах UO_2 и в замедлителе резко различны. Быстрые нейтроны теряют свою энергию в основном в замедлителе, проходя «опасную» резонансную зону. В результате плотность тепловых нейтронов в замедлителе больше, чем в жилах, состоящих из горючего, UO_2 . Коэффициент использования тепловых нейтронов с учетом этого имеет вид

$$f_{\text{ГЕТ}} = \frac{(\sigma_{238} \eta_{238} U_t + \sigma_{235} U_t) V_U \bar{\Phi}_U}{(\sigma_{238} \eta_{238} U_t + \sigma_{235} U_t) V_U \bar{\Phi}_U + V_3 \bar{\Phi}_3 \sum \sigma_i N_i}, \quad (28)$$

где V_U и V_3 — объемы U и замедлителя в ячейке; $\bar{\Phi}_U$ и $\bar{\Phi}_3$ — средние потоки тепловых нейтронов в UO_2 и замедлителе, а остальные обозначения имеют прежнее значение.

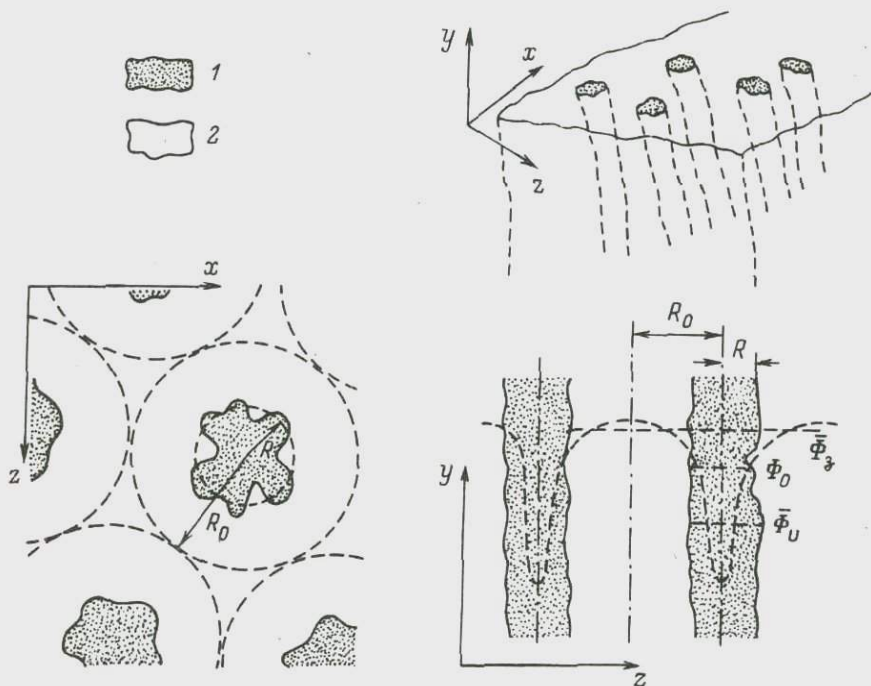


Рис. 8. Схематическое изображение гетерогенного природного ядерного реактора.

1 - UO_2 ; 2 - вмещающая порода. R - средний радиус поперечного сечения жил UO_2 ; R_0 - радиус "элементарной ячейки" гетерогенного реактора; Φ - поток тепловых нейтронов.

Разделив числитель и знаменатель на $\bar{\Phi}_U$ и объем ячейки V , получаем

$$f_{\text{ГЕТ}} = \frac{\sigma_{238} n_f C_{238} + \sigma_{235} C_{235}}{\sigma_{238} n_f C_{238} + \sigma_{235} C_{235} + \frac{\bar{\Phi}_3}{\bar{\Phi}_U} \sum \sigma_i C_i}, \quad (29)$$

где C - объемное содержание вещества в ячейке природного реактора. Сопоставление формул (3) и (29) демонстрирует, что при одинаковом валовом составе рудного тела гетерогенное распределение горючего и замедлителя ухудшает использование тепловых нейтронов в сравнении с гомогенным распределением ($\bar{\Phi}_3 / \bar{\Phi}_U = 1$).

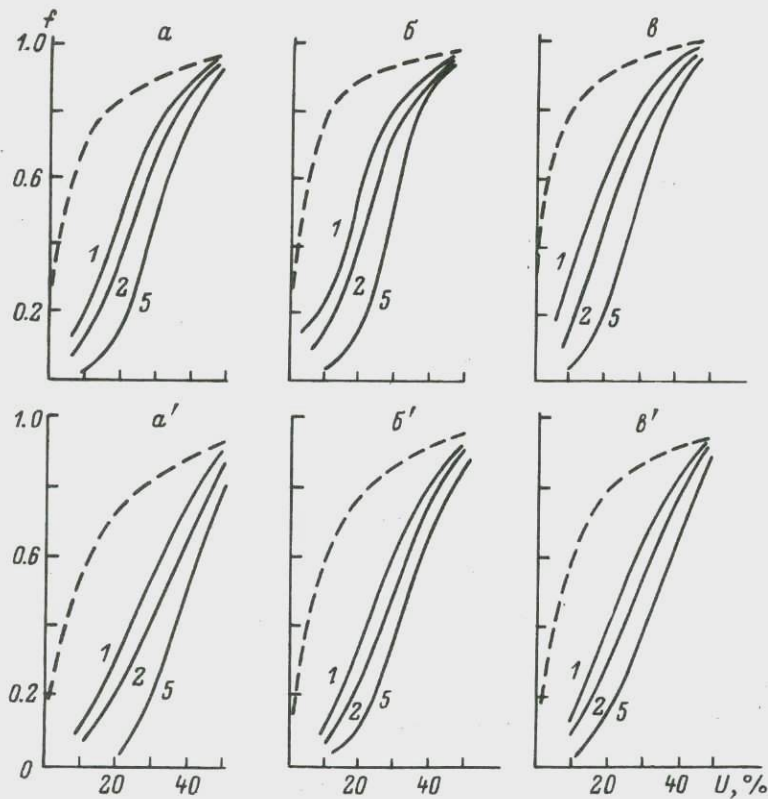


Рис. 9. Зависимость коэффициента теплового использования f в природно бесконечно большом гетерогенном ядерном реакторе от уранового содержания U и H_2O в месторождении и от его возраста.

Возраст (годы $\cdot 10^9$): а-в - 4, а'-в' - 3, а''-в'' - 2, а'''-в''' - 1. Концентрация H_2O (%): а-а''' - 15, б-б''' - 5, в-в''' - 1. Числа у кривых - средний радиус поперечного сечения жил UO_2 , см. Пунктир - данные для гомогенного реактора.

Отношение $\bar{\Phi}_0 / \bar{\Phi}_U$ (коэффициент экранирования) показывает степень экранирования ядер U , расположенных внутри жилы, ядрами U на ее поверхности. Коэффициент экранирования зависит от длины диффузии в жиле UO_2 и радиуса жилы R . Для расчета этого коэффициента используем эмпирическую формулу (Левин, 1963)

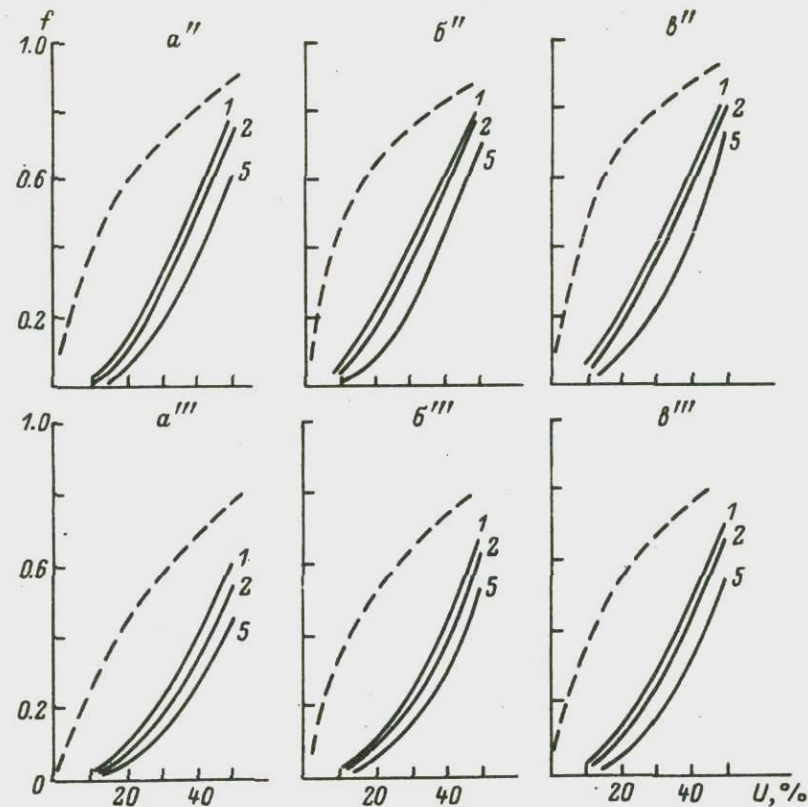


Рис. 9. (продолжение).

$$\frac{\bar{\Phi}_0}{\bar{\Phi}_U} \approx 1 + \frac{1}{8} \left(\frac{R}{L_{UO_2}} \right)^2 - \frac{1}{192} \left(\frac{R}{L_{UO_2}} \right)^4 = 1 + \frac{R^2}{28.9} - \frac{R^4}{5960}$$

($L_{UO_2} = 1.9$ см).

(30)

Коэффициент использования тепловых нейтронов может быть представлен в следующем виде (Левин, 1963):

$$\frac{1}{f_{ГЕТ}} = 1 + \frac{\bar{\Phi}_0}{\bar{\Phi}_U} g_3 + g,$$
(31)

где

$$g_3 = \frac{V_3}{V_U} \frac{\sum \sigma_i N_i}{\sigma_{238} n_p^{238} U + \sigma_{235f}^{235} U}$$
(32)

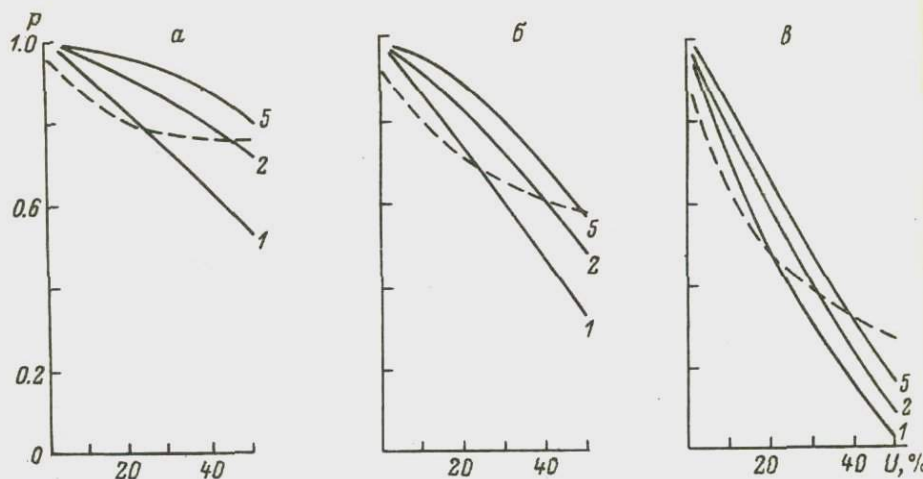
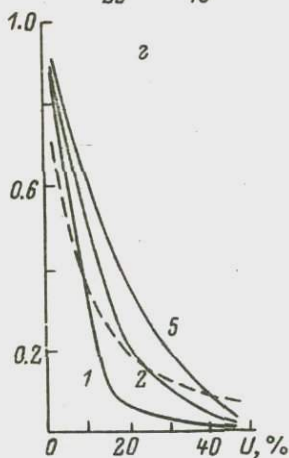


Рис.10. Зависимость вероятности избежать теплового захвата p в природном бесконечно большом гетерогенном ядерном реакторе от валового содержания U и H_2O в месторождении.

Концентрация H_2O (%): а - 20, б - 15, в - 5, г - 1. Числа у кривых и пунктир - то же, что на рис. 9.



Слагаемое $(\bar{\Phi}_0/\bar{\Phi}_V)q_3$ учитывает поглощение тепловых нейтронов во вмещающей породе при потоке Φ_0 , а g - дополнительное поглощение во вмещающей породе при потоке $\Delta\Phi$. Последнее зависит от радиуса ячейки R_0 , длины диффузии замедлителя L_3 , а также соотношения объемов замедлителя и UO_2 в ячейке. Для круглой ячейки

$$g = \frac{1}{2} \left(\frac{R_0}{L_3} \right)^2 \left(\nu \pi \frac{R_0}{R} - 0.75 \right). \quad (33)$$

Таким образом, коэффициент теплового использования в природном гетерогенном ядерном реакторе можно рассчитать,

зная размеры элементарной ячейки, толщину жил UO_2 и химический состав вмещающей породы (рис. 9).

Отделение ядерного горючего от замедлителя нейтронов в гетерогенной системе приводит в сравнении с с гомогенной системой и к существенному изменению вероятности избежать резонансного

захвата. Ядра ^{238}U , находящиеся в глубине жилы UO_2 , экранируются ядрами ^{238}U , находящимися на ее поверхности, следовательно, они менее эффективно поглощают нейтроны резонансных энергий. Чем больше R (радиус сечения жилы UO_2), тем экранирование больше. Поэтому средний эффективный интеграл в гетерогенной системе меньше, чем в гомогенной.

Вероятность избежать резонансного захвата в гетерогенной системе равна (Левин, 1963).

$$P_{\text{гет}} = e^{-\frac{1}{\bar{\xi} \Sigma \sigma_s N_s} \frac{\kappa(T) R}{S_3} \left(\sqrt{\frac{C_{238}}{C_{238}^0}} + 0.73 R^2 \frac{C_{238}}{C_{238}^0} \right)}$$

(34)

где C_{238}/C_{238}^0 - отношение ядерных концентраций ^{238}U в рудной жиле и в природном уране; T - температура по Кельвину; $\bar{\xi}$ - замедляющая способность замедлителя; S_3 - площадь поперечного сечения замедлителя в элементарной ячейке и

$$\kappa(T) = 0.775(1 + 1.75 \cdot 10^{-2} \sqrt{T}).$$

(35)

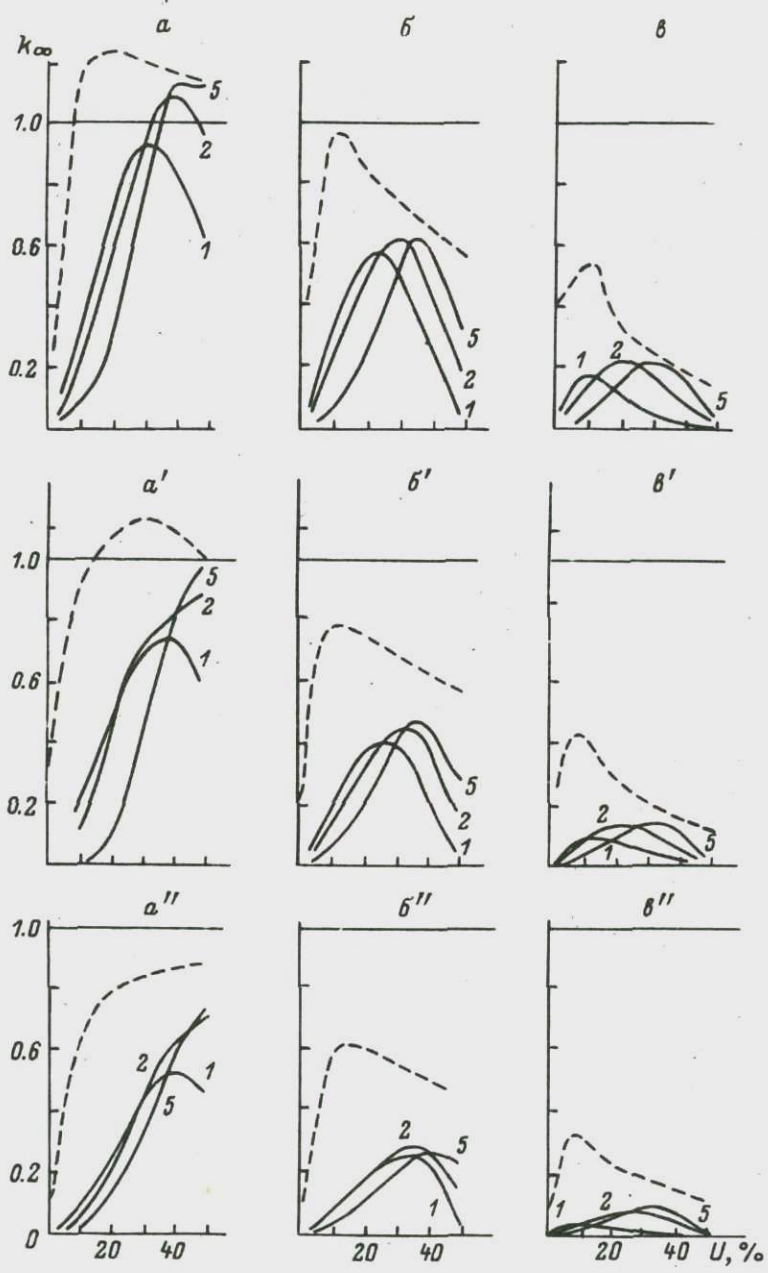
В гетерогенной системе, состоящей из рудных жил, расположенных во вмещающей породе, вероятность избежать резонансного захвата может быть больше, чем в гомогенной среде (рис. 10).

Поскольку в гетерогенном реакторе быстрые нейтроны сначала движутся в жиле руды (UO_2), вероятность деления ^{238}U быстрыми нейтронами значительно больше, чем в гомогенном реакторе, где быстрые нейтроны сразу же оказываются в среде с замедлителем. Вероятность зависит от диаметра жилы, ядерной концентрации ^{238}U и радиуса геометрической ячейки решетки R_0 . Если R_0 много больше длины рассеяния быстрого нейт-

Т а б л и ц а 4

Зависимость $(\xi - 1)_0$ от радиуса поперечного сечения жилы UO_2

R , см	$(\xi - 1)_0$
0.5	0.013
1.0	0.022
2.0	0.042
3.0	0.058
4.0	0.070
5.0	0.082



рона, то большинство нейтронов попадает в соседнюю жилу, потеряв энергию настолько, что уже не могут вызвать деление ^{238}U . Коэффициент размножения на быстрых нейтронах в гетерогенном природном реакторе можно рассчитать по формуле (Левин, 1963)

$$\epsilon_{\text{ГЕТ}} = 1 + (\epsilon - 1)_0 \frac{C_{238}}{C_{238}^0} \quad (36)$$

Значение $(\epsilon - 1)_0$ в зависимости от радиуса поперечного сечения UO_2 приведены в табл. 4 (Левин, 1963).

Если же R_0 много меньше длины рассеяния быстрого нейтрона (жилы расположены тесно), то

$$\epsilon_{\text{ГЕТ}} \approx \epsilon_{\text{ГОМ}} + \frac{(\epsilon - 1)_0}{2} \cdot \frac{C_{238}}{C_{238}^0}, \quad (37)$$

где $\epsilon_{\text{ГОМ}}$ - коэффициент для гомогенизированной ячейки.

Рассмотренная гетерогенная система менее благоприятна для размножения нейтронов, чем гомогенная система такого же валового состава (рис. 11). Однако и в гетерогенном природном ядерном реакторе могла самопроизвольно развиваться цепная реакция деления ($\kappa_{\infty\text{гет}} \geq 1$).

Особенно важны, как и в гомогенных системах, три условия: большой возраст месторождения, высокое содержание H_2O , большая концентрация U . Так же, как и в гомогенных системах, оптимальными были не самые большие, а промежуточные концентрации U . Однако максимум несколько смещен в сторону больших концентраций U . При больших концентрациях U коэффициент размножения в месторождениях с более массивными жилами выше, чем в месторождениях с тонкими прожилками. Но при валовом содержании $\text{U} \lesssim 25\%$ цепная реакция в общем более вероятна там, где жилы UO_2 тоньше.

Рис. 11. Зависимость коэффициента размножения тепловых нейтронов κ_{∞} в гетерогенном бесконечно большом природном ядерном реакторе от валового содержания U и H_2O в месторождении и от его возраста.

Возраст (годы $\cdot 10^9$): а-в - 4, а'-в' - 3, а''-в'' - 2. Концентрация H_2O (в %): а-а'' - 15, б-б'' - 5, в-в'' - 1. Числа у кривых и пунктир - то же, что на рис. 9.

Роль редкоземельных элементов-поглотителей нейтронов в природных ядерных реакторах

Все вышеприведенные расчеты сделаны в предположении, что в руде и во вмещающей породе отсутствуют редкоземельные элементы, способные интенсивно поглощать тепловые нейтроны (табл. 5).

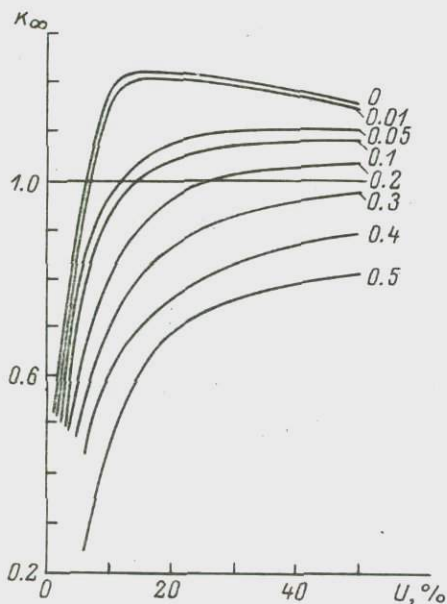


Рис. 12. Влияние редкоземельных элементов на коэффициент размножения тепловых нейтронов K_{∞} в бесконечно большом месторождении возраста $t = 4 \cdot 10^9$ лет.

Числа у кривых - концентрация TR, %.

Для проявления эффекта требуется присутствие редкоземельных элементов (в таком же соотношении между собой, как и в литосфере) не менее чем 0.1 % по массе (рис. 12). Обычно в урановых месторождениях содержание редкоземельных элементов меньше.

Таблица 5

Сечения поглощения тепловых нейтронов некоторыми редкоземельными элементами

Элемент	Сечение поглощения, барны
Gd	48000
Sm	8000
Eu	4700
Dy	1000
Er	260

При достаточной концентрации редкоземельные элементы конкурируют с ^{235}U в поглощении нейтронов. Цепная реакция может не развиваться из-за наличия в природном реакторе этих вредных «шлаков» - Gd, Sm, Eu и других редкоземельных элементов. Однако оценка показывает, что для существенно-

Урановое месторождение
Окло (Габон, Африка) -
природный ядерный реактор

В июне 1972 г. французские ученые (Naudet, 1974) при приготовлении рядовых стандартов урана случайно натолкнулись на факт расхождения изотопного содержания ^{235}U в образцах: 0.7171 ± 0.0010 и 0.7202 ± 0.0006 %. Проверка показала, что расхождение не вызвано инструментальными ошибками. На протяжении последующих 2,5 мес. было проанализировано более 350 образцов U: сначала чистый промышленный продукт UF_6 , затем очищенный U и, наконец, рудный концентрат. Было установлено, что из месторождения Окло (Габон, Африка) в атомную промышленность поступал U, обедненный ^{235}U . С декабря 1970 г. по май 1972 г. с рудника поступило более 700 т обедненного U, а в одной партии весом 6 т содержание ^{235}U было понижено до 0,621 %. Дефицит ^{235}U в сырье, поставленном промышленности, составил 200 кг. При последующих анализах выяснилось, что за несколько лет до этого из месторождения Окло поступал U, обедненный даже до 0,440 % ^{235}U .

Факт обеднения ^{235}U (выгорания ^{235}U), а также и данные об изотопном составе ряда элементов (см. далее) - убедительное доказательство, что в месторождении Окло функционировал в прошлом природный ядерный реактор.

Ниже приводятся данные, касающиеся различных свойств этого ядерного реактора.

Некоторые геологические и минералого-геохимические особенности месторождения Окло

Франсевилльская формация, где расположено месторождение Окло, представляет собой большую осадочную серию среднего докембрия, занимающую 35000 км^2 в Габоне (Naudet, 1974). Она лежит на кристаллическом основании. Месторождение Окло так же, как и несколько других урановых месторождений, находится в полукилометре от юго-восточной границы основания (рис. 13). Месторождение Окло - осадочного эпигенетического типа. Минерализация происходила при миграции воды между осадочными слоями. Уран поступал вследствие выщелачивания гранитного основания или вулканического пепла. Урансодержащие слои толщиной 5-8 м уходят вглубь под углом 45° . Обычное содержание урана в руде 0,4-0,5 %, но встречаются рудные тела (линзы) с U до 20-50 %. Размеры таких тел исчисляются метрами и десятками метров. Например, рудная зона № 2 (U = 20-50 %) имеет размеры $\sim 30 \times \sim 10 \times \sim 3 \text{ м}$.

Характерные особенности распределения U и некоторых других элементов в руде были выявлены, например, в работе

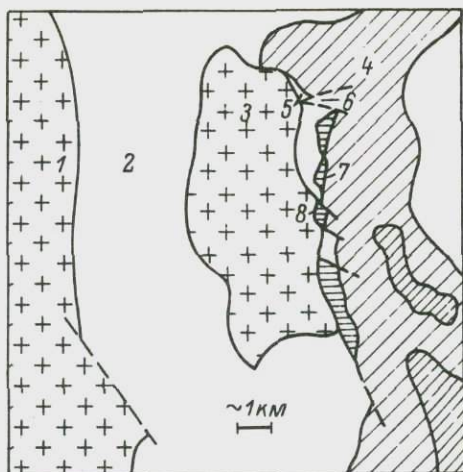


Рис. 13. Схема геологического положения природного ядерного реактора в месторождении Окло, Габон, Африка (Naudet, 1974).

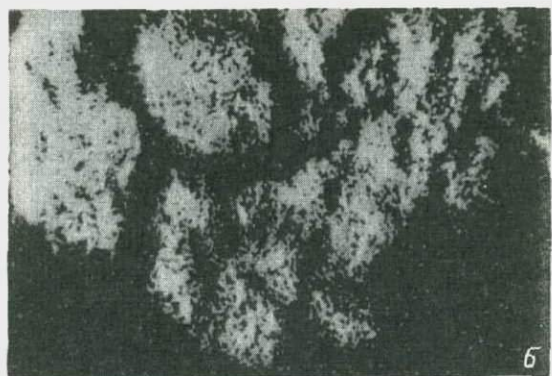
1 - кристаллический массив Шейллу; 2 - песчаники; 3 - кристаллические породы массива Шейллу; 4 - пелиты; 5, 6, 8 - урановые месторождения Бойиндзи, Моунана, Окедобондо соответственно; 7 - природный ядерный реактор - месторождение Окло.

Ю. А. Шуколюкова и др. (1976). Исследовались 5 проб из месторождения Окло (скважина SC-20), одна проба - из центра богатого U рудного тела и четыре - на последовательно возрастающем расстоянии от нее (через 1 м). Для изучения распределения U применялись α - и осколкордиографические методы, для изучения распределения других элементов - рентгеновский микронзондовый анализатор MS-46. Естественно, что между пробами обнаружена существенная разница.

В пробе из богатого U рудного тела (№ 1348) урановая минерализация представлена зернами настурана неправильной формы (рис. 14), образующими небольшие локальные скопления в микроконгломерате. Химический состав наиболее сохранившихся зерен (в %): $U \approx 70$, $Si \approx 0.8$, $Ca \approx 8$, $Pb \approx 7$, $Th \leq 0.1$, Ce , $La \leq 0.1$. Наблюдаются признаки изменения уранового минерала и миграции элементов: краевые части зерен настурана имеют резко уменьшенную отражательную способность; содержание U в них резко понижено: на некотором расстоянии от таких зерен наблюдается кайма из красновато-бурых минералов агрегатного строения. Химический состав краевых зон измененных зерен настурана непостоянен: $U = 50 \div 70$, $Fe = 0.1 \div 5$ %, $Si = 0.3 \div 15$, $Ca = 2 \div 4$ %, $Pb = 0.2 \div 9$ %; присутствует органическое вещество.

В валовом минеральном составе пробы № 1348 преобладает калиевый полевой шпат: $K_2O \approx 15$, $Al_2O_3 \approx 16$, $SiO_2 \approx 65$, $CaO \leq 0.1$, $V \approx 0.05 - 0.10$ %. Присутствует асфальтоподобное органическое вещество.

Рис. 14. Выделение настурана в пробе № 1348 из месторождения Окло (Шуколюков и др., 1976) в поглощенных электронах (а), в рентгеновском излучении U (б) и в рентгеновском излучении Pb (в) (250x250 мкм).



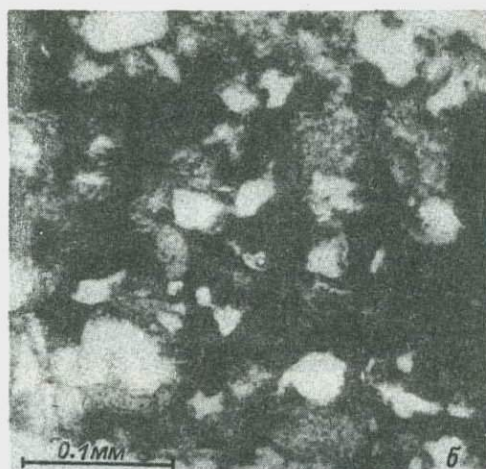
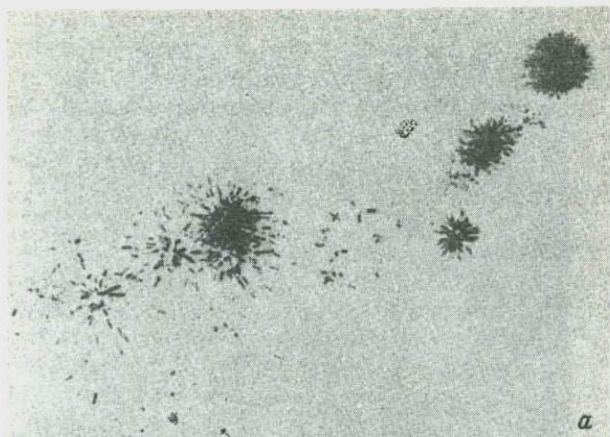


Рис. 15. Распределение U в околорудной пробе № 1368 из месторождения Окло (Шуколюков и др., 1976).

а - осколорадиография участка пробы; б - тот же участок в проходящем свете.

Околорудные пробы (№ 1361, 1364, 1368, 1371) - слоистые песчаники - микроконгломераты с пелитовым цементом и большим количеством органического вещества. Мелкая слоистость обусловлена меняющимся количеством зерен обломочного материала разной величины, переменным количеством пелитового цемента и разным содержанием органического вещества в отдельных слоях. Преобладает полевой шпат вышеприведенного

состава с несколько повышенным содержанием Ba . В этих песчаниках содержание U низкое — $(1.3) \cdot 10^{-6}$ г/г. Значительная часть U приурочена к зернам обломочного циркона. Следы оруденения встречаются в редких локальных участках, вытянутых по слоистости и содержащих много органического вещества. U в таких участках находится в виде мельчайших выделений урановых минералов, рассеянных в цементе песчаников. В шлифах площадью около 0.5 см^2 наблюдались зерна уранового минерала диаметром лишь до 10 мкм (рис. 15). Не удалось установить, чем контролируется резко локальный характер распределения урановой минерализации.

В общем ни околорудные пробы, ни сама урановая руда не содержат никаких признаков катастрофических структурных изменений, какие можно было бы ожидать в ядерном реакторе. Распределение U и особенности его изотопного состава в целом сохранились. Это важно при дальнейших исследованиях природной цепной реакции.

Возраст месторождения Окло

По трем околорудным пробам (№ 1364, 1368, 1371), среднее значение $\text{K} - \text{Ar}$ -возраста $(2.57 \pm 0.05) 10^9$ лет. Возраст пробы более богатой U руды (№ 1348 и 1361) — $(2.01 \pm 0.02) 10^9$ лет (табл. 6).

Первое из этих возрастных значений совпадает с ранее установленным возрастом пород кристаллического фундамента ($2.6 \cdot 10^9$ лет) (Naudet, 1974). Вероятно, в ходе образования франсевильской осадочной формации (серии песчаников) вещество гранитов фундамента прошло стадию выветривания. В соответствии с представлениями о роли „блокового строения кристаллов“ полевых шпатов (Крылов, Силин, 1960) $\text{Ar} - \text{K}$ -отношение не изменилось в уцелевших, наиболее прочных микроскопических „блоках“ кристаллов. Следовательно, полученное для околорудных проб значение $2.57 \cdot 10^9$ лет — возраст не уранового оруденения, а осадочного материала, в котором оруденение возникло.

Возрастное значение $2.01 \cdot 10^9$ лет (пробы № 1348 и 1361) отражает, по-видимому, новообразование калиевых минералов одновременно с урановыми и представляет собой верхний предел возраста уранового оруденения.

По валовым пробам был определен возраст месторождения Окло $\text{U} - \text{Pb}$ -изотопным методом (табл. 7). Как обнаружилось, много радиогенного Pb было перенесено из рудного тела во вмещающие породы: по данным микронзондового анализа, в микрокристаллах уранинита из наиболее богатой руды недостает до 50 % радиогенного Pb . Еще очевиднее это стало в результате получения сильно дискордантных, в общем завышенных

Т а б л и ц а 6

Возраст пород по данным К - Ar-метода

Номер пробы	Глубина отбора, м	^{40}Ar , ($\text{см}^3/\text{г}$) $\cdot 10^{-3}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}_{\text{раг}}$, ($\text{см}^3/\text{г}$) $\cdot 10^{-3}$	К, %	Возраст, годы $\cdot 10^9$
1348	5.95	0.322	950	0.221	1.61	2.02
1361	6.80	0.450	2270	0.393	2.92	2.00
1364	7.30	0.646	4650	0.605	3.10	2.49
1368	7.90	0.516	1935	0.438	2.01	2.65
1371	8.40	0.527	7500	0.509	2.44	2.57

Т а б л и ц а 7

Изотопный состав Рb валовых проб месторождения Окло

Номер пробы	^{208}Pb	^{207}Pb	^{206}Pb	^{204}Pb
1348	0.0216 \pm 0.0001	0.0871 \pm 0.0001	1.00	0.000175 \pm 0.000010
1361	0.1255 \pm 0.0015	0.1156 \pm 0.0013	1.00	0.00178 \pm 0.00014
1364	0.1458 \pm 0.0018	0.1091 \pm 0.0008	1.00	0.00048 \pm 0.00006
1368	2.08 \pm 0.02	0.163 \pm 0.009	1.00	0.0035 \pm 0.0003
1371	0.0740 \pm 0.0001	0.122 \pm 0.001	1.00	0.00065 \pm 0.00002

Т а б л и ц а 8

Значения кажущегося Рb - U-возраста как результат миграции радиогенного Рb из рудного тела во вмещающую породу

Номер пробы	U	Pb	Кажущийся возраст (годы $\cdot 10^9$) по отношениям		
	(г/г) 10^{-6}		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1348	268500	36200	0.86	1.18	1.43
1361	495	124	1.66	1.91	1.96
1364	8.23	292	21.8	6.22	1.85
1368	25.7	15.1	2.87	2.40	2.60
1371	4.79	102	19.6	5.88	2.10

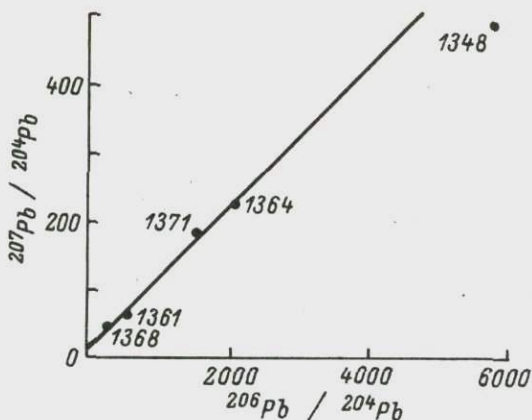


Рис. 16. РЬ - РЬ -изохрона для валовых проб из природного ядерного реактора - месторождения Окло.

Около точек указаны номера проб.

возрастных значений для околорудных проб с низкой концентрацией U (табл. 8).

Для расчета истинного значения возраста был использован предложенный в работе Ю. А. Шуколюкова и др. (1976) графический метод в системе координат $(^{207}\text{Pb} / ^{235}\text{U})_{\text{изм}} - (^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U})_{\text{изм}}$. По тангенсу угла наклона экспериментальной прямой и по отрезку, отсекаемому ею на оси ординат, было найдено возрастное значение $1.85 \cdot 10^9$ лет.

В системе координат с использованием соотношений изотопов только РЬ (рис. 16) получается возрастное значение $1.80 \cdot 10^9$ лет (точка для пробы №1348 расположена вне прямой из-за выгорания ^{235}U (см. далее) и соответственно дефицита ^{207}Pb).

В работе Лэнсело и др. (Lancelot et al., 1975) показано РЬ-U-методом, что возраст оруденения Окло $1.78 \cdot 10^9$ лет. Обнаружены явные признаки миграции радиогенного РЬ, а также и U в течение сложной последующей истории месторождения.

Таким образом, возраст уранового месторождения Окло можно считать надежно установленным: $(1.8 \pm 0.1) 10^9$ лет.

Изотопный состав U - доказательство функционирования природного ядерного реактора в месторождении Окло.

Одно из прямых и однозначных доказательств функционирования природного ядерного реактора - выгорание изотопа ^{235}U под

Т а б л и ц а 9

Изотопный состав U в пробах из месторождения Окло

Номер пробы	U, %	^{235}U в смеси изотопов, %	Количество выгоревшего ^{235}U , (г/г) 10^{-6}	Вычисленный поток нейтронов, (нейтр./см ²) 10^{20}
1348	26.85	0.557	2580	≈ 4
1361	0.0495	0.609	3.4	≈ 2
1368	0.00257	0.740	≈ 0.05	≈ 0.2
U норм	100	0.725	-	-

действием потока тепловых нейтронов. В исследованных нами пробах часть горючего (^{235}U) действительно выгорела (табл. 9). Дефицит ^{235}U особенно велик в пробе № 1348. Это свидетельствует о ее нахождении непосредственно в зоне цепной реакции.

По выгоранию ^{235}U вычислен эффективный поток тепловых нейтронов. Поток убывал довольно быстро с расстоянием от эпицентра реакции: на дистанции ≈ 2 м вычисленный поток уменьшился в ≈ 20 раз (табл. 9).

Более полные данные о выгорании ^{235}U были получены ранее в работах французских исследователей (Naudet, 1974; Lancelot et al., 1975). В частности, было установлено, что выгорание ^{235}U в общем наибольшее в богатой руде и закономерно уменьшается по мере отдаления от рудного пласта (рис. 17). Правда, имеется и „тонкая структура” этого эффекта: при сохранении общего подобия кривых (рис. 18) наблюдается антикорреляция между концентрацией U и выгоранием ^{235}U . Максимум выгорания приурочен к участкам с очень мелкозернистым аргиллитовым веществом. Вероятно, в этих участках условия взаимодействия нейтронов с ^{235}U были особо благоприятными.

Дополнительное серьезное подтверждение выгорания ^{235}U под действием потока нейтронов, т. е. существования цепной нейтронно индуцированной реакции деления, — корреляция между выгоранием ^{235}U и накоплением некоторых изотопов, образующихся при нейтронной активации природных элементов.

Накопление некоторых изотопов, образующихся в реакциях на нейтронах в месторождении Окло

Под действием потока нейтронов могут активироваться многие элементы, присутствующие в месторождении. Однако

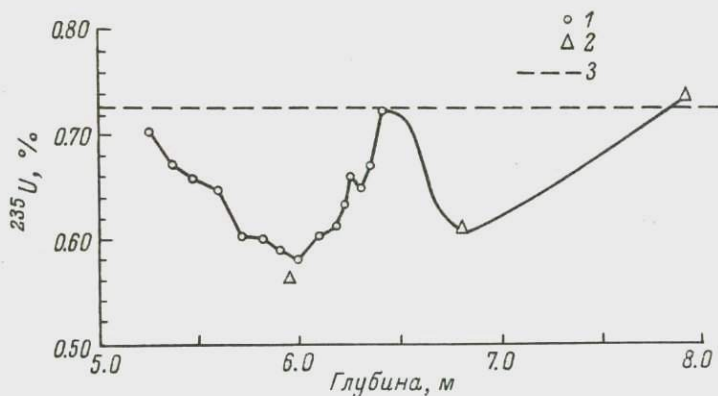


Рис. 17. Пространственное изменение изотопного состава U в одной из скважин (SC-20) в природном ядерном реакторе в месторождении Окло.

1 - (Naudet, 1974); 2 - (Шуколюков и др., 1976); 3 - нормальная распространенность ^{235}U .

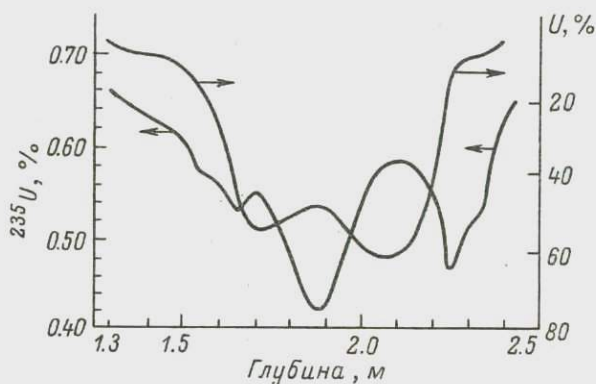


Рис. 18. Анतिकорреляция между выгоранием ^{235}U и концентрацией U в руде (скважина SC-36) (Naudet, 1974).

наибольший интерес представляют в этом отношении некоторые изотопы редкоземельных элементов.

Изотопный состав Nd и Sm из месторождения Окло существенно отличается от нормального (Nenilly, Bussac, 1972; Neuilly, Dozol, 1974). Это объясняется реакциями под действием нейтронов:

		σ , барны
$^{143}\text{Nd} (n\gamma)$	^{144}Nd	340
$^{145}\text{Nd} (n\gamma)$	^{146}Nd	50
$^{149}\text{Sm} (n\gamma)$	^{150}Sm	60000
$^{151}\text{Eu} (n\gamma)$	$^{152}\text{Eu} \xrightarrow{\beta} ^{152}\text{Gd}$	9000

В результате одни изотопы частично выгорали, другие - генерировались. Общий баланс для i -того изотопа может быть представлен в форме

$$\frac{dN_i}{dt} = (-N_i \sigma_i + y_i \sigma_{^{235}\text{U}} + N_{i-1} \sigma_{i-1}) \Phi_d, \quad (38)$$

где N_i и ^{235}U - концентрации; y_i - выход i -того изотопа при нейтронно индуцированном делении; σ - сечение реакции; Φ_d - дифференциальный поток нейтронов. Поток нейтронов может быть рассчитан, если известны все другие величины. Расчет упрощается при использовании пары изотопов $^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}$ (Neully,

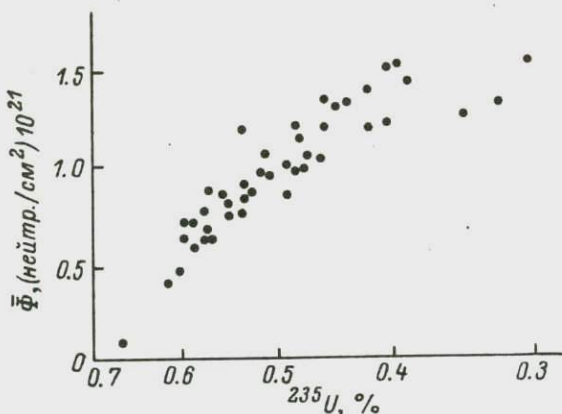


Рис. 19. Корреляция между выгоранием ^{235}U и величиной нейтронного потока, рассчитанного по $^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}$ (Naudet, 1974).

Dozol, 1974). Был вычислен интегральный поток тепловых нейтронов в месторождении Окло: от $4 \cdot 10^{20}$ до $1.5 \cdot 10^{21}$ нейтр./см² в различных участках. Между выгоранием ^{235}U и величиной рассчитанного по соотношению $^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}$ нейтронного потока в пробах установлена корреляция (рис. 19, Naudet, 1974). Это доказывает, что выгорание ^{235}U происходило именно благодаря цепной реакции на нейтронах.

Другое (помимо выгорания ^{235}U) серьезное доказательство функционирования природного ядерного реактора - наличие в

пробах Хе и Кг с изотопным составом, аналогичным тому, что найден в искусственно созданных ядерных реакторах. При поисках природных ядерных реакторов этот метод несоизмеримо чувствительнее масс-спектрометрического анализа U. Действительно, масс-спектрометрическим методом удается зафиксировать выгорание ^{235}U порядка 0.003%. Это значит, что в 1 г руды (50% U) разделилось с образованием Хе (выход $\approx 20\%$) примерно $3 \cdot 10^{-6}$ г ^{235}U , т.е. возникло $1 \cdot 10^{-4}$ см³/г Хе. Чувствительность современной аппаратуры такова, что может быть хорошо измерено количество Хе $1 \cdot 10^{-11}$ см³/г.

Во всех пробах месторождения Окло действительно обнаружены Хе и Кг — продукты деления ^{235}U (табл. 10). Характерна та же особенность изотопного состава этих газов, какая присуща Хе и Кг, возникающим при делении ^{235}U медленными нейтронами в искусственных ядерных реакторах: повышенный выход (в сравнении со спонтанным делением) ^{134}Xe , ^{131}Xe , ^{83}Kr , ^{84}Kr . В отличие от Хе деления ^{235}U в искусственных условиях в месторождении Окло найден ^{129}Xe . Это объясняется тем, что весь ^{129}I ($T_{1/2} = 1.6 \cdot 10^7$ лет), образовавшийся при делении ^{235}U в месторождении, успел превратиться в ^{129}Xe . В искусственных же ядерных реакторах ^{129}Xe практически нет, так как скорость его накопления мала.

В месторождении Окло обнаружены также и аномально высокие концентрации ^{130}Xe , а в низкотемпературных фракциях газа — также ^{132}Xe , ^{131}Xe , ^{134}Xe , ^{83}Kr , ^{84}Kr (Шуколюков и др., 1976). Избыток ^{130}Xe , существенно превышающий возможный для атмосферного Хе, объясняется (Hagemann et al., 1974) реакциями: $^{129}\text{I}(\alpha, \gamma) ^{130}\text{I} \rightarrow ^{130}\text{Xe}$ и $^{129}\text{Xe}(\alpha, \gamma) ^{130}\text{Xe}$.

Полагая, что основной источник ^{130}Xe в месторождении — первая из этих реакций, можно рассчитать поток тепловых нейтронов, пользуясь только соотношением изотопов Хе. Действительно,

$$\frac{\alpha \ ^{130}\text{Xe}}{\alpha \ t_p} = \bar{\Phi} \sigma_{129} \ ^{129}\text{I} (t_p),$$

(39)

где $\sigma_{129} = 30$ барн (Drozd et al., 1974) — сечение поглощения тепловых нейтронов изотопом ^{129}I ; $^{129}\text{I} (t_p)$ — его концентрация в момент времени t_p . Иод образуется в ходе цепной реакции деления ^{235}U :

$$\frac{\alpha \ ^{129}\text{I}}{\alpha \ t_p} = \bar{\Phi} \sigma_{235} f_{129} \ ^{235}\text{U} (t_p),$$

(40)

Т а б л и ц а 10

Радиогенные Хе и Кг в месторождении Окло [в (см³/г)10⁻⁶]

Номер пробы ксенона	U, %	²³⁵ U, в смеси изотопов, %	¹³⁶ Xe	⁸⁶ Kr	¹³⁶ Xe	¹³⁴ Xe	¹³² Xe	¹³¹ Xe	¹³⁰ Xe	¹²⁹ Xe	¹²⁸ Xe	⁸⁶ Kr	⁸⁴ Kr	⁸³ Kr	Литература
310	54.1	0.463	570	140	1.00	1.238	0.714	0.435	0.00121	0.121	0.00010	1.00	0.527	0.262	Hagemann et al., 1974
1348	26.85	0.557	11.1	-	1.00	1.30	0.846	0.518	0.0018	0.150	-	-	-	-	Шуколюков и др., 1976
1361	0.050	0.609	0.224	-	1.00	1.26	0.744	0.468	0.0015	0.159	-	-	-	-	То же
1364	0.00082	-	0.098	-	1.00	1.33	0.780	0.508	0.0019	0.149	-	-	-	-	"
1368	0.0026	0.740	0.026	-	1.00	1.285	0.763	0.501	0.0011	0.161	-	-	-	-	"
1371	0.00048	-	0.019	-	1.00	1.275	0.774	0.519	0.0039	0.165	-	-	-	-	"
321	7.6	0.56	113	-	1.00	1.237	0.697	0.450	0.00079	0.124	-	1.00	0.533	0.276	Drozd et al., 1974
²³⁵ U + $\tau_{\text{тепл}}$	100	100	-	-	1.00	1.245	0.689	0.410	-	0.150	-	1.00	0.519	0.278	Наши данные
²³⁸ U спонт	100	0.720	-	-	1.00	0.825	0.579	0.082	-	0.002	-	1.00	0.140	0.00334	Шуколюков, 1970
Атмосфера	-	-	-	-	1.00	1.18	3.03	2.39	0.460	2.98	0.221	1.00	3.28	0.665	Nier, 1950

* Рассчитано по выходу ¹²⁹I.

где σ_{235f} - сечение деления ²³⁵U; $y_{129} \approx 0.01$ - выход иода при делении ²³⁵U. Полагаем, что в ходе цепной реакции концентрация ²³⁵U уменьшалась по экспоненциальному закону. Тогда

$$\frac{d^{129}I}{dt_p} \approx \bar{\Phi} \sigma_{235f} y_{129} U_0 e^{-\bar{\Phi} \sigma_{235} t_p} \quad (41)$$

и в интегральной форме

$$^{129}I(t_p) = y_{129} U_0 (1 - e^{-\bar{\Phi} \sigma_{235f} t_p}). \quad (42)$$

Концентрация ¹³⁰Xe может быть вычислена по уравнению

$$^{130}Xe = \bar{\Phi} \sigma_{129} y_{129} U_0 t_p + y_{129} \frac{\sigma_{129}}{\sigma_{235f}} U_0 (e^{-\bar{\Phi} \sigma_{235} t_p} - 1). \quad (43)$$

Поскольку весь ¹²⁹I за время существования месторождения Окло практически нацело превратился в ¹²⁹Xe, можно записать для изотопного соотношения

$$\frac{^{130}Xe}{^{129}Xe} = \frac{\bar{\Phi} t_p \sigma_{129}}{1 - e^{-\bar{\Phi} \sigma_{235} t_p}} - \frac{\sigma_{129}}{\sigma_{235f}} \quad (44)$$

Используя экспериментально определенные соотношения ¹³⁰Xe / ¹²⁹Xe, находим верхний предел интегрального нейтронного потока $\bar{\Phi} t_p$, так как часть ¹³⁰Xe имеет воздушное происхождение и заранее поправку ввести невозможно (табл. 11).

Что касается избытков других изотопов (рис. 20), связанных между собой жесткой корреляцией (рис. 21), то пока нет однозначного объяснения этого факта. Возможно, определенный вклад вносит реакция n, α на ядрах Ва в руде или же образование и распад трансурановых элементов (Шуколюков и др., 1976).

Т а б л и ц а 11

Интегральный поток, рассчитанный по $^{130}\text{Xe} / ^{129}\text{Xe}$

Номер пробы	$^{130}\text{Xe} / ^{129}\text{Xe}$	Φt_p , нейтр./см ²	Литература
310	0.010	$\geq 9 \cdot 10^{20}$	Hagemann et al., 1974
1348	0.012	$\geq 9 \cdot 10^{20}$	Шуколюков и др., 1976
1361	0.0094	$\geq 9 \cdot 10^{20}$	То же
1364	0.013	$\geq 9 \cdot 10^{20}$	"
1368	0.0068	$\geq 9 \cdot 10^{20}$	"
1371	0.023	$\geq 1 \cdot 10^{21}$	"
321	0.0064	$\geq 9 \cdot 10^{20}$	Drozd et al., 1974

Однако доля аномального Хе невелика – менее 10 %. Изотопный состав Хе и Кг из месторождения Окло несомненно доказывает интенсивное деление ^{235}U под действием нейтронов.

О длительности функционирования природного ядерного реактора в месторождении Окло

Следует учитывать две возможности функционирования природного реактора во времени: он мог действовать непрерывно до истощения запасов горючего или до миграции замедлителя из реактора; или же природный реактор работал циклично, в соответствии с накоплением или уходом воды. Если в первом случае еще можно делать расчеты длительности работы реактора, то во втором вычисления вряд ли имеют реальный смысл.

Предложено несколько способов расчета длительности функционирования реактора (t_p). Наиболее грубый метод учитывает общее количество выделившейся энергии, максимальную возможную температуру и теплопроводность породы и дает значение $t_p \approx 10^5$ лет (Naudet, 1974).

Другой метод (Drozd et al., 1974; Naudet, 1974) основан на использовании ^{239}Pu ($T_{1/2} = 2.44 \cdot 10^4$ лет), образующегося из U: $^{238}\text{U} (n, \gamma) ^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta} ^{239}\text{Pu}$. После ряда допущений можно доказать, что

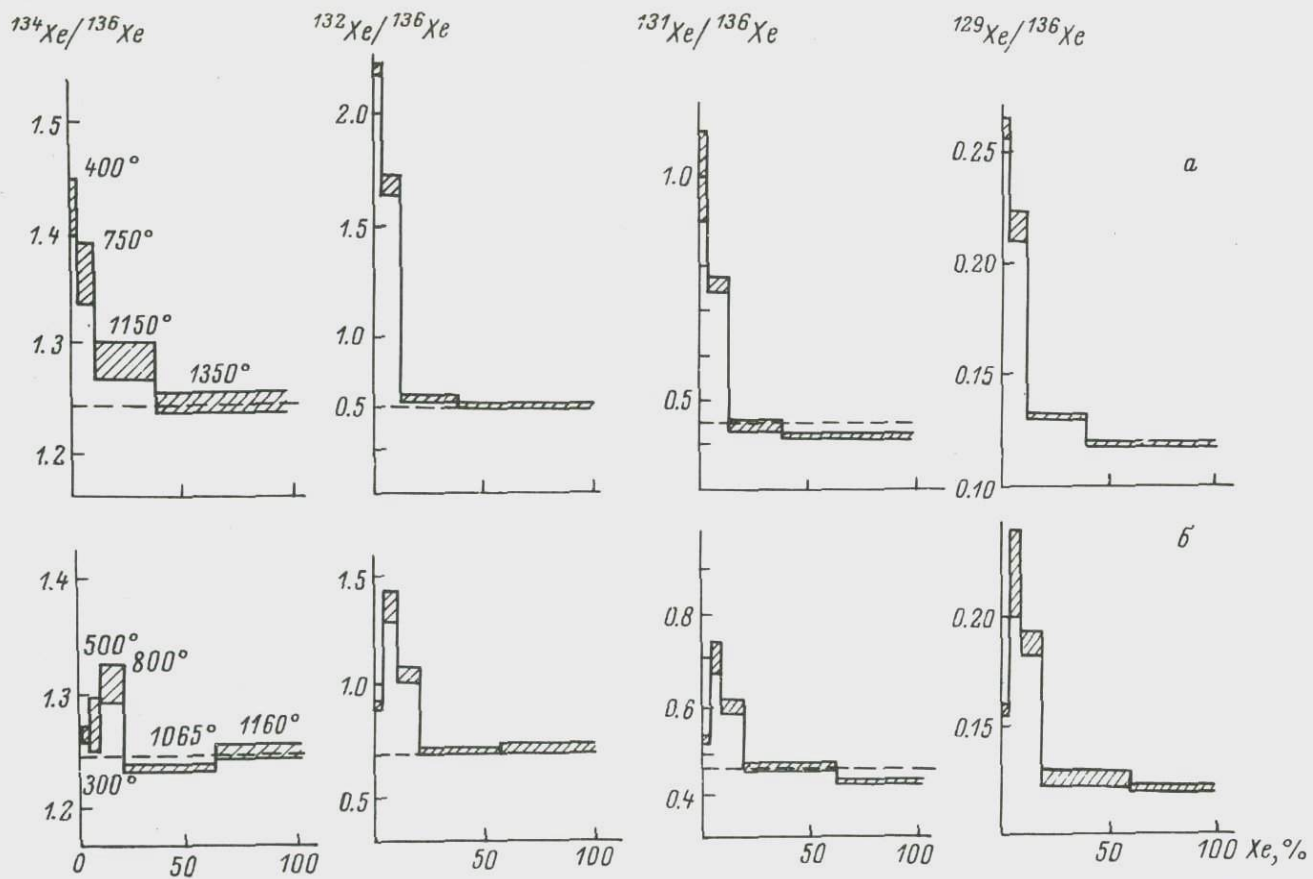


Рис. 20. Изменение изотопного состава пробы № 1348 месторождения Окло при термическом отжиге для двух серий опытов (а, б) (Шуколюков и др., 1976).

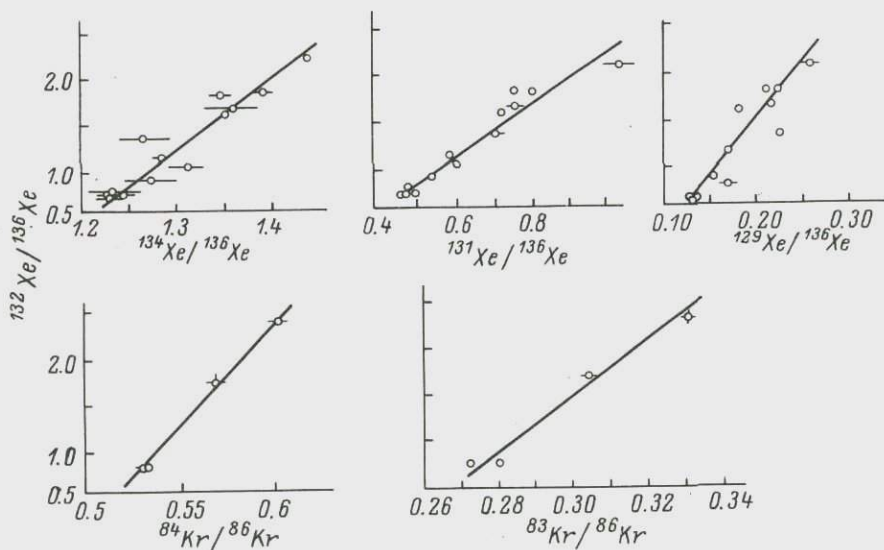


Рис. 21. Изотопные корреляции в Xe и Kr из природного ядерного реактора в месторождении Окло (Шуколюков и др., 1976).

$$t_p = F \left(\frac{^{239}\text{Pu}_f}{^{235}\text{U}_f}, \bar{\Phi}, \bar{\sigma}_{238\text{Pu}} \right), \quad (45)$$

где $\frac{^{239}\text{Pu}_f}{^{235}\text{U}_f} = F_1 \left(\frac{^{134}\text{Xe}}{^{136}\text{Xe}} \right)$ (заметим, что вычисленное значение t_p зависит от энергетического спектра нейтронов, так как сечение $\bar{\sigma}_{238\text{Pu}}$ связано с энергией нейтронов). Определив экспериментально $\frac{^{134}\text{Xe}}{^{136}\text{Xe}}$ в руде из месторождения Окло, авторы работы (Drozd et al., 1974) рассчитали, что $1.4 \leq t_p \leq 7 \cdot 10^4$ лет. Однако существование anomalно высоких изотопных отношений $\frac{^{134}\text{Xe}}{^{136}\text{Xe}}$, не связанных с наличием ^{239}Pu в некоторых пробах, делает этот результат неоднозначным.

Предложено также (Naudet, 1974) определять величину $\frac{^{239}\text{Pu}_f}{^{235}\text{U}_f}$ по соотношениям стабильных изотопов $^{104}\text{Ru}/^{99}\text{Ru}$ и $^{106}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$; однако это связано с преодолением больших экспериментальных трудностей. Для тех же целей определения длительности цепной реакции можно использовать в принципе пары изотопов, из которых один радиоактивен: $^{99}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Ru}$ ($2.12 \cdot 10^5$ лет), $^{129}\text{I} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ ($16 \cdot 10^6$ лет), $^{107}\text{Pd} \rightarrow ^{107}\text{Ag}$ ($7 \cdot 10^6$ лет). Для месторождения Окло этот метод вряд ли пригоден, так как $t_p \ll 10^6$ лет.

Выделение тепла в природном ядерном реакторе в месторождении Окло

Каждый акт деления ^{235}U дает в микромасштабе колоссальную энергию (≈ 200 МэВ). Это приводит к генерации огромного количества тепла в природном ядерном реакторе и в макро-масштабе. Если считать, что уран после прекращения цепной реакции не мигрировал в месторождении, количество генерированного тепла Q равно:

$$Q \approx U e^{\lambda_5 t} \left[\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_n - \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_p \right] q, \quad (46)$$

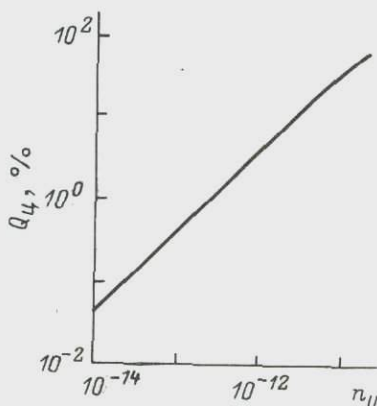
где U — концентрация урана в месторождении возраста t ; $(^{235}\text{U} / ^{238}\text{U})_n$ и $(^{235}\text{U} / ^{238}\text{U})_p$ — изотопные соотношения в нормальном уране и в уране природного ядерного реактора соответственно; q — количество тепла, высвобождаемого в одном акте деления.

Рис. 22. Зависимость между Q_4 — долей тепла, выделяющегося при цепной реакции, от общего количества радиогенного тепла U в литосфере — и n_U — долей U , сконцентрированного в месторождениях.

В месторождении Окло в пробах с содержанием $U \approx 50\%$ и $(^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}) \approx 0.005$ в каждом грамме руды выделилось $\approx 1.2 \cdot 10^8$ кал. Теплом, генерированным в каждом грамме руды, можно нагреть 1 т (!) воды до 100°C .

Хотя длительность процесса была достаточно велика (10^4 – 10^5 лет), энерговыделение тем не менее было значительным: $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ кал./см³.сек. Выделяющейся за 5 сут. тепловой энергии было достаточно для нагревания руды до $\approx 100^\circ\text{C}$. Правда, эти расчеты сделаны без учета теплоотдачи. Вследствие теплопереноса температура природного реактора в месторождении Окло была, по-видимому, ниже 100°C .

Интересно хотя бы ориентировочно оценить возможный вклад природных реакторов в общий баланс тепла литосферы.



2 млрд. лет тому назад генерация тепла „земной смесью“ (Wasserburg et al., 1964) составляла $3 \cdot 10^{-7}$ кал./см³·год. Рассеянный уран генерировал примерно половину этого количества, т.е. $1.5 \cdot 10^{-7}$ кал./см³·год, или $Q_3 \approx 5 \cdot 10^{-15}$ кал./см³·сек. Сравним эту величину с энергосвободением в реакторе месторождения Окло: $Q_c \approx 2 \cdot 10^{-4}$ кал./см³·сек. Предположим, что условия для развития цепной реакции в других природных ядерных реакторах были такие же, что и в Окло. В зависимости от того, какая доля от общего количества U литосферы была сконцентрирована в виде богатых рудных тел, вклад цепной реакции деления варьирует (рис. 22). Если в месторождении типа Окло было сконцентрировано 10^{12} – 10^{11} от всего имевшегося в литосфере $2 \cdot 10^9$ лет тому назад U, вклад цепной реакции деления был уже заметен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, за четверть века пройден путь от интуитивного представления о возможности цепной реакции до детального количественного анализа этой возможности с позиций ядернофизических представлений и до экспериментального обнаружения феномена природного ядерного реактора в докембрийских образованиях в Африке. Теперь предстоит детально изучить этот объект и принять дальнейшие целенаправленные поиски аналогичных природных ядерных реакторов в других районах, где имеются подходящие докембрийские породы. Следующим важным шагом будет обоснованная количественная оценка вклада цепной реакции деления в общий баланс энергии в литосфере на ранних этапах ее эволюции. Возможно, придется пересмотреть сегодняшнее представление о малой роли этого ядерного процесса в прошлые геологические эпохи. Но никакие дополнительные данные не могут повлиять на уже достоверный вывод о пренебрежимо малом вкладе цепной реакции деления U в современную генерацию радиоактивной энергии на Земле.

Л и т е р а т у р а

- Г а л а н и н А. Д. Теория ядерных реакторов на тепловых нейтронах, М., 1957, 359 с.
- Г л е с с т о н С., Э д л у н д М. Основы энергии ядерных реакторов, М., 1954, 458 с.
- Г о р ш к о в Г. В., З я б к и н В. А., Л я т к о в с к а я Н. М., Ц в е т к о в О. С. Естественный нейтронный фон атмосферы и земной коры, М., 1966, 320 с.
- К а н Ф. Физика и техника ядерных реакторов, М., 1960, 516 с.
- К р ы л о в А. Я., С и л и н Ю. И. Применение К – Ar метода в палеогеографии. – Изв. АН СССР, Сер. геол., 1960, № 1, с. 56–69
- Л е в и н В. Е. Ядерные реакторы, М., 1963. 304 с.

- Ш у к о л ю к о в Ю. А. Деление ядер урана в природе. М., 1970. 286 с.
- Ш у к о л ю к о в Ю. А., А ш к и н а д з е Г. Ш., В е р х о в с к и й А. Б., Д а н г В у М и н ь, К о м а р о в А. Н., Л е в ч е н к о в О. А., О в ч и н н и - к о в а Г. В., П а в ш у к о в В. В., С п р и н ц с о н В. Д., Я к о в л е в а С. З. Изотопные исследования „природного ядерного реактора“. - Геохимия, 1977, № 2, с. 250-262.
- B a u d i n G., B l a i n C., H a g e m a n n R., K r e m e r M., L u c a s M., M e r l i v a t L., M o l i n a R., N i e f G., P r o s t - M a r e - c h a l F., R e g n a u d F., R o t h E. Quelques donnees nouvelles sur les reactions nucleares en chaine qui se sont produites le gisement d'Oklo. - C. R. Acad. Sci. Paris, 1972, vol. 275D, p. 2291-2296.
- B o d u R., B o u z i g u e s H., M o r i n N., P f i f f e l m a n J. R. Sur l'existence d'anomalies isotopiques rencontrees dans l'uranium du Gabon. - C. R. Acad. Sci. Paris, 1972, vol. 275D, p. 1731-0000.
- B u r k h a r d t W. Resonanzeinfang von Neutronen in Pechblenden. - Naturwissenschaften, 1956, H. 22, S. 534-535.
- D r o z d R. J., H o h e n b e r g C. M., M o r g a n C. J. Heavy rare gases from Rabbit Lake (Canada) and the Oklo mine (Gabon): natural spontaneous chain reactions in old uranium deposits. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1974, vol. 23, N 1, p. 28-33.
- H a g e m a n n R., N i e t G., R o t h E. Etudes chimigues et isotopique du réacteur naturel d'Oklo. - Bull. Inform. Sci. Techn., 1974, vol. 193, p. 65-76.
- K u r o d a P. K. On the nuclear physycal stability of the uranium minerals. - J. Chem. Phys., 1956, vol. 25, N 4, p. 781-782.
- L a n c e l o t J. R., V i t r a c A., A l l e g r e C. The Oklo natural reactor: age and evolutions studies by U-Pb and Rb-Sr systematics. - Earth and Planet. Sci. Letters, 1975, vol. 25, N 2, p. 189-196.
- N a u d e t R. Les Réacteurs naturels d'Oklo. Bilan des etudes au é ler mai 1974. - Bull. Inform. Sci. Techn., 1974, vol. 193, p. 7-46.
- N e u i l l y M., B u s s a c J., F r e j a c q u e s G., N i e f G., V e n d r y e s G., Y v o n I. Sur l'existence dans un passé reculé d'une réaction en chaine naturelle de fission, dans le gisement d'uranium d'Oklo (Gabon). - C. R. Acad. Sci. Paris, 1972, vol. 275D, 1847-1854.

- N e u i l l y M., D o z o l J.F. Analyse isotopique des terres rares dans le minéral du réacteur fossile d'Oklo. - Bull. Inform. Sci. Techn., 1974, vol. 193, p. 77-80.
- N i e r A., Redetermination of isotopic abundances Ar, Xe, Kr, Hg, Phys. Rev, 1950, vol. 79, p. 450-458.
- O r r J.B. Uranium 235 in thucholite. - Phys. Rev., 1949, vol. 76, p. 155-156.
- O r r J.B. Uranium 235 in thucholite. - Phys. Rev., 1950, vol. 79, p. 401-402.
- W a s s e r b u r g G.I., M a c D o n a l d G.J.F., H o y l e F., F o w l e r W.A. Relative contributions of uranium, thorium and potassium to heat production in the Earth. - Science, 1974, vol. 143, p. 465-467.

В. А. Лобков, Э. М. Прасолов

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Последние 10–15 лет ведутся широкие исследования изотопного состава углерода для получения данных об условиях образования и миграции углеродсодержащих веществ. Известно, что при различных химических и физических процессах должна наблюдаться дифференциация изотопов. Задачей настоящего исследования было выяснение влияния различных факторов на изотопный состав углерода углеводородных газов (метан, этан, пропан) с выделением основных процессов дифференциации изотопов.

В природе встречаются три изотопа углерода, из них два стабильных (^{12}C и ^{13}C) и один радиоактивный (^{14}C). Его период полураспада (5568 лет) слишком мал в геологическом масштабе времени, и его использование при геологических исследованиях вследствие этого ограничено. Углерод довольно широко распространен в природе, кларк 0.23 %. Его роль в литосфере увеличивается из-за большой подвижности и интенсивного кругооборота углеродных соединений в различных геосферах.

Распространенность стабильных изотопов ^{12}C и ^{13}C составляет соответственно 98.87–98.98 и 1.02–1.13 %, а отношение $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ изменяется от 0.01030 до 0.01142. Принято представлять это отношение в значениях $\delta^{13}\text{C}$, которое определяется по формуле

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C} / ^{12}\text{C})_{\text{обр}}}{(^{13}\text{C} / ^{12}\text{C})_{\text{эт}}} - 1 \right] 100$$

и выражается в процентах.

В качестве международного эталона принят стандарт PDB, представляющий собой углерод карбоната кальция окаменелости *Belemnitella americana* позднемелового возраста из фор-

мации Пи-Ди (Южная Каролина, США). Углерод стандарта PDB характеризуется абсолютной величиной отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, равной 0.0112372. Величины со знаком „+“ соответствуют избытку изотопа ^{13}C , а со знаком „-“ его недостатку. Все результаты измерений как наши, так и цитируемые, будут приводиться отнесенными к стандарту PDB и обозначаться символом $\delta^{13}\text{C}$. В тех случаях, когда обозначается различие в изотопном составе двух веществ, применяется символ Δ .

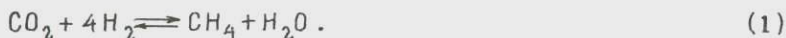
Отношение стабильных изотопов измеряют обычно на двухлучевых масс-спектрометрах по схеме компенсации, с применением специальных систем напуска. Чаще всего непосредственно измерения проводят в форме CO_2 , но предложены и другие формы (CO , CF_4). Естественно, для всех этих измерений требуется подготовительный этап для перевода изучаемого образца в соответствующую форму.

Отношение изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в природных веществах может изменяться при химических процессах и изотопном обмене, а также при физических процессах, таких как сорбция-десорбция, растворение-дегазация, испарение-конденсация, диффузия и др. Если известно, как влияют эти процессы на изотопный состав углерода исследуемого вещества, можно реконструировать условия образования и механизм миграции этого вещества и, следовательно, получить ответы на важные для геологии вопросы.

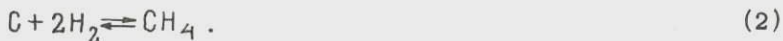
Поскольку соотношение изотопов углерода в природных газах определяется и процессами газообразования, то полезно их кратко рассмотреть.

Процессы, приводящие к образованию газов

Высокотемпературные процессы приводят к образованию метана и других углеводородных газов. В химической литературе хорошо изучена следующая реакция, которая в природе, возможно, осуществляется в вулканогенных процессах:

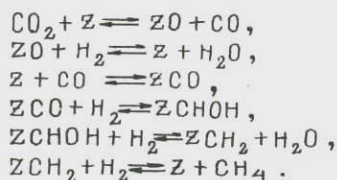


Термодинамические расчеты (Лавров и др., 1968) показывают, что при равновесии и температуре ниже 900°C в реакции (1) CH_4 преобладает над CO_2 . При температуре ниже 800°C синтез метана идет по реакции



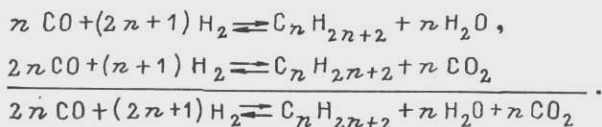
С другой стороны, показано (Лейбуш, Берго, 1938), что вода подавляет реакцию разложения метана и способствует его

образованию. Дальнейшими исследованиями для реакции (1) был предложен (Хоменко и др., 1971) следующий механизм в присутствии катализатора (Z):



Отметим, что лимитирует реакцию последняя стадия образования из радикала $\text{CH}_2\dot{\text{C}}$ метана. Энергия активации этой стадии без катализатора приблизительно 90 ккал./моль, а с катализатором 10–30 ккал./моль. Для образования радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$ нужна энергия активации порядка 110 ккал./моль. Для нас важно, что при этом общепринятом механизме в качестве побочных продуктов могут образоваться другие углеродсодержащие вещества.

Сторонники абиогенного синтеза нефти и газа считают основным процесс Фишера-Тропша. Он описывается уравнениями:



(4)

Лансет и Андерс (Lancet, Anders, 1967) изучали выход основных продуктов этой реакции при 400°K и давлении 1 атм с эквимольными объемами CO и H₂ над кобальтовым катализатором. Были проведены два опыта, выход основных продуктов составил (в %): CH₄ ~75, C₂H₆-C₅H₁₂ ~3, C_nH_mO_x ~1.5, H₂O ~20, CO₂ ~0.5. Можно предполагать, что механизм этой реакции подобен механизму (3) реакции (1).

Если предположить, что на больших глубинах присутствуют карбиды металлов, то возможна их реакция с водой, причем образуются углеводороды:



Заметим только, что этилен устойчив до температур 2500°С, а ацетилен до 3000°С (сб.: Реакции углерода с газами, 1963).

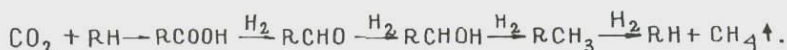
Масштабы генерации углеводородных газов при высокотемпературных процессах в природе неясны. Присутствие этих газов отмечается как в гидротермальных, так и в фумарольных газах.

В осадочной толще при невысоких температурах углеводородные газы возникают при преобразовании органического вещества осадков и биохимическом восстановлении CO₂ до CH₄. Условия отложения и начального преобразования органического

вещества во многом определяют его дальнейшую историю (Неручев, 1969). На стадии диагенеза преобразуется 30–95 % исходного органического вещества в зависимости от условий фоссилизации. Как показали теоретические расчеты (Рогозина и др., 1974), основанные на данных по элементному составу рассеянного органического вещества, максимальное выделение газа происходит на стадии диагенеза (до 18 % от исходной массы), на глубине 100–150 м, причем основную массу газа составляет CO_2 . Авторы отмечают сложность и многообразие процессов на этом этапе.

На стадии катагенеза выделяется также значительное количество газа (рис. 1). Так, для гумусовых клареновых углей отмечается три максимума выделения метана. Сапропелевое вещество имеет только один максимум на стадии углефикации К-Т, что соответствует глубинам 3.6–5 км, причем на этой стадии около 9 % исходного сапропелевого вещества переходит в углеводородные газы. Все вышесказанное позволило авторам считать главной фазу газообразования на стадии метаморфизма К-Т.

На стадии диагенеза большую роль играют биохимические процессы как окисления, так и восстановления. Различные бактерии могут отщеплять CO_2 , восстанавливать CO_2 в CH_4 , окислять CH_4 в CO_2 , переводить окисленные формы органического вещества в восстановленные и наоборот. Сообщается (Розанова, Кузнецов, 1974), что различные виды метанообразующих бактерий, используя большой набор веществ (CO_2 , формиат, метанол, ацетат, пропионат, этанол, бутират, пируват, серин), за счет свободного водорода или водорода органического вещества продуцируют метан по следующей схеме:



Разные виды бактерий могут проводить этот процесс с различных стадий, используя разные исходные вещества. Диапазон действия бактерий лежит в следующих пределах: $T=0-70^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.8-8.9$. Некоторые факторы, в частности сероводород, действуют угнетающе на метанпродуцирующие бактерии.

Как мы показали, исходными веществами для синтеза углеводородных газов могут быть практически любые углеродсодержащие соединения. Естественно, изотопный состав углерода образующихся газов будет зависеть от $\delta^{13}\text{C}$ исходного вещества.

Изотопный состав углекислого газа атмосферы отличается постоянством, поддерживаемым обменом с гидросферой, в которой содержится в 5 раз больше CO_2 . Килинг (Keeling, 1961) отметил, что атмосферная CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -0.7\%$) имеет незначительные колебания в изотопном составе, зависящие от времени (день-ночь; зима-лето) и места (тропики – полярные широты, город – лес). В растворах и в системе газ – бикарбонат-ион –

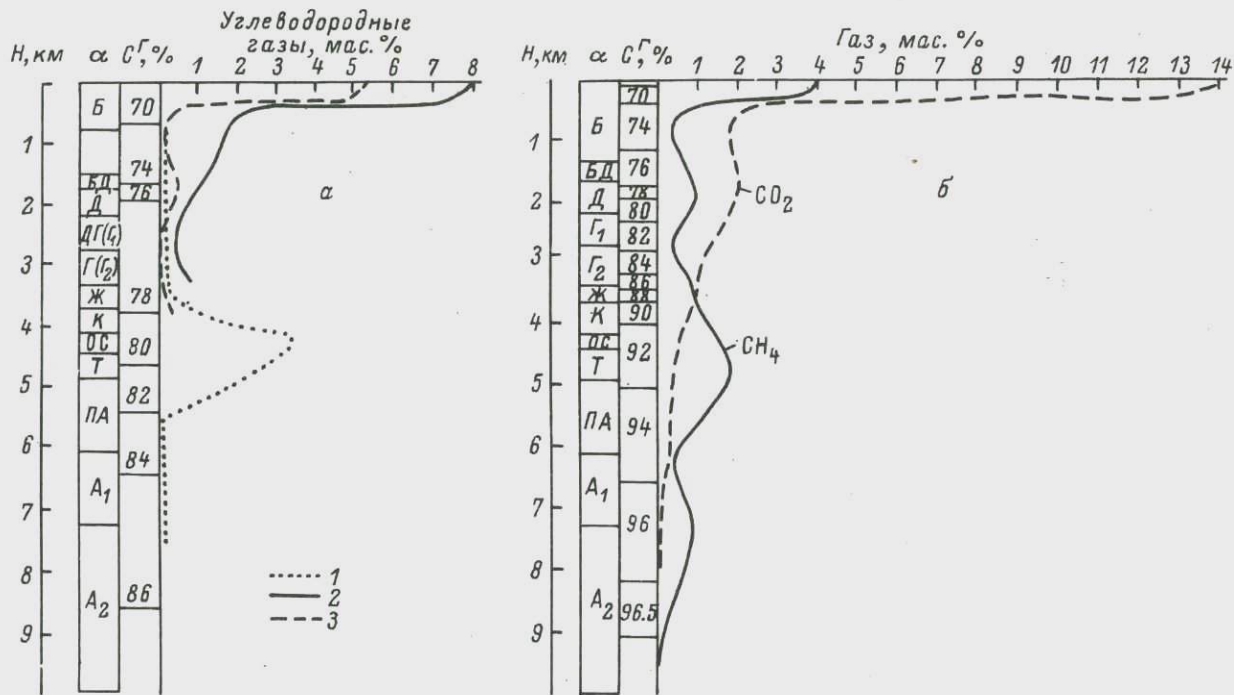


Рис. 1. Кривые интенсивности генерации газа для сапропелевого (а) и гумусового (б) органического вещества.

С $\Gamma_{исх}$ равно: а - 68, б - 58.87 мол.%. α - степень метаморфизма. 1 - сапропелевое вещество в расчете на органическую массу бурогоугольной стадии; 2,3 - сапропелевое и сапропелево-гумусовое вещество соответственно в расчете на органическую массу средней бурогоугольной стадии

карбонат-ион равновесие устанавливается быстро и приблизительно соответствует теоретическому термодинамическому изотопному фактору при обычных температурах. Средняя величина $\delta^{13}\text{C}$ составляет для бикарбоната морской воды -0.1% , для морских карбонатов ~ 0 , а для пресноводных карбонатов $\sim -0.5\%$.

В процессе фотосинтеза CO_2 поглощается растениями с образованием более легкого (по содержанию изотопов) органического вещества. Средняя величина $\delta^{13}\text{C}$ равна 2.55% для наземных растений, 2.11% — для пресноводных и 1.37% — для морских (Галимов, 1973). Автор подчеркивает значение термодинамического изотопного эффекта и отмечает, что вообще в биологических системах осуществляется термодинамическое изотопное равновесие.



Рис. 2. Величина $\delta^{13}\text{C}$ некоторых веществ.

Изотопный состав образующегося органического вещества определяется изотопным составом исходного вещества и условиями, регулирующими достижение изотопного равновесия. Заметим, что в соответствии с термодинамическим изотопным эффектом при 25°C и $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -0.7\%$ образующееся органическое вещество

должно иметь $\delta^{13}\text{C} = -2.4\%$ (расчет проводился по методу изотопных чисел связи для органического вещества следующего состава (в %): $\text{C}=80$, $\text{H}=5$, $\text{O}=15$). С другой стороны, если растение испытывает недостаток в CO_2 , то его изотопный состав будет ближе к исходной CO_2 . Возможно, вследствие этого водные растения содержат более тяжелый углерод (медленная диффузия CO_2 в растворе). В принципе при полном поглощении исходного вещества образующееся вещество должно иметь такой же изотопный состав, поэтому гетеротрофные организмы практически не отличаются по изотопному составу от растений. Обобщенные данные по изотопному составу некоторых веществ представлены на рис. 2.

Заметим, что изотопный состав рассеянного углерода меняется в широких пределах при основных значениях $\delta^{13}\text{C}$ около 0 и -2.2% .

Фракционирование изотопов
углерода при процессах
газообразования

Разделение изотопов в процессах газообразования происходит за счет термодинамического или кинетического изотопных эффектов. При термодинамическом изотопном эффекте имеется закономерная связь с температурой. Теоретические расчеты для различных пар веществ выполнены Юри (Urey, 1947), Боттинга (Bottinga, 1969) и Э. М. Галимовым (1973).

Данные этих авторов для некоторых веществ представлены в табл. 1 и на рис. 3. Из этих данных следует, что при образовании газов с повышением температуры разность в изотопном составе уменьшается, т. е. должно наблюдаться „утяжеление“ углерода с температурой. Другое следствие термодинамического эффекта заключается в том, что более окисленные формы четырехвалентного углерода изотопически более тяжелы. Это наблюдение можно представить рядом CO_3^{2-} - CO_2 -C-C_nH_m-CH₄-CO, в котором CH₄ и CO наиболее изотопно легкие. Практически расчет термодинамического изотопного эффекта проводят на ЭВМ, используя известные или рассчитанные колебательные и вращательные спектры изотопных молекул. Естественно, что такой расчет можно выполнить только для относительно простых молекул.

Э. М. Галимов (1973) в своей работе предложил упрощенный метод расчета термодинамического изотопного эффекта с помощью β -фактора и изотопных чисел связи (L):

$$\beta_i = \left(1 + \sum_i^m L_i\right) + \Delta.$$

Зная химическую формулу соединения, можно рассчитать β_i -фактор каждого атома по этой формуле, где Δ - некоторая поправка. Суммарный β_{Σ} -фактор определяется как корень i -й степени из произведения β_i -факторов по следующей формуле:

$$\beta_{\Sigma} = \sqrt[i]{\prod \beta_i}.$$

Для соединений с неизвестной формулой и известным атомарным составом можно рассчитать β_{Σ} -фактор, зная атомные соотношения соответствующих элементов в соединении и их изотопные числа связи. Имея β_{Σ} -факторы двух соединений при определенной температуре, можно рассчитать изотопное смещение (в %):

$$\Delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\beta_{\Sigma_1}}{\beta_{\Sigma_2}} - 1\right) 100.$$

Приведем изотопные числа для некоторых связей:

C-C	0.046	C-N	0.052
C-C	0.062	C-N	0.091
C-C	0.078	C-O	0.055
C-C	0.088	C-O	0.095
C-H	0.0285		

Таким образом, в настоящее время с некоторым приближением можно быстро рассчитать изотопное разделение практически для любых соединений углерода.

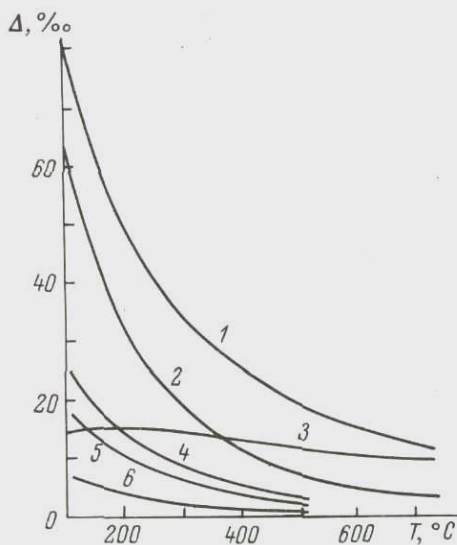


Рис. 3. Зависимость термодинамического изотопного смещения от температуры в парах некоторых веществ.

1 - $\text{CO}_2\text{-CH}_4$; 2 - C-CH_4 ;
3 - C-CO_2 ; 4 - $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$;
5 - $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$; 6 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$.

Некоторые исследователи (Алексеев и др., 1973; Frank et al., 1974) придают большое значение кинетическому изотопному эффекту. Он имеет место в процессах, протекающих в незамкнутых системах (отвод образующихся веществ), а также при незавершенных необратимых реакциях (крекинг). При прохождении процесса до конца образующийся продукт должен иметь тот же изотопный состав. Концентрация и изотопный состав продуктов таких реакций зависят от скорости и степени завершенности процесса и мало изменяются с температурой. При разложении органического вещества в большинстве случаев наблюдается уменьшение $\delta^{13}\text{C}$ образующихся веществ, так как связь $^{12}\text{C}\text{-}^{12}\text{C}$ рвется легче, чем $^{12}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$.

Экспериментальное определение констант как термодинамического изотопного эффекта, так и кинетического, состоит в измерении величин $\delta^{13}\text{C}$ реагирующих веществ и расчете по формуле

$$K = \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_A / \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_B \approx 1 + (\delta^{13}\text{C}_A - \delta^{13}\text{C}_B).$$

Т а б л и ц а 1

Изотопные смещения $\delta^{13}\text{C}$ (в %) для изотопно-обменного равновесия при различных температурах

Изотопно-обменная система	Температура, °C						Литература
	27	127	227	327	527	727	
$\text{CO}_2\text{-CH}_4$	7.07	4.62	3.21	2.38	1.48	0.98	Bottinga, 1969
$\text{CO}_2\text{-Cграфит}$	1.47	1.51	1.42	1.29	1.00	0.82	То же
Cграфит-CH_4	5.50	3.44	1.97	1.08	0.59	0.26	Ur̄ey, 1947
$\text{CO}_2\text{-Салмаз}$	1.04	1.41	1.45	1.33	-	-	То же
$\text{CO}_2\text{-CO}$	8.56	5.38	3.80	2.86	-	-	То же
$\text{CO}_2\text{-CO}$	8.63	5.32	-	2.84	1.80	1.20	Галимов, 1963
$\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4$	1.63	0.89	-	0.32	0.14	0.06	То же
$\text{C}_3\text{H}_8\text{-CH}_4$	3.49	1.96	-	0.71	0.32	0.10	"
$\text{CH}_4\text{-CO}$	1.52	1.01	-	0.50	0.39	0.23	"

Рассмотрим некоторые данные о влиянии процессов образования газов на их изотопный состав. При высокотемпературных процессах термодинамическое равновесие устанавливается быстро, а изотопный состав углерода образующегося метана будет незначительно отличаться от такового в исходном веществе. Это подтверждается исследованием газов изверженных пород (Галимов, Петерсилье, 1967), где $\delta^{13}\text{C}_{\text{CCH}_4} = -1.21\%$ (от -0.32 до -1.79%) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{CCO}_2}$ изменяется от -0.85 до $+1.06\%$; гидротермальных источников Йелоустонского парка (Craig, 1953), где средние значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CCH}_4} = -2.36\%$, а $\delta^{13}\text{C}_{\text{CCO}_2} = -0.28\%$; Новой Зеландии (Hulston, McCabe, 1962): $\delta^{13}\text{C}_{\text{CCH}_4} = -2.92\%$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CCO}_2} = -0.44\%$; Камчатки: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CCH}_4} = -2.87\%$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CCO}_2} = -0.4\%$, что соответствует температуре изотопного равновесия в системе $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ от 300 до 600°C .

При изучении изотопного состава метана бактериального происхождения многие исследователи (Галимов, 1973; Алексеев и др., 1973; Алексеев и др., 1967; Nakai, 1960) отмечали его обогащение легким изотопом ($\delta^{13}\text{C} = -5.5 \div -9.0\%$). При биохимических процессах выделяются значительные количества метана, иногда с образованием промышленных залежей, например в Японии (Nakai, 1960) и в четвертичных отложениях на территории СССР (Алексеев и др., 1967, 1972). Э.М. Галимов (1973) делает важный вывод о том, что в биологических системах обеспечивается быстрый изотопный обмен, в основе которого лежит термодинамический изотопный эффект. Бактерии в данном случае являются аналогом катализатора низкотемпературного процесса. Отметим, что газы биохимического происхождения отличаются очень низким содержанием более сложных углеводов.

Мы рассмотрели изотопный состав углерода метана, имеющего крайние значения $\delta^{13}\text{C}$. Происхождение и механизм образования такого метана более или менее понятны. Однако в основном газы имеют промежуточный изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ изменяется от -3 до $5,5$ %). Эти газы находятся в осадочной толще при температурах $50\text{--}200^\circ\text{C}$. Э.М. Галимов (1973) счита-

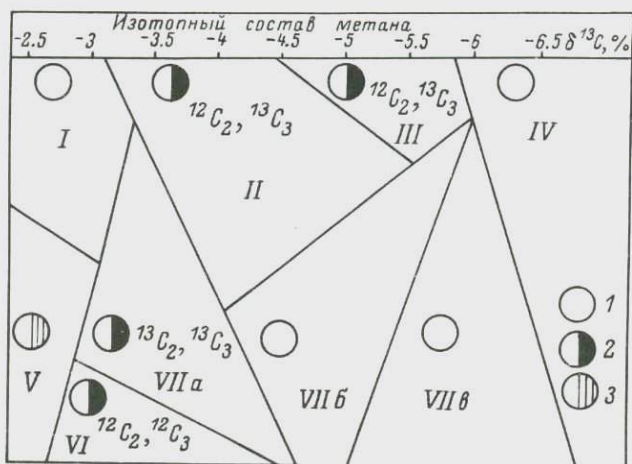


Рис. 4. Схема генетической идентификации газа по данным его изотопного и химического состава, предложенная Э.М. Галимовым (1973).

1 - поздняя стадия органического вещества; II - сапропелевое органическое вещество; III - нефть, $>200^\circ\text{C}$; IV - микробиологический процесс, исходное вещество любое; V - термальный газ, $\text{CO}_2\text{--CH}_4$, $>200^\circ\text{C}$; VI - углеводородный газ, $>200^\circ\text{C}$; VIIa, VIIb, VIIc - зрелая, средняя и ранняя стадии гумусового органического вещества соответственно. 1 - $\text{CH}_4 \geq 90$ %; 2 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{--C}_4\text{H}_{10} \geq 10$ %; 3 - $\text{CO}_2 \geq 50$ %; $^{12}\text{C}_2, ^{13}\text{C}_2, ^{12}\text{C}_3, ^{13}\text{C}_3$ - относительное обогащение легким или тяжелым изотопом углерода соответственно этана и пропана.

ет, что в таких условиях бактериальный обмен уже не осуществляется, а скорость установления изотопного равновесия между газом и исходным веществом слишком ничтожна и даже за геологические промежутки времени обмен не происходит.

Предложенная Э.М. Галимовым (1973) схема генетической идентификации газа по данным его изотопного и химического состава (рис. 4) достаточно сложна, не дает однозначного ответа на вопрос об условиях генерации газа, а также требует изучения органического вещества в стадии его преобразования.

По Э. М. Галимову, метан различного изотопного состава образуется в зависимости от стадии углефикации, с которой связана степень внутримолекулярной неоднородности органического вещества. Обогащение тяжелым изотопом углерода метана на зрелых стадиях катагенеза, как считает автор, обусловлено радикальным механизмом реакций. При этом должны образовываться также более сложные углеводороды. Величина $\delta^{13}\text{C}$ метана должна также зависеть от типа органического вещества (гумусовое, сапропелевое).

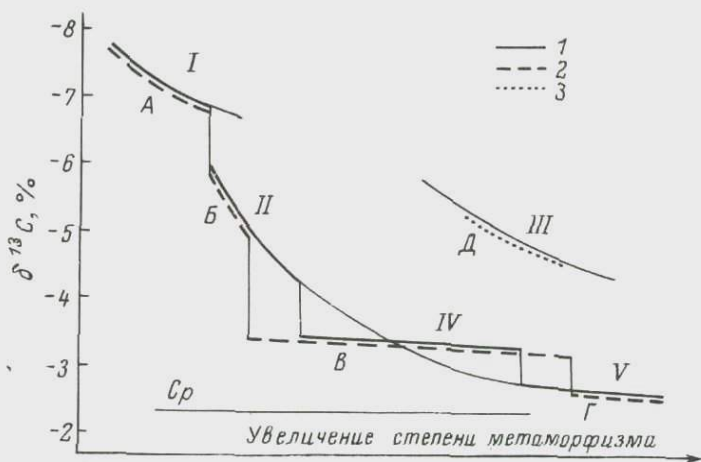


Рис. 5. Зависимость $\delta^{13}\text{C}$ метана от степени метаморфизма органического вещества (Галимов, 1973).

Изотопные эффекты: I — биохимический; II — внутримолекулярный; III — кинетический; IV — радикально-обменный. 1 — гумусовое органическое вещество; 2 — сапропелевое органическое вещество; 3 — углеводороды нефти. Ср — средний изотопный состав органического вещества.

Другой механизм образования метана с избытком легкого изотопа предполагается при термальной деструкции углеводородов нефти ($> 200^\circ\text{C}$) за счет кинетического изотопного эффекта. Общая схема зависимости изотопного состава углерода метана от стадии превращения органического вещества и его характера представлены на рис. 5. Отметим, что каждому участку соответствуют следующие диапазоны глубин и степеней метаморфизма: участок А — глубины до 300–400 м; участок Б — глубины до 2 км, степень углефикации Б; участок В — глубины 2–5 км, степени метаморфизма Д, Г, Ж; участки Г и Д — большие глубины.

Авторы некоторых работ (Алексеев и др., 1973; Frank et al., 1974) считают, что $\delta^{13}\text{C}$ метана определяется кинетическим изотопным эффектом и практически не должна зависеть от глубины. В работе (Алексеев и др., 1973) предлагается выделять три зоны генерации метана: биохимическую, переходную и термокаталитическую. В биохимической зоне осуществляется термодинамический изотопный эффект за счет бактериальной деятельности при температурах 0–60°C (глубина до 1 км, $\delta^{13}\text{C} = -5-8\%$). Нижняя граница переходной зоны устанавливается по появлению жидких углеводородов (стадии Б–Д, глубины до 1700 м, $T > 70^\circ\text{C}$, $\delta^{13}\text{C} = -4.5-7\%$). В этой зоне начинаются термокаталитические процессы. Термокаталитическая зона лежит ниже переходной зоны и характеризуется наибольшей сложностью протекающих процессов. Авторы считают, что основное разделение при термокаталитических процессах осуществляется за счет кинетического изотопного эффекта разложения органического вещества и соединений, образовавшихся ранее. Общая схема зависимости $\delta^{13}\text{C}$ метана от условий образования представлена на рис. 6.

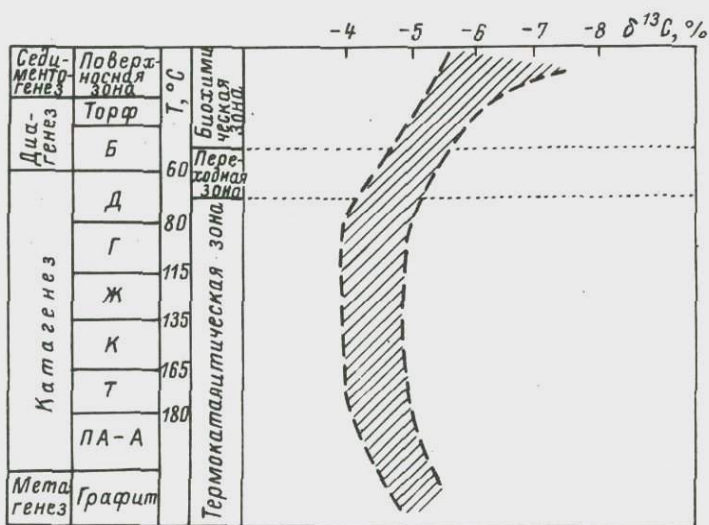


Рис. 6. Величина $\delta^{13}\text{C}$ метана в различных зонах (Алексеев и др., 1973).

Происходящие процессы: изотопный обмен (бактериальный); $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ (биохимическая зона); то же + изотопный кинетический эффект (переходная зона); изотопный кинетический эффект (термокаталитическая зона).

Влияние кинетического изотопного эффекта при крекинге различных углеводородов рассмотрено в работе (Frank et

al., 1974). Изотопный эффект почти не зависит от температуры в диапазоне 350–600°C и в основном определяется степенью завершенности процесса (рис. 7). Кривая на рис. 7 определяется также одновременным крекингом других промежуточных продуктов.

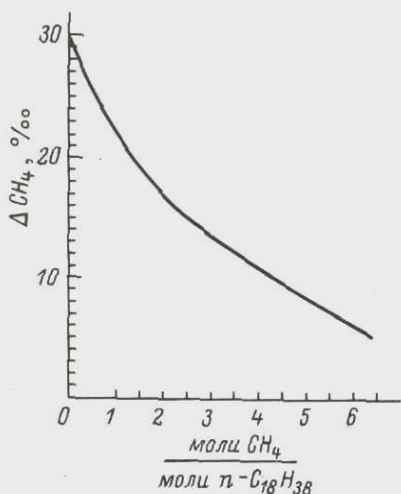


Рис. 7. Изотопное смещение метана при крекинге n -октадекана.

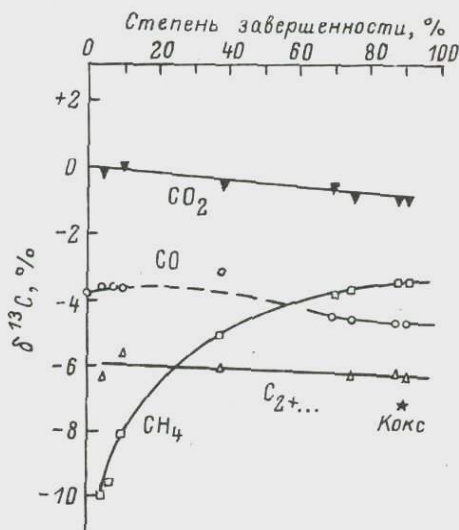


Рис. 8. Изменение $\delta^{13}\text{C}$ различных компонентов в процессе Фишера-Тропша.

Рассмотрим также фракционирование изотопов в процессе Фишера-Тропша (Lancet, Anders, 1967). Результаты этой работы представлены на рис. 8. По нашему мнению, на первых стадиях процесса сказывается кинетический изотопный эффект, а при завершеном процессе изотопный состав CH_4 и CO приблизительно соответствует термодинамическому изотопному эффекту для системы $\text{CO}-\text{CH}_4$. Остальные компоненты являются промежуточными для основной реакции, если принять механизм, предложенный А. А. Хоменко и др. (1971).

Разделение изотопов углерода при физических процессах

Теоретически разделение изотопов углерода при процессах испарения, конденсации, сорбции, десорбции, диффузии определяется различными видами функции $f(m_1/m_2)$ и не должно достигать

больших величин. Надо учитывать, что завершённые процессы не приведут к изменению изотопного состава. Многие исследователи изучали экспериментально и на природных объектах процессы дифференциации изотопов при физических процессах. Процессы испарения и фазовых переходов дают величины смещения $\delta^{13}\text{C}$ не более 0,3 %. Мы приведем результаты только из некоторых работ, в которых изотопный эффект был значителен.

Э.М. Галимов (1967) изучал изменение $\delta^{13}\text{C}$ метана, закачиваемого в газохранилище и фильтрующегося по пласту-коллектору. Он наблюдал утяжеление метана по мере удаления от места закачки, составившее 1,05 % на расстоянии 12 км. Автор объяснил это преимущественным растворением в воде $^{13}\text{C}\text{H}_4$.

Коломбо с соавторами (Colombo et al., 1968), пропуская метан через колонку с сухой бентонитовой глиной, наблюдали заметное обогащение передних фракций "легким" метаном до 1,2 % и объяснили на основании этого эффекта наблюдаемое изменение $\delta^{13}\text{C}$ метана вверх по разрезу в газовых месторождениях Италии.

В.С. Лебедев и Е.Д. Сынгаевский (1971) наблюдали утяжеление сорбированного метана ($\delta^{13}\text{C} = -1,08 \div -3,38$ %) в угольных шахтах Донбасса по сравнению со свободным ($\delta^{13}\text{C} = -3,92 \div -4,95$ %). Э.М. Галимов (1968) в газах угольных шахт Воркуты наблюдал подобный эффект, но в значительно меньшей степени ($\delta^{13}\text{C}$ составляет для сорбированного метана $-4,27 \div -4,52$ % и для свободного метана $-4,35 \div -4,62$). На наш взгляд, разделение изотопов при физических процессах в природе обычно незначительно: ~0,3 % и только в исключительных случаях может достигать 1 %.

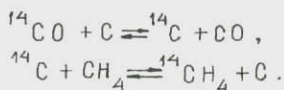
М о д е л и р о в а н и е р е а к ц и й и з о т о п н о г о о б м е н а

Термодинамический изотопный эффект теоретически изучен достаточно хорошо. Однако термодинамика ничего не говорит о путях, условиях и скорости осуществления этих процессов, что важно для понимания процессов образования газов. Ответ на эти вопросы можно получить только в лабораторных исследованиях или на хорошо изученных природных объектах.

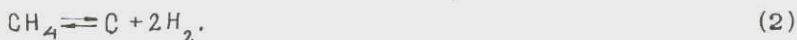
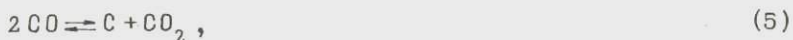
В настоящий момент имеется много экспериментальных данных о реакции изотопного обмена. Реакция изотопного обмена между гидрокарбонат-ионом в растворе и углекислым газом изучена в работе (Малинин и др., 1967). Константа равновесия этой реакции меньше и подобна константе равновесия в системе $\text{CO}_3^{2-} - \text{CO}_2$ газ. Равновесие устанавливается очень быстро.

С помощью изотопа ^{14}C исследовался изотопный обмен в системе $^{14}\text{CO} - \text{C}\text{H}_4$ при 700–900°C (Нейман, Гал, 1970). Показано, что в такой системе обмен практически не осуществляется.

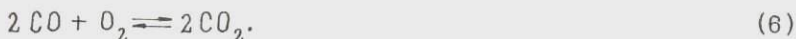
Появление незначительных количеств ^{14}C в CH_4 авторы объяснили следующими реакциями:



На наш взгляд, более корректна схема по следующим реакциям:



Реакция (5) имеет бóльшую скорость, чем реакция (2). В этой же работе описана кинетика реакции окисления CO :



Авторы заметили, что реакция (6) ускоряется в присутствии паров воды, вероятно за счет радикалов OH^\cdot , с переходом реакции на цепной механизм. Показано также, что прямой обмен $^{14}\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2$ не наблюдается.

Исследовался также изотопный обмен в системе $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10}$ при температурах $150-300-500^\circ\text{C}$ в смеси с нефтью ($P=200$ атм) и водой ($P=1$ атм) в течение 4 ч (Галимов и др., 1972). При 150°C не было замечено никаких эффектов. При 300°C наблюдалось незначительное (в пределах погрешности определения) утяжеление всех компонентов. При 500°C все изучаемые компоненты изотопно утяжелились, произошло новообразование газов, появились непредельные углеводороды, водород, углекислый газ. Авторы считают, что в системе происходили радикальные реакции. Недостатками этих опытов, на наш взгляд, являются большая сложность системы и отсутствие баланса изотопов. Достоинство в том, что система близка к природной. Эти опыты также показывают, что изотопные эффекты наблюдаются при наличии химических реакций.

Нами было произведено несколько опытов по изучению кинетики и механизма изотопного обмена в системах $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ и $\text{CO}_2 - \text{H}_2$. Опыты проводились в сосуде из нержавеющей стали и стеклянных ампулах при $400-600^\circ\text{C}$ и первоначальном давлении $0.8-1.5$ атм. Результаты анализов первой группы опытов (в сосудах из нержавеющей стали) представлены в табл. 2. В опытах № 1, 2 для системы $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ видно закономерное утяжеление углерода CH_4 и облегчение CO_2 . Появление непредельных углеводородов и H_2 позволяет предполагать протекание реакции (1) и (4). В повторных опытах изотопный состав изменялся незаконо-

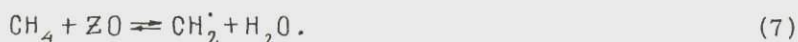
Т а б л и ц а 2

Данные опытов по изучению кинетики и механизма изотопного обмена в системах CO_2-CH_4 и CO_2-H_2

Время, ч	Содержание газов, % объем.						Непре- дельные углево- роды	$\delta^{13}C_{CH_4}$	$\delta^{13}C_{CO_2}$
	CH_4	CO_2	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	H_2		%	
Система CO_2-CH_4 ; опыт № 1; 400°C									
0	30.8	68.9	0.09	0.05	0.014	0.097	-	-5.48	+0.08
3	30.8	68.9	0.06	0.015	0.005	0.10	0.002	-5.26	-
7	30.8	68.9	0.05	0.03	следы	0.30	0.002	-4.97	+0.03
24	30.8	68.9	0.06	0.007	0.002	0.52	0.003	-4.32	+0.02
48	30.8	68.9	0.07	0.004	следы	0.67	0.002	-	+0.02
97	30.8	68.9	0.04	0.002	"	0.7	0.01	-4.02	-0.19
Система CO_2-CH_4 ; опыт № 2; 600°C									
0	32.3	66.3	0.075	0.034	0.013	0.25	-	-5.48	+0.08
0600°C	32.3	66.3	-	-	-	1.3	-	-3.57	-0.02
1	32.3	66.3	-	-	-	1.6	-	-3.51	-0.12
3	32.3	66.3	-	-	-	-	-	-3.72	+0.02
6	32.3	66.3	-	-	-	-	-	-	-0.12
24	32.3	66.3	0.028	0.001	0.001	1.7	0.002	-3.54	-
48	32.3	66.3	0.01	0.006	0.004	1.6	0.001	-3.39	-0.34
Система CO_2-H_2 ; опыт № 3; 600°C									
0	0.02	41.0	0.003	0.01	0.005	58.9	-	-	+0.08
1	0.026	41.0	0.0015	0.003	0.003	58.9	-	-	-
5	0.046	41.0	0.0023	0.003	0.005	58.9	-	-	-
24	0.046	41.0	0.003	0.006	0.003	58.9	-	-0.95	+0.08
Система CO_2-H_2 ; опыт № 4; 600°C									
0	2.26	27.0	0.02	0.005	-	69	1.8	-	+0.11
24	3.36	23.0	0.023	0.002	-	69	4.7	-0.67	-
77	-	-	-	-	-	-	-	-0.80	-
168	3.6	24.0	0.04	-	-	69	3.0	-0.74	-

мерно, возможно, из-за загрязнения стенок сосуда углеподобным веществом, что создавало возможности для побочных реакций. Опыт № 4 со смесью CO_2-H_2 показал образование метана и

непредельных углеводородов. Разница в $\delta^{13}\text{C}$ у CH_4 и CO_2 близка к теоретической ($\Delta_{\text{теор}} = 1.2\%$; $\Delta_{\text{изм}} = 1.03-0.78\%$), что позволяет сделать важный вывод о том, что скорости химической реакции и изотопного обмена близки. Наблюдаемые явления можно объяснить реакцией (1) (при механизме (3)) и реакцией (2). При механизме реакции (3) лимитирующей стадией является образование радикала CH_2^{\cdot} , энергия активации которого ~ 90 ккал./моль, с катализатором $\sim 15-30$ ккал./моль. Заметим, что энергия активации образования радикала $\text{CH}_3^{\cdot} \sim 110$ ккал./моль. Предположен более экономичный способ образования радикала CH_2^{\cdot} :



Опыты со смесью CO_2-CH_4 в стеклянных ампулах при 600°C не показали изменения изотопного состава компонентов; наблюдалось выделение углерода, химический состав газа не анализировался.

Данные по кинетике представляют меньшую ценность из-за наличия в стали Ni (катализатор) и отсутствия условий для протекания химических реакций. Тем не менее мы сделали попытку рассчитать время установления изотопного равновесия в этой системе при 100 и 200°C , вычислив по результатам опытов № 1, 2 константы скорости прямой и обратной реакции, энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, а также используя теоретические константы изотопного равновесия при 100 , 200 , 400 и 600°C . Это время составляет 21 млн лет при 100°C и 21 год при 200°C . Понимая большую условность такой формализации и экстраполяции, мы считаем, что полученные числа представляют интерес для геологии. В природных условиях могут осуществляться реакции (1), (2), могут присутствовать катализаторы, тогда как в наших опытах условия для реакции (1) затруднены (нет H_2O и H_2).

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что реакции изотопного обмена осуществляются при наличии химических обменных реакций, которые и обеспечивают разделение изотопов. Следовательно, на основе знания химического механизма процесса можно объяснить и механизм изотопного обмена.

Другой важный вывод сводится к тому, что при физических процессах миграции разделение изотопов, как правило, незначительно и редко достигает величины в 1%. Таким образом, определяющие факторы в изотопном составе углерода газа — термодинамический или кинетический изотопный эффекты.

В настоящей работе обобщены результаты изучения изотопного состава метана, этана и пропана в свободных и попутных газах из газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений СССР. Нами были использованы результаты 915 анализов по 270 залежам 240 месторождений, в том числе 250 анализов по

95 месторождениям, выполненных авторами статьи. В общей сложности рассмотрено 630 анализов метана из 270 залежей, 189 анализов этана по 93 месторождениям и 96 анализов пропана по 59 месторождениям.

При обобщении литературных данных (Алексеев и др., 1967, 1972, 1973; Галимов, 1968, 1973; Ядерная геология, 1974; Гаврилов и др., 1972; Ермаков и др., 1970) были определены трудности. Иногда данные разных авторов различались на 1 %, несмотря на приводимую высокую точность измерений ($\pm 0.03-0.04\%$). Если данные одного автора существенно отличались от других, эти данные не учитывались. В большинстве случаев проводилось усреднение.

На основании обобщенных данных нами изучено распределение величины $\delta^{13}\text{C}$ для метана, этана и пропана в целом по СССР, а также в некоторых регионах. Исследована зависимость изотопного состава углерода газов от глубины, возраста, температуры и других параметров. На базе этих данных высказывается предположение о закономерности изменения величины $\delta^{13}\text{C}$ в зависимости от температуры (глубины) генерации газов, об интенсивности и дальности миграции в некоторых регионах.

Р а с п р е д е л е н и е и з о т о п о в у г л е р о д а м е т а н а в м е с т о р о ж д е н и я х С С С Р

При рассмотрении общего распределения мы считали, что изотопный состав углерода метана свободных и попутных газов значимо не различается. Это положение иллюстрируется рис. 9. Заметим, что Ф. А. Алексеев и др. (1972) придерживаются противоположной точки зрения, а Э. М. Галимов (1973) пришел к тому же выводу, что и мы. В дальнейшем мы не будем разделять газы этих двух групп. Это допущение предполагает их генетическую общность.

Распределение величины $\delta^{13}\text{C}$ метана в 270 залежах СССР приведено на рис. 10. Среднеарифметическое значение составляет -4.41% ; в большинстве случаев величина $\delta^{13}\text{C}$ варьирует в пределах от -3.5% до -5.5% . Были определены и другие характеристики распределения $\delta^{13}\text{C}$: среднеквадратичное отклонение $\pm 0.9\%$, мода -3.75% , медиана -4.26% ; по оценкам асимметрии и эксцесса, распределение отличается от нормального.

Для различных нефтегазоносных районов, как оказалось, характерны определенные значения $\delta^{13}\text{C}$. В табл. 3 приведены величины $(\delta^{13}\text{C})_i$ — среднеарифметические значения $\delta^{13}\text{C}$ — для различных районов, расположенные по мере изотопического утяжеления метана. Наиболее легкими оказались газы Западно-Сибирской плиты (-5.36%) и Тимано-Печорской провинции (-4.93%), а наиболее тяжелыми — газы тектонически активных областей —

Сахалина (-3,26 %), Восточно-Сибирской платформы (-3,47 %) и Туранской плиты (-3,65 %). Для сравнения в табл. 3 приводятся также данные по газам терм Камчатки, где $\delta^{13}\text{C}$ метана со-

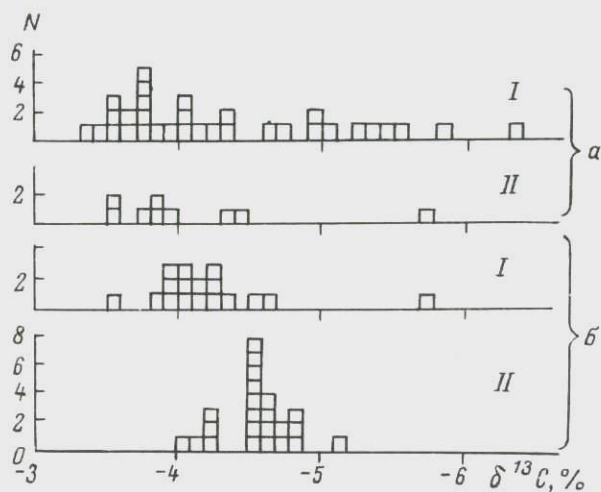


Рис. 9. $\delta^{13}\text{C}$ метана свободных (I) и попутных (II) газов в районе Предкавказья (а) и Предуралья (б).

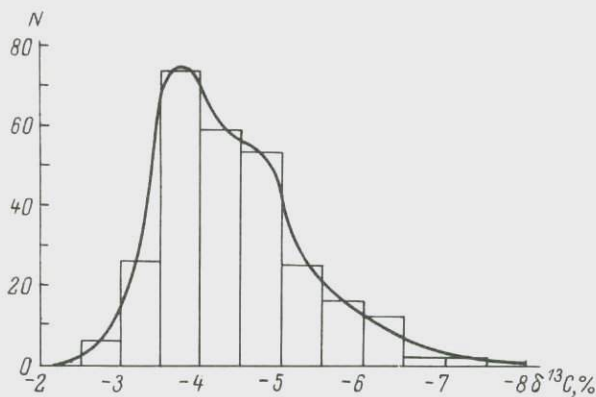


Рис. 10. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ метана в залежах СССР.

ставляет -2,87 %. Необходимо подчеркнуть, что различия между районами в большинстве случаев достоверны (табл. 4). В этой связи небезынтересно упомянуть и о том, что „в первом приближении наблюдается некоторое единство изотопного состава

Т а б л и ц а 3

Распределение $\delta^{13}\text{C}$ (%) метана и расчетные температуры метанообразования в нефтегазоносных районах СССР и термах Камчатки

Район	n_1	n_2	$(\bar{\delta}^{13}\text{C})_1$	$\bar{\sigma}(\delta^{13}\text{C})_1$	$\bar{\sigma}(\bar{\delta}^{13}\text{C})_1$	$(\bar{\delta}^{13}\text{C})_2$	$T, ^\circ\text{C}$
Западно-Сибирская плита	34	67	-5.36	0.11	0.60	-5.34	95-150
Тимано-Печорская про- винция	15	24	-4.93	0.18	0.59	-4.86	115-175
Нижне-Волжский район	9	16	-4.87	0.10	0.27	-4.61	120-180
Урало-Волжская об- ласть	40	74	-4.39	0.06	0.34	-4.17	145-225
Прикаспийская впа- дина	5		-4.35	0.15	-	-	145-230
Прибалтийский район	6	6	-4.30	0.04	0.10	-	145-230
Днепровско-Донецкая впадина	20	36	-3.90	0.16	0.63	-3.20	170-280
Русская платформа (среднее)	95		-4.40	-	-	-	-
Скифская плита	42	66	-3.83	0.07	0.34	-	185-295
Туранская плита	68	154	-3.65	0.04	0.24	-3.70	190-330
Восточно-Сибирская платформа	8	14	-3.47	0.17	0.47	-	185-345
Сахалин	4	10	-3.26	0.26	0.54	-	235-360
Камчатка	15)	40	-2.87	0.14	0.55	-	265-450

Примечание. 1) Данные по Скифской плите - без учета залежей из третичных отложений; 2) обозначения: n_1 - число залежей; n_2 - число анализов; $(\bar{\delta}^{13}\text{C})_1$ - среднеарифметическое значение $\delta^{13}\text{C}$; $(\bar{\delta}^{13}\text{C})_2$ - значение $\delta^{13}\text{C}$, средневзвешенное по запасам; $\bar{\sigma}(\delta^{13}\text{C})_1$ - среднеквадратичное отклонение $\delta^{13}\text{C}$ от среднего для отдельной залежи; $\bar{\sigma}(\bar{\delta}^{13}\text{C})_1$ - среднеквадратичное отклонение от среднего $(\bar{\delta}^{13}\text{C})_1$.

нефтей, принадлежащих к определенному нефтегазоносному бассейну" (Галимов, 1973).

Весьма важно то обстоятельство, что разбросы значений $\bar{\sigma}(\bar{\delta}^{13}\text{C})_1$ (среднеквадратичные отклонения) также различаются (табл. 3). Наиболее велики они на Западно-Сибирской плите ($\pm 0.60\%$), в Тимано-Печорской провинции ($\pm 0.59\%$) и Днепровско-Донецкой впадине ($\pm 0.63\%$); в то же время на Туранской плите они малы ($\pm 0.24\%$).

Достоверные различия величины $\delta^{13}\text{C}$ в разных районах вообще позволяют предполагать концентрирование в залежах газов различных глубин образования. Например, можно ожидать, что

Т а б л и ц а 4

Достоверность различий средних значений $\delta^{13}\text{C}$ в отдельных районах

Номер района	Район	$\delta^{13}\text{C}$	Номер района												
			12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
1	Западно-Сибирская плита	-5.36													=
2	Тимано-Печорская провинция	-4.93												=	
3	Нижне-Волжский район	-4.87													
4	Урало-Волжская область	-4.39								=	=				
5	Прикаспийская впадина	-4.35							=	=					
6	Прибалтийский район	-4.3													
7	Днепровско-Донецкая впадина	-3.9			=	=	=								
8	Скифская плита	-3.83		=	=	=									
9	Туранская плита	-3.66		=	=										
10	Восточно-Сибирская платформа	-3.47		=											
11	Сахалин	-3.26	=												
12	Камчатка	-2.87													

П р и м е ч а н и е. Значения $\delta^{13}\text{C}$ считались равными (=), если рассчитанная (по t -критерию Стьюдента) вероятность гипотезы об их равенстве $\geq 5\%$.

метан из залежей Туранской плиты в противоположность Западно-Сибирской образовался на большей глубине, и, возможно, в более узком диапазоне глубин (поскольку разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ небольшой).

Зависимость изотопного состава углерода метана от температуры вмещающих залежи отложений представлена на рис. 11.

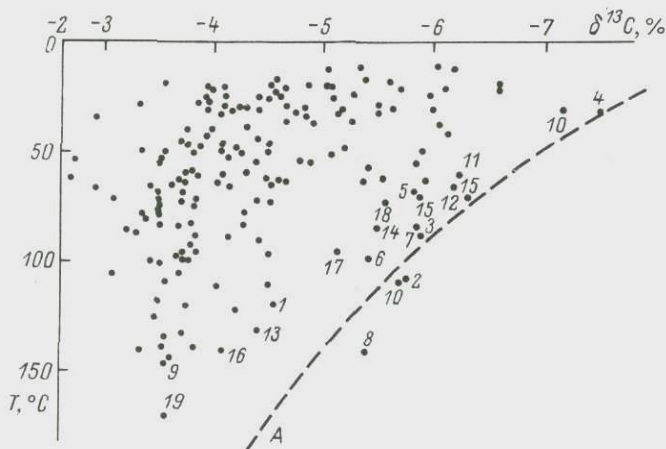


Рис. 11. Зависимость $\delta^{13}\text{C}$ метана от температуры вмещающих залежи отложений.

1 - Биекжал; 2 - Журавское; 3 - Кетлохское; 4 - Кучерлинское; 5 - Рудки; 6 - Майское; 7 - Мегионское; 8 - Мектебское; 9 - Озек-Суат; 10 - Прасковейское; 11 - Пунгинское; 12 - Расшеватское; 13 - Салымское; 14 - Семивидовское; 15 - С.Ставропольское; 16 - Степное; 17 - Толумское; 18 - Усть-Балык; 19 - Юбилейное.

С нашей точки зрения, наибольший интерес представляют залежи в точках 1-19. Эти залежи характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$, близкими к теоретическим значениям, рассчитанными для пары $\text{C}-\text{CH}_4/\text{CO}_2-\text{CH}_4$, при принятых значениях $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа (-0.7%) и $\delta^{13}\text{C}$ угля (органического вещества -2.2% при учете возможного разброса значений этих величин $\pm 0.7\%$). По геологическим данным, газы этих месторождений образовались близко от залежей. По крайней мере миграция газа на большие расстояния в них маловероятна.

Обратимся к распределению величины $\delta^{13}\text{C}$ метана в зависимости от температуры в залежах СССР. Из рис. 11 следует, что поле рассеяния точек (в координатах T (H) и $\delta^{13}\text{C}$), в первом приближении ограничено линией А и прямыми $T \approx 0$ и $\delta^{13}\text{C} = -2.6\%$.

Линия А на рис. 11 и др. — место точек на графике, где влияние вертикальной миграции минимально. Эта линия, очевидно, проходит несколько выше некоторой гипотетической кривой, связывающей $\delta^{13}\text{C}$ и температуру генерации метана. Отметим, что точки, непосредственно определяющие положение линии А, соответствуют в основном газам из залежей Западно-Сибирской и Скифской плит.

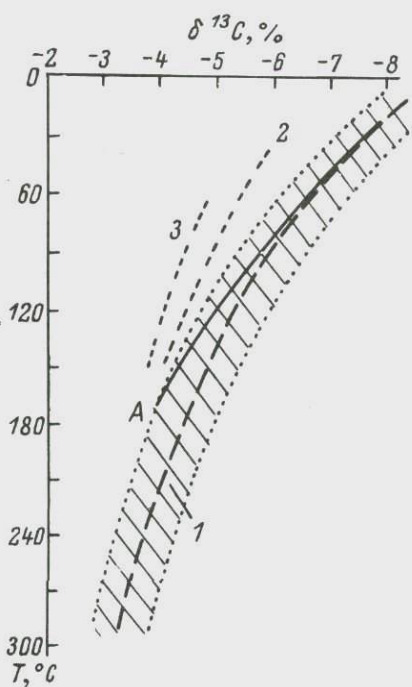
Пользуясь упомянутой кривой, можно оценивать температуру (глубину) образования газов и дальность вертикальной миграции. Для более точных оценок, особенно для больших глубин, необходимо сопоставить экспериментальные данные с теоретическими воззрениями.

Рис. 12. Кривые термодинамического изотопного эффекта для равновесных систем $\text{C}-\text{CH}_4$, CO_2-CH_4 (1), $\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_6$ (2) и $\text{CH}_4-\text{C}_3\text{H}_8$ (3).

На рис. 12 представлены кривые зависимости $\delta^{13}\text{C}$ метана от температуры для равновесных систем CO_2-CH_4 или $\text{C}-\text{CH}_4$ (кривая 1), а также систем $\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_6$ (кривая 2) и $\text{CH}_4-\text{C}_3\text{H}_8$ (кривая 3). Точечные линии соответствуют $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = 0$ (-1.5%) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}} = -1.4\%$ (-2.8%).

Как видно, реальная кривая сильно отличается от кривой кинетического изотопного эффекта (рис. 6), а особенно в интервале наиболее часто встречаемых значений $\delta^{13}\text{C}$ — от -3 до -5.5%. Зависимость от температуры $\delta^{13}\text{C}$ метана, генерируемого на разных стадиях преобразования изотопически неоднородных молекул органического вещества (Галимов, 1973) (рис. 5), также отличается от кривой термодинамического изотопного эффекта. Конечно, это не отрицает наличия внутримолекулярной изотопической неоднородности или действия кинетического эффекта, но указывает на то, что в формировании изотопного состава углерода метана, образующегося при разных температурах, по-видимому, основным, направляющим является термодинамический изотопный эффект; воздействие других эффектов — явление второго порядка.

Полученные данные в диапазоне температур 0–170°C находятся в удовлетворительном согласии с теоретическими расчета-



ми. Можно предполагать их соответствие и в области более высоких температур и соответственно оценивать температуру (и глубину) образования метана (табл. 3). Так, например, температура образования метана из залежей Туранской плиты ($\delta^{13}\text{C} = -3,65\%$) в соответствии с кривой (1) рис. 12 составляет $\sim 250^\circ\text{C}$ (глубина 6–8 км в зависимости от температурного градиента). Отметим одну особенность кривой 1: большой градиент $\Delta(\delta^{13}\text{C})/\Delta T$ при малой температуре и низкий – при высокой. Поэтому точность определения температуры (и глубины) образования метана для малых глубин заметно выше. Заметим также, что в случае смешения газов разной генерации на основании термодинамической кривой определяется средняя температура (и глубина), соответствующая их вкладам.

Изотопный состав углерода метана формируется в процессе его генерации (в зоне образования); именно в этот момент и реализуется „предписанное“ термодинамикой фракционирование изотопов. В дальнейшем физические процессы и реакции изотопного обмена, по-видимому, не оказывают существенного влияния на изотопный состав.

Было изучено также распределение изотопного состава углерода этана и пропана (рис. 13). Средние параметры распределения в целом по СССР, а также по регионам представлены в табл. 5. На рис. 14, 15 показаны зависимости $\delta^{13}\text{C}$ этана и пропана от глубины. На этих же рисунках нанесены кривые термодинамического изотопного эффекта (сплошные линии) для пар $\text{CH}_4\text{--C}_2\text{H}_6$ и $\text{CH}_4\text{--C}_3\text{H}_8$ (температурный градиент принят равным 3°C на 100 м). Видно, что все точки располагаются выше теоретической кривой и, следовательно, для этана и пропана справедливы те же предположения, что и для метана. Отметим, что при низких температурах этан и пропан в основном не генерируются. Из табл. 5 следует, что температуры изотопного обмена для пар $\text{CH}_4\text{--C}_2\text{H}_6$ и $\text{CH}_4\text{--C}_3\text{H}_8$, как правило, ниже температуры изотопного обмена пары $\text{CH}_4\text{--CO}_2$. Это, вероятно, связано с большей подвижностью метана при процессах миграции, вследствие чего метан с больших глубин быстрее достигает ловушек, в которых собираются газы разных генераций.

Следствием зависимости изотопного состава углерода метана и этана от температуры газообразования должна быть корреляционная связь между величиной $\delta^{13}\text{C}$ и отношением $\text{He}/^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в том случае, разумеется, если инертные газы (или значительная часть их общего количества) образовались в тех же породах, что и углеводородные газы. Отношение $\text{He}/^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в выделяющихся из пород газах определяется помимо соотношения радиоактивных элементов также и температурой нагрева материнских пород (Zartman et al., 1961; Воронов и др., 1974). Определить зависимость отношения $\text{He}/^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ от температуры нагрева пород пока не представляется возможным, в частности и потому, что не исследовались энергии активации диффузионных

потерь гелия в породах вообще и аргона в осадочных породах. Можно предполагать, что зависимость будет сильной и отношение скоростей выделения гелия и аргона при энергии активации $E_{\text{He}} = 10 \text{ ккал./моль}$ и $E_{\text{Ar}} = 20 \text{ ккал./моль}$, рассчитанное в соответствии с положениями работы (Морозова, Ашкинадзе, 1971), изменится на три порядка при изменении температуры от 20 до 300°C (рис. 16). Расчет этот весьма приближенный и не учитывает некоторых особенностей кинетики выделения газов, однако он по-

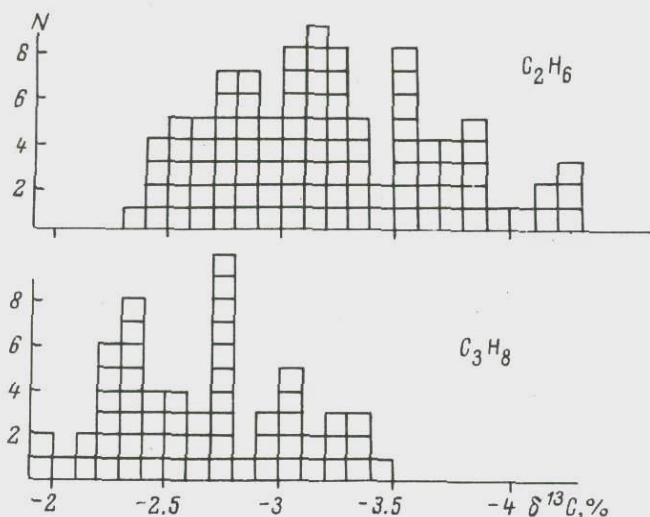


Рис. 13. Гистограммы распределения $\delta^{13}\text{C}$ этана и пропана в газовых залежах СССР.

казывает характер процесса, который должен наблюдаться; поэтому следует рассмотреть экспериментальные данные.

Уже отмечалась связь величины $\text{He}/^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ (Воронов и др., 1974) свободных газов с тектонической активностью региона. Наименьшие величины этого отношения зафиксированы на Камчатке и Сахалине, несколько выше они на Туранской, Скифской и Восточно-Сибирской плитах и максимальны на Западно-Сибирской и Русской платформах. Такой характер изменения величины $\text{He}/^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ в газовых залежах исследователи связывали с присутствием глубинных газов в тектонически активных районах. Как видно из данных табл. 5, в этом же ряду регионов отмечается обогащение метана легким изотопом. Зависимость между величинами $\delta^{13}\text{C}$ и $\text{He}/^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ (рис. 17) служит еще одним доказательством функциональной связи $\delta^{13}\text{C}$ с температурой и глубиной образования изотопически тяжелых метана и этана.

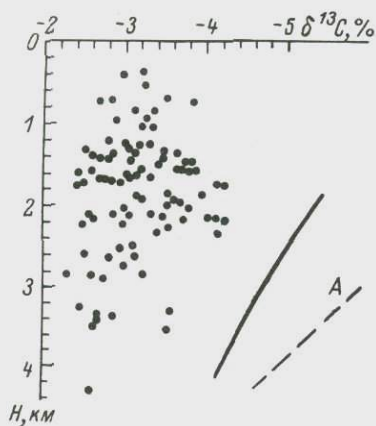


Рис. 14. Зависимость $\delta^{13}\text{C}$ этана от глубины в залежах СССР.

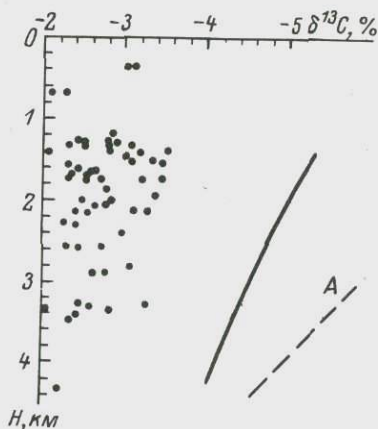


Рис. 15. Зависимость $\delta^{13}\text{C}$ пропана от глубины в залежах СССР.

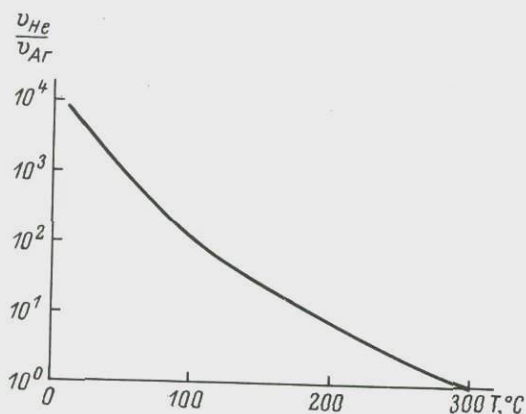


Рис. 16. Данные расчета зависимости скорости выделения He и Ar от температуры.

Условия образования и миграции метана мы проиллюстрируем на примере трех наиболее показательных регионов. Изотопный состав углерода метана 68 залежей Туранской плиты варьирует в узком диапазоне и вне зависимости от глубины, несмотря на то что последняя изменяется от 0.4 до 3.5 км (рис. 18). Метан изотопически тяжелый ($\delta^{13}\text{C} = -3.65\%$). Эти данные, по-видимому, указывают на то, что метан, сконцентрированный ныне в залежах, образовался на больших глубинах (6–8 км) и мигрировал вверх. На меньших глубинах газ либо

Т а б л и ц а 5

Распределение $\delta^{13}\text{C}$ метана, этана и пропана и расчетные температуры газообразования в некоторых регионах

Район	Метан						Этан					Пропан			$T_{\text{CH}_4-\text{CO}_2}, ^\circ\text{C}$
	$\bar{\delta}^{13}\text{C}, \%$	n_1	n_2	$\bar{\delta}^{13}\text{C}, \%$	$\bar{\delta}^{13}\text{C}$	$T_{\text{C}_1-\text{C}_2}, ^\circ\text{C}$	n_1	n_2	$\bar{\delta}^{13}\text{C}, \%$	$\bar{\delta}^{13}\text{C}$	$T_{\text{C}_1-\text{C}_3}, ^\circ\text{C}$				
Западно-Сибирская плита	-5.36	4	11	-3.69	0.35	25 \pm 15	4	10	-3.27	0.17	30 \pm 10	110 \pm 40			
Тимано-Печорская провинция	-4.93	4	5	-3.37	0.20	35 \pm 15	3	4	-3.32	0.15	80 \pm 10	145 \pm 30			
Нижне-Волжский район	-4.87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	150 \pm 30			
Урало-Волжская область	-4.39	21	45	-3.59	0.37	145 \pm 15	23	47	-2.86	0.36	90 \pm 15	180 \pm 45			
Прикаспийская впадина	-4.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	185 \pm 45			
Прибалтийский район	-4.30	5	5	-3.76	0.17	225 \pm 25	4	4	-2.70	0.19	80 \pm 15	190 \pm 40			
Днепровско-Донецкая впадина	-3.90	4	10	3.17	0.28	165 \pm 20	2	2	-2.18	0.16	70 \pm 15	220 \pm 50			
Русская платформа (среднее)	-4.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	180			
Скифская плита	-3.83	15	19	2.64	0.10	80 \pm 10	13	14	-2.46	0.24	110 \pm 15	230 \pm 65			
Туранская плита	-3.65	24	50	3.13	0.26	230 \pm 25	-	-	-	-	-	245 \pm 80			
Восточно-Сибирская платформа	-3.47	3	5	3.03	0.54	270 \pm 25	1	2	-2.38	-	150 \pm 20	280 \pm 70			
Сахалин	-3.26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	290 \pm 70			
Камчатка	-2.87	8	16	-2.55	0.25	330 \pm 40	4	6	-2.30	0.19	285 \pm 25	355 \pm 100			
СССР (среднее)	-4.41	93	189	-3.13	-	65	59	96	-2.73	0.40	72	180			

П р и м е ч а н и е. Примечание и обозначения см. в табл. 3.

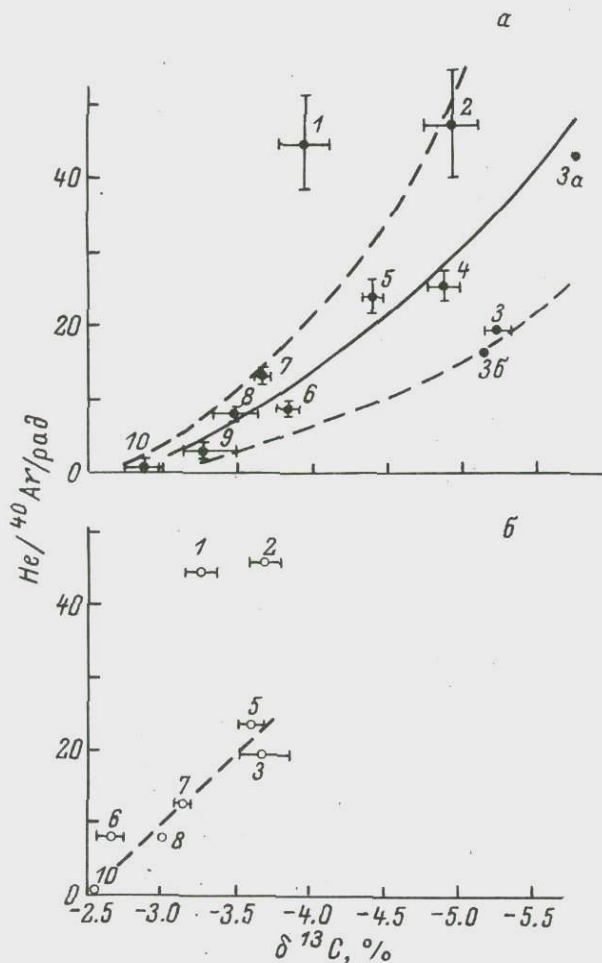


Рис. 17. Связь величины $\delta^{13}C$ метана (а) и этана (б) и $He/^{40}Ar$ рад -отношения в различных регионах.

1 - Днепровско-Донецкая впадина; 2 - Тимано-Печорская провинция; 3 - Западно-Сибирская плита; 3а - Березовский район; 3б - Уренгойский и Тазовский районы; 4 - Нижне-Волжский район; 5 - Урало-Волжская область; 6 - Скифская плита; 7 - Туранская плита; 8 - Сибирская платформа; 9 - Сахалин; 10 - Камчатка.

не генерировался (что маловероятно), либо вследствие интенсивной вертикальной миграции рассеялся в атмосферу. Присутствие

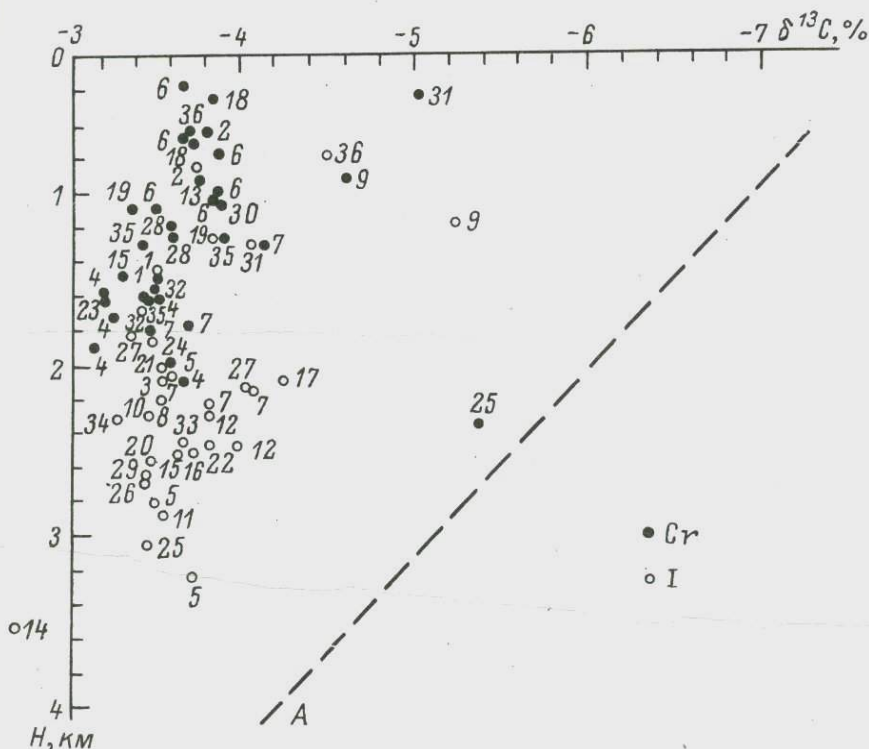


Рис. 18. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ метана по глубине в месторождениях Туранской плиты.

1 - Адамташ; 2 - Акджар; 3 - Аккум; 4 - Ачак; 5 - Гагаринское; 6 - Газли; 7 - Гугуртли; 8 - Северное Гугуртли; 9 - Джар-Как; 10 - Дунга; 11 - Еланское; 12 - Жетыбай; 13 - Зеegli-Дарваза; 14 - Иолотан; 15 - Ислим; 16 - Кабаклы; 17 - Кандым; 18 - Карактай; 19 - Караул-Базар; 20 - Кели; 21 - Кимерек; 22 - Киштуван; 23 - Коюн; 24 - Кульбешкак; 25 - Майское; 26 - Метеджан; 27 - С. Мубарек; 28 - Ю. Мубарек; 29 - Саман-Тепе; 30 - Сарыча; 31 - Узень; 32 - Уч-Кыр; 33 - Фараб; 34 - Шараплы; 35 - Шур-Тепе; 36 - Шурчи,

во всем исследованном разрезе лишь тех газов, которые образовались на больших глубинах, где градиент изменения $\delta^{13}\text{C}$ с глубиной невелик, объясняет весьма малую величину среднеквадратичного отклонения $\delta^{13}\text{C}$ (табл. 3). Отметим, что малая величина $\delta^{13}\text{C}$ является еще одним свидетельством несущественного изотопного фракционирования при миграции. Возможность столь

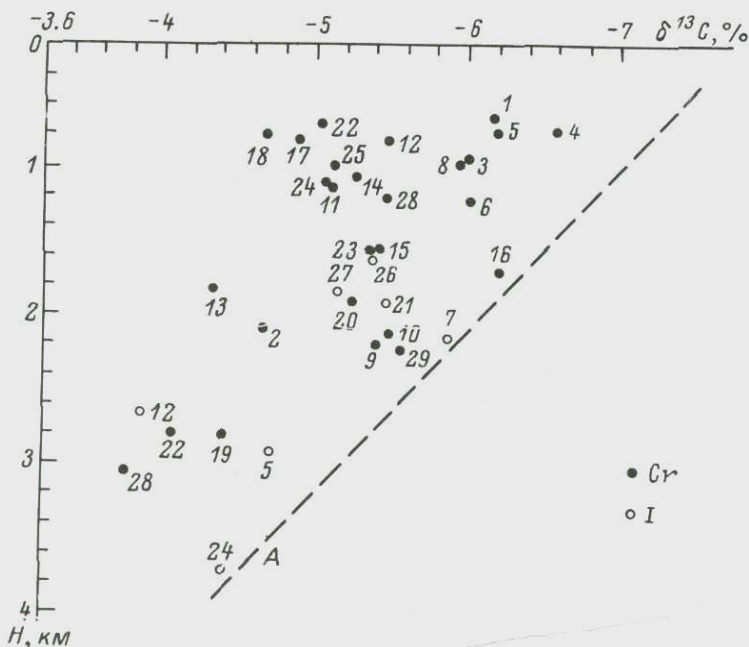


Рис. 19. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ метана по глубине в месторождениях Западной Сибири.

1 - Арктическое; 2 - Востокинское; 3 - Вынгапуровское; 4 - Вынгояхинское; 5 - Губкинское; 6 - Заполярное; 7 - Кетлохское; 8 - Комсомольское; 9 - Куржинская; 10 - Мегионская; 11 - Медвежье; 12 - Мессояхское; 13 - Новопортовская; 14 - Ныдинское; 15 - Озерная; 16 - Пунгинская; 17 - Еты-Пуровская; 18 - Русское; 19 - Салымская; 20 - Самотлор; 21 - Семивидовская; 22 - Соленинское; 23 - Сысконьсинская; 24 - Тазовская; 25 - 3. Теркасалинское; 26 - С. Тетеревская; 27 - Толумская; 28 - Уренгойское; 29 - Усть-Балык.

интенсивной вертикальной миграции в этом районе, очевидно, должна подразумевать наличие путей миграции высокой проводимости (отсутствие непроницаемых региональных покровов, наличие разломов, литологических окон и др.). Геологические данные этому в целом не противоречат.

Совсем иной характер распределения $\delta^{13}\text{C}$ метана от глубин в 34 залежах Западной Сибири (рис. 19). По-видимому, для этого региона (в противоположность Туранской плите) характерно присутствие залежей газа, образовавшегося во всем диапазоне глубин, начиная с 1 км, причем дальность вертикальной миграции была сравнительно невелика. Эти две особенности и обусловили большую величину среднеквадратичного отклонения

$\delta^{13}\text{C}$ от среднего (табл. 3). Сохранность газа различных глубин генерации, очевидно, есть следствие затрудненности вертикальной миграции, отсутствия путей миграции достаточно высокой проводимости. Интересно отметить, что, по геологическим данным, для залежей, непосредственно определяющих положение линии А (месторождение Кетлохское – точка 7 на рис. 19, Пунгинская – 16, Тазовская – 24, Усть-Балык – 29), действительно может быть свойственна вертикальная миграция на весьма малые расстояния. Для сеноманских залежей (интервал $\delta^{13}\text{C}$ от -5 до -5.5%), напротив, допустима миграция на значительные расстояния. Из рис. 19 следует также, что в сеноманской залежи Уренгойского месторождения (28) сосредоточены газы, образовавшиеся на глубинах 2–2.8 км, в то время как в валанжинской – газы с глубин более 4 км.

Своеобразна зависимость изотопного состава углерода метана от глубины в 42 залежах Скифской плиты (рис. 20). В залежах на глубинах более 1 км (главным образом в мезозойских отложениях) метан изотопически тяжелый (-3.83%); значение $\delta^{13}\text{C}$ изменяется в узких пределах ($\delta = 0.34\%$) и не зависит от глубины. Для этих объектов отмечается большое сходство с Туранской плитой; очевидно, сходны будут и выводы относительно большей глубины образования газов, интенсивности вертикальной миграции и потерь газов меньших глубин генерации.

В залежах из третичных отложений небольших глубин (менее 1.2 км) распределение изотопного состав углерода резко отличается от такового на Туранской плите и в других районах. Точки на графике (рис. 20) располагаются полосой, параллельной оси $\delta^{13}\text{C}$; изотопный состав меняется от -4 до -7.6% вне зависимости от глубины. Наиболее вероятный процесс, объясняющий это явление, – смешение в равной пропорции изотопически тяжелого глубинного метана ($\delta^{13}\text{C} \approx 3.8\%$) и более легкого метана небольших глубин, в том числе и приповерхностного ($\delta^{13}\text{C} \approx -7.5\%$), образовавшегося на ранних стадиях преобразования органического вещества или в результате микробиологической деятельности.

Почему же изотопически легкий приповерхностный метан (а запасы газов этой зоны соизмеримы с запасами меловых отложений) не мигрировал в атмосферу, в то время как более тяжелый участвовал в этом процессе? Вероятно, потому, что в недалеком геологическом прошлом (в палеогене или позднее) возник экран, который прекратил утечку газов в атмосферу. Это предположение, сделанное только по изотопным данным, имеет и геологическую основу. В геологическом разрезе этого района в верхах палеогена–низах неогена (средний олигоцен–нижний миоцен) фиксируется непроницаемая региональная покрывка – майкопская свита. Почти все залежи третичных отложений располагаются ниже майкопа – в породах хадумской свиты. Исключения составляют лишь две мелкие залежи – Олейниковская

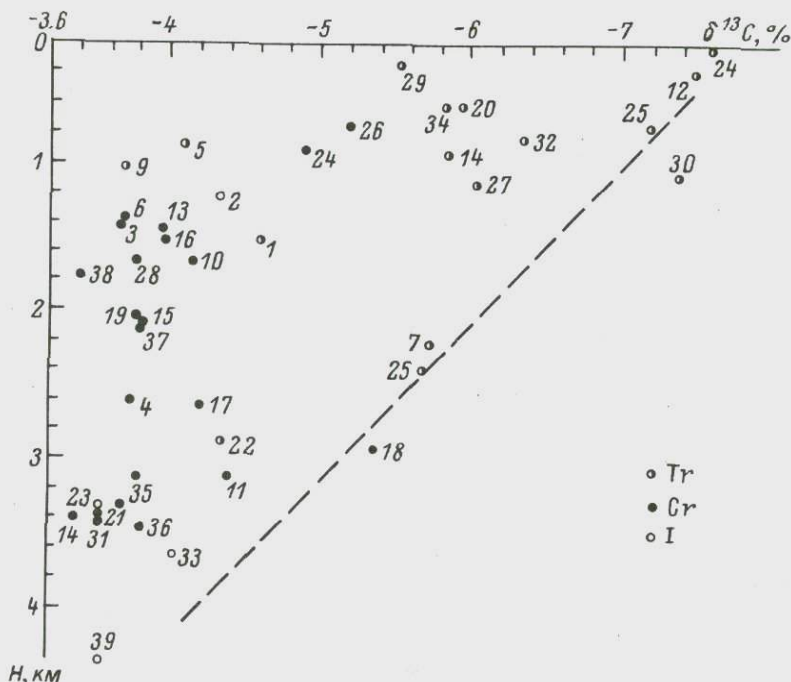


Рис. 20. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ по глубине в месторождениях Скифской плиты.

1 - Анастасиево-Троицкое; 2 - Баракаевское; 3 - Безводненское; 4 - Березанское; 5 - Грачево-Козинское; 6 - Красный Дагестан; 7 - Журавское; 8 - Зимняя ставка; 9 - Зыбза Глубокий Яр; 10 - Каневское; 11 - Колодезное; 12 - Кучерлинское; 13 - Кушевское; 14 - Ладожское; 15 - Ленинградское; 16 - Лобановское; 17 - Майкопское; 18 - Мектебское; 19 - Ст. Минское; 20 - Мирненское; 21 - Некрасовское; 22 - Ново-Дмитриевское; 23 - Озек-Суат; 24 - Олейниковское; 25 - Прасковейское; 26 - Промысловское; 27 - Расшеватское; 28 - Самурское; 29 - Сенгилеевское; 30 - Синебугровское; 31 - Солончаковское; 32 - С. Ставропольское; 33 - Степное; 34 - Тахта-Когультинское; 35 - Усть-Лабинское; 36 - Хаян-Карт; 37 - Челбасское; 38 - Ширванское; 39 - Юбилейное.

(точка 24 на рис. 20) и Сенгилеевская (точка 29), залегающие выше майкопа в чокракском горизонте. В первой из этих залежей сосредоточен наиболее легкий ($\delta^{13}\text{C} = -7.6\%$), типично приповерхностный метан. Во второй присутствует более тяжелый метан ($\delta^{13}\text{C} = -5.5\%$), который не мог образоваться на столь малых глубинах. Однако в районе этой залежи уменьшается

мощность майкопской свиты и отмечаются нарушения сплошности, т. е. предполагается прорыв газов из нижележащих толщ.

Рассмотрение связи $\delta^{13}\text{C}$ метана и глубины залежей в отдельных регионах показало, что основной причиной, ответственной за различия в регионах средних значений и дисперсий величины $\delta^{13}\text{C}$, может являться различная интенсивность вертикальной миграции, определяющая разную степень сохранности генерированного на разных глубинах метана. Чем выше величина $\delta^{13}\text{C}$, тем, вообще говоря, больше интенсивность вертикальной миграции метана в этом регионе. Поэтому расположение регионов по величине $\delta^{13}\text{C}$, приведенное в табл. 3, можно рассматривать как их последовательность по интенсивности вертикальной миграции. Напомним, что эта последовательность в общем соответствует прогрессирующей неотектонической активности и сейсмичности этих районов. Возможно, эти явления — первопричина характера миграции. Здесь уместно подчеркнуть, что именно «сейсмический фактор» рассматривается Э. М. Галимовым (1973) «как определяющий саму возможность процесса миграции и аккумуляции углеводородов (нефти)».

Весьма важно то обстоятельство, что в ловушках Западно-Сибирской плиты в противоположность большинству других регионов сохранились газы практически всех глубин (этапов) газобразования. Возможно, это одна из основных причин концентрации больших запасов газа в недрах этого региона и существования гигантских месторождений. Отсутствие в исследованных залежах изотопически тяжелого метана указывает на возможность его обнаружения на больших глубинах, т. е. на возможность существования залежей метана более глубоких зон генерации.

Изложенные в настоящей статье факты и развиваемые на их основе положения, определяемые прежде всего универсальными законами термодинамики, представляют ценность, как нам кажется, для генетических построений и представлений о характере и дальности миграции газов в земной коре.

В ы в о д ы

1. Наибольшее влияние на изотопный состав образующихся газов оказывают условия и механизм их образования.

2. Изучено распределение $\delta^{13}\text{C}$ метана, этана и пропана в 270 залежах СССР. Средние величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -4.41$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} = -31.3$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} = -2.73$ ‰. Изотопный состав попутных и свободных газов значительно не различается.

3. Зависимость изотопного состава углерода метана, этана и пропана от температуры (глубины) генерации более всего определяется термодинамическим изотопным эффектом разделения при образовании этих газов.

4. Зафиксированы связь $\delta^{13}\text{C}$ метана и этана и отношения $\text{He}/^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ для различных регионов.

5. Различие значений $\delta^{13}\text{C}$ в регионах – следствие различий интенсивности вертикальной миграции, которая определяется тектонической активностью и сейсмичностью регионов.

6. В газовых залежах Западно-Сибирской плиты сохранены газы практически всех глубин генерации благодаря ограниченности процессов вертикальной миграции. По-видимому, это одна из причин концентрации больших запасов газа. Возможно обнаружение на больших глубинах залежей со значительными запасами изотопически более тяжелых углеводородных газов.

Л и т е р а т у р а

- А л е к с е е в Ф. А., Г о т т и х Р. П., Л е б е д е в В. С. Использование ядерных методов в нефтегазовой геологии. М., 1973, 384 с.
- А л е к с е е в Ф. А., Л е б е д е в В. С., К р ы л о в а Т. А. Изотопный состав углерода газообразных углеводородов и условия образования залежей природного газа. – Сов. геология, 1972, № 4, с. 33-47.
- А л е к с е е в Ф. А., Л е б е д е в В. С., К р ы л о в а Т. А., О в с я н н и к о в В. Н., Г р а ч е в А. В. Изотопный состав углерода природных углеводородов и некоторые вопросы их генезиса. М., 1967. 231 с.
- В о р о н о в А. Н., П р а с о л о в Э. М., Т и х о м и - р о в В. В. Соотношения радиогенных изотопов аргона и гелия в газовых залежах. – Геохимия, 1974, № 12, с. 1892-1855.
- Г а в р и л о в Е. Я., Ж у р о в Ю. А., Т е п л и н с к и й Г. И. О связях изотопного состава аргона и углерода в природных газах. – ДАН СССР, 1972, т. 206, № 2, с. 448-451.
- Г а л и м о в Э. М. Эффект обогащения изотопом ^{13}C углерода метана в процессе фильтрации его в горных породах. – Геохимия, 1967, № 12, с. 1504-1505.
- Г а л и м о в Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., 1968, 384 с.
- Г а л и м о в Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., 1973. 384 с.
- Г а л и м о в Э. М., П е т е р с и л ь е И. А. Изотопный состав углерода метана, изолированного в породах и полостях некоторых изверженных минералов. – ДАН СССР, 1967, т. 176, № 4, с. 914-917.
- Г а л и м о в Э. М., П о с я г и н В. И., П р о х о р о в В. С. Экспериментальное изучение фракционирования изотопов углерода в системе $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}$ при различных температурах. – Геохимия, 1972, № 8, с. 977-987.

- Ермаков В.И., Лебедев В.С., Немченко Н.Н., Ровенская А.С., Грачев А.В. Изотопный состав углерода природных газов севера Западно-Сибирской низменности в связи с вопросом их генезиса. - ДАН СССР, 1970, т. 190, № 3, с. 683-686.
- Лавров Н.В., Коробов В.В., Филипова В.И. Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов. М., 1968, 68 с.
- Лебедев В.С., Сынгаевский Е.Д. Разделение изотопов углерода при сорбционных процессах. - Геохимия, 1971, № 5, с. 615-619.
- Лейбуш А.Г., Берго Г.Я. Взаимодействие метана с водяным паром. - Хим. промышленность, 1938, т. 15, № 5, с. 41-47.
- Малинин С.Д., Кропотова В.А. Гриненко В.А. Экспериментальное определение изотопного обмена углерода в системе $\text{CO}_{2\text{газ}} - \text{HCO}_3^-$ при гидротермальных условиях. - Геохимия, 1967, № 8, с. 927-936.
- Морозова И.М., Ашкинадзе Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., 1971, 120 с.
- Нейман М.Б., Гал Д. Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. М., 1970, 240 с.
- Неручев С.Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., 1969. 240 с.
- Реакции углерода с газами. М., 1963. 360 с.
- Рогозина Е.А., Неручев С.Г., Успенский В.А. О месте и условиях проявления главной фазы газообразования в процессе погружения осадков. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 9, с. 124-132.
- Розанова Е.П., Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. М., 1974, 198 с.
- Хоменко А.А., Апельбаум Л.О., Шубф.С., Нагловский Ю.С., Темкин М.И. Кинетика и механизм реакции метана с водяным паром и обратной реакции гидрогенизации окиси углерода на поверхности никеля. - Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 2, с. 423-430.
- Ядерная геология. М., 1974. 236 с.
- Bo t t i n g a J. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcit-carbon-dioxide-graphit-methane-hedrogen-water-vapor. - Geochim. et cosmochim. acta, 1969, vol. 33, N 1, p. 49-64.
- C o l o m b o U., G a z z a r i n i F., G o n f i - a n t i n i R., T o n g i o r g i E., C a f - l i s c h L. Carbon isotopic study of hydrocarbons in Italian natural gases. - 4 Intern. Meet. Org. Geohem. Amsterdam, 1968, p. 499-516.

- G r a i g H. The geochemistry of the stable isotope of carbon. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, vol. 3, N 2/3, p. 53-92.
- F r a n k D.J., C o r m l y J.R., S a c k e t t W.M. Revaluation of carbon isotope composition of natural methanes. - *Bul. A.A.P.G.*, 1974, vol. 58, N 11, p. 2319-2325.
- H u l s t o n J.R., M c C a b e W.J. Mass-spectrometer measurement in the thermal areas of New Zealand. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1962, vol. 26, N 3, p. 383-410.
- K e e l i n g C.D. The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural and marine air. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1961, vol. 24, N 3/4, p. 277-298.
- L a n c e t M.S., A n d e r s E. Carbon isotopes fractionation in the Fisher-Tropsch synthesis and meteorites. - *Science*, 1967, vol. 170, N 3961, p. 980-982.
- N a k a i. Carbon isotopes fractionation of natural gas in Japan. - *Earth Sci. Nagoya Univ.*, 1960, vol. 8, N 2, p. 174-181.
- U r e y H.C. The thermodynamic properties of isotopic substance. - *J. Chem. Soc.*, 1947, N 4, p. 562.
- Z a r t m a n R.E., W a s s e r b u r g G.J., R e y n o l d s J.H. Helium, argon and carbon in some natural gases. - *J. Geophys. Res.*, 1961, vol. 66, N 1, p. 277-306.

В. Н. Меленевский

МЕТОД РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
ДИФФУЗИИ РАДИОГЕННОГО АРГОНА
ИЗ МИНЕРАЛОВ

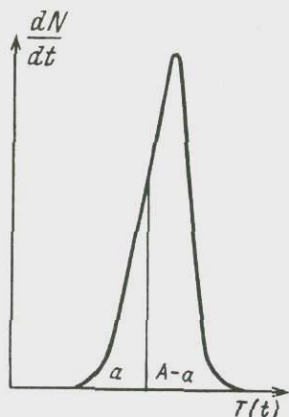
Проблема миграции радиогенных газов, в частности ^{40}Ar , из породобразующих минералов представляет большой интерес, поскольку значения коэффициента диффузии и энергии активации зависят от формы нахождения ^{40}Ar в структуре минерала и от ее нарушенности, а эта зависимость является основой для суждения о возможности определения возраста калиевых минералов аргоновым методом (Морозова, Ашкинадзе, 1971; Шуколюков, Левский, 1972). Кроме того, определение диффузионных параметров позволяет в некоторых случаях произвести реконструкцию истории минералов, подвергшихся после образования воздействию наложенного процесса, с целью определения его длительности и температуры (Апруб и др., 1973; Морозова и др., 1973).

Экспериментальные данные указывают на то, что процесс диффузии радиогенных газов в кристаллической решетке имеет односкачковый характер, т. е. диффундирующему атому необходимо один раз преодолеть потенциальный барьер (энергию активации), чтобы обеспечить выход в нарушение, и практически всегда кинетика выделения атомов инертных газов удовлетворительно описывается уравнением химической реакции первого порядка:

$$\frac{dN}{dt} = -cN \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где dN/dt - скорость выделения газа; c - постоянная (частотный фактор); N - количество газа, оставшегося в образце к моменту времени t ; E - энергия активации; T - температура.

Уравнение (1) лежит в основе одного из методов расчета энергии активации из экспериментальных данных по отжигу инертных газов в неизотермических условиях (при постоянной



Типичная кинетическая кривая выделения радиогенного аргона в зависимости от температуры при нагревании образца с постоянной скоростью.

скорости нагрева образца α) (Герлинг и др., 1963; Левский, 1964), который получил название „динамический отжиг“, или „темперинг“, и заключается в определении зависимости скорости выделения газа от температуры $dN/dt = f(T)$ при различных значениях α ; энергия активации рассчитывается из известных уравнений по разности температур, при которых достигается максимум скорости выделения газа,

Преимущества этого метода в сравнении с изотермическим — большая наглядность, быстрота, меньшая затрата вещества и лучшее разрешение в случае близко расположенных энергетических уровней. Однако существует другой подход, позволяющий получить значение энергии активации из результатов одного опыта, что, если учитывать длительность эксперимента, представляется немаловажным фактором при кинетических исследованиях. Рассмотрим его с привлечением формализма кинетики топомических реакций дегидратации, разложения и т.д. типа

$$A_{ТВ} = B_{ТВ} + \text{газ}$$

в соответствии с работой Дейва и Чопра (Dave, Chopra, 1966). Если имеется экспериментальная кривая зависимости скорости газовыделения от температуры (при $\alpha = \text{const}$) типа изображенной на рисунке, то общее количество газа, выделившегося к концу реакции (соответствующее его начальному содержанию в образце), будет пропорционально площади под кривой и равно

$$N_0 = q \int_{t_0}^{t_k} \left(\frac{dN}{dt} \right) dt = qA,$$

где A — общая площадь под кривой; q — коэффициент пропорциональности. Тогда количество газа, выделившегося из образца к моменту времени t , будет равно

$$N_t = q \int_{t_0}^t \left(\frac{dN}{dt} \right) dt = q\alpha,$$

откуда доля газа, оставшегося в образце, определится как $p = (A-a/A)$. Теперь уравнение (1) с помощью простых преобразований можно представить в удобном для обработки кинетических данных виде:

$$\frac{1}{p} \frac{dN}{dt} = -cN_0 \exp\left(\frac{E}{Rt}\right) = \chi, \quad (2)$$

где значения всех величин могут быть найдены из экспериментальной зависимости dN/dt от T ($^{\circ}\text{K}$), а энергия активации определяется из тангенса угла наклона прямой в координатах $\ln \chi - 1/T$

Для проверки этого метода расчета определены энергии активации выделения радиогенного аргона из глауконита и мусковита. Опыты проводились при линейном подъеме температуры с использованием масс-спектрометра МИ-1305 по методике, описанной в работах Левского (1963, 1964). Для глауконита получено значение $E = 24$ ккал./моль (по данным Л. К. Левского, предоставившего этот образец, $E = 28.5$ ккал./моль). Для мусковита значения энергии активации выделения аргона из первого положения равны: 65, 90 и 77 ккал./моль для образцов № 2186, 236 и 627 соответственно.

К достоинствам рассматриваемого в статье способа обработки результатов в сравнении с общепринятыми в методе „темперинг“, кроме экспрессности, относится также и то, что небольшие ошибки в измерении температуры, скорости нагревания и точности воспроизведения геометрии не являются серьезными, так как измерения областей под кривой могут быть сделаны точно и любая отдельная запись не приобретает слишком большого значения. Однако с его помощью можно рассчитывать энергии активации пока только для процессов, характеризующихся одним энергетическим положением диффундирующего газа, или для сложных процессов с хорошо разрешенными по температуре пиками.

Автор приносит искреннюю благодарность Л. К. Левскому за полезные советы и предоставление образца глауконита.

Л и т е р а т у р а

- А п р у б С.В., Л е в с к и й Л.К., Ф е д о р о в а И.В.
 Дискордантные значения возраста и реконструкция температурно-временной истории пород юго-западного Памира. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 3, с. 3.
- Г е р л и н г Э.К., Л е в с к и й Л.К., М о р о з о в а И.М.
 К вопросу о диффузии радиогенного аргона из минералов. — Геохимия, 1963, № 6, с. 539-542.

- Л е в с к и й Л.К. Возраст и термическая история каменных метеоритов и минералов. - Геохимия, 1964, № 7, с. 601-608.
- Л е в с к и й Л.К. Диффузия гелия из каменных метеоритов. - Геохимия, 1963, № 6, с. 544-546.
- М о р о з о в а И.М., А ш к и н а д з е Г.Ш. Миграция атомов редких газов в минералах. Л., 1971. 114 с.
- М о р о з о в а И.М., С п р и н ц с о н В.Д., А л ф е р о в с к и й А.А. О характере выделения изотопа Ar^{40} из биотитов зоны контактового метаморфизма. - Геохимия, 1973, № 5, с. 732.
- Ш у к о л ю к о в Ю.А., Л е в с к и й Л.К. Геохимия и космохимия изотопов благородных газов. М., 1972. 330 с.
- D a v e N.G., C h o p r a S.K. A method for evaluation of solid state reactions from thermogravimetric curves. - Z. phys. Chem. Neue Folge, 1966, Bd. 48, N 4/5, S. 257-268.

А. Ф. Макеев

ДИСКРЕТНАЯ РАЗВЕРТКА МАСС-СПЕКТРОВ

В настоящее время для прецизионного изотопного масс-спектрометрического анализа широко применяется дискретная развертка масс-спектров, осуществляемая обычно посредством программного дискретного изменения магнитного поля. Такой тип развертки значительно сокращает время регистрации масс-спектров по сравнению со способом непрерывного изменения индукции магнитного поля, а также позволяет применять цифровые вольтметры для записи масс-спектров, чем легко достигается непосредственный ввод данных в ЭВМ (Вассербург и др., 1969).

Дискретное изменение величины индукции магнитного поля B производится либо непосредственно с помощью стабилизатора этой индукции, либо путем дискретного изменения тока электромагнита $I_{ЭМ}$, если явления гистерезиса незначительны и связь между B и $I_{ЭМ}$ однозначна. Точность поддержания заданных значений B при дискретной развертке масс-спектров определяется характеристиками ионно-оптической системы. Согласно Вассербургу и др. (1969), величина ионного тока, соответствующего, например, изотопу ^{88}Sr , при ширине щели источника 0.2 мм, ширине щели приемника 0.64 мм и ускоряющем напряжении 14 кВ остается постоянной с точностью до 0.01 % при изменении B на 0.05 %. Обычно стабилизаторы индукции магнитного поля обеспечивают нестабильность заданных значений B порядка 0.01–0.02 % в течение 1 ч при относительно малом времени установления этих значений поля (порядка 0.3–0.5 с при шаге развертки 1 м.е.). Стабилизаторы, в которых в качестве датчика используется преобразователь Холла (Stacey et al., 1972; Degreve et al., 1974) или вращающаяся в зазоре электромагнита катушка (Вассербург и др., 1969), обеспечивают высокую степень поддержания заданных значений B , но являются сложными и дорогостоящими. Более простые стабилизаторы, пригодные для дискретной развертки масс-спектров, сконструированы с магнитно-резистивным датчиком (Haertel et al., 1970) и с датчиком, работающим на принципе насыщения магнитного материала (Ross, 1973).

Для измерения величины B неоднократно использовались электронные лампы различных конструкций (Чечурина, 1969). Принцип действия лампы как датчика индукции магнитного поля основан на силовом действии магнитного поля на электроны. Зависимость анодного тока I_a от B представлена на рис. 1. Чувствительность такого датчика и диапазон измеряемых значений B существенно зависят от конструкции и геометрических размеров электродов, угла между векторами электрического поля лампы и измеряемого магнитного поля, а также схемы включения лампы (Чечурина, 1969).

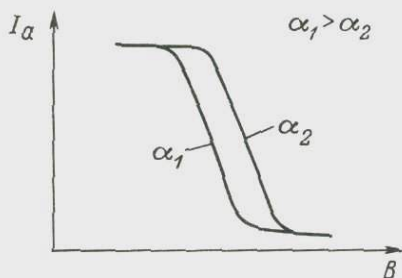


Рис. 1. Зависимость анодного тока I_a лампы от величины индукции магнитного поля .

α_1 и α_2 — углы между векторами электрического поля внутри лампы и измеряемого магнитного поля.

Г.Н. Петров (ИГГД АН СССР), применив датчик поля на электронной лампе типа 1Ж29Б, разработал устройство, включение которого в цепь обратной связи стабилизатора тока высокоомного электромагнита масс-спектрометра МИ-1305 позволяет стабилизировать B и производить дискретную развертку масс-спектров. Указанное устройство построено на электронных лампах и имеет относительно высокое выходное сопротивление, вследствие чего при подключении последнего к стабилизаторам тока низкоомных электромагнитов, выполненных обычно на полупроводниковых приборах, наблюдается дрейф выходного напряжения, существенно превышающий допустимые пределы неустойчивости величины B .

Для стабилизации поля в зазоре низкоомного электромагнита масс-спектрометра МИ-1309 нами было разработано устройство, электрическая принципиальная схема которого представлена на рис. 2. Схема устройства содержит: датчик индукции магнитного поля (Л1), два эмиттерных повторителя на составных транзисторах (Т1-Т4) и делитель опорных напряжений (резисторы R5-R11). Для защиты лампы от воздействия внешних электромагнитных полей она помещена в цилиндрический экран толщиной 1 мм, изготовленный из листового пермаллоя марки 79НМ, и установлена в зазоре электромагнита таким образом, чтобы ее ось вращения была перпендикулярна силовым линиям магнитного поля и она могла вращаться вокруг собственной оси на угол не менее 180° .

Чувствительность датчика составляет 250 В/Т. Для подключения устройства к стабилизатору величины $I_{эм}$ масс-спектрометра МИ-1309 необходимо разорвать цепь, соединяющую выход блока регулировки значений $I_{эм}$ со входом блока радиатора, и подсоединить устройство, как показано на рис. 2 (Масс-спектрометры единой серии, 1965). Включение и выключение стабилизатора производится в положении 2 переключателя П1.

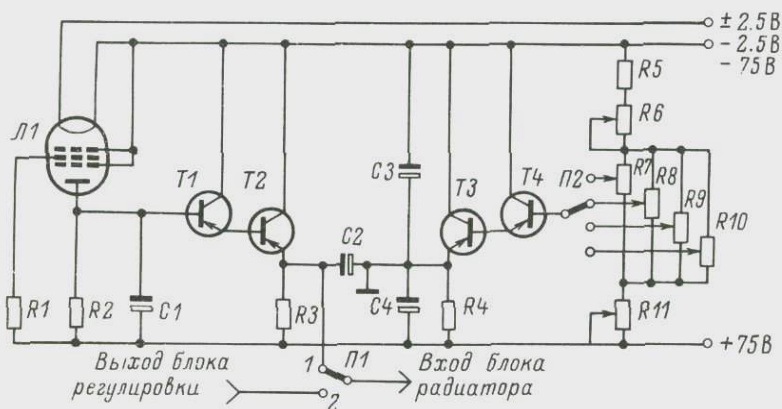


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема устройства для стабилизации индукции магнитного поля.

Л1 - 1Ж29Б; сопротивление (кОм): R1 - 100, R2-R4 - 30, R5 - 20, R6-R11 - 4.7; C1-C4 - 10 мкф; T1-T4 - МП26Б.

Принцип действия устройства состоит в следующем: приблизительно (с точностью порядка 1 %) устанавливается ток $I_{эм}$, соответствующий пикам (изотопам) исследуемого элемента. Далее производится выбор линейного участка зависимости I_{α} лампы от B . Для этого необходимо установить и жестко зафиксировать датчик значений B в положении, которому соответствует падение напряжения на резисторе R2, равное $0.4-0.5 E_{\alpha}$, где E_{α} - напряжение питания анода лампы. Затем переключатель П1 переводится в положение 1 (т.е. сигнал с выхода устройства подается на вход блока радиатора) и с помощью переключателя П2 и резисторов R5-R11 производится установка значений B , соответствующих центрам пиков исследуемых изотопов.

Устройство обеспечивает нестабильность установленных значений B $\pm 10^{-4}$ ч⁻¹ в диапазоне массовых чисел 10-50; время установления этих значений 1сек. при шаге развертки 1 м.е. В диапазоне, превышающем 50 м.е., устройство не обеспечивает указанной нестабильности значений B вследствие увеличения температурного дрейфа транзисторов T1-T4 и транзисторов блока

радиатора. Поэтому для дискретной развертки масс-спектров в диапазоне массовых чисел 150–250 разработан стабилизатор, схема которого представлена на рис. 3.

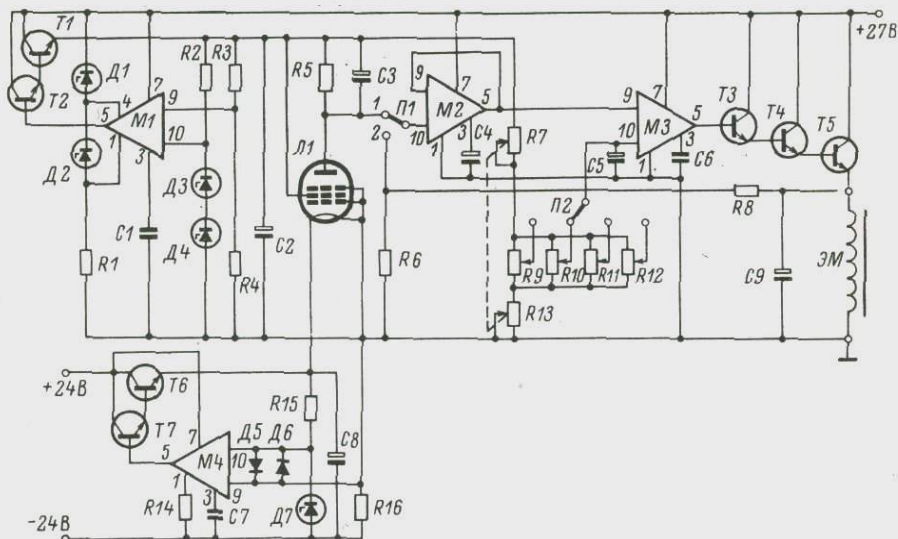


Рис. 3. Принципиальная электрическая схема стабилизатора индукции магнитного поля.

Сопротивление (кОм): R1 - 1.1; R2, R3 - 0.1; R4 - 2; R5 - 100; R6 - 1.8; R7, R9-R13 - 4.7; R8 - 0.43; R14 - 0.82; R15, R16 - 0.3; C1, C6, C7 - 1000 пФ; C2-C5, C9 - 10 мкФ; D1, D2 - КС168А; D3, D4, D7 - КС196Б; D5, D6 - Д220; T1, T6 - П702; T2, T7 - КТ602Б; T3 - КТ309Б; T4 - КТ807Б; T5 - КТ902А; Л1 - 1Ж29Б; M1 - К1УТ401 А; M2-M4 - К1УТ401Б.

Схема содержит: стабилизатор напряжения +20В (M1), неинвертирующий повторитель (M2), усилитель сигнала рассогласования (M3), проходной составной транзистор (T3-T5) и стабилизатор тока накала лампы (M4). Стабилизатор напряжения +20В, предназначенный для питания анодно-сеточных цепей лампы и делителя опорного напряжения, обеспечивает нестабильность выходного напряжения $\pm 10^{-5}$ ч⁻¹. Напряжение питания микросхемы M1 фиксируется стабилитронами D1 и D2 в безопасных для нее пределах. Таким включением стабилитронов осуществляется плавающий режим подачи питания и съема сигналов (Шило, 1974), что позволяет, используя минимальное число элементов, сформировать стабилизатор повышенного напряжения. Неинвертирующий

повторитель предназначен для согласования высокоомного выходного сопротивления лампы с относительно низкоомным (20 кОм) входным сопротивлением следующего каскада. Стабилизатор тока накала лампы обеспечивает нестабильность тока не более $\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$. Вследствие того, что лампа 1Ж29Б прямого накала, этот стабилизатор изолирован от схемы стабилизатора индукции магнитного поля, включение и выключение которого производится в положении 2 переключателя П1. В этом случае стабилизатор индукции магнитного поля является обычным компенсационным стабилизатором напряжения.

Посредством регулировки сопряженных резисторов R7 и R13 устанавливается требуемая величина B с точностью $\pm 5\%$. Затем переключатель П1 устанавливается в положение 1 и с помощью переключателя П2 и резисторов R9–R12 устанавливаются значения B , соответствующие центрам пиков исследуемых изотопов. Стабилизатор обеспечивает нестабильность заданных значений поля $\pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$ и время установления этих значений 0,5 сек при шаге развертки 1 м.е. Схема включения лампы, представленная на рис. 3, обеспечивает чувствительность датчика 25–50 В/Т. Недостатками датчиков значений B на электронных лампах является отсутствие долговременной стабильности цены деления и сравнительно узкий диапазон измеряемых значений B при фиксированном положении датчика в зазоре электромагнита.

В диапазоне массовых чисел 150–250 на масс-спектрометрах единой серии целесообразно производить дискретную развертку по величине $I_{ЭМ}$, так как в указанной области масс при изменении величины $I_{ЭМ}$ на 1–2% величина B изменяется согласно частным гистерезисным циклам (Зевеке и др., 1975) и связь между B и $I_{ЭМ}$ после 3–5 циклов становится однозначной при условии, что дискретная развертка производится либо по верхней, либо по нижней кривой петли этих циклов. На рис. 4 представлена принципиальная электрическая схема системы цифровой регистрации масс-спектров, реализующая описанное явление.

Принцип действия системы состоит в следующем: значения $I_{ЭМ}$, соответствующие центрам пиков измеряемых изотопов, устанавливаются при помощи переменных резисторов, которые через контакты реле поочередно включаются в цепь делителя опорного напряжения стабилизатора тока электромагнита масс-спектрометра. В процессе измерений заранее установленные значения $I_{ЭМ}$ переключаются автоматически, и на каждом пике (после окончания переходных процессов в электрометре и электромагните) производятся 4 отсчета величины ионного тока при помощи цифрового вольтметра с цифрпечатающим устройством. После регистрации 7 масс-спектров автоматически выключается луч и производится регистрация сигнала нулевого уровня электрометра, а затем цикл измерений повторяется снова. Максимальное число анализируемых изотопов равно 8. Оптимальное время, необходимое для измерения одного пика, установлено эксперимен-

тально и для масс-спектров единой серии равно 8.0 сек.

Контроль настройки на центр пика производится путем изменения ускоряющего напряжения (Чернышев и др., 1972). Система построена на триггерах со счетным входом и вентилях И. С выхода автоколебательного мультивибратора МВ1 с коллек-

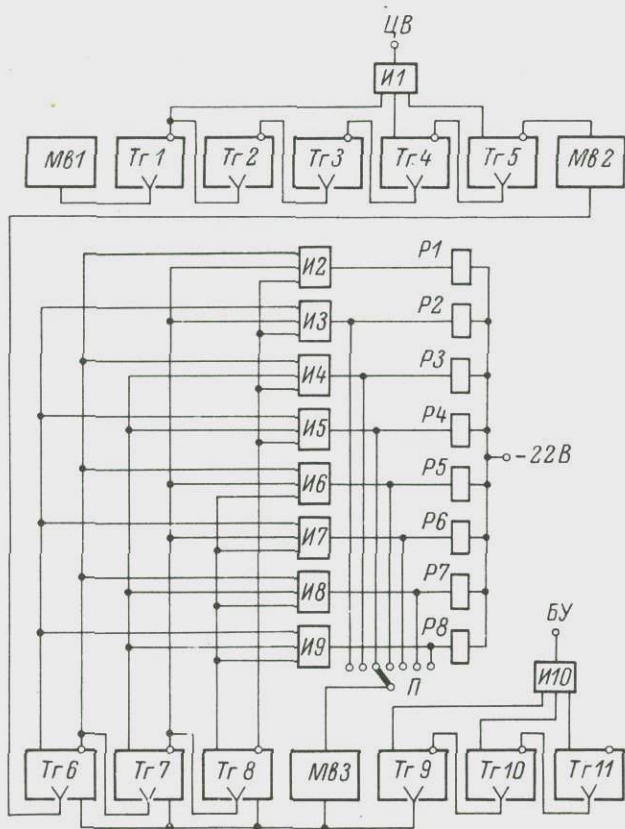


Рис. 4. Принципиальная электрическая схема системы цифровой регистрации масс-спектров.

торно-базовыми связями (Гольденберг, 1973) импульсы с периодом повторения 0.25 сек поступают на вход счетчика импульсов Tr1-Tr5 с коэффициентом пересчета, равным 32. На выходе вентиля И1 формируется 4 импульса отрицательной полярности, посредством которых производится запуск цифрового вольтметра в следующие моменты времени: 6.0, 6.5, 7.0, 7.5 сек. На выходе счетчика Tr1-Tr5 формируются импульсы с

периодом повторения 8,0 сек, поступающие на вход ждущего мультивибратора Мв2, с выхода которого импульсы поступают на вход триггера Тг6. На триггерах Тг6-Тг8 и вентилях И2-И9 построен дешифратор (Гольденберг, 1973). Нагрузками вентилях И2-И9 являются обмотки реле типа РЭС-9.

Одна группа контактов реле используется для подключения многооборотного переменного проволочного резистора сопротивления 4,7 кОм параллельно резистору сопротивлением 420 Ом цепи делителя опорного напряжения стабилизатора $I_{ЭМ}$ масс-спектрометра (Масс-спектрометры единой серии, 1965). Другая группа контактов реле используется для индикации состояний счетчика Тг6-Тг8. Необходимое для изотопного анализа число пиков (состояний счетчика Тг6-Тг8) в спектре устанавливается переключателем П, который соединяет вентиль, соответствующий последнему пику в спектре, со входом ждущего мультивибратора Мв3. При выключении вентиля на выходе Мв3 формируется импульс положительной полярности, который подается на установочные входы триггеров Тг6-Тг8 и производит сброс счетчика в нулевое состояние, соответствующее первому пику в спектре. Счет спектров осуществляется при помощи счетчика Тг9-Тг11.

Нагрузкой вентиля И10 является обмотка реле, контакты которого соединены последовательно с контактами тумблера „Луч“ блока ускоряющего напряжения (БУ) масс-спектрометра (Масс-спектрометры единой серии, 1965). По окончании регистрации седьмого спектра контакты реле размыкаются и производится регистрация нулевых уровней под каждым пиком в измеряемом спектре.

Построение системы по принципу, изложенному выше, позволило увеличить количество команд и число измеряемых спектров, существенно сократив при этом число триггеров и вентилях по сравнению с системой, построенной на нескольких параллельных и смещенных во времени кольцевых счетчиках (Чернышев и др., 1972).

Описанная система использовалась для изотопного анализа свинца и урана на масс-спектрометре МИ-1309. Фиксированный промежуток времени между измерениями каждого пика позволяет при обработке результатов опыта привести все измерения к одному моменту времени, что снижает систематическую ошибку, вызванную изменением ионных токов вследствие выгорания анализируемого вещества. Применение системы позволило сократить время анализа в 2-3 раза и уменьшить субъективный фактор в процессе измерений, что привело к снижению случайной погрешности изотопного анализа.

Л и т е р а т у р а

- В а с с е р б у р г, П а п а н а с т а с и у, Н е н о в,
Б а у м а н. Магнитный масс-спектрометр с программным
управлением и обработкой данных в реальном масштабе
времени. - Приборы для науч. исслед., 1969, № 2, с. 85-92.
- Г о л ь д е н б е р г Л. М. Импульсные и цифровые устройст-
ва. М., 1973. 496 с.
- З е в е к е Г. В., И о н к и н П. А., Н е т у ш и л А. В.,
С т р а х о в С. В. Основы теории цепей. М., 1975. 752 с.
- М а с с - с л е к т р о м е т р ы единой серии. Описание и
инструкция по сборке, монтажу и эксплуатации. Л., 1965.
313 с. (СКБ АН СССР).
- Ч е р н ы ш е в И. В., Ш а н и н Л. Л., М а л а н ь и н Б. К.,
А г а п о в а А. А. Изотопный анализ с применением по-
верхностной ионизации, системы дискретной цифровой ре-
гистрации масс-спектров и обсчета данных на ЭВМ. -
Матер. I Всес. конф. по масс-спектрометрии. Л., 1972,
с. 308-326.
- Ч е ч у р и н а Е. Н. Приборы для измерения магнитных вели-
чин. М., 1969, 168 с.
- Ш и л о В. Л. Линейные интегральные схемы в радиоэлектрон-
ной аппаратуре. М., 1974. 312 с.
- D e g r e v e F., F i g a r e t R., L e G o u x J. J.,
C a l a v r i a s L. Regulated magnetic peak swit-
ching for electrical detection analysis by spark
source mass spectrometry. - Int. J. Mass Spectrom.
Ion. Phys., 1974, vol. 14, N 2, p. 183-187.
- H a e r t e l G., M o r r i s o n J. D., S m i t h J. F.
Magnet and controller for a fast scanning mass
spectrometer. - Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.,
1970, vol. 5, N 3/4, p. 215-222.
- R o s s W. G. A simple device for magnetic field con-
trol. - Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 1973,
vol. 11, N 4, p. 393-398.
- S t a c e y J. S., W i l s o n E. E., T e r r a z a s R.
Digital recording of mass spectra in geologic stu-
dies. 11. - Can. J. Earth Sci., 1972, vol. 9, N 7,
p. 824-834.

РЕФЕРАТЫ

УДК 546.293

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

Выявлена последовательность геологических событий в зоне контакта архейских пород федоровской свиты (Алданский шит) с молодыми интрузиями Батько и Паленый на основании результатов K-Ar-и Rb-Sr-методов. Сопоставлены кинетические кривые выделения ^{40}Ar минералов (биотиты, калиевые полевые шпаты, плагиоклазы, амфиболы, пироксены), разнородных от линии контакта, и обнаружены различия в аргонограммах в зависимости от характера потери: термическая миграция или химические изменения. Показано, что discordantные значения K-Ar-возраста пироксенов и плагиоклазов объясняются не только потерей аргона, но и облегченной миграцией калия в структуры этих минералов. Рекомендовано кинетические исследования применять в зонах полиметаморфизма для более глубокой интерпретации данных K-Ar-метода. Библ. - 16 назв., рис. - 12, табл. - 5.

УДК 550.93

Новые возможности использования щелочных полевых шпатов при K-Ar-датировании (метод $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$). Ашкинадзе Г.Ш., Гороховский Б.М., Шуклоков Ю.А. - В кн.: Проблемы геохронологии и геохимии изотопов. Л., "Наука", 1977, с. 30-50.

Путем изучения спектров кажущихся возрастов микроклинов, отобранных в зоне действия контактового метаморфизма, и анализа литературных данных для аналогичных геологических ситуаций установлена типичная, стандартная форма спектров кажущихся возрастов микроклинов, подвергшихся действию природного теплового импульса. Спектры имеют три характерные области: I, где возрастные значения лишены реального геологического смысла; II, которая объединяет газовые фракции с минимальными возрастными значениями, соответствующими времени природного отжига (или верхнему его пределу); III, где выделяется $^{40}\text{Ar}_{\text{раг}}$, наименее затронутый природным прогревом. Возраст, вычисленный по высокотемпературным фрак-

пиям аргона, ближе реальному геологическому возрасту образцов, чем при классическом K-Ar-датировании. Занижение возрастных значений в высоко-температурных газовых фракциях, вероятно, является следствием пертигизации и структурного упорядочения щелочных полевых шпатов. Библ. - 42 назв., рис. - 6, табл. - 2.

УДК 621.384.8

Rb-Sr-возраст кварцевых порфиров серии Кап-Ханстен (Шпицберген). Горохов И.М., Краси́льщикова А.А., Мельникова Н.Н., Варшавская Э.С. - В кн.: Проблемы геохронологии и геохимии изотопов. Л., "Наука", 1977, с. 51-61.

Определен Rb-Sr-возраст липаритовых порфиров, ассоциированных с вулканогенной толщей серии Кап-Ханстен, предположительно относимой к нижнему рифею. По результатам анализа 5 образцов пород в целом построена эрохрона (модель 1У Макинтайра), соответствующая возрасту 766 ± 87 млн лет и первичному отношению $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.7259 ± 0.0088 . Значение возраста, по-видимому, отвечает времени посткристаллизационного перераспределения радиогенного ^{87}Sr в липаритовых порфирах. Механизмом, приводящим к появлению мобильного радиогенного ^{87}Sr , могло быть структурное упорядочивание K-полевого шпата. Если при этом все тело кварцевых порфиров оставалось замкнутой геохимической системой, возраст его кристаллизации равен около 970 млн лет. Библ. - 22 назв., рис. - 2, табл. - 3.

УДК 550.93+550.4 661.39

Самопроизвольная цепная реакция деления урана в природе. Шукочев Ю.А., Данг Ву Минь, Ашкинадзе Г.Ш. - В кн.: Проблемы геохронологии и геохимии изотопов. Л., "Наука", 1977, с. 62-106.

Рассчитаны коэффициенты теплового использования и размножения быстрых нейтронов, вероятность избежать резонансного захвата, среднее число нейтронов деления на 1 захваченный тепловой нейтрон, а также коэффициент размножения тепловых нейтронов для различных моделей природного ядерного реактора: „бесконечно большого“ гомогенного реактора, гомогенного реактора с утечкой нейтронов, с отражателем нейтронов, „бесконечно большого“ гетерогенного реактора. Расчёты сделаны для возраста $0 \leq t \leq 4.6$ млрд. лет и концентраций $1 \leq U \leq 50\%$, $1 \leq \text{H}_2\text{O} \leq 20\%$, использованы данные о химическом составе породы из месторождения Окло (Габон, Африка). Рассмотрены различные геометрические условия в гетерогенном реакторе. При достаточно высоком t , больших концентрациях U и H_2O природные месторождения U могут быть критическими системами. В месторождении Окло имелись условия для развития $2 \cdot 10^9$ лет тому назад цепной реакции деления урана. Экспериментальные данные об изотопных аномалиях U , Nd , Sm , Eu , Xe и K подтверждают это. Библ. - 20 назв., рис. - 21, табл. - 11.

Изотопный состав углерода углеводородных газов и условия их образования. Л о б к о в В.А., П р а с о л о в Э.М. В кн.: Проблемы геохронологии и геохимии изотопов. Л., „Наука“, 1977, с. 107-142.

Рассматриваются данные о механизме образования углеводородных газов и дифференциация изотопов углерода в различных процессах. По данным изотопного состава углерода метана, этана и пропана 270 газовых и нефтяных залежей СССР делается предположение об определяющем влиянии термодинамического изотопного эффекта фракционирования изотопов углерода при образовании газов. На основании этой гипотезы изучаются условия образования и миграции газов в некоторых нефтегазоносных областях СССР. Библ. - 33 назв., рис.-20, табл. -5.

УДК 550.4:546.293

Метод расчета энергии активации диффузии радиогенного аргона из минералов. М е л е н е в с к и й В.Н. В кн.: Проблемы геохронологии и геохимии изотопов. Л., „Наука“, 1977, с. 143-146.

Предлагается следующая методика расчета величины энергии активации диффузии радиогенного аргона из минералов: при постоянной скорости нагрева исследуемого образца снимается экспериментальная кривая зависимости скорости выделения (dN/dt) аргона от температуры (T), по которой определяется $p = f(T)$, где p - доля непродиффундировавшего газа, а затем энергия активации находится из тангенса угла наклона прямой в координатах $\ln\left(\frac{1}{p} \frac{dN}{dT}\right) - \frac{1}{T}$. По предлагаемой методике определены значения энергии активации диффузии аргона из одного образца глауконита и трех образцов мусковита, которые оказались равными соответственно 24, 65, 90 и 77 ккал./моль. Библ. - 8 назв., рис. - 1.

УДК 621.384.8

Дискретная развертка масс-спектров. М а к е е в А.Ф. - В кн.: Проблемы геохронологии и геохимии изотопов. Л., „Наука“, 1977, с. 147-154.

Описаны устройства для стабилизации индукции магнитного поля в диапазоне массовых чисел 10-50 и 150-250 и система цифровой регистрации масс-спектров на масс-спектрометрах единой серии. При их помощи достигается автоматизация, ускорение и повышение точности изотопного анализа. В качестве датчика индукции магнитного поля применена электронная лампа. Приведены принципиальные электрические схемы. Библ. - 11 назв., рис. - 4.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Морозова И.М., Никитина Л.П., Шуркина Л.К., Спринцзон В.Д., Алферовский А.А., Изотоп- но-геохронологические и кинетические исследования в зонах контактового метаморфизма (Алданский шит)	4
Ашкинадзе Г.Ш., Гороховский Б.М., Шуколо- ков Ю.А. Новые возможности использования щелочных полевых шлатов при K-Ar датировании (метод $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$)	30
Горохов И.М., Красильщиков А.А., Мельни- ков Н.Н., Варшавская Э.С. Rb-Sr возраст кварцевых порфиров серии Кап-Ханстен (Шпицберген)	51
Шуколоков Ю.А., Данг Ву Минь, Ашкинад- зе Г.Ш. Самопроизвольная цепная реакция деления в место- рождениях урана	62
Лобков В.А., Прасолов Э.М. Изотопный состав углерода углеводородных газов и условия их образования	107
Меленевский В.Н. Метод расчета энергии активации диффу- зии радиогенного аргона из минералов	143
Макеев А.Ф. Дискретная развертка масс-спектров	147
Рефераты	155

ПРОБЛЕМЫ ГЕОХРОНОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ ИЗОТОПОВ

Утверждено к печати

Институтом геологии и геохронологии докембрия АН СССР

Редактор издательства В.А. Поздышева

Художник И.П. Кремлев

Технический редактор Н.А. Мяготина

Корректоры О.И. Буркова и А.Х. Салтаваева

Подписано к печати 5/УШ - 1977 г. Формат бумаги 60 x 90 1/16.

Бумага № 1. Печ. л. 10 = 10,00 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 10,12.

Изд. № 6573. Тип. зак. № 289. М-25191. Тираж 900. Цена 1 руб.

Ленинградское отделение издательства „Наука“

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

1-я тип. издательства „Наука“

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

1 руб.

2270



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ