

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР  
ДАГЕСТАНСКИЙ ФИЛИАЛ

Х. И. Амирханов, С. Б. Брандт,  
Е. Н. Бартницкий

**РАДИОГЕННЫЙ АРГОН  
В МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ**

Махачкала, 1960.



АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР  
ДАГЕСТАНСКИЙ ФИЛИАЛ

**Х. И. Амирханов, С. Б. Брандт,  
Е. Н. Бартницкий**

# РАДИОГЕННЫЙ АРГОН В МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Предисловие  
академика Д. И. Щербакова

Махачкала, 1960

ГОС. ПУБЛИЧНАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА СССР

5950  $\frac{5}{60}$

Д 1

21350

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография Х. И. Амирханова, С. Б. Брандта, Е. Н. Бартицкого посвящена вопросу сохранности и миграции радиогенных атомов — главным образом аргона — в минералах и породах. Сохранность радиогенных атомов является основной предпосылкой применения радиоактивных методов определения абсолютного возраста горных пород. Исследование причин и закономерностей перемещения, миграции этих атомов может, с другой стороны, дать ценную информацию о превращениях, могущих иметь место в кристаллических решётках минералов в геологическом времени.

Авторы, пользуясь разработанным ими вариантом метода изотопного разбавления, исследовали особенности выделения радиогенных аргона, а отчасти гелия, из большого количества минералов и пород: сильвинов, глауконитов, слюд, полевых шпатов и др. Стремясь привлечь к решению вопроса возможно большее количество физических величин, ими параллельно производилось также измерение диэлектрических потерь, электропроводности, теплоёмкости. Основной вывод авторов заключается в том, что при обычных температурах, характерных для мест залегания минералов, атомы радиогенных газов не могут самопроизвольно перемещаться по кристаллическим решёткам, а являются, наподобие меченым атомам, лишь пассивными свидетелями более мощных процессов перестройки кристаллических решёток в геологическом времени. Авторы установили критерий сохранности радиогенного аргона и предлагают технологическую процедуру для получения истинного абсолютного возраста.

Наряду с итогами экспериментальных исследований, в книге уделено большое внимание изложению формальной и физической теории диффузии и сорбции — поскольку это необходимо для интерпретации опытного материала в терминах геохимии и физической химии.

Монография является первой попыткой перекинуть мост от эмпирического накопления геохронометрического материала к

мощному аналитическому и теоретическому аппарату физики и физической химии.

С этой точки зрения, монография заполняет определенный пробел в существующей научной литературе и представляет интерес для геохронометристов, геохимиков и физ. химиков. Практическая и методическая части книги делают её ценной для лабораторной практики.

*Академик Д. И. Щербаков*

---

## ВВЕДЕНИЕ

В течение нескольких последних лет появилось значительное количество работ, посвященных аргоновому методу определения абсолютного возраста минералов и горных пород. Однако в отличие от предыдущих лет, когда основное содержание большинства подобных работ состояло исключительно в получении цифр абсолютного возраста и их обсуждении, значительная часть исследований, проведенных в последние годы, представляет собою попытки выяснения механизма процессов накопления и сохранности радиогенного аргона в тех или иных минералах в течение геологического времени. Увеличение числа работ, посвященных этой проблеме, объясняется тем, что по мере накопления цифр, полученных аргоновым методом, происходило соответствующее увеличение количества значений, дающих явно неправдоподобные величины абсолютного возраста, который в огромном большинстве случаев оказывался заниженным в той или иной степени. Поэтому, казалось бы, аргоновый метод определения абсолютного возраста должна была бы ожидать такая же участь, которая постигла и гелиевый метод, почти нигде и никем в настоящее время не применяемый. Однако ввиду широкого распространения в земной коре калий-содержащих минералов и пород и большой перспективности в этом смысле аргонового метода с каждым годом начинает появляться все большее количество исследований, посвященных проблеме сохранности радиогенного аргона в различных минералах. Наряду с этим возникает вопрос об истолковании механизма наблюдающихся потерь радиогенного аргона, успешное разрешение которого дало бы возможность ввести количественные поправки, учитывающие величину этих потерь разными минералами в течение времени их существования.

Настоящая работа, посвященная сохранности радиогенного аргона и выяснению механизма его потерь различными минералами, представляет собой обобщение некоторых результатов, опубликованных в литературе, а также полученных авторами в течение последних трех лет при изучении этой проблемы. Очевидно, что данная проблема представляет собой сочетание двух различных сторон: геологической и физико-химической. Геологическая сторона характеризует собой

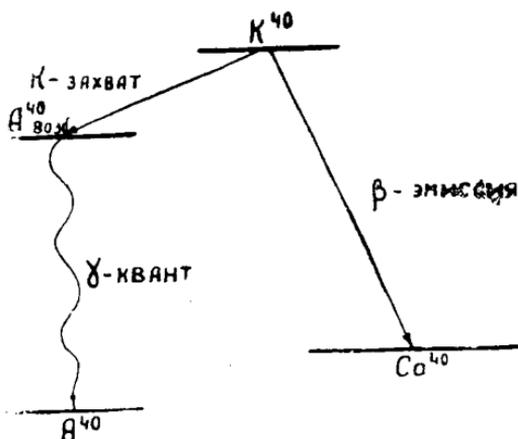
изменения, которые могли происходить с тем или иным минералом или породой в течение времени их существования, и возникающие в результате этого потери радиогенного аргона. Однако эта сторона не раскрывает самой сущности механизма потерь радиогенного аргона различными минералами. Кроме того, она ничего не может сказать и о величине потерь. Ответ на эти вопросы может дать физико-химическая сторона рассматриваемой проблемы, при исследовании которой можно производить изучение выделения радиогенного аргона из минералов в лабораторных условиях.

Большинство калий-содержащих минералов, встречающихся в природе, представляет собой, как известно, сложные кристаллические физико-химические системы, которые испытывают большие или меньшие изменения в течение времени своего существования. Несмотря на это, при рассмотрении механизма выделения радиогенного аргона из них можно применить некоторые положения, существующие в теории твердого тела и четко разработанные к настоящему времени только для простейших кристаллических структур.

Проведение экспериментальных исследований, выполненных в настоящей работе, было бы невозможным без наличия быстрой, простой и точной методики определения радиогенного аргона, которая позволяет изучать зависимости его выделения на небольших количествах исходного геологического материала. Такой методикой, применявшейся в данной работе, явился масс-спектрометрический метод измерения количеств радиогенного аргона с использованием изотопного разбавления, разработанный в Дагестанском Филиале АН СССР в 1953—1954 гг. и значительно усовершенствованный впоследствии авторами настоящей книги. Этот метод в окончательном его варианте будет подробно рассмотрен в одной из глав данной работы.

Аргоновый метод определения абсолютного возраста основан на радиоактивном превращении изотопа  $K^{40}$  в  $A^{40}$ . Превращение  $K^{40}$  происходит двояким путем (рис. 1). Около 88% его путем  $\beta$ -распада превращается в  $Ca^{40}$ , находящийся в основном состоянии. Максимальная энергия выделяющихся при этом виде превращения  $\beta$ -частиц составляет около 1,4 мэв. Остальная часть  $K^{40}$  (около 12%) путем  $K$ -захвата превращается в  $A^{40}$ . Механизм этого превращения заключается в следующем. При  $K$ -захвате электрон  $K$ -оболочки захватывается ядром. На освободившееся место может перейти электрон с более удаленной оболочки, что должно сопровождаться испусканием рентгеновского кванта  $K$ -серии. Однако в случае  $K^{40}$  вероятность испускания рентгеновского излучения ничтожно мала. В результате внутренней конверсии

происходит выделение электронов Оже, обладающих энергией 2,9 кэв. Число испускаемых электронов Оже практически равно числу происходящих актов К-захвата. При этом ядро  $K^{40}$  переходит в ядро  $A^{40}$ , находящееся в возбужденном состоянии. Период жизни такого возбужденного ядра весьма мал (порядка  $10^{-12}$  сек), и оно переходит в основное состояние с испусканием одного  $\gamma$ -кванта, обладающего энергией 1,59 мэв. Таким образом, каждому акту превращения  $K^{40}$  путем К-захвата в  $A^{40}$  сопутствует испускание одного электрона Оже и затем одного  $\gamma$ -кванта. Очевидно, что при расчётах абсолютного возраста по радиоактивному превращению  $K^{40}$  в  $A^{40}$  необходимо иметь достаточно точные значения констант распада  $K^{40}$ , отвечающие как первому пути, так и второму.



Р и с. 1. Схема радиоактивного превращения  $K^{40}$ .

Константа  $\beta$ -распада  $K^{40}$  ( $\lambda_\beta$ ) определяется достаточно просто и надежно прямыми счётными экспериментами. Несколько хуже обстоит дело с константой К-захвата  $K^{40}$  ( $\lambda_K$ ). Основные трудности, возникающие при непосредственном определении ее счётными методами, обусловлены малой активностью этого вида превращения  $K^{40}$ . Эта константа распада определялась двумя путями: при помощи прямых счётных экспериментов, которые первоначально давали сильно завышенные значения ее, и при помощи геологического метода, который заключается в определении содержания радиогенного аргона в минералах известного возраста и последующем расчёте значения  $\lambda_K$  при использовании известного значения  $\lambda_\beta$ . Так при расчётах абсолютного возраста используются

обычно не абсолютные значения этих констант, а их отношение  $\left(\frac{\lambda_k}{\lambda_\beta}\right)$ , то очень часто в работах приводятся значения только этого отношения. По мере уточнения полученных данных происходило приближение значений  $\frac{\lambda_k}{\lambda_\beta}$ , определяемых счетными методами, сверху, а геологическими методами — снизу к некоторому предельному значению  $\frac{\lambda_k}{\lambda_\beta}$ . В работе [1] нами было высказано предположение, что по мере уточнения значения отношения разветвления оно будет стремиться к значению порядка 0,123, которое отвечает значению, полученному Э. К. Герлингом геологическим методом. Любопытно отметить, что это значение было получено им еще в 1949 г.

За три года, прошедшие после опубликования нашей работы [1], были получены некоторые новые, более точные данные по значению отношения разветвления. Эти значения были получены как счетными методами, так и геологическими. Два значения отношения разветвления, полученные счетными методами Мак-Нейром и др. и Везериллом [2, 3] составляют  $0,121 \pm 0,005$  и  $0,123 \pm 0,004$  соответственно. За это же время было опубликовано два значения  $\frac{\lambda_k}{\lambda_\beta}$ , полученных геологическим методом на различных образцах слюды определенного возраста. Значение, полученное Вассербургом и др. [4], составляет  $0,113 \pm 0,006$ , а полученное Везериллом и др. [5] —  $0,117 \pm 0,015$ . Эти значения находятся в довольно хорошем соответствии с последними результатами, полученными счетными методами. Имеющееся некоторое занижение  $\frac{\lambda_k}{\lambda_\beta}$ , полученное на слюдах (0,117), по сравнению со значением, даваемым счетными экспериментами (0,123), Везерилл объясняет тем, что слюды, возможно, могут терять некоторое количество радиогенного аргона за время своего существования. В 1958 г. вышла в свет статья Э. К. Герлинга [6], где он на основании некоторых геологических соображений отмечает, что полученное им прежде значение  $\frac{\lambda_k}{\lambda_\beta}$  является несколько завышенным, и предлагает новое значение, равное 0,118. Однако нам кажется, что окончательное решение этого вопроса должно принадлежать прямым счетным экспериментам, поставленным с необходимой точностью, и поэтому ставить в

настоящее время вопрос о безоговорочном принятии того или иного значения отношения разветвления несколько преждевременно. Так как единственным инвариантом в уравнении для расчёта абсолютного возраста является величина отношения  $A^{40}/K^{40}$ , то очевидно, что по мере уточнения значения  $\frac{\lambda_k}{\lambda_\beta}$  цифры абсолютного возраста могут быть соответствующим образом исправлены. Попутно необходимо отметить, что многие зарубежные исследователи не отказываются и от значения  $\frac{\lambda_k}{\lambda_\beta}$ , равного 0,089 и полученного ранее геологическими методами на различных датированных образцах полевых шпатов, а предлагают сохранить его в качестве эмпирической константы, будто бы учитывающей величину потерь радиогенного аргона полевыми шпатами в течение геологического времени. На наш взгляд, такой подход к проблеме потерь радиогенного аргона полевыми шпатами не только не помогает раскрытию механизма этих потерь, а наоборот, являясь чисто статистическим, уводит в сторону от разрешения этой проблемы.

Как известно, значение абсолютного возраста, определяемого аргоновым методом, рассчитывается по формуле

$$t = \frac{1}{\lambda_k + \lambda_\beta} \ln \left[ 1 + \frac{A^{40}}{K^{40}} \cdot \frac{\lambda_k + \lambda_\beta}{\lambda_k} \right] \quad (I. 1)$$

Очевидно, что общая погрешность возраста будет обусловлена погрешностями определения всех четырех величин, входящих в выражение для расчёта возраста. Необходимо отметить, что ошибка будет состоять из двух частей. Одна часть, обусловленная погрешностями определения значений констант распада  $\lambda_k$  и  $\lambda_\beta$  носит систематический характер и имеет тенденцию к уменьшению по мере уточнения значений  $\lambda_k$  и  $\lambda_\beta$ . Другая часть, обусловленная погрешностями измерения значений  $A^{40}$  и  $K^{40}$ , имеет случайный характер и зависит от свойств экспериментальной аппаратуры, используемой для определения этих величин. Общая формула для относительной погрешности в данном случае будет определяться выражением, выведенным в нашей работе [1], и иметь вид:

$$E = \frac{\Delta t}{t} = \frac{1}{t} \left[ \Delta \lambda_\beta \left| \frac{\partial t}{\partial \lambda_\beta} \right| + \Delta \lambda_k \left| \frac{\partial t}{\partial \lambda_k} \right| + \Delta A^{40} \left| \frac{\partial t}{\partial A^{40}} \right| + \Delta K^{40} \left| \frac{\partial t}{\partial K^{40}} \right| \right] \quad (I. 2)$$

Интересно рассмотреть каждую из вышеупомянутых частей общей относительной погрешности в отдельности. Тогда для систематической погрешности, обусловленной погрешностями определения констант превращения  $K^{40}$ , имеем:

$$E_{\text{сист.}} = \frac{1}{t} \left[ \Delta\lambda_{\beta} \left| \frac{\partial t}{\partial \lambda_{\beta}} \right| + \Delta\lambda_k \left| \frac{\partial t}{\partial \lambda_k} \right| \right] \quad (I. 3)$$

Соответствующие частные производные будут:

$$\left| \frac{\partial t}{\partial \lambda_{\beta}} \right| = \frac{1}{\lambda_{\beta} + \lambda_k} \left[ t - \frac{1 - e^{-t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)}}{\lambda_{\beta} + \lambda_k} \right]$$

$$\left| \frac{\partial t}{\partial \lambda_k} \right| = \frac{1}{\lambda_{\beta} + \lambda_k} \left[ t + \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_k} \cdot \frac{1 - e^{-t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)}}{\lambda_{\beta} + \lambda_k} \right]$$

Подставляя полученные значения частных производных в (1, 3), получаем:

$$E_{\text{сист.}} = \frac{\Delta\lambda_{\beta}}{\lambda_{\beta} + \lambda_k} \left[ 1 - \frac{1 - e^{-t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)}}{t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)} \right] +$$

$$+ \frac{\Delta\lambda_k}{\lambda_{\beta} + \lambda_k} \left[ 1 + \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_k} \cdot \frac{1 - e^{-t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)}}{t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)} \right] \quad (I. 4)$$

Интересно проследить, как будет изменяться систематическая погрешность и ее составляющие части в зависимости от возраста.

Очевидно, что при  $t \rightarrow 0$

$$\frac{1 - e^{-t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)}}{t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)} = 1 \quad \text{и} \quad E_{\text{сист.}} = \frac{\Delta\lambda_k}{\lambda_k}$$

При  $t \rightarrow \infty$

$$\frac{1 - e^{-t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)}}{t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)} = 0 \quad \text{и} \quad E_{\text{сист.}} = \frac{\Delta\lambda_{\beta} + \Delta\lambda_k}{\lambda_{\beta} + \lambda_k}$$

Наиболее точные последние эксперименты по определению констант превращения  $K^{40}$  дают

$$\frac{\Delta \lambda_{\beta}}{\lambda_{\beta}} \approx 6\% \quad \text{и} \quad \frac{\Delta \lambda_{\kappa}}{\lambda_{\kappa}} \approx 8\%$$

На рис. 2 показан ход систематической погрешности в зависимости от возраста, а также ход погрешностей, вызванных неопределенностью каждой константы в отдельности ( $E_{\gamma}$  и  $E_{\beta}$ ).

При расчётах кривых принималось, что

$$\lambda_{\beta} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1} \quad \text{и} \quad \lambda_{\kappa} = 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$$

Из рис. 2 видно, что основную долю систематической погрешности составляет погрешность, обусловленная неопределенностью константы  $K$ —захвата  $K^{40}(E_{\gamma}^*)$ , которая даже при возрасте порядка  $2,5 \cdot 10^9$  лет составляет около 66% от всей систематической погрешности, а при значениях возраста  $100 \cdot 10^6$  лет практически вся систематическая погрешность будет полностью обуславливаться ею. Очевидно, что если относительные погрешности определения обеих констант превращения  $K^{40}$  равны

равны  $\left( \frac{\Delta \lambda_{\beta}}{\lambda_{\beta}} = \frac{\Delta \lambda_{\kappa}}{\lambda_{\kappa}} \right)$ , то систематическая погрешность согласно зависимости (1.4) не будет зависеть от значения возраста, сохраняя все время постоянное значение, равное

$$\frac{\Delta \lambda_{\beta}}{\lambda_{\beta}} \quad \left( \text{или} \quad \frac{\Delta \lambda_{\kappa}}{\lambda_{\kappa}} \right).$$

Таким образом, для уменьшения систематической погрешности прежде всего необходимо определение с большой точностью константы  $K$ —захвата  $K^{40}$ , неопределенность значения которой представляет основной источник систематической погрешности, в особенности для молодых образований.

Вернемся теперь к рассмотрению полной относительной погрешности аргонового метода определения абсолютного возраста. Значения двух оставшихся частных производных будут:

$$\left| \frac{\partial t}{\partial A^{40}} \right| = \frac{1}{A^{40}} \cdot \frac{1 - e^{-t(\lambda_{\beta} + \lambda_{\kappa})}}{\lambda_{\beta} + \lambda_{\kappa}}$$

$$\left| \frac{\partial t}{\partial K^{40}} \right| = \frac{1}{K^{40}} \cdot \frac{1 - e^{-t(\lambda_{\beta} + \lambda_k)}}{\lambda_{\beta} + \lambda_k}$$

Подставляя значения частных производных в зависимость (1.2), получаем несколько громоздкое на первый взгляд выражение для полной относительной погрешности аргонного метода определения абсолютного возраста:

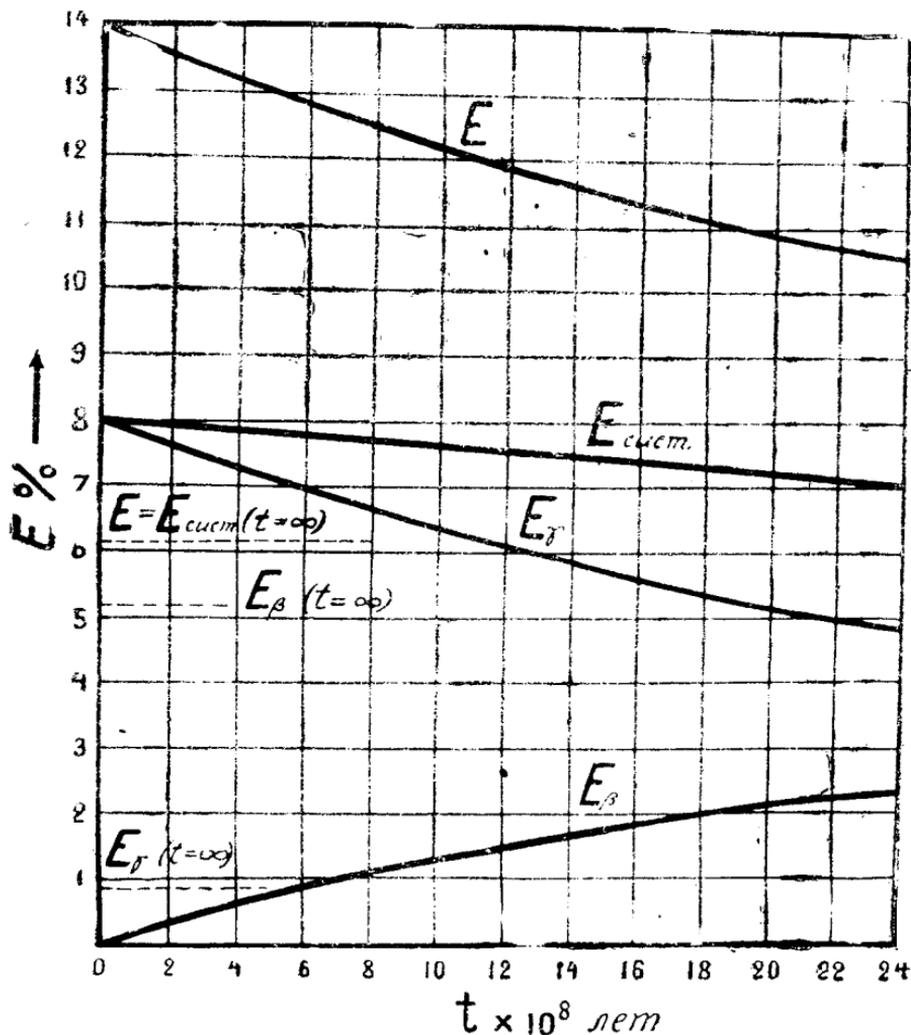


Рис. 2. Относительная погрешность аргонного метода.

$$E = \frac{1 - e^{-t(\lambda_\beta + \lambda_k)}}{t(\lambda_\beta + \lambda_k)} \cdot \left[ \left| \frac{\Delta A^{40}}{A^{40}} + \frac{\Delta K^{40}}{K^{40}} + \frac{\Delta \lambda_k}{\lambda_k} \cdot \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\beta + \lambda_k} - \frac{\Delta \lambda_\beta}{\lambda_\beta + \lambda_k} \right| \right] + \frac{\Delta \lambda_\beta + \Delta \lambda_k}{\lambda_\beta + \lambda_k} \quad (I. 5)$$

В зависимости от возраста образцов величина относительной погрешности будет несколько меняться. Для молодых образований ( $t \rightarrow 0$ ) полная погрешность определяется в основном суммой относительных погрешностей определения содержания  $A^{40}$ ,  $K^{40}$  (или, что то же самое, всего калия) и константы  $K$ —захвата  $K^{40}$ :

$$E_{t \rightarrow 0} = \frac{\Delta A^{40}}{A^{40}} + \frac{\Delta K^{40}}{K^{40}} + \frac{\Delta \lambda_k}{\lambda_k} \quad (I. 6)$$

Для старых же образований ( $t \rightarrow \infty$ ) логарифмический характер зависимости (I.1) будет сглаживать погрешности измерения отдельных величин, и выражение (I.5) примет следующий вид:

$$E_{t \rightarrow \infty} = \frac{\Delta \lambda_\beta + \Delta \lambda_k}{\lambda_\beta + \lambda_k} \quad (I. 7)$$

Ход величины полной относительной погрешности в зависимости от значений абсолютного возраста также приведен на рис. 2. При этом принимались следующие численные значения:

$$\frac{\Delta A^{40}}{A^{40}} = \frac{\Delta K^{40}}{K^{40}} = 3\%; \quad \frac{\Delta \lambda_k}{\lambda_k} = 8\%; \quad \frac{\Delta \lambda_\beta}{\lambda_\beta} = 6\%;$$

$$\lambda_\beta = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}; \quad \lambda_k = 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}.$$

Таким образом, с точки зрения величины погрешности получается, что аргоновый метод определения абсолютного возраста оказывается более предпочтительным для древних образований. Однако это преимущество древних образований является очень относительным, т. к. с увеличением возраста увеличивается вероятность потерь радиогенного аргона минералами и породами в течение их геологической истории, которые иногда достигают довольно значительной величины.

Поэтому первоочередная задача на настоящем этапе развития аргонового метода определения абсолютного возраста, по нашему мнению, состоит не в уточнении значений констант распада и отношения разветвления и не в дальнейшем бессистемном накоплении цифр возраста, которые зачастую оказываются неверными, а в изучении причин и механизма потерь радиогенного аргона различными минералами и породами в течение геологического времени.

---

---

## ГЛАВА I.

### ТЕХНИКА ИЗМЕРЕНИЙ И АППАРАТУРА КАЛИЙ-АРГОНОВОГО МЕТОДА

Задача количественного извлечения из проб минералов и пород радиогенного аргона, накопившегося в них в результате радиоактивного превращения калия 40, может быть решена многообразными способами. Во избежание неучитываемых потерь аргона выделение его при любом способе должно производиться в замкнутом объеме. Так как в атмосферном воздухе присутствует довольно значительное количество аргона естественного изотопного состава, этот замкнутый объем должен быть перед началом выделения радиогенного аргона из пробы возможно более тщательно эвакуирован. Само выделение радиогенного аргона из пробы производится при помощи процесса, разрушающего кристаллическую решетку образца, т. е. плавлением или растворением его. При этом из пробы наряду с радиогенным аргоном выделяется также большое количество других газов. Парциальное давление радиогенного аргона по сравнению с общим давлением всей смеси газов в большинстве случаев бывает весьма малым. Поэтому перед непосредственным измерением количества радиогенного аргона все примесные газы должны быть более или менее тщательно удалены. В этом и заключается объемный метод определения радиогенного аргона, при котором поглощаются химически или вымораживаются все газы, кроме благородных, а остаток измеряется с помощью манометра Мак-Леода. Однако дело усложняется тем, что минералы и породы, наряду с радиогенным, содержат всегда значительные количества сорбированного атмосферного аргона естественного изотопного состава. Погрешность простого объемного метода поэтому неопределенно велика, что не позволяет дискриминировать радиогенную долю в общей массе аргона.

Следовательно, единственным способом распознать в общей массе выделенного аргона радиогенную и нерадиогенную части может явиться масс-спектрометрический изотопный анализ. Лишь таким образом можно выделить радиогенную долю аргона 40. Масс-спектрометрический анализ может

быть произведен либо проверкой изотопных отношений после объемных определений, либо же методом изотопного разбавления. Ниже будет показано, что последний является значительно более простым и точным (см. также [1]).

Как известно, метод изотопного разбавления заключается в том, что подлежащее измерению количество газа разбавляется точно дозированным количеством такого же эталонного газа, но с отличающимися изотопными коэффициентами. При этом измерение абсолютного количества газа сводится к измерению изотопных коэффициентов пробы, эталона и эталона + пробы.

При измерении количества радиогенного аргона в пробах горных пород счастливым совпадением является то, что радиогенный аргон массы 40 отличен по своему изотопному составу от атмосферного, содержащего также изотопы масс 36 и 38. Это положено в основу метода, разработанного в Дагестанском Филиале АН СССР. Ниже мы даем описание системы, являвшейся предметом разработки и усовершенствования коллектива сотрудников Дагестанского Филиала АН СССР, считая ее наиболее рациональной. Мы не будем приводить обоснования целесообразности выбора тех или иных элементов, считая, что это уже сделано в работе [1].

### **I. Принцип работы установки для выделения радиогенного аргона из горных пород и конструкция реактора Дагестанского Филиала АН СССР.**

Установка для количественного определения радиогенного аргона состоит из замкнутого объема, в котором производится плавка пробы породы и поглощение выделившихся летучих газов, называемого нами реактором, системы, позволяющей дозировать количество эталонного аргона для изотопного разбавления и масс-спектрометра. Схема устройства и электропитания реактора дана на рис. 3.

Герметичная система образуется реактором (1) и крышкой с резиновым уплотнением и двумя вакуумными электровводами (2). Внутри реактора помещаются фарфоровый тигель № 2 высокий с конической спиралью-нагревателем из молибденовой проволоки диаметра 0,8—1,0 мм (3). Навеска подлежащего измерению минерала насыпается в тигель между витками нагревателя. Если имеется опасение, что в процессе вакуумирования и плавки может произойти выброс пробы вследствие ее магнитного взаимодействия с полем нагревательной спирали или растрескивания зерен, то поверх пробы насыпается прокаленный толченый фарфор.

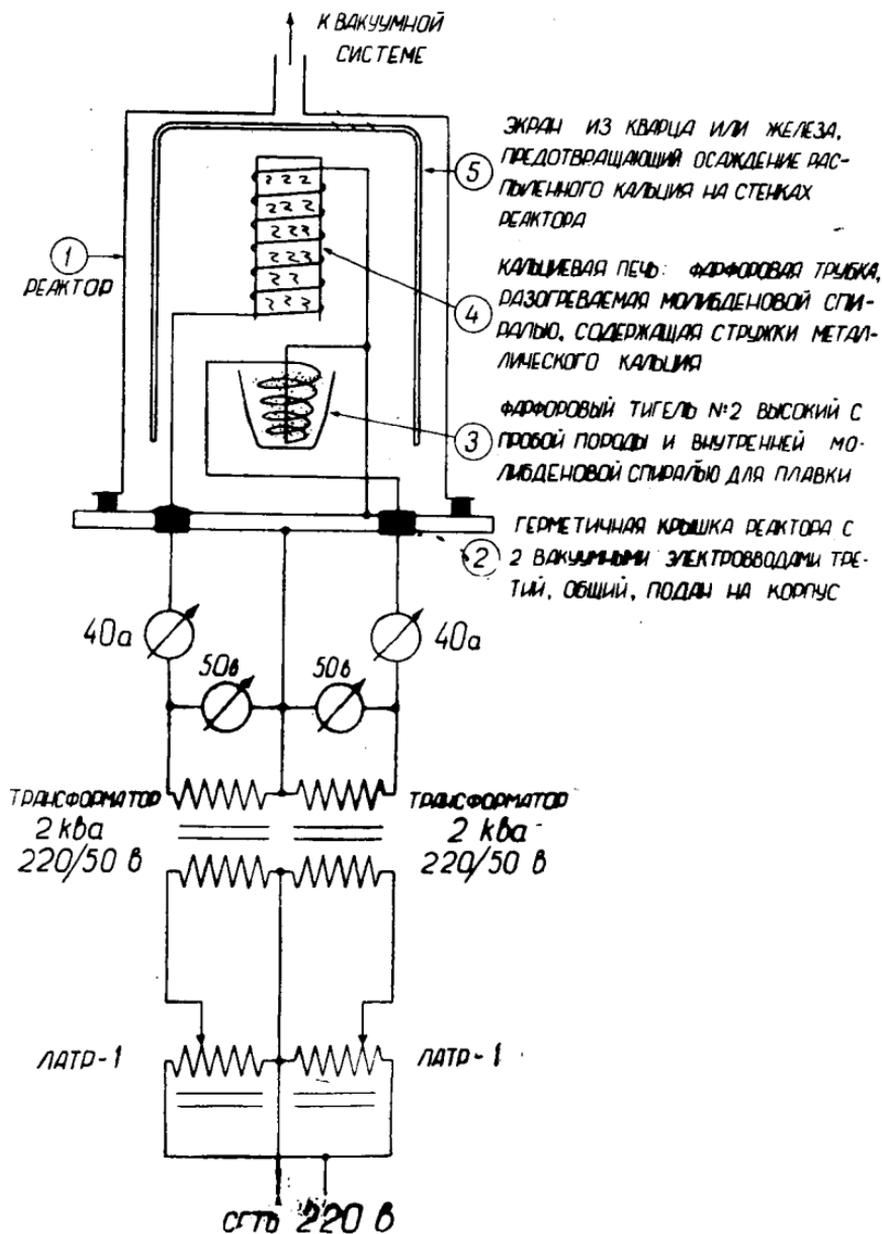


Рис. 3. Схема устройства реактора.

Подобная конструкция обеспечивает наивыгоднейшую теплопередачу от спирали к образцу. Мощность, потребляемая спиралью, составляет всего несколько сотен ватт. Проба обычно переплавляется в стеклообразную массу и заливает тигель и витки спирали. Таким образом, для каждого определения требуется новый тигель и новая спираль-нагреватель. Однако стоимость их невелика. Кроме тигля в реактор помещена кальциевая печь (4), состоящая из фарфоровой трубки диаметром 20—25 мм, на которую намотано 25—30 витков молибденовой проволоки 0,8—1,0 мм. Внутрь трубки насыпается 10—20 г металлической кальциевой стружки, полученной путем обточки кальциевой болванки на токарном станке с шагом подачи 0,25 мм/об. Кальциевая печь не нуждается в замене после каждой плавки, а выдерживает 15, 20 и более плавков. Предел ее службы часто ставится растрескиванием фарфорового корпуса. Система тигель-кальциевая печь накрывается экраном (5) из кварца или листового железа. При нагреве печи в вакууме кальций распыляется и осаждается на холодных стенках реактора. Во избежание подобного загрязнения при систематических плавках и связанного с этим ухудшения вакуумных свойств и введен экран (5). Наряду с чисто экранными он выполняет еще и ту функцию, что, нагреваясь от кальциевой печи через лучеиспускание, он увеличивает действующую поверхность и способствует более эффективному поглощению летучих. Железный экран в вакуумно-техническом отношении, видимо, равноценен кварцевому, однако существует некоторая возможность замыкания на него токопроводящих частей тигля или кальциевой печи, что может привести к порче пробы. В целях сокращения необходимого количества вакуумных электровводов один конец спирали-нагревателя тигля и спирали кальциевой печи соединены вместе и поданы на корпус крышки реактора (2). Остальные два конца спиралей тигля и кальциевой печи выведены автономно через два вакуумных электроввода крышки, снабженных резиновыми уплотнениями. Во всем реакторе в местах резиновых уплотнений во избежание выделения из резины вредных летучих при нагреве имеется водяное охлаждение.

Электрическая схема питания обеих спиралей-нагревателей состоит из двух идентичных симметричных частей (для питания нагревателя тигля и нагревателя кальциевой печи). Устройство каждой половины следующее. Напряжение сети подается на трансформатор с переменным коэффициентом трансформации типа ЛАТР—1. Вторичная цепь ЛАТР—1 соединена с первичной обмоткой понижающего силового трансформатора

220/50 в мощностью 2 ква. Мощность силового трансформатора сделана несколько больше необходимой во избежание нежелательных нагревов при длительной работе. Вторичная обмотка силовых понижающих трансформаторов выполнена из изолированной медной шины и рассчитана на напряжение 50 в и ток 40 а. Вторичные обмотки обоих понижающих силовых трансформаторов одним концом соединены вместе и поданы на корпус крышки реактора (2). Другие концы вторичных обмоток поданы через амперметры и вольтметры на вакуумные электровводы спиралей нагревателей тигля и кальциевой печи соответственно.

Описанная система ректора является частью всей установки для определения радиогенных газов, принципиальная схема которой дана на рис. 4. Установка осуществляет три различных функциональных задачи: а) вакуумирование реактора и плавка образца, б) дозировка эталонного газа, в) масс-спектрометрическое определение изотопного состава газа в реакторе. Рассмотрим эти три функции порознь в той последовательности, как это имеет место в работе.

Вакуумирование реактора осуществляется одновременно с тренировкой кальциевой печи. После того, как в реактор заложены тигель с пробой породы и металлический кальций, он герметично закрывается крышкой. Для определенности будем считать, что первоначально все вентили закрыты.

Затем открывается главный сильфонный вентиль (6) и вентиль (9), и откачка производится форвакуумным масляным насосом (12). При этом ловушка (11) заполняется жидким азотом, кислородом или воздухом во избежание загрязнения форвакуумного насоса выделениями из реактора, с одной стороны, и попадания паров вакуумного масла в реактор — с другой. О степени откачки, как и в последующем, судят по показаниям термодарного вакуумметра (2). По достижении вакуума  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  мм. рт. ст. включается нагрев кальциевой печи, ток в спирали которой в течение 2—3 минут доводится до 20а. При этом кальциевая стружка раскаляется, с ее поверхности удаляются сорбированные вещества, а сам кальций частично возгоняется и осаждается на более холодных стенках экрана и других частей реактора. Операция тренировки, как показал опыт, во много раз увеличивает поглощающую способность кальция, очевидно, вследствие возрастания его активной поверхности. После разогрева кальция давление в системе первоначально резко увеличивается, а затем, через 10—15 минут, начинает постепенно падать. По достижении давления  $\sim 10^{-1}$  мм. рт. ст. считается, что тренировка кальция

окончена. Подогрев кальциевой печи выключается и одновременно перекрывается вентиль (9), что необходимо во избежание поглощения кальцием летучих из вакуумной системы, а также паров масла насоса. После этого производится откачка предварительно разогретым паромасляным диффузионным насосом (10), для чего сначала открывается вентиль (13),

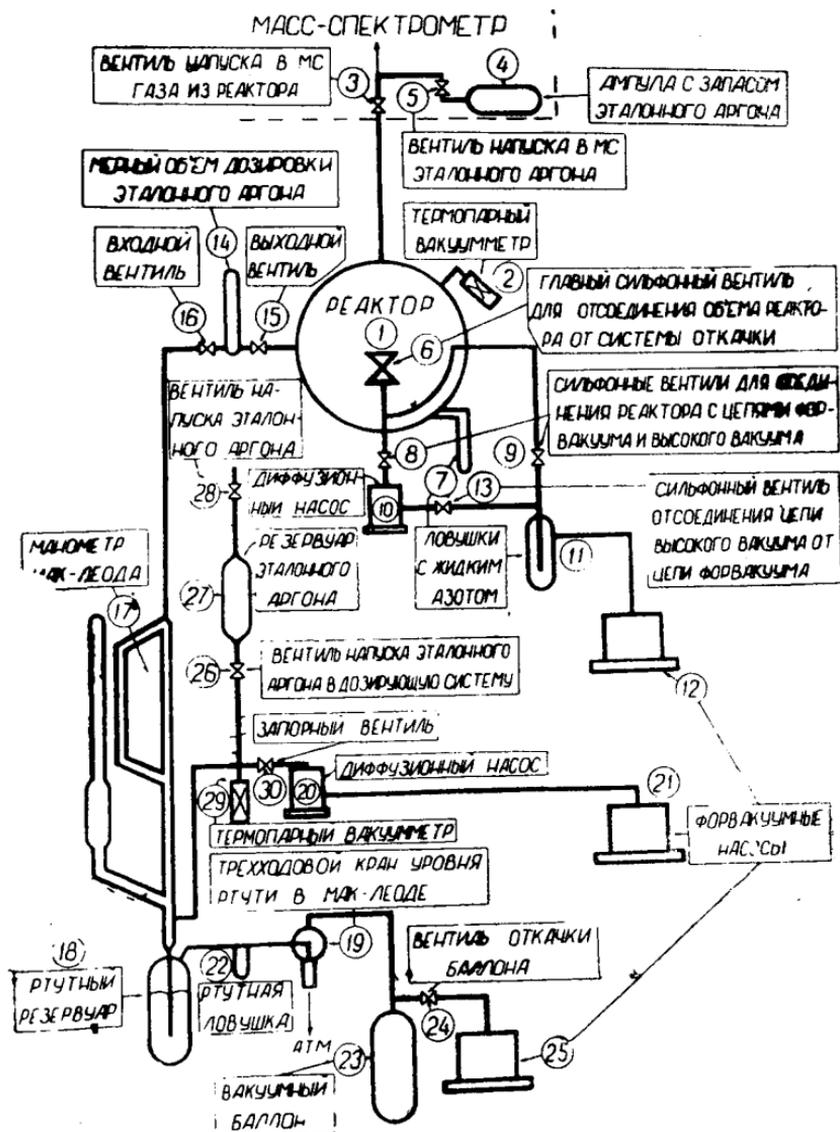


Рис. 4. Установка для измерения количества радиогенных газов.

соединяющий диффузионный насос с форвакуумным, а затем вентиль (8), соединяющий вход диффузионного насоса с объемом реактора (1). В течение нескольких минут давление в реакторе понижается до  $\sim 10^{-4}$  мм. рт. ст. и откачка считается оконченной.

Следующим этапом является плавка пробы породы и поглощение выделившихся из нее летучих газов. После закрытия главного вентиля (6) включается спираль-нагреватель тигля и ток в ней постепенно увеличивается до 25—30а. Степень постепенности увеличения тока в тигле зависит от того, насколько опасаются выброса породы при плавке. Например, при плавке полевых шпатов ток может быть поднят сразу, а при плавке глауконитов, роговых обманок и других содержащих железо материалов — лишь в течение нескольких минут. Аналогичное явление имеет также место при плавке растрескивающихся материалов, как напр. сильвинов. Температура в тигле может быть легко доведена до  $2000^{\circ}\text{C}$ , что обеспечивает полную плавку подавляющего большинства природных материалов.

Одновременно с плавкой снова разогревается кальциевая печь, ток в которой опять доводится до 20а. Давление в реакторе во время плавки увеличивается до нескольких мм рт. ст. Однако одновременно с плавкой и выделением из пробы газов происходит поглощение их кальцием. По достижении кальцием оптимальной температуры поглощения  $700\text{—}800^{\circ}\text{C}$  давление в реакторе начинает резко падать. Необходимо оговорить, что различные части кальциевой печи, экрана и стенок устройства достигают этой (оптимальной) температуры не одновременно. Вследствие этого действие кальциевой печи обладает известной временной задержкой и поглощение происходит в известном диапазоне токов накала печи. По мере падения давления в реакторе ток накала кальциевой печи постепенно уменьшается до нуля. Поглощение можно считать законченным, когда давление в реакторе упадет до того значения, которое имело место к началу плавки ( $\sim 10^{-4}$  мм. рт. ст.). О моменте плавки образца в тигле легко судить по скачкообразному уменьшению сопротивления спирали, проявляющемуся в виде роста накала, обусловленному, очевидно, тем, что жидкая фаза, окружающая спираль, обеспечивает лучший теплоотвод от нее в окружающее пространство. В таком виде реактор приготовлен к измерению изотопных коэффициентов аргона, выделившегося в нем.

Необходимо, однако, оговорить, что описанная выше процедура поглощения отнюдь не может претендовать на полную химическую очистку аргона в реакторе от всех примесей посторонних газов. Но это и не нужно, так как при масс-спектро-

метрическом анализе происходит автоматическая дискриминация всех примесей по массовым числам. К коллекторам ионов анализатора масс-спектрометра поступают только ионы тех масс, на которые он настроен, т. е. в нашем случае масс 36 и 40. Остальные ионы нейтрализуются на стенках трубы-анализатора и откачиваются вакуумной системой масс-спектрометра. Следовательно, задача заключается здесь не в том, чтобы полностью очистить аргон от примесей, а в том, чтобы снизить давление в реакторе до величины, допустимой для напуска в анализатор, а также в том, чтобы повысить парциальное давление аргона в реакторе. Описанная процедура очистки, как установлено опытом, дает вполне приемлемые результаты в случае слюд, полевых шпатов, роговых обманок и ряда других минералов. Некоторую опасность представляет собой загрязнение реактора органическими веществами, могущими обусловить появление ионов масс 36 или 40, которые трудно поглощаются кальцием. Однако это в случае перечисленных минералов не имеет места. В ряде же других случаев, как например, для глауконитов, применение одного лишь кальция в качестве поглотителя недостаточно. Поглощение происходит медленно и это заставляет искать дополнительных адсорбентов.

*Дозировка эталонного аргона.* Подготовка к дозировке производится одновременно с поглощением летучих. Прежде всего система откачивается до давления  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм. рт. ст. посредством форвакуумного насоса (21) и паро-масляного диффузионного насоса (20). Если резервуар эталонного аргона (27) не заполнен, то необходимо это сделать. Баллон с эталонным аргоном, который в нашем случае имеет естественный изотопный состав, через редуктор подсоединяется к штуцеру на напускном вентиле (28). Открывая при закрытом редукторе вентили (26) и (28), откачивают воздух из резервуара (27), а также из линии, соединяющей вентиль (28) с редуктором. После этого при закрытом вентиле (28) от редуктора создается давление 0,1–0,2 атм и этим же вентиляем эталонный аргон осторожно напускается в объём системы. Необходимо помнить, что при резком напуске газа в систему ртуть из резервуара (18) может быть выплеснута в линию. Для предотвращения такой возможности в ней предусмотрена ртутная ловушка (22). Необходимо также при напуске газа в систему уравнивать давление в ртутном резервуаре (18) периодическим открытием трехходового вентиля (19), напуская тем самым воздух из атмосферы для противодействия. После окончания напуска аргона в систему перекрываются вентили (26) и (28) и вся система, за исключением резервуара эталонного аргона (27), откачивается через запорный вентиль (30) диффузионным насосом (20) и форвакуумным насосом (21).

Вакуумирование на данном этапе должно быть возможно более тщательным, натекание в систему извне должно полностью отсутствовать, так как малейшие примеси будут сильно влиять на точность измерений. Заполнение резервуара эталонного аргона ёмкостью в 2—3 л обеспечивает производство нескольких сотен измерений.

Сейчас можно, как будет видно из последующего, произвести дозировку эталонного аргона. В целях получения максимальной точности количество эталонного аргона должно быть соизмеримым с количеством измеряемого аргона. Строго говоря, измерение должно было бы производиться методом последовательных приближений, число которых зависит от опытности оператора и правильности предварительной оценки количества аргона в образце. Однако практически обычно бывает достаточным уже первое приближение. Кратковременно открывая вентиль (26), производят напуск некоторого количества аргона в систему, о котором приблизительно судят по показаниям термомпарного вакуумметра (29). Избыточное количество аргона удаляется кратковременным открытием запорного вентиля (30). Точное определение давления эталонного аргона в системе производится манометром Мак-Леода (17). Входной вентиль мерного объёма (16) должен быть открыт. Открытием трехходового крана (19) напускается атмосферный воздух в ртутный резервуар (18). Ртуть плавно поднимается по манометру Мак-Леода, заполняет его объём, доводится до метки на капилляре, и затем производится отсчёт разности уровней  $\Delta h$ . После этого поворотом трехходового вентиля (19) устанавливается сообщение между ртутным резервуаром (18) и баллоном (23), вакуум в котором периодически восстанавливается масляным насосом (25) через вентиль (24). Уровень ртути в системе понижается до исходного значения. Входной вентиль (16) закрывается. Закрытие этого вентиля должно обязательно производиться в тот момент, когда ртуть находится в нижнем положении, т. к. в противном случае она вытеснит некоторый объём системы и манометр Мак-Леода даст искаженные показания. Строго говоря, последовательные сжатия и разряжения газа в системе могут обусловить известные температурные колебания и связанные с этим погрешности. Однако практика показала, что влияние этих колебаний невелико и температуру газа можно считать равной температуре помещения. Теперь можно определить количество газа Э в мерном объёме (14). Если количество радиогенного аргона измеряется в нормальных кубических миллиметрах, то и эталонный газ должен дозироваться в мм<sup>3</sup>. Пусть абсолютная температура помещения равна  $T$ , величина мерного объёма (14) —  $V$  мм<sup>3</sup>, степень сжатия манометра Мак-Леода —  $K$ ,

Q—искомое количество эталонного газа. Тогда справедливо очевидное соотношение

$$\frac{\Delta h}{K} \cdot V = \frac{760 \cdot \Theta}{273},$$

откуда

$$\Theta = \frac{\Delta h}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{V}{K} \quad (\text{II. 1})$$

Удобно  $\Theta = f(\Delta h, T)$  по имеющимся величинам  $V$  и  $K$  подсчитать в виде таблиц, что значительно сокращает время при работе.

Следующим этапом является непосредственное измерение количества радиогенного аргона в реакторе.

*Масс-спектрометрическое определение изотопного состава газа в реакторе.* Будем считать, что двухлучевой масс-спектрометр типа МС—2М или МИ 1305 приведен в рабочее состояние и в ампуле его имеется эталонный аргон того же изотопного состава, что и в дозирующей системе.

Последнее обстоятельство должно являться объектом тщательной проверки в процессе работы. Прежде всего необходимо масс-спектрометр тщательно настроить на изотопы аргона 36 и 40. Ионные лучи обоих изотопов должны проходить мимо щелей приемника ионов строго одновременно.

Перед пуском в эксплуатацию нового масс-спектрометра необходимо переделать коллектор ионов таким образом, чтобы расстояние между щелями в среднем положении микрометрического регулировочного винта равнялось бы 14 мм.

Измерения проводятся методом сравнения ионных токов обоих лучей при помощи потенциометра. В начале измерений необходимо тщательно определить изотопное отношение для 36 и 40 изотопов воздушного аргона. Это делается напуском газа из ампулы масс-спектрометра (4) через вентиль (5). Если искомое отношение обозначить через  $K_B$ , количество 36 изотопа воздушного аргона через  $B^{36}$ , а количество 40 изотопа воздушного аргона через  $B^{40}$ \*, имеем

$$K_B = \frac{B^{36}}{B^{40}} \quad (\text{II. 2})$$

\* Здесь имеются в виду количества изотопов  $B^{36}$  и  $B^{40}$  воздушного аргона, выделившегося со стенок реактора и из пробы породы в процессе плавки. Изотопный состав воздушного аргона в реакторе, ампуле масс-спектрометра и дозирующей системе идентичен.

Если для измерения абсолютной величины изотопных коэффициентов знание абсолютных значений коэффициентов усиления обоих усилителей масс-спектрометра весьма существенно, то в нашем случае, как будет показано ниже, оно не играет никакой роли и является чисто калибровочным. Необходимо лишь, чтобы значение  $K_{\text{в}}$  сохранялось постоянным в процессе одного определения. Поэтому проверку величины  $K_{\text{в}}$  необходимо производить повторно.

Дальнейшим этапом является определение изотопного состава аргона в реакторе. Для этого производится напуск газа из реактора в масс-спектрометр через вентиль (3). При этом необходимо следить за тем, чтобы давление газа в камере ионизатора по ионизационному манометру масс-спектрометра не превосходило  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. Измерение изотопного состава аргона в реакторе не должно быть длительным, т. к. расход газа в известных случаях может оказать вредное влияние на точность измерений. После отсчёта значения изотопного коэффициента вентиль (3) закрывается. Обозначим этот изотопный коэффициент через  $K_2$ . Его величина будет определяться количеством  $^{36}$  изотопа аргона в реакторе  $V^{36}$ , обусловленным наличием десорбированного воздушного аргона со стенок реактора, а также возможным натеканием,  $^{40}$  изотопом воздушного аргона  $V^{40}$ , и искомым радиогенным аргоном  $X$

$$K_2 = \frac{V^{36}}{V^{40} + X} \quad (\text{II. 3})$$

Имеющиеся пока в нашем распоряжении соотношения (II. 2) и (II. 3) не позволяют еще определить три неизвестных величины  $V^{36}$ ,  $V^{40}$  и  $X$ . Поэтому необходимо произвести изотопное разбавление газа в реакторе дозированным в мерном объёме (14) количеством эталонного аргона. Для этого открывается выходной вентиль мерного объёма (15). Ввиду наличия в реакторе значительного вакуума скорость диффузии в нем достаточно велика и поэтому перемешивание эталонного газа с газом реактора происходит довольно быстро. Спустя некоторое время вновь производится напуск газа из реактора в масс-спектрометр открытием вентиля (3) и измеряется изотопный коэффициент. В этом случае измерение может производиться длительное время, т. к. изотопный состав газа в реакторе при его расходовании меняется лишь незначительно. Обозначим этот изотопный коэффициент через  $K_3$ . Он определяется величинами, уже перечисленными при описании коэффициента  $K_2$ , а кроме того в него входят: количество  $^{36}$  изотопа эталонного аргона  $\mathcal{E}^{36}$  и количество  $^{40}$  изотопа эталонного аргона  $\mathcal{E}^{40}$ . При этом в нашем случае изотопные составы воздушного и

эталонного аргона идентичны, т. е.  $\frac{\mathfrak{A}^{36}}{\mathfrak{A}^{40}} = \frac{B^{36}}{B^{40}} = K_B$

и кроме того имеет место соотношение  $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}^{36} + \mathfrak{A}^{40}$  (если пренебречь малым количеством изотопа воздушного аргона 38), тогда

$$K_3 = \frac{B^{36} + \mathfrak{A}^{36}}{B^{40} + \mathfrak{A}^{40} + X} \quad (\text{II. 4})$$

После отсчёта коэффициента  $K_3$  закрывается вентиль (15), а аргон из дозирующей системы удаляется при открытом вентиле (16) через вентиль (26) и систему насосов.

На этом кончается цикл измерения радиогенного аргона в пробе. Его количество может быть определено из трех соотношений (II. 2), (II. 3) и (II. 4)\*. Если разрешить эту систему относительно  $X$ , получим

$$X = \mathfrak{A} \frac{(K_B - K_3)(K_B - K_2)}{(K_3 - K_2)(K_B + 1)K_B} \quad (\text{II. 5})$$

Так как  $K_B \ll 1$ , величиной  $1 + K_B$  в знаменателе можно пренебречь.

Предположим теперь, что амплитудные характеристики электрометрических усилителей линейны. Это обеспечивается наличием в них 100% обратной связи. Пусть вместо истинных изотопных коэффициентов  $K_i$  мы, из-за незнания точных величин коэффициентов усиления, измеряем некие искаженные величины  $\alpha K_i$ , где  $\alpha$  — поправка. Из формулы (II. 5) видно, что  $X(K_i) = X(\alpha K_i)$ . Следовательно, при рассмотрении метода измерений абсолютная величина изотопных коэффициентов несущественна и не влияет на конечный результат.

#### *Конструкция реактора Дагестанского Филиала АН СССР.*

После спробования ряда вариантов из стекла, кварца и стали лаборатория Дагестанского Филиала АН СССР пришла к конструкции реактора из нержавеющей стали, которая изображена на рис. 5.

Реактор представляет собой цилиндр из нержавеющей стали (1), закрывающийся крышкой (2) на резиновом уплотнении снизу и крышкой с алюминиевой прокладкой сверху. Верхняя крышка при помощи шпилек на резиновом уплотнении прикреплена к головке реактора (5). Места резиновых уплотнений во избежание фона охлаждаются проточной водой. Внутри реактора помещены тигель для пробы породы с

\* Подробно вопрос о соотношениях при измерении, о типе эталонного аргона и о погрешностях измерений был разобран в работе [1].

нагревательной спиралью (3) и кальциевая печь (4), накрытая кварцевым или железным экраном. К верхней крышке реактора прикреплен угольник лампы термопарного вакуумметра (8), штуцер для сообщения с масс-спектрометром и напуска эталонного газа (7), а также вакуумная ловушка, которая на чертеже не изображена. На головке реактора размещены три вентиля.

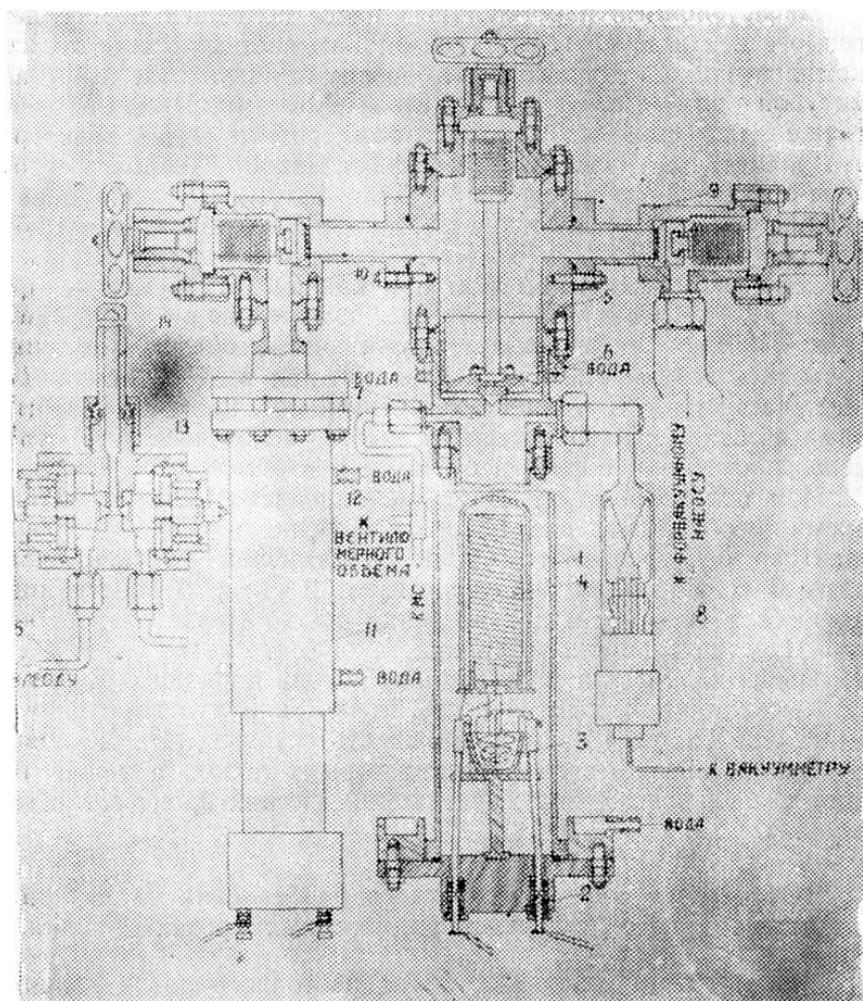


Рис. 5. Реактор для выделения и очистки радиогенных газов.

1) Главный сильфонный вентиль, отсоединяющий объём реактора от головки (6). Этот вентиль осуществляет запира-ние при помощи медного конуса, лежащего на седло в верхней

крышке. 2) Вентиль форвакуумной цепи (9) с резиновым уплотнением. 3) Сильфонный вентиль диффузионного насоса (10). Трубка, исходящая из штуцера (7), снабжена тройником (12). Одно ответвление идет непосредственно к масс-спектрометру, а второе — к дозирующей системе. Последняя состоит из дозирующего объема (14) и корпуса с двумя вентилями (13), который соединен с манометром Мак-Леода медной трубкой (15).

Диффузионный паромасляный насос подвешен непосредственно к вентилю (10). Практика показывает целесообразность комплектования каждого реактора двумя крышками (2) с арматурой для тиглей и кальциевыми печами. Целесообразно также для каждого масс-спектрометра иметь два реактора, что значительно повысило бы эффективность использования масс-спектрометра во времени. Дело в том, что последний в течение всего рабочего дня должен поддерживаться в рабочем состоянии. В то же время длительность работы непосредственно с масс-спектрометром при каждом измерении не превышает 5—10 минут. Поэтому его использование для двух реакторов, обслуживаемых двумя операторами, могутими проводить независимые исследования, при всей своей целесообразности идет не в ущерб качеству работ. Головки с реакторами должны монтироваться на высоте человеческого роста в непосредственной близости от масс-спектрометра.

При пользовании одним лишь кальциевым поглотителем время, необходимое для одного измерения в случае полевых шпатов, не превышает 45 минут, для слюд — 1 часа, а для некоторых осадочных пород достигает 2 часов. В конструкции имеются возможности для введения дополнительных адсорбентов. Чувствительность установки такова, что легко могут быть измерены количества радиогенного аргона порядка  $0,010 \text{ нмм}^3$ .

Высокая производительность, точность и чувствительность описанной системы дают возможность осуществлять массовые измерения абсолютного возраста горных пород, а также исследовать закономерности физико-химических процессов в минералах.

## **2. Обобщение метода изотопного разбавления на случай одновременного измерения радиогенных аргона и гелия.**

Масс-спектрометрический метод изотопного разбавления с применением аргона естественного изотопного состава был разработан в Дагестанском Филиале АН СССР специально для измерения количества радиогенного аргона в калий-содержащих минералах в геохронометрических целях. Геохимические исследования, производимые лабораторией, привели к

необходимости одновременного измерения радиогенных аргона и гелия на одной и той же пробе породы.

Рассмотрим прежде всего вопрос о возможности непосредственного применения аппаратуры для измерения радиогенного гелия с массой 4. Ампула масс-спектрометра может быть заполнена гелием вместо аргона. Это же можно сказать и о дозирующей системе. Реактор в настоящем его виде пригоден для выделения из породы любого благородного газа.

Однако практически при измерении гелия возникает ряд специфических затруднений, которые, правда, легко преодолимы. Прежде всего мы должны попытаться настроить двухлучевой масс-спектрометр на изотопы 3 и 4. Мы видели, что для настройки двухлучевого масс-спектрометра на массы 36 и 40 приходится увеличивать расстояние между щелями коллектора с 2 до 14 мм. Нетрудно убедиться, что для настройки щелей на массы 3 и 4 в 120°-ном масс-спектрометре это расстояние (при постоянном максимальном значении ускоряющего напряжения) необходимо было бы увеличить по крайней мере до 35 мм, что конструктивно невозможно. Следовательно, мы вынуждены отказаться от двухлучевого принципа и перейти на однолучевой, пропуская последовательно мимо щели одного из усилителей то ионный луч массы 3, то луч массы 4.

Далее, мы не имеем возможности учесть примесь в реакторе атмосферного гелия, сорбированного на его стенках и на

поверхности образца. Изотопное отношение  $\frac{\text{He}^3}{\text{He}^4}$  для атмосферного гелия равно  $1,3 \cdot 10^{-4}$ . Поэтому невозможно ожидать большой точности от усилителя с входным сопротивлением  $10^{11} - 10^{12}$  ом, если входное напряжение его периодически изменяется в  $10^4$  раз. Мы не можем, следовательно, измерять изотопный состав газа в реакторе после плавки (коэффициент, аналогичный  $K_2$  по формуле II. 3). Точно так же, как при измерении аргона объемным методом мы не можем контролировать примеси воздушного аргона, нельзя при определении гелия на однолучевом масс-спектрометре контролировать нерадиогенную примесь.

Правда, имеется возможность подавать ионный луч массы 3 на один коллектор двухлучевого масс-спектрометра, а ионный луч массы 4 на другой, регулируя ток магнита, но точность при этом будет также невелика. Однако необходимо помнить, что концентрация атмосферного гелия крайне мала ( $\sim 5 \cdot 10^{-40}/0$ ) и что примесями вида  $D_2$ , НТ и т. д. можно пренебречь, а поэтому масс-спектрометрический способ будет иметь то преимущество перед объемным, что не потребует полной химической очистки гелия в реакторе.

Исходя из вышеизложенного, возможны два варианта измерения содержания гелия в образцах: метод изотопного разбавления—при наличии эталонного гелия, обогащенного по 3 изотопу, и метод внутреннего стандарта, если изотопный состав эталонного гелия идентичен измеряемому. Рассмотрим первый вариант. К нему можно применить формулу, выведенную в работе [1] для случая, когда в качестве эталона для определения радиогенного аргона применен газ, обогащенный по 36 изотопу:

$$X = \vartheta \frac{(K_1 - K_3)(K_B - K_2)}{K_B (K_3 - K_2)(K_1 + 1)} \quad (\text{II. 6})$$

Во избежание недоразумений при применении этой формулы к гелиевому методу, обозначим соответствующие изотопные коэффициенты через

$$X = \vartheta \frac{(\eta_1 - \eta_3)(\eta_B - \eta_2)}{\eta_B (\eta_3 - \eta_2)(\eta_1 + 1)}$$

где  $\eta_1$  — отношение количества изотопа 3 в эталонном гелии к количеству изотопа 4. Если пренебречь  $\eta_2$  и считать, что  $\eta_1 \ll 1$ , получим:

$$X = \vartheta \frac{\eta_1 - \eta_3}{\eta_3} \quad (\text{II. 7})$$

Чем больше будет разность  $\eta_1 - \eta_3$  и чем более эталонный гелий обогащен изотопом 3, тем точнее очевидно будет результат. Аналогичный метод измерения предлагается Демоном и Калпом в работе [7].

Обратимся ко второму варианту. Предположим, что эталонного гелия, обогащенного по изотопу 3, в наличии не имеется. Тогда один из каналов масс-спектрометра настраивается на  $\text{He}^4$ . После выделения и очистки газа из породы открывается вентиль напуска и замечается отклонение выходного прибора  $\alpha_1$ , соответствующее содержанию  $\text{He}^4$  в реакторе. После этого через дозирующую систему производится напуск в реактор известного количества  $\vartheta_{\text{He}} \text{мм}^3$  эталонного газа  $\text{He}^4$ . При этом угол отклонения выходного прибора увеличится до  $\alpha_2$ , так как диффузия гелия в реакторе произойдет почти мгновенно. Количество  $\text{He}^4$  может быть получено по формуле:

$$\text{He}^4 = \vartheta_{\text{He}} \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} \quad (\text{II. 8})$$

Этот вариант является разновидностью метода внутреннего стандарта. Необходимо подчеркнуть, что вентиль напуска должен быть при измерении He в реакторе и при напуске эталона непрерывно открыт на постоянную величину, так как в противном случае между величинам  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  не будет никакой связи. Необходимой предпосылкой этого варианта измерений является и то, чтобы количество газа в реакторе было велико по сравнению с расходом его в процессе измерения, иначе результат получится заниженным. Поэтому первый и второй отсчёты должны производиться за возможно короткий промежуток времени. В целях увеличения точности желательно также, чтобы количество эталонного газа было соизмеримым и лучше всего равным измеряемому.

Неоспоримое преимущество описанного масс-спектрометрического метода внутреннего стандарта перед любым объёмным методом заключается в совершенно точном обнаружении массы 4 и независимости от надёжности каких-либо химических адсорбентов.

Рассмотрим теперь случай одновременного измерения количества аргона и гелия из одной пробы. Резервуар эталонного газа (27) (рис. 4) дозирующей системы установки заполняется смесью гелия и аргона в пропорции:  $\beta$  гелия и  $(1-\beta)$  аргона. В ампулу масс-спектрометра (4) (рис. 4) пускается гелий и аргон в любой пропорции. Определить долю  $\beta$  гелия в эталонной смеси можно было бы конечно расчётом парциальных давлений в дозирующей системе. Однако целесообразнее сделать это, измеряя содержание аргона в некоем эталонном образце, т. е. путем калибровки смеси. Если при измерении произвести разбавление не чистым эталонным аргоном, а смесью  $\Xi = \Xi_{\text{He}} + \Xi_{\text{A}}$ , то согласно формуле (II. 5) результат получится завышенным:

$$X = (\Xi_{\text{He}} + \Xi_{\text{A}}) \frac{(K_{\text{B}} - K_3)(K_{\text{B}} - K_2)}{(K_3 - K_2) K_{\text{B}}} = X^1 + X_{\text{ист.}}$$

где истинное содержание аргона  $X_{\text{ист}}$  известно. Тогда очевидно:

$$1 - \beta = \frac{X_{\text{ист}}}{X} = \frac{X_{\text{ист}}}{X^1 + X_{\text{ист}}}, \quad \beta = \frac{X^1}{X}$$

Подготовка системы к измерению производится обычным способом. Затем определяется изотопный коэффициент  $K_2$  (формула II. 3) аргона в реакторе, выделившегося при плавлении образца. Затем масс-спектрометр перестраивается на гелий 4, для чего напуск газа производится из ампулы (4) (рис. 4). При открытии вентиля напуска масс-спектрометра (3) (рис. 4) замечается отклонение выходного прибора усилителя  $\alpha_1$ ,

соответствующее количеству гелия в реакторе, после чего производится напуск эталонного газа в реактор. При этом отклонение прибора увеличивается до  $\alpha^2$ . Далее, масс-спектрометр снова перестраивается на  $A^{36}$  и  $A^{40}$  и производится определение изотопного коэффициента  $K_3$  (ф-ла II. 4). В процессе измерения масс-спектрометр, как обычно, калибруется на значение  $K_B$  (ф-ла II. 2) напуском газа из ампулы. Аргон и гелий в пробе рассчитываются по формулам:

$$X_A = (1 - \beta) \cdot \vartheta \frac{(K_B - K_3)(K_B - K_2)}{(K_3 - K_2) \cdot K_B} \quad (\text{II. 9})$$

$$X_{\text{He}} = \beta \vartheta \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}$$

Таким способом нами были получены данные о миграции гелия и аргона в углистом сланце, роговой обманке и пироксене [66].

### 3. Некоторые практические замечания об эксплуатации масс-спектрометрической установки\*.

Устранение течей в реакторе, дозирующей системе, самом масс-спектрометре занимает практически значительную долю времени обслуживающего персонала. Для целей течеискания в системе нами был приспособлен масс-спектрометр МС—2М. Для этого один из его каналов настраивается на  $\text{He}^4$ , а подозрительные в неплотности места установки при открытом вентиле напуска обдуваются гелием из резинового баллона. При попадании струи гелия на дефектное место прибор усилителя показывает отклонение. Такой прием значительно экономит время для отыскания неисправностей.

Основой измерительной установки является масс-спектрометр. В процессе измерений этот сложный агрегат, содержащий более 100 электронных ламп различных типов, а также высоковакуумную технику, должен быть непрерывно включенным. При массовых измерениях цикл непрерывной работы доходит до 10 дней. Поэтому наибольшее количество неисправностей обычно наблюдается в электронной схеме. Это не удивительно, так как если имеется какая-то конечная (хотя и малая) вероятность выхода из строя одной электронной лампы, то вероятность выхода из строя одной из 100 ламп будет в 100 раз больше.

\* См. также [8].

Основным источником погрешностей является электрометрический усилитель постоянного тока, который подвержен дрейфу и требует для стабильной работы предварительного прогрева в течение нескольких часов. Это свойство усилителей обще всем электронным системам усиления постоянного тока. От этой нестабильности полностью избавиться можно будет лишь в том случае, если перейти на усиление переменного тока. Такое пожелание следует выразить конструкторам масс-спектрометров, тем более, что из произведенных нами исследований порога чувствительности измерительной установки по аргону вытекает настоятельная необходимость снижения уровня флуктуаций и повышения чувствительности электрометра по напряжению. Дальнейшие помехи часто встречаются с курбелями декадных переключателей потенциометра, конструкция которых весьма слаба. Образующийся на ламелях и щетках слой окиси нередко является источником термо-эдс, обуславливающей большие скачки и вариации показаний выходного гальванометра. Во избежание этого ламели следует периодически протирать крокусом и смазывать бескислотным вазелином.

Наиболее серьезным повреждением, встретившимся нам в процессе четырехлетней эксплуатации, является выход из строя металлических ловушек трубы-анализатора и прогрессивное падение вакуума в них. Ловушки имеют форму сосудов Дьюара с внутренним сосудом, изготовленным из листовой стали. Нами обнаружено, что при использовании в целях охлаждения жидкого воздуха и особенно жидкого кислорода стенки внутреннего стального сосуда подвергаются интенсивной коррозии. Отсюда следует, что для охлаждения ловушек настоятельно необходимо пользоваться жидким азотом, который не может обусловить коррозии стали.

Наряду с этим имеется еще один источник повреждений внутреннего стакана ловушки. Он изготовлен из двух спаянных между собой частей и при значительных перепадах температуры спаи подвергаются частым повреждениям.

К сожалению, жидкий азот не всегда может оказаться доступным. В этом случае, как показал наш опыт, целесообразно покрыть внутреннюю поверхность новых ловушек тонким слоем клея БФ или эмалита. Подобным способом нам удалось повысить вакуум в одной из поврежденных ловушек с  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  мм рт. ст.

Некоторые из ловушек в процессе длительной эксплуатации оказались разъеденными коррозией настолько, что керосин, залитый во внутренний стакан, просачивался наружу и

давал пятна на поверхности. Разумеется, такие ловушки не могли быть восстановлены с помощью лака или клея и нам пришлось разработать новую конструкцию разъёмных металлических ловушек. Эти ловушки в течение трёхлетней эксплуатации показали себя с весьма положительной стороны.

Принцип конструкции остался тем же, но наружный и внутренний стаканы выточены из целого куска стали марки 20 и имеют толщину стенок 3—5 мм. Все сопряжения в этих ловушках выполнены не с помощью паек, а в виде разъёмного соединения с профилем и алюминиевыми прокладками. Такая конструкция зарекомендовала себя весьма положительно и обеспечивает установление высокого вакуума  $\sim 10^{-7}$  мм рт. ст. в течение полутора часов после включения насосов. Обладая большой тепловой инерцией, ловушки требуют значительных затрат жидкого азота при первоначальном охлаждении, но в дальнейшем расход жидкого азота невелик. При ежедневной 14-часовой работе масс-спектрометрической установки расход жидкого азота на все ловушки составляет 2 сосуда Дьюара ёмкостью 15 литров на 3 дня.

---

## ГЛАВА II.

### МЕХАНИЗМ МИГРАЦИИ РАДИОГЕННЫХ ГАЗОВ В МИНЕРАЛАХ

#### 1. Формальная теория диффузии

Тот факт, что абсолютный возраст пород и минералов, измеренный аргоновым методом, дает нередко значения, заниженные в сравнении с результатами свинцового метода, обнаружился почти одновременно с выходом в свет работы Олдрича и Нира в 1948 г. [9], которую можно считать основополагающей для данного направления. К тому времени было уже накоплено много данных по гелиевому методу и достаточно хорошо изучены причины, могущие обусловить потерю гелия. К такому отношению нарушили кристаллических решеток минералов (напр. [10]), а также диффузию (напр. [11]). Сравнения гелиевого метода с аргоновым весьма убедительно говорили в пользу последнего. Если энергия вылета  $\alpha$ -частиц из урана и тория равна  $\sim 5$  мэв, то энергия радиоактивной отдачи атома аргона не превышает 30 эв. Радиус атома аргона в 1,5 раза больше атома гелия и подвижность его в любых структурах поэтому также должна быть меньшей. С накоплением данных по аргоновому методу выяснилось, что некоторое занижение возраста, особенно древних образцов, является скорее правилом, чем исключением.

Для учёта утечек радиогенного аргона были даже выдвинуты предложения о применении одних особых «эмпирических» констант распада калия для слюд, других — для полевых шпатов, и т. п. [12, 13]. Поэтому исследователи снова обратились к гипотезе диффузии радиогенного аргона из пород и минералов в окружающее пространство. Казалось бы, существенным подкреплением этой гипотезы являлся тот факт, что атмосферный аргон на 99,6% состоит из изотопа 40. Такое обогащение атмосферы радиогенным аргоном легко было бы объяснимым, если можно было бы считать, что его источником являются диффузионные потери из материалов литосферы

Насколько нам известно, первой работой, трактующей потери радиогенного аргона из минералов на основе количественного учёта диффузии, является статья Гентнера и др. [14], относящаяся к 1953 году. С тех пор было опубликовано большое число работ, трактующих вопрос с этой точки зрения. Поэтому мы считаем целесообразным подробно остановиться на количественном описании явления диффузии.

Наиболее просто явления диффузии проявляют себя в газах и жидкостях. Сложнее протекают они в твердых телах. Частицы вещества (атомы и молекулы), находясь в непрерывном тепловом движении, энергия которого однозначно связана с температурой среды, и обладая от соударения до соударения известной длиной свободного пробега, проникают через границу раздела между двумя разнородными средами. Эти границы постепенно размываются, и, так как тепловое движение частиц является хаотичным, неупорядоченным, то процесс диффузии будет стремиться стереть границы раздела, сравнивать концентрации веществ, поскольку это допускается иными физико-химическими факторами. Так как большинство опубликованных работ количественно трактует вопрос диффузионной потери аргона минералами именно в таком смысле, т. е. рассматривая минерал как пористую, губкообразную среду, насыщенную радиогенным аргоном, концентрация которого по порам стремится сравняться с концентрацией в окружающем пространстве, мы введем читателя в количественную сторону дела именно с этой точки зрения.

Все количественные соотношения диффузии базируются на том факте, что вещество перемещается из области большей концентрации в область меньшей концентрации, причем тем быстрее, чем резче меняется концентрация  $C$  по длине  $x$ . Величина  $\partial C / \partial x$  называется градиентом концентрации. Итак, будем считать, что количество вещества  $J$ , диффундирующее каждую секунду через единицу поверхности, перпендикулярной к направлению  $x$ , пропорционально градиенту концентрации:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III. 1})$$

Это исходное в теории диффузии соотношение носит название первого закона Фика. Коэффициент пропорциональности  $D$ , зависящий очевидно как от свойств среды, в которой происходит перенос вещества, так и от свойств самих диффундирующих частиц (их массы, размеров, энергии и пр.),

называется коэффициентом или постоянной диффузии. Из (III. 1) имеем:

$$D = - \frac{J}{\frac{\partial C}{\partial x}}$$

Постоянная диффузии есть количество вещества, ежесекундно проходящее через единицу поверхности, отнесенное к градиенту концентрации, равному единице. Ее размерность

$$[D] = \frac{\frac{\Gamma}{\text{см}^2 \text{ сек.}}}{\frac{\Gamma}{\text{см}^4}} = \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$$

Уравнение (III. 1) удобно для применения в случае стационарных токов диффузии, т. е. когда концентрации во всех точках пространства имеют постоянную величину. Если концентрация, как это имеет место и в нашем случае, изменяется во времени, т. е. имеет место нестационарная диффузия, то необходимо рассмотреть изменение концентрации вследствие притока и убыли вещества в каком-либо малом объеме. Возьмем трубку единичного сечения, по оси  $x$  которой происходит диффузия, и выделим в ней элемент объема двумя перпендикулярными к оси сечениями, находящимися друг от друга на расстоянии  $dx$ . С одной стороны, в этом объеме будет накапливаться вещество, количество которого равно  $\frac{\partial C}{\partial t} dx$ . С другой стороны, это же количество по уравнению (III. 1) должно равняться разности входящего в объем и выходящего из него токов диффузии:

$$J_x - J_{x+dx} = -D \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left( C + \frac{\partial C}{\partial x} dx \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx$$

Приравнявая эти два выражения, получим:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III } 2)$$

Это выражение называется вторым законом Фика. Для случая трех измерений оно обобщается в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 C$$

Все дальнейшие выводы зиждятся на этом соотношении. Оно является дифференциальным уравнением в частных производных параболического типа. Своеобразие решений заключается в выборе системы координат, а также от начальных и граничных условий.

Для случая сферически симметричной диффузии действует уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{III. 3})$$

где  $r$  — радиус-вектор.

Для случая аксиальной симметрии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{III. 4}).$$

Рассмотрим вкратце методы решения этих уравнений для интересующих нас частных случаев.

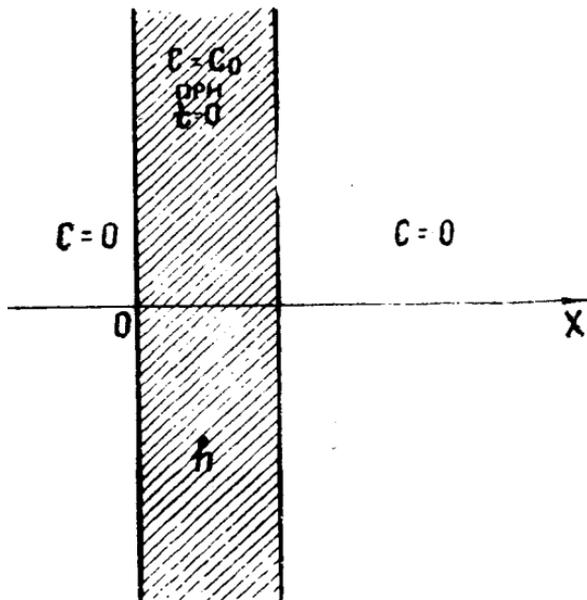


Рис. 6. Диффузия газа из пластинки.

*Случай 1.* Диффузия радиогенного газа из пластинки минерала толщины  $h$  (рис. 6). Предположим, что в начальный момент времени  $t$  внутри пластинки имеет место равномерная

концентрация  $C_0$ , а концентрация радиогенного газа в окружающем пространстве равна нулю во все моменты времени. Эти условия соответствуют образцу, помещенному в реактор, находящийся под откачкой. Хотя реальная картина диффузии может быть и отличается в большей или меньшей степени от только что описанной, тем не менее все без исключения опубликованные работы кладут в основу именно эту картину.

Сформулируем наши начальные и краевые условия математически:

$$\begin{array}{lll} C = C_0 & \text{при } 0 < x < h & \text{в момент } t = 0 \\ C = 0 & \text{при } x = 0, \quad x = h & \text{при } t \geq 0 \end{array}$$

Попытаемся отыскать решение уравнения (III. 2) в виде произведения двух функций  $X(x)$  и  $T(t)$ , из которых первая зависит только от координаты  $x$  и не зависит от  $t$ , а вторая зависит только от  $t$  и не зависит от  $x$ .

$$C = X(x) \cdot T(t)$$

Эти функции, будучи подставлены в уравнение (III. 2), должны обращать его в тождество. Производим соответствующее дифференцирование:

$$\left( \frac{\partial X}{\partial x} = X'; \quad \frac{\partial T}{\partial t} = T' \text{ и т. д.} \right)$$

$$XT' = DTX''$$

Преобразуем это выражение:

$$\frac{T'}{T} = \frac{X''}{X} D$$

Левая часть этого равенства зависит только от  $t$ , а правая — только от  $x$ . Так как эти параметры между собой никак не связаны, то равенство может осуществляться только в том случае, если левая и правая части порознь равны некоторой постоянной величине. Обозначим ее через  $\lambda^2 D$ . Тогда равенство распадается на два:

$$\frac{T'}{T} = -\lambda^2 D \text{ и } \frac{X''}{X} = -\lambda^2,$$

что дает два независимых обыкновенных линейных дифференциальных уравнения:

$$\frac{dT}{dt} + \lambda^2 D T = 0 \quad \text{и}$$

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \lambda^2 X = 0$$

Решением первого из этих двух уравнений является функция

$$T = G e^{-\lambda^2 D t}, \quad \text{а второго}$$

$$X = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x$$

Следовательно, частным решением уравнения (III. 2) будет произведение этих двух функций (постоянную  $G$  объединяем с  $A$  и  $B$ ):

$$C = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) e^{-\lambda^2 D t}$$

Величина  $\lambda$ , находясь под знаком тригонометрической функции, должна, будучи умноженной на  $x$ , иметь характер дуги. При этом необходимо также учесть, что функции  $\sin z$  и  $\cos z$  периодичны. Поэтому, стремясь удовлетворить заданным граничным условиям, положим  $\lambda = \frac{n\pi}{h}$ , где  $n$  — целое число. Подставляем эту величину в частное решение при условиях  $x = h$ ,  $t = 0$ .

$$0 = A_n \sin \frac{n\pi}{h} h + B_n \cos \frac{n\pi}{h} h$$

Отсюда в нашем случае  $B_n = 0$  и частное решение приобретает вид:

$$C_n = A_n \sin \frac{n\pi}{h} x e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{h^2}}$$

Такое решение может быть написано для любого  $n$ . Общее решение будет очевидно суммой всех возможных частных при  $n = 1, \dots, \infty$ .

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin \frac{n\pi}{h} x \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{h^2}}$$

Вдумаемся в это выражение. При  $t=0$  оно представляет собой распределение концентраций внутри пластинки и имеет форму ряда Фурье, в который в интервале  $0 < x < h$  можно разложить любую функцию распределения  $C_0(x)$ .

Следовательно  $A_n$  представляют собой коэффициенты Фурье, которые, как известно, определяются по соотношению

$$A_n = \frac{2}{h} \int_0^h C_0(x) \sin \frac{n\pi x}{h} dx$$

Решение приобретает вид:

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{h} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{h^2}} \cdot \frac{2}{h} \int_0^h C_0(x) \sin \frac{n\pi x}{h} dx \quad (\text{III. 5})$$

В нашем случае  $C_0(x)$  равно постоянной величине  $C_0$

$$A_n = \frac{2C_0}{h} \int_0^h \sin \frac{n\pi x}{h} dx = \frac{2C_0}{n\pi} \left| -\cos \frac{n\pi x}{h} \right|_0^h = \frac{4C_0}{(2\nu + 1)\pi}$$

( $\nu = 0, 1, 2, \dots$ )

(III. 5) переписывается в виде:

$$C = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{2\nu + 1} \sin \frac{(2\nu + 1)\pi x}{h} \cdot e^{-\left[ \frac{(2\nu + 1)\pi}{h} \right]^2 D t} \quad (\text{III. 5a})$$

Реально мы не можем знать распределение концентрации радиогенного газа внутри минерала. Доступной измерению является только средняя концентрация

$$\bar{C} = \frac{1}{h} \int_0^h C dx = \frac{8C_0}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} e^{-\left(\frac{(2\nu+1)\pi}{h}\right)^2 Dt} \quad (\text{III. 6})$$

Для случая, когда требуется вычислить диффузию не из пластинки, а внутрь пластинки при постоянной концентрации во внешнем пространстве, действует соотношение:

$$\bar{C} = C_0 \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} e^{-\left(\frac{(2\nu+1)\pi}{h}\right)^2 Dt} \right] \quad (\text{III. 7}).$$

Часто при измерениях диффузии отбрасывают все члены  $\nu > 0$  и получают первое линейное приближение

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{h^2}} \quad (\text{III. 8}).$$

Результаты измерений удобно представлять графически, прологарифмировав обе стороны этого соотношения:

$$\ln \left( \frac{\bar{C}}{C_0} \right) = \ln \left( \frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{\pi^2 Dt}{h^2} \quad (\text{III. 9})$$

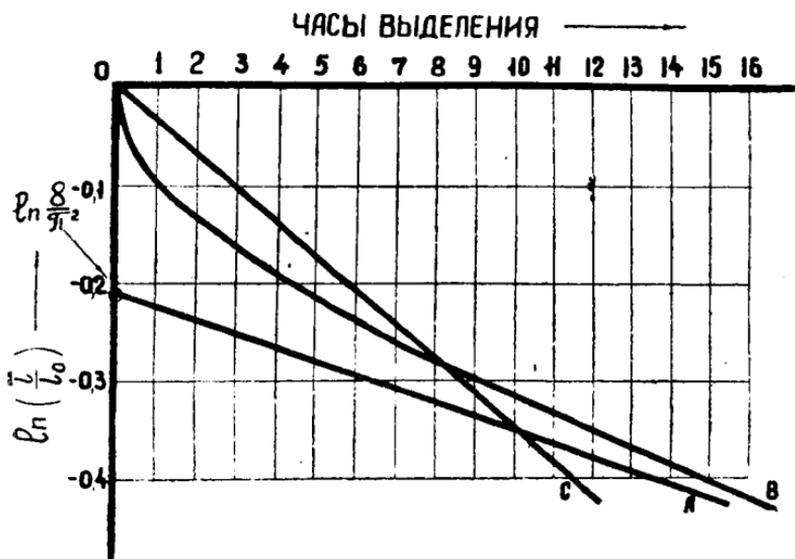
Чтобы установить допустимость подобных упрощений, зададимся конкретным численным примером. Пусть радиогенный газ диффундирует из пластинки минерала толщиной 50 микрон ( $5 \cdot 10^{-3}$  см) при постоянной диффузии, равной  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек. Опыт ставится путем прогрева образца при определенной температуре (которой свойственна заданная величина  $D$ ) в течение 16 часов. Результаты представлены на рис. 7.

Мы видим, что в условиях данной задачи, очень близких к лабораторным, линейное приближение по формуле (III. 9) (прямая А на рис. 7) дает значительное расхождение с точным решением (кривая ОВ). Если бы мы пожелали, как это делает Рейнольдс в работе [15], найти постоянную диффузии по одной точке, например, после прогрева образца в течение 8 часов (ОС рис. 7), то получили бы значительное расхождение с истиной.  $D$  определялось бы соотношением

$$\frac{\pi^2 D}{h^2} = \frac{\left| \ln \left( \frac{C}{C_0} \right) \right|}{t}$$

В нашем случае она равнялась бы  $2,45 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек. Это расходится с истинным значением в 2,5 раза. Мы увидим, что если при таких расхождениях определять теплоту активации, то можно получить еще более высокие погрешности.

Случай плоской диффузии является математически наиболее простым. Однако, практически его трудно увязать с условиями эксперимента, в частности, с размерами исследуемых зерен образца.



Р и с. 7. Линейное приближение кривой диффузии.

*Случай 2.* Более реальным является случай сферически симметричной диффузии, к рассмотрению которого мы сейчас перейдем. Здесь имеется возможность отождествить средний ситовой размер зерен с неким эквивалентным радиусом сферы. При дальнейшем рассмотрении предполагается, что диффузия изотропна, т. е. что  $D$  имеет одинаковое значение по всем направлениям. Современные экспериментальные средства едва ли разрешают констатировать направления преобладающих потоков частиц, покидающих зерна минералов. К тому же последние в большинстве случаев нельзя назвать монокристаллическими. Поэтому мы все пространственные структуры, как например полевые шпаты, сильвины и др. относим к сферическому случаю.

Пусть имеется сфера радиуса  $a$ , концентрация радиогенного газа в которой в начальный момент времени постоянна и равна  $C_0$ . Концентрация радиогенного газа во внешнем пространстве равна нулю в любой момент времени. Так как у нас нет привилегированного направления, концентрация на любых концентрических сферических поверхностях будет зависеть только от времени.

Итак, начальные и краевые условия задачи следующие:

$$\begin{array}{lll} C = C_0 & \text{при} & 0 \leq r < a \quad \text{в момент } t = 0 \\ C = 0 & \text{при} & r > a \quad \text{в любой момент времени} \end{array}$$

(рис. 8).

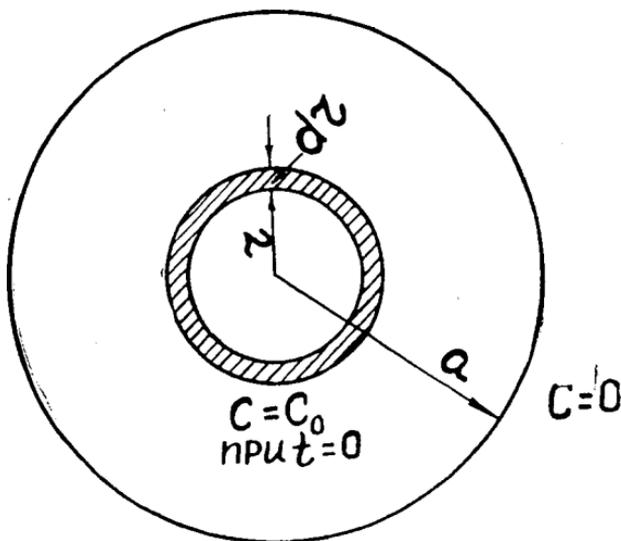


Рис 8. К сферической диффузии.

Для решения задачи воспользуемся уравнением (III. 3). Произведем подстановку

$$U = Cr$$

Тогда имеем:

$$\begin{aligned} C &= \frac{U}{r}, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial t} \\ \frac{\partial C}{\partial r} &= \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} - \frac{U}{r^2}; \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{2}{r^3} U$$

Подстановка в (III. 3) даёт:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \quad (\text{III. 10})$$

Оно тождественно с уравнением (III. 2) для случая плоской диффузии. Граничные и начальные условия будут иметь вид:

$$\begin{aligned} U &= 0 && \text{при } r = 0 \text{ и } r = a && \text{для всех } t \\ U &= rC_0 && \text{при } 0 < r < a && \text{при } t = 0 \end{aligned}$$

Эти условия также тождественны тем, с которыми мы имели дело при рассмотрении плоского случая. Следовательно, общим решением будет:

$$U = \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi r}{a} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{a^2}} \cdot \frac{2C_0}{a} \int_0^a r \sin \frac{n\pi r}{a} dr \quad (\text{III. 11})$$

Интеграл  $\int_0^a r \sin \frac{n\pi r}{a} dr$  берется по частям

$$r = u; \quad dr = du; \quad \sin \frac{n\pi r}{a} dr = dv; \quad -\frac{a}{n\pi} \cos \frac{n\pi r}{a} = v$$

$$\begin{aligned} \int u dv &= uv - \int v du = -\frac{ra}{n\pi} \cos \frac{n\pi r}{a} + \int \frac{a}{n\pi} \cos \frac{n\pi r}{a} dr = \\ &= \frac{a^2}{n^2 \pi^2} \sin \frac{n\pi r}{a} - \frac{ra}{n\pi} \cos \frac{n\pi r}{a} \end{aligned}$$

Переходя к определенному интегралу, получим

$$\left| \frac{a^2}{n^2 \pi^2} \sin \frac{n\pi r}{a} - \frac{ra}{n\pi} \cos \frac{n\pi r}{a} \right|_0^a = -(-1)^n \frac{a^2}{n\pi}$$

Подставим это в (III. 11):

$$U = -\frac{2aC_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}}$$

Переходя обратно к концентрациям, получаем

$$C = -\frac{2aC_0}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}} \quad (\text{III. 12})$$

Это выражение дает мгновенное распределение концентрации газа внутри сферы для любого момента времени  $t > 0$ . Как и в предыдущем случае, оно не имеет большого практического смысла. Поэтому снова определим среднюю концентрацию. Для этого выделим тонкую сферическую оболочку радиуса  $r$  и толщины  $dr$  (рис. 8). Её объём будет  $4\pi r^2 dr$ . Так как концентрация в такой оболочке в силу свойств симметрии будет всюду одинаковой, то в ней будет содержаться количество газа равное  $4\pi r^2 C dr$ . Отсюда вытекает условие для определения средней концентрации:

$$\frac{4}{3} \pi a^3 \bar{C} = 4\pi \int_0^a r^2 C dr \quad \text{или}$$

$$\bar{C} = \frac{3}{a^3} \int_0^a r^2 C dr = -\frac{6C_0}{\pi a^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}} \frac{(-1)^n}{n} \int_0^a r \sin \frac{n\pi r}{a} dr$$

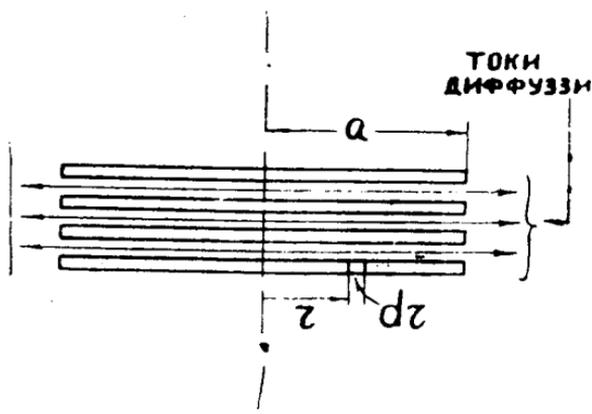
В этом выражении под знак интеграла собраны все величины, зависящие от  $r$ . Сам интеграл известен уже из предыдущего. Воспользовавшись его значением  $-\frac{a^2}{\pi n}$ , получим окончательно:

$$\bar{C} = \frac{6}{\pi^2} C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{a^2}} \quad (\text{III. 13})$$

Для первого приближения имеем:

$$\bar{C} \cong \frac{6}{\pi^2} C_0 e^{-\frac{\pi^2 D t}{a^2}}$$

*Случай 3.* Перейдем теперь к случаю диффузии, происходящей в плоскости и отсутствующей в перпендикулярном ей направлении. Это имеет место при резкой анизотропии и плоской спайности материала. Типичным материалом такого вида является слюда. Здесь очевидно удобно рассмотреть задачу в плоской полярной системе координат для пластинки радиуса  $a$  (рис. 9). В основу положим уравнение (III. 4).



Р и с. 9. К радиально-симметричной диффузии.

Пусть концентрация радиогенного газа в отдельных плоскостях в начальный момент времени  $t = 0$  постоянна и равна  $C_0$ . Концентрация газа в окружающем пространстве равна нулю в любой момент времени. В силу аксиальной симметрии концентрация в любом тонком концентрическом кольце будет постоянной. Сформулируем начальные и граничные условия математически.

$$\begin{aligned} C &= C_0 \quad \text{при } 0 < r < a \quad \text{в момент } t = 0 \\ C &= 0 \quad \text{при } r > a \quad \text{в любой момент времени.} \end{aligned}$$

Применим, как и в случае плоской диффузии, перпендикулярной спайности, метод разделения переменных. Предположим, что решение уравнения (III. 4) имеет вид произведения

двух функций  $R(r)$  и  $T(t)$ , из которых первая зависит только от  $r$ , а вторая только от  $t$ :

$$C = R(r) \cdot T(t)$$

Продифференцировав, подставим это выражение в (III. 4):

$$RT' = D(R''T + \frac{1}{r}R'T), \text{ или } \frac{T'}{T} = \frac{D}{R}(R'' + \frac{1}{r}R')$$

Здесь мы видим снова, что левая часть зависит только от  $t$ , а правая только от  $r$ . Это может иметь место только тогда, когда левая и правая части порознь равны некоей константе  $\lambda^2 D$ . Система распадается на два обыкновенных дифференциальных уравнения:

$$T' + \lambda^2 D T = 0$$

$$R'' + \frac{1}{r}R' + \lambda^2 R = 0$$

Как известно, решением первого из этих двух уравнений является функция

$$X = Ge^{-\lambda^2 D t}$$

Второе же уравнение не имеет простого решения. Оно является нелинейным дифференциальным уравнением Бесселя. Его решениями являются функции Бесселя первого вида нулевого порядка  $J_0(\lambda r)$ , имеющиеся в таблицах специальных функций (напр. [17]). Следовательно, частное решение (III. 4) будет иметь вид:

$$C = A J_0(\lambda r) e^{-\lambda^2 D t}$$

Аналогично плоскому случаю общее решение будет бесконечной суммой всех частных решений

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} A_m J_0(\lambda r) e^{-\lambda^2 D t}$$

Чтобы удовлетворить начальным условиям, т. е.  $C=C_0$  при всех  $0 < r < a$  и  $t=0$ , необходимо, чтобы бесконечный ряд

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} A_m J_0(\lambda r)$$

изображал постоянную  $C_0$  в интервале  $0 < r < a$ . Следовательно, разложение величины  $C_0$  нужно произвести не в бесконечный тригонометрический ряд типа Фурье, а в ряд функций Бесселя, нулевые значения которых будут не  $n\pi$ , а  $\mu_0^m$  где  $m = 1, 2, 3 \dots$  Коэффициенты разложения  $A_m$ , как показывается в теории дифференциальных уравнений в частных производных, снова будут определяться формулами, аналогичными разложению в тригонометрический ряд:

$$A_m = \frac{2C_0}{a^2 [J_1(\mu_0^m)]^2} \int_0^a J_0\left(\frac{\mu_0^m}{a} r\right) r dr.$$

Здесь величины  $\mu_0^m$  являются последовательными корнями порядка  $m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) Бесселевой функции первого рода нулевого порядка, определяемой рядом:

$$J_0(kr) = 1 - \left(\frac{kr}{2}\right)^2 + \frac{\left(\frac{kr}{2}\right)^4}{1^2 \cdot 2^2} - \frac{\left(\frac{kr}{2}\right)^6}{1^2 \cdot 2^2 \cdot 3^2} + \dots$$

Функция Бесселя первого рода первого порядка  $J_1(kr)$  дается рядом

$$J_1(kr) = -\left(\frac{kr}{2}\right) + \frac{\left(\frac{kr}{2}\right)^3}{1^2 \cdot 2} - \frac{\left(\frac{kr}{2}\right)^5}{1^2 \cdot 2^2 \cdot 3} + \dots$$

Из этих рядов нетрудно видеть, что

$$\int_0^a J_0\left(\frac{\mu_0^m}{a} r\right) r dr = \left| \frac{a}{\mu_0^m} r J_1\left(\frac{\mu_0^m}{a} r\right) \right|_0^a = \frac{a^2}{\mu_0^m} J_1\left(\mu_0^m\right)$$

Следовательно, коэффициенты Фурье будут равны

$$A_m = \frac{2C_0}{\mu_0^m J_1(\mu_0^m)}$$

Общее решение приобретает следующий окончательный вид:

$$C = 2C_0 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_0^m J_1(\mu_0^m)} J_0\left(\frac{\mu_0^m}{a} r\right) e^{-\left(\frac{\mu_0^m}{a}\right)^2 D t} \quad (\text{III. 14})$$

Для определения средней концентрации  $\bar{C}$  в круглой пластинке выделим на ней тонкое коаксиальное кольцо радиуса  $r$  и толщины  $dr$ . Так как концентрация  $C$  во всех точках этого кольца одинакова, то содержание газа в нем будет  $2\pi r C dr$ . Полное содержание газа во всей пластинке будет

$2\pi \int_0^a C r dr$ . С другой стороны, это же содержание, выраженное через среднюю концентрацию, равно  $\pi^2 a \bar{C}$ . Поэтому средняя концентрация получится из выражения

$$\bar{C} = \frac{2}{a^2} \int_0^a C r dr$$

В выражении (III. 14) под знак интегрирования следует подвести только величины, зависящие от  $r$ :  $\int_0^a J_0\left(\frac{\mu_0^m}{a} r\right) r dr$

Значение этого интеграла нам известно уже из предыдущего. Оно равно  $\frac{a^2}{\mu_0^m} J_1(\mu_0^m)$ . Поэтому

$$\bar{C} = 4C_0 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(\mu_0^m)^2} e^{-\left(\frac{\mu_0^m}{a}\right)^2 D t} \quad (\text{III. 15})$$

Здесь  $\mu_0^m$  — последовательные корни уравнения  $J_0(z) = 0$ . Они равны

$$\begin{array}{l} m = 1 ; 2 ; 3 ; 4 \\ \mu_0^m = 2,405; 5,520; 8,654; 11,792. \end{array}$$

Первым приближением зависимости (III. 15) будет

$$\bar{C} = \frac{4C_0}{5,8} e^{-\left(\frac{2,405}{a}\right)^2 Dt} \quad (\text{III. 16})$$

Итак, мы разобрали случаи диффузии из плоского кристалла в направлении, перпендикулярном его поверхности, из сферы и в плоскости круглой пластинки. Чем же различаются эти случаи между собой? Для ответа на этот вопрос мы построили график (рис. 10) для  $D = 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек для пластины толщиной  $5 \cdot 10^{-3}$  см, сферы радиуса  $5 \cdot 10^{-3}$  см и круглой пластинки радиуса  $5 \cdot 10^{-3}$  см. Из рисунка видно, что сферический случай дает наиболее резкий спад содержания газа. Это и понятно, так как сфера имеет большую свободную поверхность.

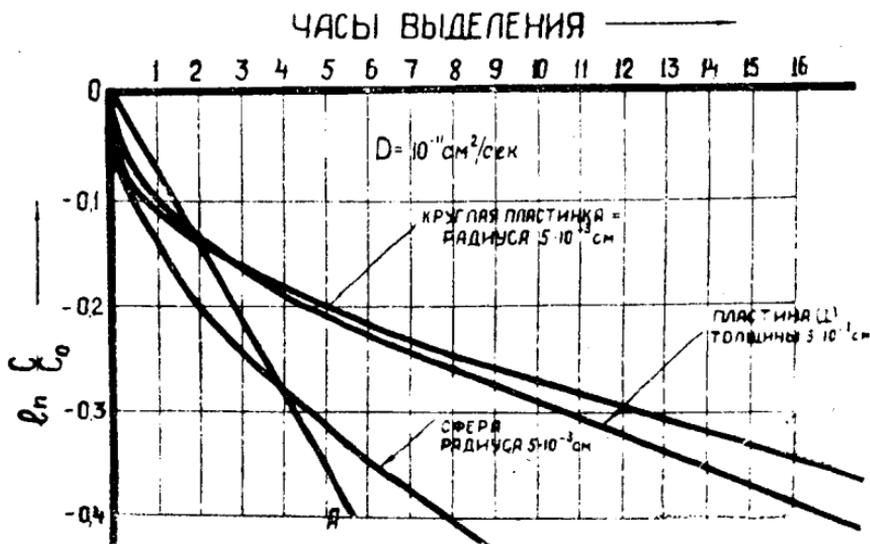


Рис. 10. Сравнение плоской, аксиально симметричной и сферически симметричной диффузии при одинаковом „ $\alpha$ “.

Оба плоских случая (диффузия в плоскости и перпендикулярно ей) довольно близки друг другу. Однако современная экспериментальная методика не может претендовать на большую точность как определения содержания радиогенного газа в образцах, так и на большую точность математической обработки результатов. Поэтому можно утверждать, что разобранные случаи по порядку величины дают один и тот же результат. Что же касается линейных приближений, то они

могут значительно исказить результат. Так, если мы определили бы постоянную диффузии  $D$  для сферы приближенно на основании измерения  $C$ , скажем через 4 часа после начала прогрева (ОА на рис. 10), то получили бы заведомо искаженную величину  $3,2 \cdot 10^{-11}$ . Погрешность может достигать чрезвычайно больших величин, если линейно определять постоянную диффузии для системы, содержащей несколько фаз.

При выводах всех соотношений мы предполагали, что начальная концентрация радиогенного газа задана и не интересовались закономерностями и причинами его возникновения. Данная картина справедлива для всех лабораторных опытов. Постоянная радиоактивного превращения материнского вещества настолько мала, а длительность геологических эпох настолько велика, что в процессе любого мыслимого эксперимента при естественном течении распада и диффузии содержание радиогенных веществ не изменилось бы. Смысл лабораторной деятельности сводится к тому, что процесс диффузии интенсифицируют настолько, чтобы сделать его измеримым. На основе определенных опытным путем «интенсифицированных» постоянных диффузии можно, владея закономерностями их изменения, произвести пересчеты к нормальным геологическим условиям путем экстраполяции по весьма большому интервалу температур, времени и пр. Сопоставляя полученную путем таких экстраполяций картину с реально наблюдаемой, можно делать выводы о правильности той или иной гипотезы.

Мы увидим из последующего, что экстраполяция постоянной диффузии  $D$  к нормальной температуре приводит к столь малым величинам, что ее влияние при всех обстоятельствах будет ничтожным. Мы вынуждены либо искать иного объяснения механизма потерь радиогенных веществ из минералов, либо же делать различные более или менее неправдоподобные гипотезы о возможных закономерностях изменения  $D$  с температурой.

Приведем, тем не менее, соотношения, учитывающие одновременно и процесс радиоактивного накопления, и процесс диффузии. Для определенности рассмотрим вопрос применительно к превращению калия  $40$  в аргон  $40$ . Второй закон Фика (III. 2) для данного случая следует несколько изменить.

Скорость изменения концентрации во времени  $\frac{\partial A^{40}}{\partial t}$  будет определяться не только членом, учитывающим утечку  $A^{40}$  вследствие диффузии  $D \frac{\partial^2 A^{40}}{\partial x^2}$ , но и некоторым дополнительным членом, так называемой «функцией источника», представляющим собой количество  $A^{40}$ , возникающего в еди-

нице объема за единицу времени. Накопление радиогенного аргона происходит согласно известной зависимости,

$$A^{40} = \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right)$$

где  $K_0^{40}$  — начальная концентрация калия 40 в минерале, которую будем считать постоянной по объему,  $\lambda_k$  — постоянная К-захвата ядра  $K^{40}$ ,  $\lambda$  — постоянная радиоактивного превращения  $K^{40}$ .

Искомая функция источника будет очевидно равна производной этого выражения по времени

$$K(r, t) = \frac{d}{dt} \left[ \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right) \right] = \lambda_k K_0^{40} e^{-\lambda t}$$

Функция источника обозначена через  $K(r, t)$  потому, что она в общем случае может зависеть как от времени, так и от координат.

Итак, второй закон Фика приобретает форму:

$$\frac{\partial A^{40}}{\partial t} = D \nabla^2 A^{40} + \lambda_k K_0^{40} e^{-\lambda t} \quad (\text{III. 17})$$

Следует обратить внимание на то, что уравнение, использованное Гентнером и др. в их работе [14], является неверным. Оно приводится в виде:

$$\frac{\partial A^{40}}{\partial t} = D \nabla^2 A^{40} + \lambda \left( \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} - A^{40} \right)$$

Формально выражение

$$\lambda \left( \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} - A^{40} \right) = \lambda_k K_0^{40} \left[ 1 - (1 - e^{-\lambda t}) \right] = \lambda_k K_0^{40} e^{-\lambda t}$$

тождественно с выведенным нами для функции источника. Однако  $A^{40}$  означает здесь не концентрацию радиогенного аргона в минерале, являющуюся функцией от координат, а ту концентрацию, которая имела бы место, если бы отсутствовала диффузия. Таким образом, у Гентнера функция источника при равномерном распределении калия становится функцией координат. Иными словами, скорость радиоактивного превращения калия становится функцией координат, что является

физической несообразностью. Отсюда следует, что количественные выводы, сделанные авторами [14], являются сомнительными. Мы не имеем возможности вникать в анализ погрешностей, возникающих из-за этого упущения, но можно ожидать, что координатная зависимость  $A^{40}$  окажется сглаженной, что несомненно приведет к заниженным значениям  $D$ .

Уравнение (III. 17) можно проинтегрировать подстановкой

$$f = A^{40} + \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} e^{-\lambda t}$$

Беря производные

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial A^{40}}{\partial t} - \lambda_k K_0^{40} e^{-\lambda t}; \quad \nabla^2 A^{40} = \nabla^2 f$$

и подставляя их в исходное уравнение, мы убеждаемся, что оно приобретает вид второго закона Фика относительно  $f$ :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla^2 f$$

Рассмотрим плоский случай

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

Краевые и начальные условия задачи будут следующими:

$$f = \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} \quad \text{при } 0 < x < a \text{ в момент } t = 0$$

$$f = 0 \quad \text{при } x = 0 \text{ и } x = h \text{ в любой момент времени}$$

Решение очевидно будет иметь вид аналогичный (III. 5a)

$$f = \frac{4 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40}}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{2\nu+1} \sin \frac{(2\nu+1)\pi}{h} x e^{-\left[ \frac{(2\nu+1)\pi}{h} \right]^2 D t}$$

$$\text{Но } A^{40} = f - \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} e^{-\lambda t}$$

Следовательно

$$A^{40'} = \frac{4 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40}}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{2\nu+1} \sin \frac{(2\nu+1)\pi x}{h} \cdot e^{-\left[\frac{(2\nu+1)\pi}{h}\right]^2 Dt} - \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} e^{-\lambda t}$$

Действительно, полученное решение удовлетворяет краевым и начальным условиям задачи. Однако начальная концентрация равна нулю. Поэтому вместо  $A^{40}$  нами поставлена величина  $A^{40'}$ , т. к. уравнению будет удовлетворять не только функция  $A^{40}$ , но и любая другая функция типа  $C A^{40'}$ , где  $C$  — постоянный (т. е. не зависящий от времени и координат) множитель. Благодаря равенству нулю начальной концентрации мы потеряли одну произвольную постоянную. Восстановим ее, подставляя найденную функцию в исходное дифференциальное уравнение. Предварительно, однако, сделаем полученное выражение более обозримым, разложив не зависящую от координат величину  $K_0^{40}$  в ряд Фурье по тригонометрическим функциям той же кратности. Коэффициентами Фурье, как и в плоском случае без распада, будут:

$$K_{0n}^{40} = \frac{2K_0^{40}}{h} \int_0^h \sin \frac{n\pi x}{h} dx = \frac{4K_0^{40}}{(2\nu+1)\pi} \quad (\nu=0, 1, 2, \dots)$$

Тогда решение приобретает вид:

$$A^{40'} = \frac{4 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40}}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{2\nu+1} \sin \frac{(2\nu+1)\pi x}{h} \cdot \left( e^{-\left[\frac{(2\nu+1)\pi}{h}\right]^2 Dt} - e^{-\lambda t} \right) \quad (\text{III. 18})$$

Определим теперь постоянную  $C$ , подставляя (III. 18) в исходное уравнение:

$$C \frac{\partial A^{40'}}{\partial t} = CD \frac{\partial^2 A^{40'}}{\partial x^2} + \lambda_k K_o^{40} e^{-\lambda t}$$

Тогда

$$C = \frac{\lambda_k K_o^{40} e^{-\lambda t} \frac{1}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sin \frac{(2\nu+1)\pi x}{h} \cdot \frac{1}{2\nu+1}}{\frac{\partial A^{40'}}{\partial t} - D \frac{\partial^2 A^{40'}}{\partial x^2}}$$

Беря производные величины  $A^{40'}$  и производя соответствующие преобразования, получаем

$$C = \frac{1}{1 - \left[ \frac{(2\nu+1)\pi}{h} \right]^2 \frac{D}{\lambda}}$$

Выпишем теперь общее выражение для  $A^{40}$ :

$$A^{40} = \frac{4 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_o^{40}}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{2\nu+1} \cdot \frac{\sin \frac{(2\nu+1)\pi x}{h}}{1 - \left[ \frac{(2\nu+1)\pi}{h} \right]^2 \frac{D}{\lambda}}$$

$$\left[ - \left[ \frac{(2\nu+1)\pi}{h} \right]^2 Dt \right] e^{-\lambda t} \quad \text{(III. 19)}$$

Средняя концентрация, аналогично (III. 6), будет:

$$\bar{A}^{40} = \frac{8 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_o^{40}}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} \cdot \frac{e^{-\left[ \frac{(2\nu+1)\pi}{h} \right]^2 Dt} - e^{-\lambda t}}{1 - \left[ \frac{(2\nu+1)\pi}{h} \right]^2 \frac{D}{\lambda}} \quad \text{(III. 20)}$$

Мы видим, что выражение (III. 20) для концентрации радиогенного аргона с учётом диффузии имеет вид своеобразного закона радиоактивного накопления дочернего вещества. В самом деле, при  $D = 0$ .

$$\bar{A}^{40} = \frac{8 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40}}{\pi^2} (1 - e^{-\lambda t}) \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2}$$

Но  $\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} = \frac{\pi^2}{8}$ . Следовательно,

$$\bar{A}^{40} = \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} (1 - e^{-\lambda t})$$

Чем более соизмеримы величины  $\frac{\pi^2}{h^2} (2\nu+1)^2 D$  и  $\lambda$ , тем меньше будет  $\bar{A}^{40}$ . Для некоторого достаточно большого  $\nu$  неизбежно наступит равенство.

$$\frac{(2\nu+1)^2 \pi^2}{h^2} D = \lambda$$

Для последующих гармоник разности экспонент станут даже отрицательными. Отрицательная разность означает, что скорость накопления меньше скорости потери продукта распада.

Аналогичный прием может быть также применен для случая плоской диффузии из круглой пластинки [16].

$$\frac{\partial A^{40}}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 A^{40}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial A^{40}}{\partial r} \right) + \lambda_k K_0^{40} e^{-\lambda t}$$

Решение ищем в форме ряда Бесселевых функций первого рода нулевого порядка  $J_0$  (кг) по собственным значениям  $\mu_0^m$ .

$$A^{40} = \sum_{m=1}^{\infty} C_m \left[ e^{-\left(\frac{\mu_0^m}{a}\right)^2 Dt} - e^{-\lambda t} \right] J_0 \left( \frac{\mu_0^m}{a} r \right)$$

Поступая аналогично предыдущему и производя интегрирование и дифференцирование соответствующих функций Бесселя при помощи их рядов, определяем постоянную интегрирования  $C_m$ . Она будет равна

$$C_m = \frac{2 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40}}{\mu_0 J_1(\mu_0^m) \left[ 1 - \left( \frac{\mu_0^m}{a} \right)^2 \frac{D}{\lambda} \right]} *$$

Решение для данного случая получит окончательный вид:

$$A^{40} = 2 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0 \left( \frac{\mu_0^m}{a} r \right) \left[ \frac{e^{-\left( \frac{\mu_0^m}{a} \right)^2 D t} - e^{-\lambda t}}{-e^{-\lambda t}} \right]}{\mu_0^m J_1(\mu_0^m) \left[ 1 - \left( \frac{\mu_0^m}{a} \right)^2 \frac{D}{\lambda} \right]} \quad (\text{III. 21})$$

Средняя концентрация равна

$$\bar{A}^{40} = \frac{2}{a^2} \int_0^a A^{40} r dr = 4 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left[ \frac{e^{-\left( \frac{\mu_0^m}{a} \right)^2 D t} - e^{-\lambda t}}{e^{-\lambda t}} \right]}{(\mu_0^m)^2 \left[ 1 - \left( \frac{\mu_0^m}{a} \right)^2 \frac{D}{\lambda} \right]} \quad (\text{III. 22})$$

Также как и в предыдущем случае (III. 22) при  $D = 0$  переходит в закон радиоактивного накопления дочернего вещества

$$\bar{A}^{40} = 4 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(\mu_0^m)^2} = \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right)$$

Мы не будем производить вывода формул для сферического случая, ввиду сомнительной практической необходимости. Приведем лишь формулу, выведенную Дугласом Алленом [18] несколько иным методом и имеющую вид, совершенно аналогичный выведенным нами уравнениям (III. 20) и (III. 22):

\* В наших работах [16] и [19] ошибочно вместо  $1 - \left( \frac{\mu_0^m}{a} \right)^2 \frac{D}{\lambda}$  поставлено  $1 + \left( \frac{\mu_0^m}{a} \right)^2 \frac{D}{\lambda}$ , что однако не повлияло на сделанные в них выводы.

$$\bar{A}^{40} = \frac{6 \frac{\lambda_k}{\lambda} K_0^{40}}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \frac{e^{-\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 D t} e^{-\lambda t}}{1 - \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 \frac{D}{\lambda}} \quad (\text{III. 23})$$

Как мы видели из предыдущего, величины  $\frac{(2\nu + 1)^2 \pi^2 D}{h^2 \lambda}$  или  $\left(\frac{\mu_0^m}{a}\right)^2 \frac{D}{\lambda}$  могут быть выбраны в качестве критерия влияния диффузии. Так как вести подсчёты с точностью выше пятой гармоники едва ли возможно, целесообразно в качестве критерия влияния диффузии поставить условие:

$$\frac{100D}{h^2 \lambda} \ll 1 \quad (\text{III. 24})$$

Если задаться величиной  $\lambda = 5,51 \cdot 10^{-10} \text{ лет}^{-1} = 1,75 \cdot 10^{-17} \text{ сек}^{-1}$ , размером зерен материала  $10^{-1} \text{ см}$ , то постоянная диффузии, способная обусловить ощутимое влияние на содержание  $A^{40}$ , будет  $1,75 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Можно подойти к вопросу оценки влияния диффузии и несколько иначе. Возьмем первое приближение выражения (III. 20) и разделим его на первое приближение разложения в ряд закона радиоактивного накопления:

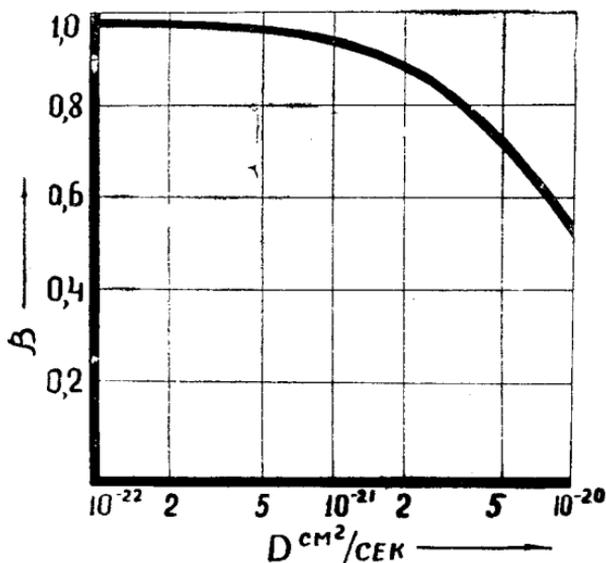
$$\beta = \frac{e^{-\frac{\pi^2}{h^2} D t} e^{-\lambda t}}{\left(1 - \frac{\pi^2 D}{h^2 \lambda}\right) \left(1 - e^{-\lambda t}\right)}$$

Зададимся максимальным значением возраста  $3 \cdot 10^9 \text{ лет} \cong \cong 10^{17} \text{ сек}$  и размером частиц  $10^{-1} \text{ см}$  и подсчитаем, как будет изменяться  $\beta$  при различных  $D$ . Расчётная формула приобретает вид:

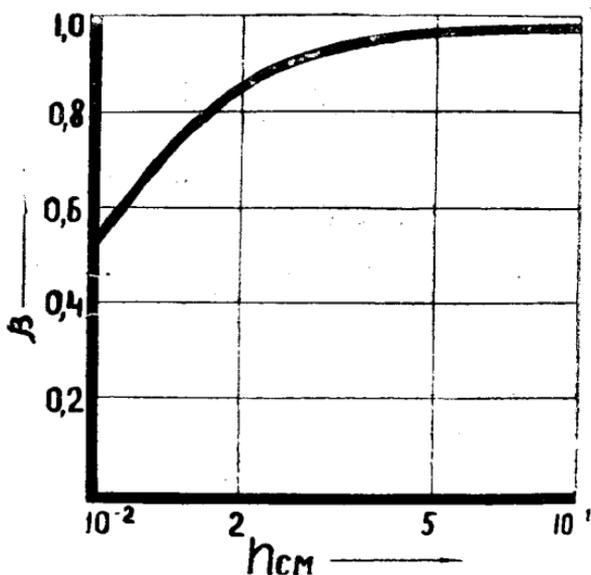
$$\beta = \frac{e^{-10^{20} D} - 0,1738}{(1 - 5,72 \cdot 10^{19} D) 0,8262}$$

Эта зависимость изображена на рис. 11. Мы видим, что при данной величине  $h$  диффузия будет серьезно влиять на содержание аргона только начиная со значений  $D \geq 10^{-21} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Проследим аналогично влияние размера  $h$  при  $D = 10^{-22} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Для этого подметим, что величина  $\beta$  не изменится, если  $\frac{D}{h^2}$



Р и с. 11. Зависимость коэффициента потерь радиогенного аргона от постоянной диффузии при возрасте  $3 \cdot 10^9$  лет.



Р и с. 12. Зависимость коэффициента потерь радиогенного аргона от размера зерен при возрасте  $3 \cdot 10^9$  лет.

остается постоянным. Следовательно данные рис. 11 можно пересчитать. Они представлены на рис. 12. Потери на диффузию, как видно из кривых, весьма резко зависят от размеров частиц пробы и менее резко от постоянной диффузии. Одни и те же пределы изменения величины  $\beta$  соответствуют изменению  $D$  на два порядка и изменению  $h$  всего лишь на один порядок.

Отчего мы при расчётах задались коэффициентом диффузии  $10^{-22}$  —  $10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек? Соответствует ли это реальному положению вещей? Ведь в работе Рейнольдса [15] фигурируют коэффициенты диффузии того же порядка.

В работе Гентнера [14] потери радиогенного аргона также объясняются при помощи коэффициента диффузии  $10^{-19}$  —  $10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек. Ответ прост: если бы мы задались меньшими  $D$ , то расчётные соотношения не показали бы никакого влияния диффузии и оказались бы бесполезными. Если задаться большими величинами, то получилось бы, что все без исключения абсолютные возрасты оказались заниженными, что совершенно неправдоподобно. Следовательно для гипотезы диффузии жизненно необходимо, чтобы постоянные диффузии радиогенного аргона в горных породах имели порядок  $10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек, но эта гипотеза остается пока только гипотезой, причем такой, правдоподобность которой с каждым новым исследованием непрерывно уменьшается.

Действительно, посмотрим, какие вообще значения  $D$  должны считаться наиболее вероятными. Воспользуемся для этого формулой сферической диффузии (III. 23) и построим

зависимости  $\frac{A^{40}}{K^{40}}$  от  $t$  для различных значений  $\frac{Da^2}{\lambda}$ . Полученные кривые приведены на рис. 13. Задавшись значением

$D = 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек и рассматривая кривую для  $\frac{Da^2}{\lambda} = 10^{-1}$ ,

мы видим, что для зерен диаметром 1,5 мм, начиная с возраста  $10^9$  лет, содержание радиогенного аргона начинает резко уменьшаться (максимум на кривой  $\frac{Da^2}{\lambda} = 10^{-1}$ ). Для зерен

же диаметром 0,15 мм при этом значении  $D$  максимальное содержание радиогенного аргона будет наблюдаться при возрасте  $10^8$  лет (максимум на кривой  $\frac{Da^2}{\lambda} = 10$ ). Поэтому при

$D = 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек и любых реальных  $a$  значения абсолютного возраста будут сильно искажены. Можно показать, что при значениях  $\pi^2 Da^2 > \lambda$  зависимость  $\frac{A^{40}}{K^{40}}$  от времени вообще

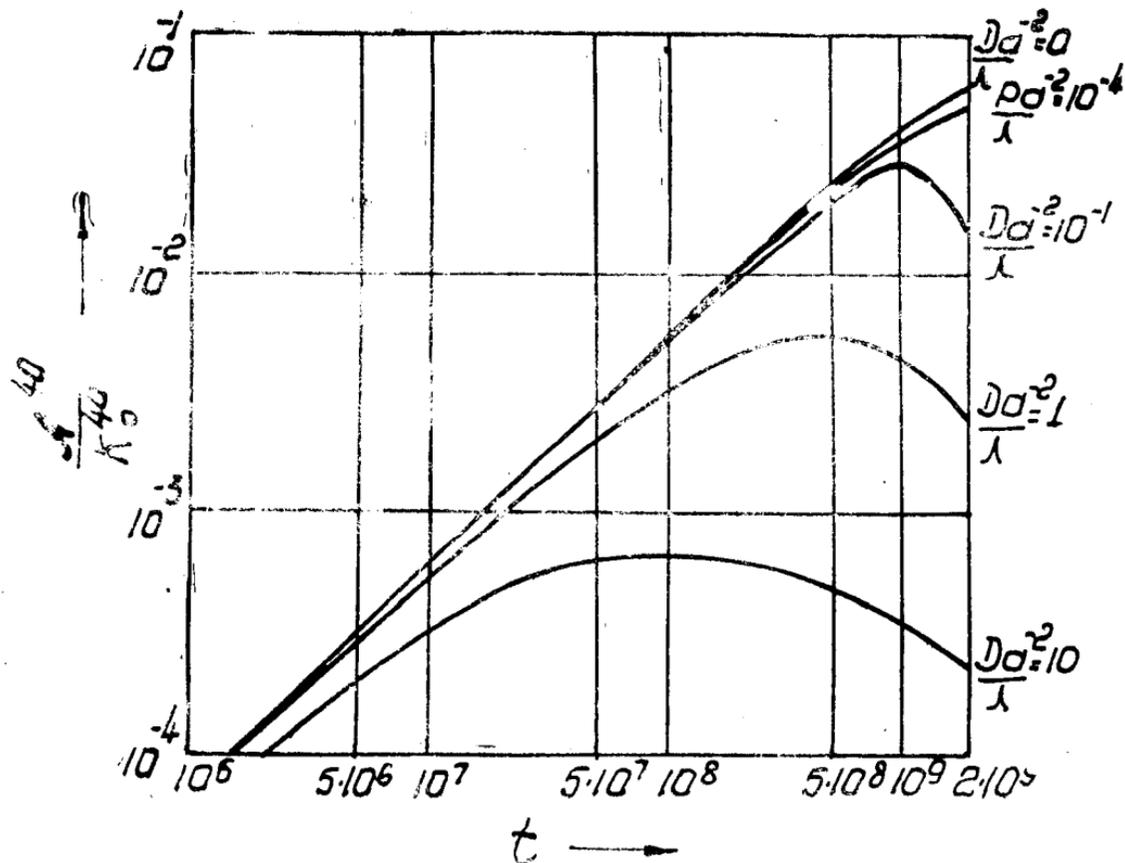


Рис. 13. Зависимости  $\frac{A^{40}}{K_0^{40}}$  от  $t$  для различных значений  $\frac{Da^{-2}}{b}$

становится асимптотической, т. е. отношение  $\frac{A^{40}}{K^{40}}$  перестает

расти при увеличении  $t$ . Так, например, для значения  $\frac{Da^{-2}}{\lambda} = 1$

отношение  $\frac{A^{40}}{K^{40}}$  при любых значениях  $t$  не может дать возраст

больше  $1,3 \cdot 10^8$  лет. Это соответствует при значении  $D = 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек диаметру зерен порядка 0,5 мм. При таком значении  $D$  диффузия радиогенного аргона перестала бы сказываться на цифрах абсолютного возраста только

для зерен, имеющих диаметр  $\geq 50$  мм (кривая  $\frac{Da^{-2}}{\lambda} =$

$= 10^{-4}$ ). Еще более абсурдный результат получается, если мы примем значение  $D$ , предложенное Рейнольдсом для полевых шпатов и равное  $10^{-19}$  см<sup>2</sup>/сек [15]. В этом случае диффузия радиогенного аргона не сказывалась бы на цифрах абсолютного возраста только для зерен, имеющих диаметр  $\geq 150$  мм. Однако к счастью это не так, и часто значения абсолютного возраста, полученные аргоновым методом для зерен значительно меньшего диаметра, хорошо согласуются с данными других методов. Очевидно поэтому, что постоянная диффузии радиогенного аргона в минералах должна иметь значительно меньшую величину, чем полученная Гентнером [14] и Рейнольдсом [15]. Поэтому весь тот формальный аппарат, который мы воздвигли в настоящем разделе, имеет достоинство гипотетического суждения: «если-то». Кроме того, он является важным лабораторным подспорьем, приводящим, например, к заключению, что постоянные диффузии слюд и полевых шпатов при геологически правдоподобных температурах не могут быть больше  $10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек.

В заключение настоящего раздела мы обсудим еще один важный аспект трактовки потерь аргона из пород при помощи диффузии, а именно, правомерность краевого условия  $C = 0$  при всех  $t$ .

Строго говоря, это соответствует минералам, помещенным с момента своего образования в откачиваемый вакуумный сосуд. В действительности же можно утверждать, что откуда бы эти минералы не были взяты, они в течение всей своей истории были окружены мощной газовой атмосферой с большим содержанием аргона.

Отсюда следует, что если бы процессы в горных породах строго подчинялись законам диффузии, т. е. если бы аргон мог перемещаться только из области высокой концентрации в

область низкой концентрации, то можно было бы совершенно не опасаться потерь аргона из минералов. Скорее существовала бы интенсивная диффузия извне во внутрь минерала. Такая возможность существовала бы вплоть до некоторого «критического» возраста [19], определяемого равенством объёмных концентраций атмосферного и радиогенного аргона, определяемого соотношением

$$t_{\text{крит.}} = \frac{1}{\lambda} \ln \left[ 1 + \frac{R+1}{R} \frac{A_{\text{атм.}}^{40}}{K_{\text{пор}}^{40}} \right] \quad (\text{III. 25})$$

Для иллюстрации предположим, что содержание аргона в атмосфере за последний миллиард лет изменилось мало [20]. Зададимся некоторым гипотетическим материалом, нарастание радиогенного аргона в котором происходило бы особенно быстро. Возьмем например силвин возраста 1 млрд лет, имеющий содержание калия 60% и плотность 2. При данных условиях образец должен был бы иметь  $A^{40} \text{ нмм}^3/\text{г}/K^{40} = 5 \cdot 10^{-2}$ . Количество радиогенного аргона в нем составляло бы 3 нмм<sup>3</sup>/г. Объём одного грамма минерала равен 500 мм<sup>3</sup>. Объёмная концентрация даже такого предельно богатого калием материала составляла бы всего лишь 0,6%, в то время как концентрация аргона в воздухе ~ 1%. Мы видим, следовательно, что «критический возраст» здесь превышает 1 млрд лет. Для полевых шпатов он оказался бы равным десяткам миллиардов лет.

Но данная аргументация содержит упрощение: сочетание минерал-атмосфера представляет собой типичную двухфазную систему, к которой следовало бы применить соотношение [22], [23]:

$$C = C_0 \frac{K\sqrt{D_1}}{K\sqrt{D_2} + \sqrt{D_1}} \left[ 1 - \frac{\frac{x}{2\sqrt{D_2}t}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_2}t}} e^{-y^2} dy \right]$$

Здесь  $C_0$  — начальная концентрация аргона в атмосфере (предполагается, что токи диффузии извне и изнутри минерала протекают независимо, подчиняясь закону суперпозиции),  $K$  — отношение равновесных концентраций аргона в минерале и в атмосфере,  $D_1$  — постоянная диффузия аргона в атмосфере,  $D_2$  — постоянная диффузия аргона в минерале.

Интеграл в формуле является табулированной функцией ошибок, обозначаемой в американской литературе через

$$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Прежде всего нужно отметить, что постоянная диффузии в атмосфере несоизмеримо больше таковой в минерале. Полагая  $D_1 \rightarrow \infty$ , получаем

$$C = KC_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

Но это выражение представляет собой формулу для диффузии газа извне в полупространство, характеризуемое величиной  $D$ , при постоянной внешней концентрации  $C_0$ . Следовательно к данному случаю применимы все формулы, выведенные нами ранее, причем внешняя концентрация должна быть уменьшена в  $K$  раз.

Предположим сначала, что  $K = 1$ , и рассмотрим первое приближение выражения для диффузии газа из внешнего пространства (III. 7) внутрь минерала:

$$\bar{A}^{40} = A_0^{40} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{n^2}} \right)$$

Зададимся реальным примером в виде полевого шпата возраста 1 млрд лет, содержанием калия 10% и плотности 2,5. Этому соответствует отношение  $A^{40} \text{ нмм}^3/\text{г}/K^0/0 = 5 \cdot 10^{-2}$ , содержание  $A^{40} = 0,5 \text{ нмм}^3/\text{г}$  и объёмная концентрация аргона 0,125%. Одновременно за  $10^9$  лет в минерал при коэффициенте диффузии  $D = 10^{-20} \text{ см}^2/\text{сек}$  продиффундировало бы извне

$$A = 1\% \left( 1 - e^{-3,3} \right) = 0,28\%$$

воздушного аргона. При измерении на масс-спектрометре мы получили бы величину  $K_2$ , равную

$$K_2 = \frac{B^{36}}{X + B^{40}} \cong \frac{9,5}{125 + 280} = 0,0235$$

Практически коэффициенты  $K_2$  при нормальных измерениях получаются значительно меньшими. Вобщем, при измерении радиогенного аргона должно было бы наблюдаться прогрес-

сирующее с возрастом обогащение воздушной примеси аргона, что не имеет места.

Таким образом мы видим, что коэффициент равновесной концентрации  $K$  для системы минерал-атмосфера должен быть значительно меньше единицы. В этом смысле принятое нами предположение о нулевой концентрации аргона в окружающем пространстве можно считать оправданным; предположение же о «критическом возрасте» и о диффузии аргона в обратном направлении должно отпасть. Но есть еще один факт, который нельзя опустить при обсуждении возможностей формальной теории диффузии. Мы уже показали (рис. 12), что размеры частиц, согласно этой теории, должны были бы чрезвычайно резко влиять на содержание радиогенного аргона в нем. Однако многочисленные определения аргона, произведенные различными авторами на расчлененных породах и на терригенных осадках (напр. [21]) не дают однозначной корреляции между макроразмерами частиц и содержанием радиогенного аргона. Если это имело бы место, то следовало бы только произвести ситовой анализ терригенных осадков, определить содержание радиогенного аргона в каждой из фракций и простым пересчётом по формулам (III. 22) и (III. 23) определить как коэффициент диффузии, так и истинное значение абсолютного возраста.

В настоящем разделе нами развит формальный аппарат теории диффузии и подвергнуты обсуждению его возможности. Этот аппарат хорошо аппроксимирует временные закономерности выделения аргона в лабораторной обстановке при повышенных температурах. Для того, чтобы развитая теория могла быть использована в расчётах при геологических интервалах времени, необходимо предположить, что постоянная диффузии при нормальной температуре имеет величину не менее  $10^{-20}$  —  $10^{-21}$  см<sup>2</sup>/сек. Между тем произведенные нами измерения и расчёты говорят о том, что эта величина для слюд и полевых шпатов не превышает  $10^{-30}$  см<sup>2</sup>/сек. Далее, опыт определения радиогенного аргона говорит о том, что не существует однозначной корреляции между дисперсностью материала и содержанием аргона в нем.

Приведенные до сих пор факты приводят нас к заключению, что действительный механизм потери радиогенного аргона минералами отличается от «классического» процесса диффузии.

## 2. Понятие о физической теории диффузии в кристаллах.

### Методы определения постоянной диффузии.

Современная физическая теория достаточно полно и глубоко объясняет процессы диффузии в твердых телах. По этому вопросу имеется обширная литература [22—27]. Авторы в настоящем разделе не претендуют на полное изложение вопроса, а касаются отдельных элементарных его сторон постольку, поскольку это имеет отношение к истолкованию опытных фактов, освещенных в этой книге.

Если первоначально казалось, что сохранность радиогенных газов в минералах и породах есть вопрос специфически геологический или геохимический, т. е. что атомы радиогенных газов в естественных структурах повинуются своим собственным законам, то сейчас все более и более становится ясным, что опытные факты являются блестящей иллюстрацией теории твердого тела. Создаются обширные возможности для применения аналогий и целых разделов готовой физической теории, что, естественно, не может не принести положительных результатов.

С другой стороны, физика имеет возможность абстракции, имеет возможность упрощать рассматриваемые кристаллические структуры. По существу, сейчас глубоко разработана только теория щелочно-галоидных бинарных кристаллов. Геохимия находится в этом отношении в более затруднительном положении: ее структуры заданы самой природой. Нельзя, например, создать плоскую решетку слюды и полевого шпата. Но при исследовании естественных структур становится ясным, что целый ряд закономерностей, установленных физикой для простейших моделей, является общим и для природных материалов.

В газообразной среде, где отдельные частицы вещества могут свободно перемещаться со средней скоростью  $v$ , время от времени соударяясь между собой в конце длины свободного пробега  $\lambda$ , существует диффузия — взаимное проникновение частиц, причем коэффициент диффузии определяется соотношением:

$$D \cong \frac{\lambda v}{3};$$

В кристаллической среде, где отдельные частицы имеют фиксированные положения, могут существовать только их колебания вокруг точек равновесия. Ни о длине свободного

пробега, ни о средней скорости не может быть и речи. Вышеприведенное соотношение становится неприменимым. Вообще, если взять совершенную, упорядоченную кристаллическую решетку, то электролитическая проводимость и диффузия в этом, в целом электрически нейтральном, образовании невозможна. Наряду с этим, электролитическая проводимость и диффузия являются неоспоримыми физическими реальностями, нуждающимися в объяснении. Следовательно, не только минералы, но и синтезируемые в лаборатории кристаллы не соответствуют нарисованной выше модели. Вместе с тем, эта модель в общих чертах верна. Об этом говорят не только микроскопические, но и рентгеноструктурные исследования, свидетельствующие о строгой архитектонике кристаллических сред. Поэтому речь может идти только о второстепенных, незаметных при первом изучении, отклонениях, которые и являются причинами также незаметных на первый взгляд электропроводности и диффузии. Если бы различные явления переноса вещества в кристаллах были доминирующими, то невозможно было бы сохранение в течение целых геологических эпох горных пород и минералов, а литосфера напоминала бы собою смесь всех веществ и элементарных частиц.

Было сделано предположение (сейчас уже превратившееся в экспериментальную достоверность), что идеально упорядоченное состояние в кристаллах примерно осуществляется только вблизи абсолютного нуля, и что при повышенных температурах в структурах встречаются дефекты — элементарные нарушения, передвижение которых и являются причиной процессов переноса. Теория рассматривает 6 основных типов нарушений:

а) фононы — квантованные стоячие волны в цепочках узловых частиц кристаллов, обуславливающие часть теплопроводности;

б) свободные электроны и дырки;

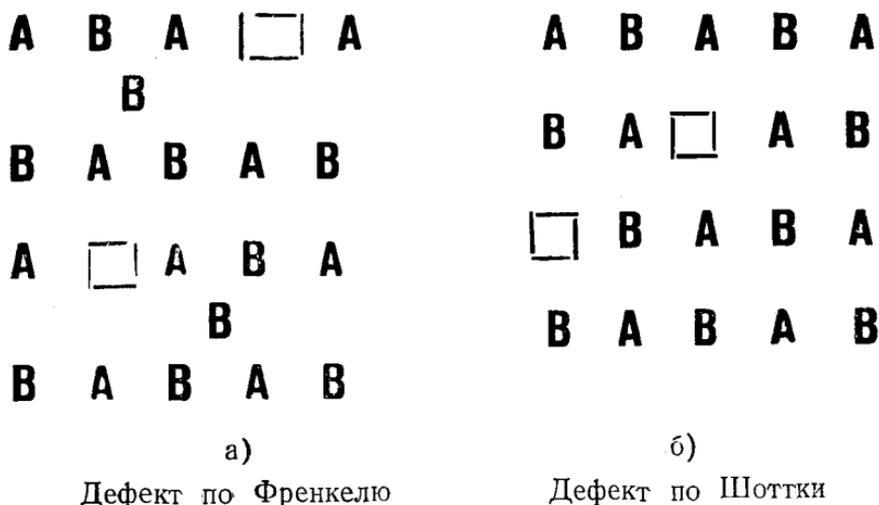
в) экситоны — частично рекомбинировавшие пары электрон-дырка, в целом электрически нейтральные;

г) вакантные узловыe места и частицы в междуузлиях;

д) примесные атомы в узлах или междуузлиях;

е) дислокации — систематические искажения регулярности строения кристалла.

Для нас сейчас особый интерес представляют собой узловые вакансии и роль примесных атомов. Для конкретности и простоты будем проводить все дальнейшие рассуждения применительно к ионному кристаллу типа сильвина ( $KCl$ ). Там, где это возможно по современному состоянию вопроса, будем делать обобщения на более сложные случаи.

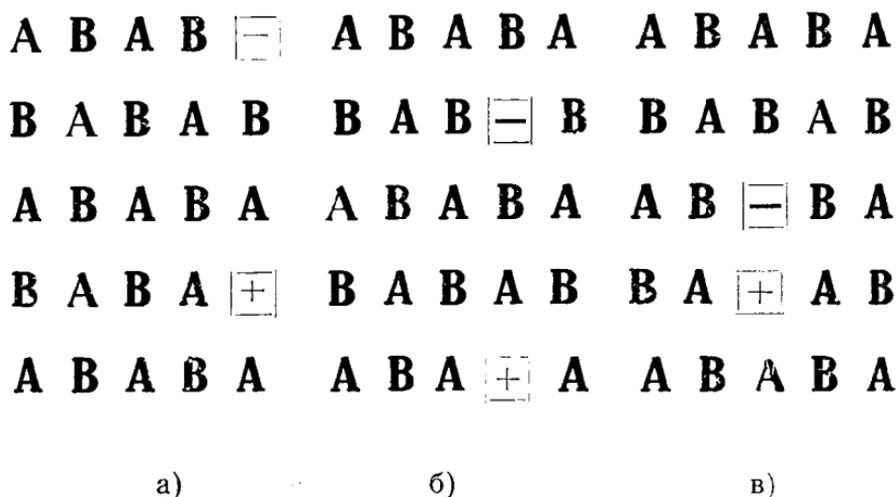


Р и с. 14. Виды дефектов в кристаллах.

Для нас особо существенны два вида дефектов: типа Френкеля и типа Шоттки. В дефектах типа Френкеля часть атомов В, под влиянием каких-либо активирующих обстоятельств (например нагрева, или «фононного» столкновения) смещаются из узловых положений и переходят в междузлия. В узле образуется вакансия, или «дырка» (рис. 14а). В дефектах типа Шоттки образуются вакансии как атомов А, так и атомов В, причем кристалл в целом остается электрически нейтральным. Как показывает теория, этот тип дефектов симптоматичен для щелочно-галогидных кристаллов.

Образовавшаяся таким образом «дырка» всегда может стать причиной возникновения процессов переноса. Это иллюстрируется на рис. 15. Соседние с дыркой атомы, получив определенную энергию активации, становятся в состоянии преодолеть определенный потенциальный барьер  $\Delta E$  и «проваливаются» в потенциальную яму, образованную соседней вакансией. Возможность этого процесса становится особенно наглядной, если учесть, что в нормальной решетке атом А испытывал, наряду с силами притяжения соседними атомами В, еще и силы отталкивания со стороны «диагональных» атомов А. При наличии соседней дырки одна из этих отталкивающих сил будет отсутствовать и открываются «ворота» для миграции. В той цепочке, куда перескочил атом А, устанавливается нормальное распределение А и В. Образовавшиеся таким образом вакансии будут стихийно блуждать по

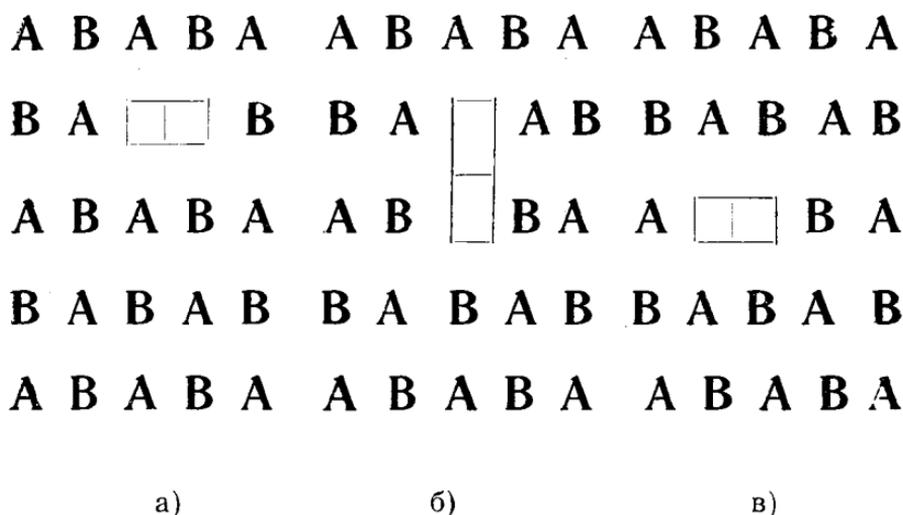
кристаллу, образуя «частицы», аналогичные молекулам в кинетической теории газов. Процессы переноса становятся объяснимыми



Р и с. 15. Миграция одиночных вакансий и образование парной вакансии.

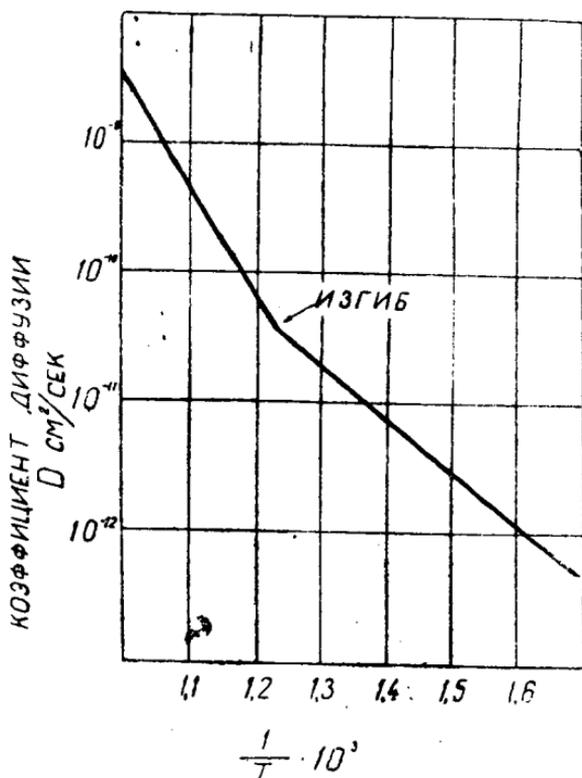
Особую роль в ионных кристаллах играют ассоциировавшиеся пары вакансий А и В (рис. 15в). Они, очевидно, являются атомным аналогом экситонов. Зейтц показал, что такие пары особенно склонны к ассоциации при низких температурах и объяснил ею помутнение кристаллов под влиянием рентгеновских лучей. Процесс миграции пар иллюстрируется на рис. 16. Теоретические подсчёты показывают, что энергия активации таких пар значительно меньше, чем для одиночных дырок. Это понятно, так как пара вакансий предоставляет соседним атомам большую свободу перемещения. Было также показано, что пара вакансий обладает дипольным моментом. Таким образом, пары будут влиять на диэлектрическую постоянную и угол потерь в кристаллах.

Особую роль в кристаллах играют примеси. Если, например, в решетке КСl присутствует некоторое количество  $p$ -двухвалентной  $(++)$  примеси, то в целях сохранения элект-



Р и с. 16. Миграция парной вакансии.

рической нейтральности кристалла в целом необходимо допустить, что в кристалле в этих условиях должно образоваться такое же количество  $n$  вакансий калия. С точки зрения миграции частиц в кристаллах примесные центры представляют собой особую «опасность». Мы упомянули выше, что для образования обычных дырок необходимо некоторое возбуждение, активация решетки. Можно предвидеть, что число этих дырок будет сильно зависеть от температуры, возрастая с ее увеличением. Что же касается дырок, образовавшихся вследствие наличия примесей, то они будут структурными, обязательными для любой температуры. Следовательно, при низких температурах в процессах переноса будут превалировать явления примесной проводимости, а при высоких — явления, связанные с образованием «своих собственных» дырок — собственной проводимости. Для иллюстрации влияния примесей мы, забегаая несколько вперед, приведем рис. 17 где изображена зависимость коэффициента диффузии в NaCl, полученная Мепотером, Круксом и Маурером методом радиоактивных изотопов [28]. Перегиб на кривой происходит потому, что при температурах меньших, чем  $450^{\circ}\text{C}$ , процессы переноса управляются миграцией вакансий положительных ионов, обусловленных присутствием двухвалентных примесных атомов. Для более высоких температур процесс миграции обусловлен нормальными дефектами типа Шоттки.



Р и с. 17. Температурная зависимость коэффициента диффузии в ионных кристаллах, иллюстрирующая влияние примесей, по Мепотеру, Круксу и Мауреру.

Остановимся несколько на количественной стороне дефектов типа Френкеля (рис. 18). Пусть  $n_p$  — число узлов решетки,  $n^1_{\mu} = \beta n_p$  — число возможных положений атома в междуузлиях,  $n_{\mu}$  — число атомов, находящихся в междуузлиях, которое, в случае отсутствия примесей, равно количеству вакантных узловых мест  $n_{\mu} = n_v$ . Если через  $E$  обозначить разность потенциальных энергий атома в узле и в междуузлии, а через  $U$  — высоту дополнительного потенциального барьера, обеспечивающего устойчивость атома в междуузлии, то веро-

ятность перехода атома из узла в междуузлие будет пропор-

циональной  $e^{-\frac{E+U}{RT}}$

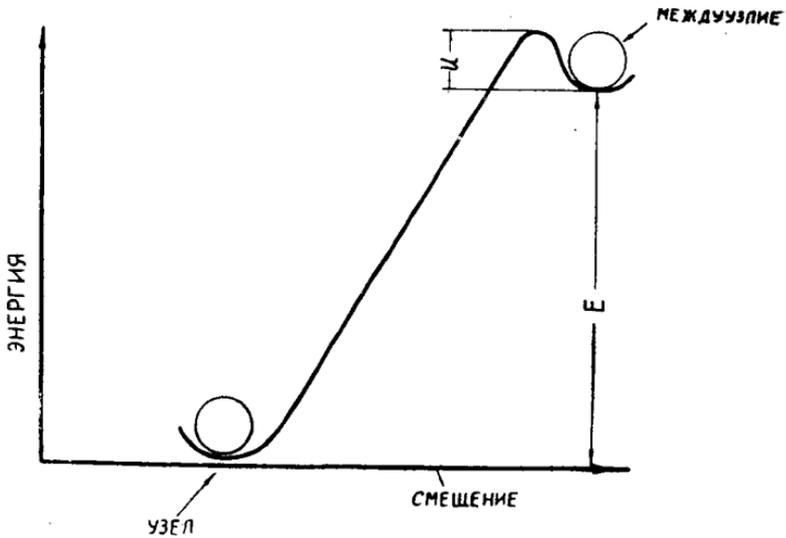


Рис. 18. Энергетические соотношения при образовании дефекта типа Френкеля.

Полное число переходов  $n$  в единицу времени будет пропорционально упомянутой вероятности:

$$n \sim n_p e^{-\frac{E+U}{RT}}$$

Число обратных переходов из междуузлия в узловую вакансию будет пропорциональным числу атомов в междууз-

лиях, вероятности встречи с вакансией  $\frac{n_v}{n_p} = \frac{n_\mu}{n_p}$  и вероят-

ности  $e^{-\frac{U}{RT}}$ , где  $U$  — высота потенциального барьера

$$n \sim \frac{n_\mu^2}{n_p} e^{-\frac{U}{RT}}$$

Во всех вышеприведенных соотношениях коэффициентом пропорциональности являются множители, имеющие порядок величины частоты колебаний узлов решеток. Предположим, что коэффициенты пропорциональности в выражениях, определяющих прямой и обратный переходы, равны.

В равновесном состоянии число прямых переходов должно равняться числу обратных

$$n_p e^{-\frac{E+U}{RT}} = \frac{n_\mu^2}{n_p} e^{-\frac{U}{RT}}$$

Следовательно,

$$n_\mu^2 = n_p^2 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{и} \quad n_\mu = n_p e^{-\frac{E}{2RT}} \quad (\text{III. 26})$$

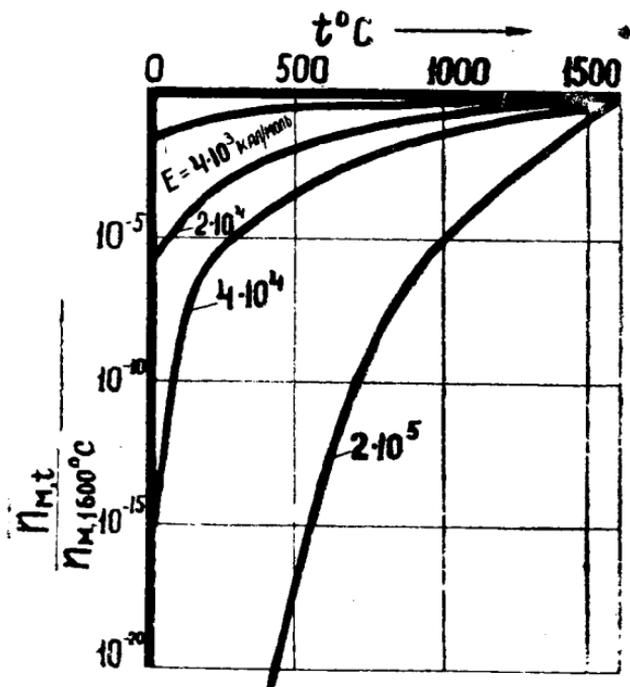
Подобное экспоненциальное выражение характерно для всех температурных зависимостей, связанных с диффузией. В выводе Я. И. Френкеля экспоненциальный множитель представляет собой вероятность того, что частица, обладающая энергией  $kT$ , может преодолеть энергетический барьер  $E$ . Для иллюстрации характера соотношения (III. 26) на рис. 19 построена зависимость относительного числа дефектов Френкеля от температур в интересующем нас интервале и от различных энергий активации  $E$ . Мы видим, что управляющим параметром является энергия активации. При изменении  $E$  на один логарифмический порядок количество дефектов меняется на много логарифмических порядков. Для числа дефектов других типов были получены различные формулы. Но у всех у них есть то общее, что в них фигурирует тот же экспоненциальный множитель. Разумеется, величина энергии активации  $E$  будет зависеть от типа дефекта и от типа решетки, в которой они образуются.

Перейдем теперь к рассмотрению постоянной диффузии  $D$ . При наличии вакансий в решетке соседние частицы получают свободу перемещения в сторону вакансии. Если  $n_v$  — число вакансий в  $1 \text{ см}^3$ ,  $z$  — число частиц, находящихся в ближайшем соседстве с вакансией, то общее число частиц, могущих преодолеть барьер  $U$  и начать двигаться,  $n_n$ , будет

$$n_n = n_v z e^{-\frac{U}{RT}}$$

Если через  $E$  обозначить энергию, необходимую для образования 1 моля вакансий, а через  $n$  — число частиц в  $1 \text{ см}^3$ , то получим:

$$n_{\text{п}} = nze^{-\frac{E+U}{RT}} \quad (\text{III. 27})$$



Р и с. 19. Зависимость числа дефектов типа Френкеля от температуры при различных энергиях активации.

Поскольку число ближайших соседей дефекта в кубической решетке равно 6, а вероятность того, что скорость каждой из частиц направлена в сторону дефекта, равна очевидно  $\frac{1}{6}$ , число  $z$  в этом случае выпадает из нашего соотношения. Поэтому, если в формулу для газовой диффузии вместо длины свободного пробега  $\lambda$  подставить расстояние между двумя ближайшими соседями в решетке  $d$ , а вместо  $v$  — среднюю скорость теплового движения, получим

$$D \cong \frac{dv}{3} e^{-\frac{E+U}{RT}} = \frac{dv}{3} e^{-\frac{Q}{RT}} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{III. 28})$$

Теория первого приближения принимает величину  $D_0$  за постоянную ( $\sim 10^{-3} \text{см}^2/\text{сек}$ ). Мы видим, что  $D_0$  зависит от структуры решетки и, до некоторой степени, от температуры. Для наших целей можно величину  $D_0$  принять за постоянную.

Если диффундирующей частицей является ион, то процессу миграции будет сопутствовать перенос электрических зарядов. Если этот процесс под влиянием внешнего электрического поля упорядочен, то можно говорить о подвижности ионов и подразумевать под ней скорость, достигаемую ионом под влиянием напряженности электрического поля, равной единице. Для этого случая имеет силу соотношение Нернста-Эйнштейна, гласящее, что при заданной температуре отношение подвижностей к постоянным диффузии есть величина постоянная:

$$\frac{U}{D} = \frac{1}{kT} \quad (\text{III. 29})$$

Это соотношение, казалось бы, дает весьма действенное средство для определения коэффициентов диффузии из данных по определению подвижности. Однако, нашей целью является изучение миграции атомов радиогенных газов, электрически нейтральных. Поэтому воспользоваться им мы не сможем.

Все сказанное до сих пор относится к самодиффузии частиц в ионных кристаллах. По отношению к этому вопросу наша проблема—миграция радиогенных нейтральных атомов, спонтанно зарождающихся в кристаллической решетке, является до некоторой степени внешней. Поскольку дефекты в кристаллической решетке—единственная возможная причина миграции вещества в ней, мы приходим к заключению, что перенос радиогенных атомов может быть обусловлен только этим обстоятельством. При этом мы вынуждены выдвинуть гипотезы о природе процесса.

Можно, например, предположить, что радиогенный атом после акта превращения попадает в междуузлие и затем перескакивает в соседние междуузлия отдельными скачками. Можно предположить, что радиогенный атом «захватывается»

мигрирующей мимо него дыркой и этот, многократно повторяющийся процесс, является причиной его перемещения. Наконец, передвижение радиогенного атома можно ассоциировать с миграцией парных дефектов. Рассмотрим несколько опубликованных теорий, а в заключение изложим нашу точку зрения. *Статья о миграции гелия Э. К. Герлинга* опубликована им в 1957 году, хотя является плодом более ранних измерений [11]. Автор считает, что перемещение атомов гелия в кристаллах происходит исключительно от междуузлия к междуузлию и исключает процесс дырочной проводимости на том основании, что большинство силикатов обладает малой электропроводностью. Стремясь объяснить обнаруженную опытным путем большую потерю гелия некоторыми минералами (уранинитами, монацитами, пойкилитовыми лепаритами) исключительно процессом миграции атомов гелия по спайной кристаллической решетке, Э. К. Герлинг приходит к заключению, что значения коэффициента диффузии нужно занизить, приписав эту заниженную величину миграции по междуузлиям. Исследованные опытным путем закономерности показывают, что гелий в данных минералах может находиться в различных состояниях, часть которых обладает весьма малой, часть же — весьма большой энергией активации (40—50 ккал/моль). Исследования основаны на линейном приближении формулы диффузии вида:

$$\frac{dQ}{dt} = K \cdot e^{-\frac{k_1 D^2}{a^2} t}$$

где  $Q$  — количество выделившегося из образца гелия,  $K$ ,  $k_1$  — константы. Откладывая логарифм  $\frac{dQ}{dt}$  в функции времени и пользуясь зависимостью (III.28), автор вычисляет энергии активации  $E$ .

С предположением о миграции радиогенных газов по междуузлиям в настоящее время трудно согласиться. Наши основные возражения сводятся к следующему.

1. В работе нет параллельного исследования электропроводности и диффузии. Насколько нам известно, таких работ не опубликовано и по настоящее время. Утверждение Э. К. Герлинга о том, что величина электропроводности горных пород слишком мала, чтобы принять механизм дырочной проводимости, является фактически необоснованным.

2. Механизм миграции атома гелия ( $R = 1,22 \text{ \AA}$ ) и тем более аргона ( $1,93 \text{ \AA}$ ) по междуузлиям кристаллов недоступен наглядному представлению. Если понятие диффузии мыслимо только при наличии некоторого свободного пробега, то о каком свободном пробеге атома гелия или аргона может быть речь, если он находится в междуузлии кристалла, составленного из ионов соизмеримых с ним радиусов (Fe — 0,83, Pb — 0,84, O — 1,32, K — 1,33, Si — 0,39A)?

В отличие от этого, гипотеза миграции по дыркам содержит в себе элемент свободного пробега.

3. Не учитывается возможность десорбции радиогенных газов со свободных поверхностей, а также их диффузии по трещинам, расслоениям и вдоль междофазовых поверхностей. Эта возможность, сейчас доказанная экспериментально, может объяснить основную долю потерь газов в геологическом времени. Данный канал, характеризующийся крайне малой величиной энергии активации, должен быть особенно ясно выражен в случае минералов, содержащих уран и торий, так как энергия и количество продуктов радиоактивного распада здесь велики и могут обусловить значительные радиоактивные повреждения внутри кристалла.

4. Опытная энергия активации, полученная Э. К. Герлингом, может быть столь же обоснованно присвоена дырочной проводимости в одиночном и парном варианте.

5. При данном механизме необъяснимым было бы прохождение радиогенных атомов через поверхностный слой.

6. Наконец, нами показано (см. ниже), что механизм переноса атомов гелия и аргона, при довольно значительной разнице в радиусах, характеризуется одинаковыми значениями коэффициента диффузии и энергии активации. Этого не могло бы быть в случае перемещения по междуузлиям.

Кроме того в работах Э. К. Герлинга по определению энергий активации радиогенных газов допущен ряд ошибок, анализ которых дан нами в работе [66].

Следует упомянуть статью *Венкатасубраманиана* [29], главным образом потому, что в ней сжато изложено современное состояние вопроса, хотя сам автор, не смотря на это, делает неправильные выводы. Как правило, альфа-гелиевый метод дает заниженные, по сравнению со свинцовым, результаты, причем полевые шпаты показывают сохранность 25—30%, а наивысшую сохранность гелия дают невыветренные

магнетиты. В том факте, что гелиевые отношения на большинстве пород получаются заниженными, автор усматривает противоречие с теоретическими рассуждениями Кивила [30], который пришел к выводу о невозможности самопроизвольной миграции атомов гелия. Выводы Кивила покоятся на расчетах изменения потенциальной энергии при движении атома гелия по кристаллическим структурам. При этом оказалось, что действующий радиус гелия значительно больше межуатомных расстояний и что диффузия до 600°C никак не может себя проявить. Это имеет место для полевых шпатов, слюд, пироксенов, цирконов и др. Энергия активации перемещения атома гелия при этих условиях должна быть не менее  $10^4$ — $4 \cdot 10^4$  кал/моль. Кажущееся противоречие объясняется работами Харлея [31], который показал, что есть два фактора, помимо диффузии, которые обуславливают значительные потери гелия. Первым является радиоактивное разрушение, ломающее решетку минерала, что сопровождается потерей анизотропии и постепенным переходом в метамиктное состояние. Энергия активации диффузии гелия по каналам разрыхленной структуры равна всего лишь 5500 кал/моль. Вторым обстоятельством может быть концентрация радиоактивных элементов на гранях отдельных зерен, вследствие чего гелий образуется не в массиве кристалла, а на его гранях и путем межкристаллитной диффузии исчезает из минерала с ничтожно малой энергией активации. Эта точка зрения Харлея подтверждена его экспериментами, в которых ему удалось вытравлять кислотой скопившиеся в межкристаллитных областях радиоактивные элементы. Эта картина весьма точно совпадает с нашими экспериментами по выделению избыточного калия из нестабильной зоны полевых шпатов и слюд и сопоставлению с соответствующими потерями радиогенного аргона. Уже одно это приводит к мысли, что поведение гелия и аргона внутри кристалла является в высшей мере аналогичным. Сейчас эта мысль подтверждена нами точным экспериментом. После сделанного таким образом совершенно правильного обзора каналов утечки гелия из минералов, Венкатасубраманиан вновь обращается к выводу уравнения эманирования гелия из толщи кристалла и видит подтверждение его правильности в том, что результат численно совпадает с таковым Гентнера. Мы не можем согласиться с этим прежде всего потому, что исходные уравнения Гентнера, как нами было показано в предыдущем разделе, были неверными. Далее, если теория разбивает путь утечки гелия из минерала на три совершенно четко обрисованных канала: диффузию в массиве кристалла, по нарушениям и межкристаллитную,

следовало бы рассмотреть эти три канала порознь с присущими каждому из них совершенно специфическими закономерностями.

Все сказанное здесь относительно гелия в большей мере справедливо по отношению к аргону, ввиду того, что его атомный радиус значительно больше. Итак, мы приходим к заключению, что гипотезу о межкристаллитной диффузии радиогенных газов нужно считать за мало правдоподобную.

Обратимся теперь к работам Рейнольдса [15], а также Кертиса и Рейнольдса [32], в которых принято предположение о миграции аргона по вакансиям в кристаллической решетке. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, экспериментальная методика первой из этих работ, к сожалению, была весьма несовершенной. Хотя определение количества радиогенного аргона производилось методом изотопного разбавления  $^{38}$  изотопом аргона, автор прокаливал образцы предварительно при температуре  $270^\circ$  в течение 20 часов, опасаясь, по неизвестной причине, примеси воздушного аргона и других летучих. При этом, в принципе, могли теряться довольно значительные количества радиогенного аргона, если предположить, что в образце имеется аргон с малой энергией активации. После этого образцы, в которых измерялась постоянная диффузии, в присутствии эталонного аргона прокалывались в течение 48 часов при требуемой температуре. В заключение масс-спектрометрически определялось количество выделившегося из них радиогенного аргона. Для вычисления его использовалось линейное приближение. Следовательно, исследовался не процесс во времени, а лишь одна точка, усредняющая все, что могло произойти с аргоном в образце в течение 48 часов. Таким образом были измерены слюды и полевые шпаты, причем при измерении первых обнаружилось, что аргон в них содержится в двух состояниях: первом, при котором он покидает образец при температурах  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  и втором, который выделяется при более высоких температурах. Это подтверждается и нашими экспериментами, в которых были сняты точные зависимости содержания радиогенного аргона от времени. Что касается полевого шпата, то в нем, вследствие вышеупомянутого усреднения, Рейнольдсом были пропущены характерные точки выделения аргона и был получен несколько искаженный результат. Однако для нас существенен здесь не столько сам результат, сколько его истолкование. Мы уже знаем, что в силу зависимости (III. 28)

график  $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$  должен изображаться прямой линией AA (рис. 20). Продолжив эту линию до пересечения с верти-

калью  $EE$ , мы могли бы получить экстраполированное значение  $D$  при температуре, соответствующей точке, через которую проведена вертикаль  $EE$ . Экспериментальная кривая Рейнольдса  $BB$  не является прямой линией, а имеет нижний загиб. Этот загиб истолковывается в том смысле, что он представляет собой плавный переход от одной теплоты активации к другой, определяемой прямой  $CC$ . Точка пересечения этой прямой с  $EE$  соответствует уже не первоначально экстраполированному коэффициенту диффузии, а значительно большему значению. Если плавную кривую  $BB$  продолжить до пересечения с вертикалью в точке  $F$  (пунктир), то получилось бы истинное значение  $D$ . Как мы увидим из описания наших экспериментов со слюдами и полевыми шпатами, нижний загиб на кривой зависимости постоянной диффузии от  $\frac{1}{T}$  не существует. В действительности как в слюдах, так и в полевых шпатах имеют место низкотемпературные потери, а кроме того существуют отдельные области, разделенные между собой кривыми, имеющими нулевой наклон.

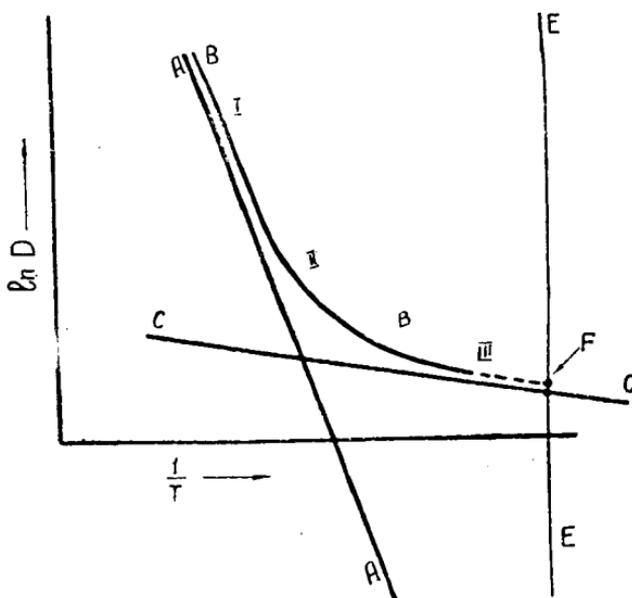


Рис. 20. Интерпретация нижнего загиба на кривой Рейнольдса.

Замечательно то, что и Рейнольдс, несмотря на усреднение, получил в полевом шпате при температуре прогрева 6. Зак. 107.

600°C скачкообразное изменение  $D$ , не укладывающееся на полученную им плавную кривую  $D \left( \frac{1}{T} \right)$  (рис. 20). Рейнольдс счел эту точку за ошибочную. Вот что он пишет по этому вопросу: «Точка для части аргона, выделенного из полевого шпата при прогреве 600°C, очевидно ошибочна и не нанесена на график. Эта точка действительно нарушает всю закономерность, т. к. для низкого значения диффузии в этой точке нет иного объяснения, кроме того, что во всех других измерениях имело место засорение воздушным аргоном; это кажется весьма невероятным, ввиду полученного опыта с холостыми циклами измерений». Если бы Рейнольдс все же нанес эту точку, он получил бы не одну плавную кривую с уменьшающимся наклоном, а две кривые с большим наклоном, соответствующие выделению аргона из двух различных положений в полевом шпате. Следовательно, значение  $D$  при нормальной температуре будет значительно меньше значения, полученного Рейнольдсом. Поэтому можно утверждать, что кривая с нижним загибом для полевого шпата, полученная Рейнольдсом, основана на неправильной интерпретации измерений и не оправдывается при более точном анализе. Однако можно допустить, что такого типа кривые могут, в принципе, иметь место для других минералов, например, для сильвинов. Ввиду крайне серьезных, почти катастрофических, последствий, которые существование подобной кривой может повлечь за собой если не для аргонового и гелиевого методов, то во всяком случае для применения данного минерала в геохронометрических целях, мы подробно остановимся на этом вопросе.

В самом деле, линейная экспираляция в предположении постоянной энергии активации приводит к значениям  $D$  при нормальной температуре, равным  $10^{-29}$ — $10^{-30}$  см<sup>2</sup>/сек. Такие значения, по расчетам предыдущего раздела, не могут ощути-мо сказаться на измеримом содержании радиогенного аргона при крупностях зерен  $\sim 0,1$ — $1$  мм даже в течение столь длительного геологического интервала времени, как  $3 \cdot 10^9$  лет.

Если же кривая  $D \left( \frac{1}{T} \right)$  имеет нижний загиб, то потери в течение значительно меньших интервалов будут достигать десятков процентов. Пусть в минерале имеются стабильная и нестабильная зоны, а потери аргона делятся на поверхностные и объёмные — в этом случае мыслимы операции (см. гл. III), при помощи которых можно было бы первоначальное отношение  $A^{40}/K^{40}$  в минерале как-то восстановить. Пусть аргон теряется путем объёмной диффузии из отдельных фаз породы, которым свойственна малая энергия активации — в

этом случае также можно было бы создать методы учёта потерь. Но изгиб на зависимости  $D$  от температуры означает, что во всем минерале даже при нормальной температуре происходит довольно интенсивное передвижение частиц и связанная с этим постоянная утечка аргона. Пользуясь сравнением, можно сказать, что минерал напоминал бы собою дырявый сосуд и перед нами стояла бы задача прецизионными методами измерить объём находящейся в нем жидкости. Хуже всего, что аргон в этом случае исчезал бы из минерала бесследно, не будучи ассоциирован ни с каким необратимым процессом, поддающимся учёту.

Итак, предположим временно вместе с Рейнольдсом, что такие кривые все же существуют. Объяснение этим закономерностям можно было бы усмотреть в кривой рис. 17, которая доказывает существование в кристаллах зон примесной и собственной проводимости по узловым вакансиям. При этом мы должны сделать допущение о полной тождественности механизма миграции вакансий и диффузии атомов аргона. Тогда кривую рис. 20 можно было бы разбить на три участка: первый, на протяжении которого имеет место сильная температурная активация примесной и собственной проводимости аргона по вакансиям, третий — который характеризовался бы слабо зависящей от температуры диффузией, обусловленной примесями и другими структурными дефектами, и второй — промежуточный.

Весьма интересные теоретические рассуждения о механизме миграции калия и радиогенного аргона имеются также в упомянутой выше статье Кертиса и Рейнольдса. Коснемся сначала механизма диффузии калия в решетке сильвина. Этот вопрос достаточно глубоко разработан теоретически Ф. Зейтцем [26] в его работе по окраске щелочно-галлоидных кристаллов, и это столкновение механизма может быть принято в настоящее время, как стандартное. Калий перемещается в  $KCl$ , перескакивая в узловые вакансии  $K^+$ . При низких температурах плотность таких вакансий  $n^+$  будет определяться такими свойствами образца, как содержание двухвалентных примесей вида  $(X^{++})$  или наличием дислокаций. Число вакансий будет почти независимым от температуры. Выражение для постоянной диффузии в этом случае имеет вид

$$D = \nu_0 a^2 e^{-\frac{E_+}{kT}} \frac{n}{N}, \quad (\text{III. } 30)$$

где  $\nu_0$  — частота, имеющая порядок колебаний узлов решетки ( $10^{13}$  гц),

$a$  — длина одного скачка,

$E_+$  — энергия активации скачка  $K^+$  в смежную вакансию,

$\frac{n^+}{N}$  — постоянная концентрация дырок или вакансий по-

добного типа.

Энергия активации  $E_+$  равна 0,85 эв или 19,55 ккал/моль. С повышением температуры вследствие фононного столкновения в решетке щелочно-галогидных солей будет возникать все большее и большее количество положительных и отрицательных вакансий. Теоретический расчёт показывает, что в данном случае вакансии обоих знаков возникают в одинаковых количествах. Таким образом, решеткам типа KCl свойственно образование дефектов типа Шоттки. Как уже сказано, эти дефекты при более низких температурах имеют тенденцию ассоциироваться и образовывать пары, обладающие малой энергией активации диффузии (0,375—0,5 эв или 8,63—11,5 ккал/моль). При высоких же температурах эти вакансии диссоциированы. Хотя энергия активации парных дефектов и большая, нежели примесных, при повышенных температурах число их будет большим и процессы будут протекать почти таким образом, как будто имела бы место одна лишь температурная активация.

Если активацию образования дефектов типа Шоттки обозначить через  $E$ , то число их будет возрастать согласно зависимости:

$$n_+ n_- = N^2 e^{-\frac{E}{kT}}$$

Так как, согласно сказанному,  $n_+ = n_-$ , то число образующихся положительных вакансий будет

$$n_+ = N e^{-\frac{E}{2kT}}$$

Процесс будет управляться суммарной энергией активации  $\frac{E}{2} + E_+$ , что соответствует 2,1 эв или 48,3 ккал/моль. Таким образом, кривая зависимости коэффициента диффузии ка-

ля от  $\frac{1}{T}$  будет не прямой линией, а кривой с изгибом, одна ветвь которой управляется активацией 19,55 ккал/моль, а другая 48,3 ккал/моль. (см. рис. 17).

Так как ионная проводимость кристаллов KCl почти целиком обуславливается миграцией  $K^+$ , для расчёта  $D$  можно воспользоваться соотношением Нернста-Эйнштейна:

$$D = \frac{9 \cdot 10^{11} k T g}{Ne^2}$$

где  $g$  — электропроводность в  $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ , а  $e$  — заряд электрона в CGSE — единицах. Опыт показывает, что перегиб на кривой постоянной диффузии даже для чистейших солей наблюдается при температурах около  $560^\circ$ . Это говорит о том, что измерение электропроводности и связанных с ней параметров не только для сильвина, но и для всех минералов, представляет собой весьма актуальную задачу.

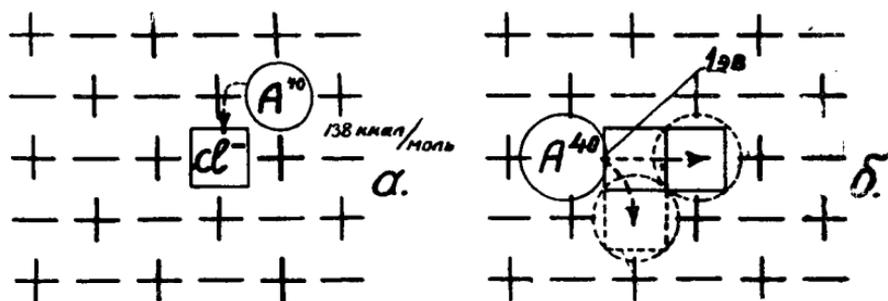
Не располагая значениями  $g$ , Кертис и Рейнольдс пытаются вычислить постоянную диффузии  $D$  для сильвина по формуле (III. 30), просто задавая молярной плотностью двух-

валентных примесей  $\frac{n_+}{N} = 10^{-4} = 0,01\%$ , частотой вибрации

$10^{13}$  гц и  $a = 4,4 \cdot 10^{-8}$  см. При  $40^\circ\text{C}$  они получают величину  $4 \cdot 10^{-20}$   $\text{см}^2/\text{сек}$ . Отождествляя механизм миграции иона калия с механизмом миграции атома аргона, они констатируют поразительное совпадение этой величины с полученным Гентнером из неверных исходных уравнений значением  $D_A = 10^{-20}$   $\text{см}^2/\text{сек}$ . На этом основании они отвергают проделанную Вассербургом и Хайденом [33] экстраполяцию  $D$  к нормальным температурам, в результате которой получено весьма правдоподобное значение  $10^{-32}$   $\text{см}^2/\text{сек}$ .

Остановимся теперь на взглядах Кертиса и Рейнольдса на механизм диффузии аргона. Вследствие того, что ионизационный потенциал аргона очень велик, он будет диффундировать как нейтральная частица. Атомный радиус аргона, как это следует из данных кинетической теории, а также из постоянных кристаллической решетки твердого аргона, равен 1,85—1,93 Å в то время, как радиус иона калия — всего лишь 1,33 Å. Радиус иона хлора—1,83 Å, что очень близко к значению 1,93 Å. Так как атом аргона движется как нейтральная

частица, электростатический и поляризационный члены в выражении для потенциальной энергии становятся малыми, преобладающим является энергия сил отталкивания. Отсюда авторы делают вывод, что при низких температурах атомы аргона будут занимать вакантные узлы  $\text{Cl}^-$ . Энергия активации для перехода аргона из одной вакансии  $\text{Cl}^-$  в соседнюю составляет 6 эв (138 ккал/моль), так что этот механизм переноса крайне маловероятен. Однако, вследствие своей электрической нейтральности, атом аргона, по мнению Кертиса и Рейнольдса, может легко переходить через соседний вакантный узел там, где он является частью ассоциированной парной вакансии  $[\text{K}^+ \text{Cl}^-]$  или где имеются две смежных вакансии разных знаков  $[\text{K}^+ | \text{Cl}^-]$  (рис. 21). В таком случае коэффициент диффузии будет зависеть от объёмной плотности парных узловых вакансий  $[\text{K}^+ \text{Cl}^-]$ . Энергия активации для такого скачка составляет всего 1 эв (23 ккал/моль). Постоян-



- а) Маловероятный переход в соседнюю отрицательную вакансию  
 б) Предлагаемая Кертисом и Рейнольдсом схема механизма миграции.

Рис. 21. Механизм миграции атома аргона в кристаллической решетке KCl по Кертису и Рейнольдсу.

ная диффузии  $D$  будет зависеть от плотности наименее распространенной вакансии — в нашем случае отрицательной. Можно утверждать, что при низких температурах каждой отрицательной вакансии будет соответствовать одна пара с энергией диссоциации порядка 0,9 эв. Поэтому, как полагают Кертис и Рейнольдс, коэффициент диффузии будет опреде-

ляться плотностью  $[K^+][Cl^-]$  и будет иметь энергию активации в 1 эв. Так как при образовании кристалла двухвалентные отрицательные примеси встречаются довольно редко, плотность  $[K^+][Cl^-]$  будет значительно меньшей, чем плотность положительных  $[K^+]$ . Поэтому постоянная диффузии радио-генного аргона будет значительно меньшей, чем D калия при низких температурах.

Далее Кертис и Рейнольдс переходят к комментированию экспериментов Гентнера и Тренделенбурга, касающихся измерения коэффициента диффузии гелия в NaCl и в сильвинах. Эти эксперименты заключались в том, что образцы нагревались в камере, соединенной с постоянно регистрирующим масс-спектрометром. Запись прибора давала скорость выделения гелия из образца, из которой легко можно было получить постоянную диффузии. Эти значения экстраполировались к нормальной температуре и давали  $D_{He} = 10^{-19} - 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек как на естественном, так и на синтетическом материале. Измерения диффузии на синтетическом материале производились следующим образом. Образец помещался в камеру, где выдерживался при достаточно высокой температуре в атмосфере гелия при давлениях порядка одной атмосферы. После этого из образца производилось обратное выделение гелия тем же способом, что и на естественном материале. Кертис и Рейнольдс считают, что если эксперименты Гентнера и Тренделенбурга производились с чистым синтетическим NaCl, то они на естественном материале, содержащем примеси, дали бы заведомо большее значение D. Таким образом цифру  $10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек нужно считать нижним пределом. Переходя к обсуждению механизма миграции гелия по решетке, авторы считают, что вследствие значительно меньшего атомного радиуса механизм диффузии гелия должен быть совершенно отличным от такового для аргона.

$$(R_{He}=1,22; \quad R_K=1,33; \quad R_A=1,92A^0)$$

Переходя к комментариям данной работы Кертиса и Рейнольдса, нужно прежде всего отметить научную обоснованность на современном уровне высказанных ими основных взглядов. Анализ вопроса ведется терминами и понятиями, доступными восприятию исследователя, знакомого с современной теорией твердого тела. Мы вполне можем принять такой механизм миграции радио-генных газов по кристаллическим решеткам, однако должны сделать несколько существенных оговорок.

1. Статистическое отличие механизма миграции калия от механизма миграции аргона заключается в том, что в каком бы месте кристалла ни родилась вакансия  $\overline{K^+}$ , она всегда будет в соседстве с занятыми позициями  $K^+$ . Факт смежности  $K^+$  и  $\overline{K^+}$  является достоверностью. В случае аргона это не так.

Авторы утверждают, что атомы радиогенного аргона после акта распада  $K^{40}$  расположатся обязательно в имеющихся вакансиях  $\overline{Cl^-}$ . Это будет справедливо в том частном случае, когда распадающийся атом  $K^{40}$  и  $\overline{Cl^-}$  будут находиться в непосредственной взаимной близости (рис. 22а). Но можно утверждать, что этот случай чрезвычайно редок. Действительно, если предположить вместе с Кертисом и Рейнольдсом, что молярная доля вакансий  $\overline{Cl^-}$  равна  $10^{-4}$ , то это значит, что на  $10^4$  занятых узлов приходится один вакантный. В случае KCl на  $6.10^{23}$  ионов калия приходится  $7.10^{19}$  ионов  $K^{40}$ . Беря наиболее выгодный случай возраста 2 млрд. лет, подсчитаем

$$\frac{A^{40}}{K_0^{40}} = \frac{\lambda_k}{\lambda} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right) = 0,125 \left( 1 - e^{-5,5 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 10^9} \right) = 0,041$$

$$\text{и } A^{40} = 7,1 \cdot 10^{19} \cdot 4,1 \cdot 10^{-2} = 2,9 \cdot 10^{18} \text{ атомов.}$$

Следовательно, в каждом моле KCl в течение 2 млрд лет образуется  $2,9 \cdot 10^{18}$  атомов  $A^{40}$ , а на  $2 \cdot 10^5$  узлов образуется один атом  $A^{40}$ . На это же количество узлов приходится 20  $\overline{Cl^-}$ .

Каждый из  $\overline{Cl^-}$  в простой кубической решетке окружен шестью узлами  $K^+$ . Следовательно из  $2 \cdot 10^5$  позиций  $A^{40}$  лишь 120 являются благоприятными для варианта Кертиса и Рейнольдса. Вероятность того, что  $A^{40}$  возникнет на благоприятной позиции равна  $\frac{120}{2 \cdot 10^5} = 6 \cdot 10^{-4}$ , т. е. ничтожно мала. Наиболее вероятен вариант рис. 22б. Очевидно, процесс захвата  $A^{40}$  вакансией  $\overline{Cl^-}$  должен обладать огромной активацией.

Следовательно, большинство  $A^{40}$  будет либо оставаться на своих местах, а их энергия будет рассеиваться фононами, либо будет перемещаться в междуузлия, образуя своеобразный дефект типа Френкеля, или некую элементарную дисло-

кацию, обусловленную увеличением радиуса в  $\frac{1,93}{1,33} \approx 1,5$  раза. Впрочем сделанное здесь замечание не столь существенно для теории в целом, а скажется лишь на эффективной энергии активации при захвате  $A^{40}$  парной дыркой  $[K^+ Cl^-]$ .

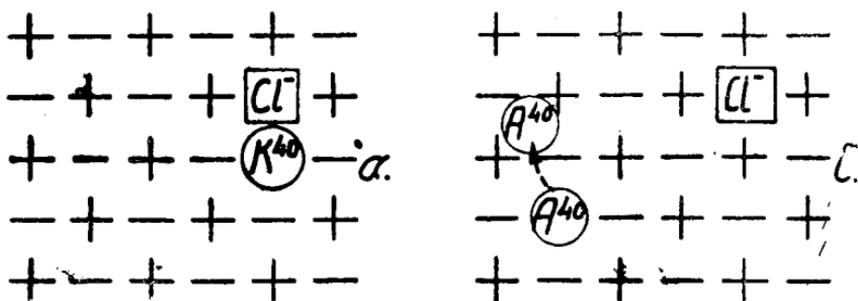


Рис. 22. Малая вероятность занятия атомов  $A^{40}$  вакансии.

2. На рис. 21б представлен акт захвата  $A^{40}$  дыркой  $[K^+ Cl^-]$ . Вероятность этого процесса, в согласии с Кертисом и Рейнольдсом, пропорциональна  $e^{-\frac{E_3}{kT}}$ . Однако  $[K^+ Cl^-]$

может образоваться не только в тридцати ( $6 \times 5$ ) благоприятных для варианта Кертиса и Рейнольда позициях, но и в любом другом месте (рис. 23). Этот вариант, разумеется, должен обладать огромной энергией активации. Учтем теперь, что с актом захвата  $A^{40}$  дырка  $[K^+ Cl^-]$  умирает.  $A^{40}$  остается на месте, совершив единичный скачок, до следующей встречи с  $[K^+ Cl^-]$ . Поэтому мы вправе к единичному скачку применить теорему умножения вероятностей.

Вер.(един. скачка) = Вер.(захвата)  $\times$  Вер.(возникновения дырки в одной из 30 благоприятных позиций).

Примем, что число  $[K^+ Cl^-]$  должно определяться числом  $[Cl^-]$ , которое в свою очередь подчинено соотношению, аналогичному всем другим соотношениям подобного типа

$$\frac{n}{N} \approx e^{-\frac{E_-}{kT}}$$

Тогда имеем:

$$\text{Вер. (един. скачка)} \sim V e^{-\frac{E_1}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_-}{kT}} = V \cdot e^{-\frac{E_1 + E_-}{kT}}$$

( $V$  — коэффициент пропорциональности)

Но с точки зрения диффузии нас интересует не только единственный скачок, а количество таких скачков в 1 секунду. Поэтому за благоприятные позиции дырок мы должны считать не только позиции смежные с атомом калия, но и узлы, отстоящие от него на то количество скачков, которое может быть пройдено в единицу времени. Для того, чтобы учесть это обстоятельство, мы помножим число смежных позиций дефектов  $\overline{K^+ \text{---} Cl^-}$  (их 30) на число скачков, которое может совершить  $\overline{K^+ \text{---} Cl^-}$  в одну секунду. Известно, что частица в броуновском движении совершает путь, связанный с постоянной диффузии соотношением:

$$\frac{x^2}{t} = 2D$$

Если путь считать кратным элементарному скачку  $a$  ( $x = \mu a$ ;  $\mu = 1, 2, 3, \dots$ ), то получим:

$$\frac{\mu^2}{t} = \kappa D \quad \text{и} \quad \mu = \kappa' \sqrt{Dt} = \kappa'' \sqrt{t} \cdot e^{-\frac{E_d}{2kT}}$$

Здесь  $E_d$  — энергия активации диффузии дырки  $\overline{K^+ \text{---} Cl^-}$

Для простоты будем учитывать число скачков, совершенных в течение первой секунды движения ( $t = 1$ ). Тогда получим окончательно:

$$D_A = D_0 e^{-\frac{E_1 + E_-}{kT}} e^{-\frac{E_d}{2kT}} = D_0 e^{-\frac{E_1 + E_- + \frac{E_d}{2}}{kT}} \quad (\text{III. 31})$$

Полученное выражение, разумеется, не может претендовать на статистически строгое описание процесса, оно является

полуколичественным\*. Однако оно вполне отвечает условиям поставленной задачи, учитывая роль отдельных факторов в большей мере, чем соотношения Кертиса и Рейнольдса. В самом деле, предположим, что атом аргона настолько структурно огражден от окружающих его дырок, что при любой мыслимой активации не в состоянии совершить единичного скачка ( $E_1 \rightarrow \infty$ , или, что за отсутствием, например, двухвалентных примесей дырки типа  $[\underline{K^+ Cl^-}]$  не зарождаются ( $E_- \rightarrow \infty$ ) или, наконец, что дырки, зародившись, останутся неподвижными на своих местах ( $E_d \rightarrow \infty$ ), — во всех этих случаях постоянная диффузии  $D$ , очевидно, будет равна нулю, в соответствии с физическими соображениями, заложенными в основу вывода (III. 31). С другой стороны, если активация одного из трех процессов равна нулю, ( $E_1; E_-; E_d = 0$ ), т. е., если он не лимитируется каким-либо потенциальным барьером,

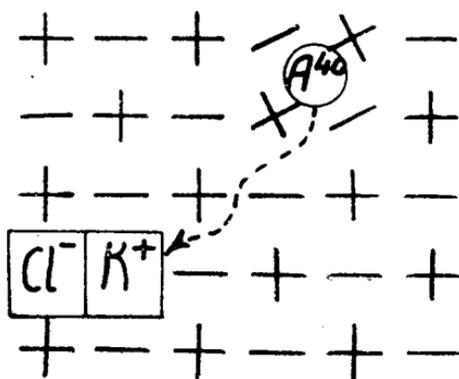


Рис. 23. Вариант, неблагоприятный для теории Кертиса и Рейнольдса.

то скорость диффузии будет определяться энергиями активации двух других процессов. Перейдем теперь к количественной оценке результатов. Суммарная энергия активации диффузии аргона по кристаллической решетке будет

\* Зинер в своей работе «Theory of Diffusion» (Imperfections in nearly perfect crystals) пишет: «Широкое разнообразие формул, которые были предложены для коэффициента диффузии, является, однако, доказательством разностороннего непонимания основных факторов, определяющих скорости процессов». Тем не менее, мы решаемся предложить читателю формулу (III. 31) в качестве первого прецедента (насколько нам известно, других формул опубликовано не было), не стремясь одновременно обогатить «широкое разнообразие» неверных формул. При элементарном выводе формулы были учтены основные принципы трактовки прохождения частицы через потенциальные барьеры, изложенные Зинером.

$$E = E_1 + E_2 + \frac{E_d}{2}$$

По данным Кертиса и Рейнольдса величина  $E_1$  имеет порядок 1 эв. Поэтому суммарная энергия активации должна быть больше 1 эв. Для проверки этого утверждения мы провели серию измерений Соликамских сильвинов. Образцы («розовый» и «красный» сильвины) были разбиты на пробы по 2 г и прогреты при различных температурах в течение различного времени. После этого в них производилось определение количества оставшегося радиогенного аргона масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления\*. Полученные результаты представлены на рис. 24 (а — красный, б — розовый сильвин). На графиках по осям абсцисс отложено время предварительного прогрева, температура которого указана у соответствующих кривых, а по осям ординат —  $\ln \frac{A_t^{40}}{A_0^{40}} (A_t^{40} —$

содержание радиогенного аргона в нмм<sup>3</sup>/г после прогрева в течение времени  $t, A_0^{40} —$  начальное содержание радиогенного аргона). Для красного сильвина (фракция 0,053—0,105 мм)  $A_0^{40} = 0,170$  нмм<sup>3</sup>/г, для розового (фракция 0,210—0,420 мм)  $A_0^{40} = 0,300$  нмм<sup>3</sup>/г. У соответствующих кривых на рис. 24 приведены значения  $D$ , полученные путем сопоставления опытных кривых с теоретическими (рис. 59), рассчитанными по формуле сферической диффузии (Пл. 13). Для каждой пары значений  $D$ , при использовании выражения (Пл. 28), была рассчитана энергия активации, значения которой приведены на том же рис. 24. Из рис. 24а видно, что диффузия радиогенного аргона в случае красного сильвина происходит в температурном интервале 300—500°C (при 500°C весь аргон выделяется в течение первого часа прогрева). Энергия активации в этом температурном интервале сохраняется приблизительно постоянной и равна 37—47 ккал/моль (~2 эв), что находится в хорошем соответствии с теоретическими предположениями, высказанными нами несколько выше.

Более сложный случай представляет собой розовый сильвин (рис. 24б). Во-первых, для него наблюдаются низкотемпературные потери радиогенного аргона при 300°C, которые очевидно обусловлены десорбцией его с граничных поверхностей мозаичной структуры. Во-вторых, если в температурном интервале 400—500°C для него наблюдаются энергии активации того же порядка, что и для красного сильвина, то для интервала 500—600°C она снижается до 16 ккал/моль.

\* Серия измерений сильвинов была выполнена нашим сотрудником С. Н. Вороновским.

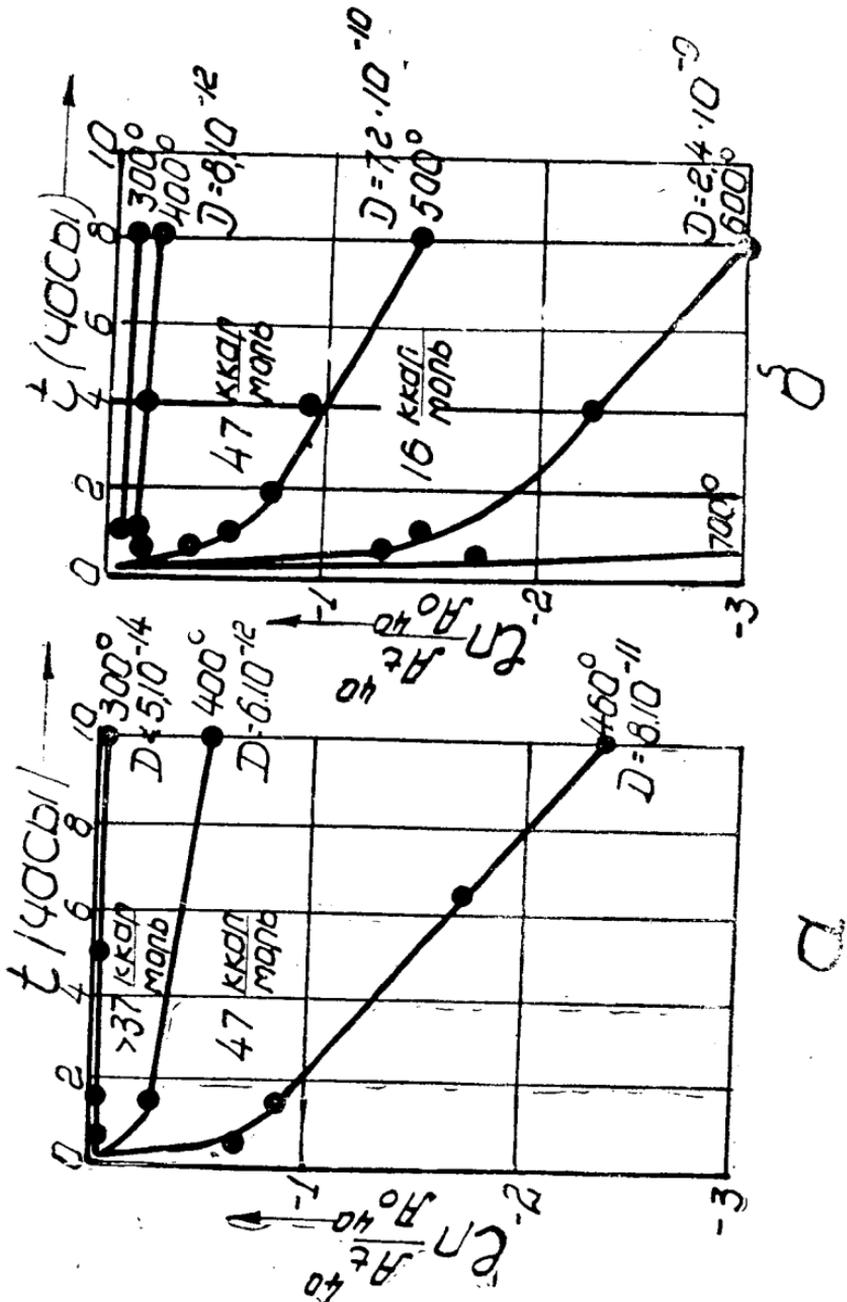


Рис. 24. Кривые выделения радиогенного аргона из красного (а) и розового (б) селлиманитов.

( $\sim 0,7$  эв), что находится в противоречии с общепринятыми теоретическими воззрениями. Поэтому мы были вынуждены предположить, что в этом температурном интервале механизм диффузии радиогенного аргона претерпевает изменение и при  $600^\circ\text{C}$  является уже иным. Исходя из этого, нельзя рассчитывать энергию активации, опираясь на значения  $D_{500^\circ\text{C}}$  и  $D_{600^\circ\text{C}}$  т. к. они отвечают различным механизмам диффузии. По-видимому, между кривыми выделения радиогенного аргона при  $500$  и  $600^\circ\text{C}$  должна лежать граничная кривая с минимальным наклоном, которая будет характеризовать собой появление нового механизма переноса радиогенного аргона.

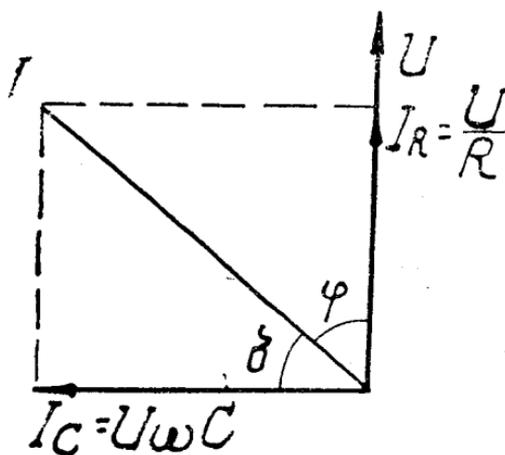
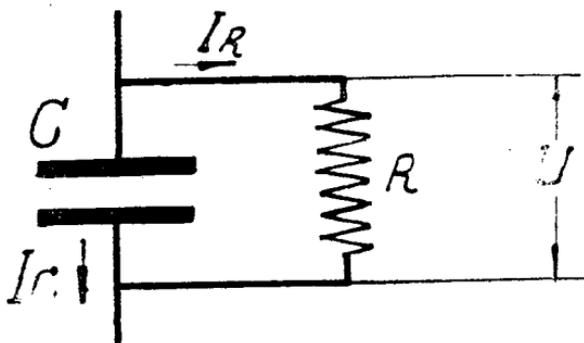
Положив в основу значение  $D$  при  $400^\circ\text{C}$ , равное  $6 \cdot 10^{-12} \text{см}^2/\text{сек}$ , и энергии активации  $47$  ккал/моль, рассчитаем при помощи формулы (III. 28) постоянную диффузии для температуры  $300^\circ\text{K}$ . Она равна  $10^{-30} \text{см}^2/\text{сек}$ . Очевидно, что подобные значения постоянной диффузии и энергии активации обеспечивают полную сохранность радиогенного аргона в сильвинах в течение геологического времени (ср. с *рис. 13*).

Известно, что в щелочно-галоидных кристаллах самодиффузия щелочных ионов и электропроводность подчиняются соотношению Нернста-Эйнштейна и энергия активации этих процессов равна  $1$  эв. Полученные же нами значения энергии активации для обоих сильвинов в два раза больше этой величины. Следовательно, мы должны заключить, что диффузия радиогенного аргона в сильвинах не подчиняется соотношению Нернста-Эйнштейна и механизм ее отличен от механизма самодиффузии щелочных ионов.

Для доказательства этого положения мы исследовали частотные зависимости электропроводности для обоих сильвинов при различных температурах. Величины электропроводности рассчитывались из значений  $Q(\text{quality}) = \text{tg}^{-1}\delta$ , где  $\delta$  — угол диэлектрических потерь, измеренных при помощи куметра типа КВ—1. Принцип работы куметра заключается в том, что небольшой конденсатор с измеряемым образцом включается в колебательный контур, в котором специальный генератор сигналов создает переменную ЭДС определенной частоты, равную точно одному вольту. Напряжение на колебательном контуре в этом случае численно равно  $Q$ . Поэтому в приборе еще имеется ламповый вольтметр, измеряющий напряжение на колебательном контуре. Показание напряжения  $100\text{в}$  соответствует  $Q = 100$  и т. п. Но куметр не является единственным прибором, позволяющим измерять угол диэлектрических потерь. Для этой цели можно также использовать большое число различных измерительных мостов, которые мы здесь описывать не будем.

Остановимся вкратце на понятии угла диэлектрических потерь, которое заимствовано из теории переменных токов.

Известно, что реальный конденсатор отличается от идеального наличием потерь. На рис. 25 изображен идеальный конденсатор  $C$ ; а параллельно ему подсоединено сопротивление  $R$ , на котором рассеивается энергия потерь. Пусть к этому



Р и с. 25. К понятию угла диэлектрических потерь.

разветвлению приложено переменное напряжение  $U$  круговой частоты  $\omega$ . Ток в ёмкостной цепи  $I_C$  равен  $U\omega C$  и сдвинут по фазе относительно напряжения в сторону опережения на  $\frac{\pi}{2}$ .

Ток в цепи сопротивления  $I_R$  равен  $\frac{U}{R}$  и находится в фазе с напряжением  $U$ . Это отражено на векторной диаграмме

рис. 25. Суммарный ток  $I$  будет равен векторной сумме  $I_R$  и  $I_C$ . Он опережает приложенное напряжение на угол  $\varphi < \frac{\pi}{2}$ .

Угол, дополняющий  $\varphi$  до  $\frac{\pi}{2}$ , —  $\delta$  — называется углом диэлектрических потерь. В самом деле, пусть потери отсутствуют ( $R = \infty$ ). Тогда ток  $I$  будет опережать  $U$  точно на  $\frac{\pi}{2}$  и  $\delta = 0$ . Если же потери велики ( $R$  мало)  $\delta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ .

Поэтому весьма удобной и общепринятой в электротехнике характеристикой диэлектрических потерь является  $\operatorname{tg} \delta$ : в зависимости от качества диэлектрика он меняется от 0 до  $\infty$ . Численное выражение для  $\operatorname{tg} \delta$  легко получается из векторной диаграммы:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{1}{\omega CR}$$

В данном выражении  $\operatorname{tg} \delta$  выражен через макроскопические электрические параметры эквивалентной схемы конденсатора и в таком виде не имеет применения к физическим вопросам. Если взять кубик диэлектрика стороной  $l$  см с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  и проводимостью  $\sigma$ , то

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{4\pi\sigma}{\omega\varepsilon} \quad (\text{III. 32})$$

В таком виде формула связана с двумя важными физическими характеристиками вещества: проводимостью и диэлектрической проницаемостью, которые, в свою очередь, отражают строение вещества, дефекты в нем, число носителей электрических зарядов, их подвижность и пр. Кристаллическим решеткам присущи релаксационные эффекты, обусловленные наличием дефектов в них. Из значений температуры и частоты максимума  $\operatorname{tg} \delta$  можно вычислить энергии активации для миграции дефектов по решетке [35]. Плотность дефектов может быть вычислена по величине максимума  $\operatorname{tg} \delta$ . Можно вычислить степени ассоциируемости парных вакансий. Как будет видно из дальнейшего, авторы настоящей книги использовали  $Q$  как тонкий индикатор необратимых процессов в слюдах. В этом отношении характеристика  $Q$  явилась полным эквивалентом термограммы, снятой на пирометре Курнакова.

Для определения проводимости сильвинов измерения  $Q$  производились в коаксиальном конденсаторе специальной конструкции (рис. 26). Между внутренним электродом (1) и наружным (2) засыпался исследуемый образец (6) (обычно фракция  $< 0,05$  мм) и затем конденсатор закрывался крышкой (4) с отверстием для термопары (5). Детали (1), (2) и (4) были изготовлены из нержавеющей стали, обладающей низким значением теплопроводности. Изоляция между электродами осуществлялась при помощи двух фарфоровых колец (3), охлаждаемых проточной водой. Этим исключалось изменение электроизоляционных свойств фарфора при повышенных температурах. Нагрев конденсатора осуществлялся при помощи электропечи в горизонтальном положении для избежания конвекционных токов.

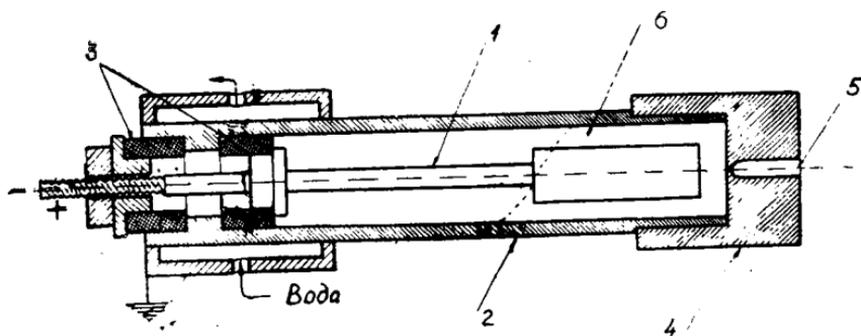


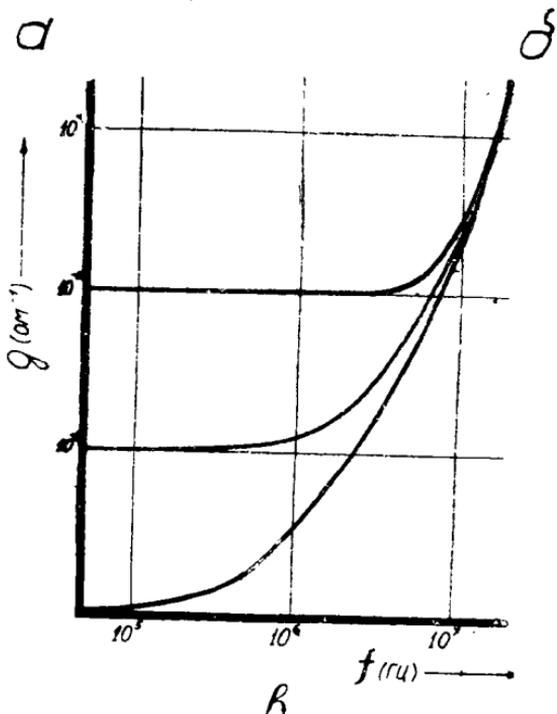
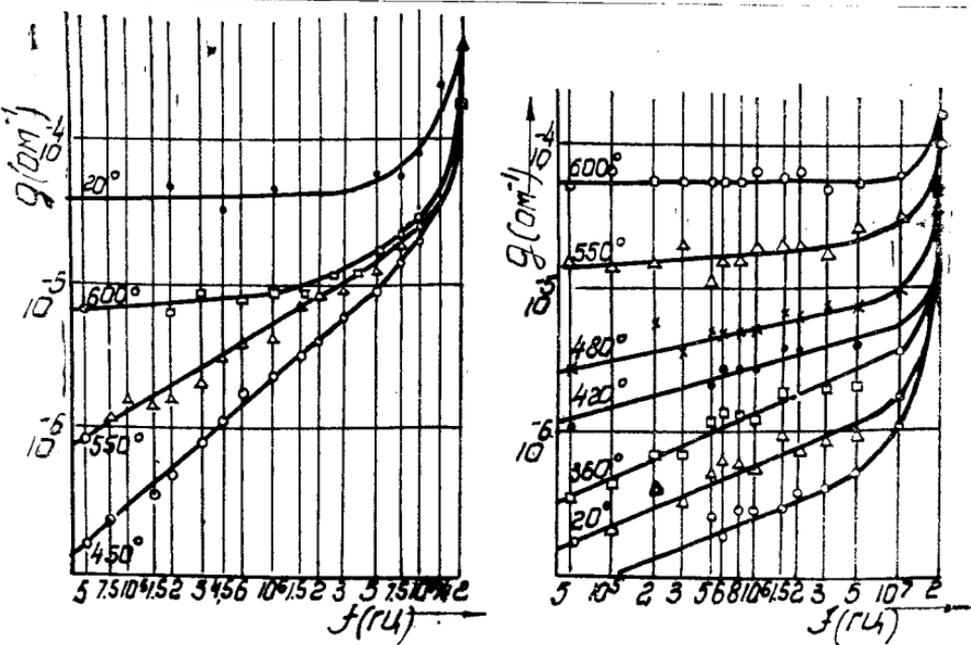
Рис. 26. Конденсатор для измерения электропроводности минералов при различных температурах

Характеристики  $Q$  измерялись в диапазоне частот 50 кгц—20 мгц. Величина активной проводимости вычислялась по формуле

$$g = btg\delta \quad (\text{III. 33})$$

где  $b$  — реактивная проводимость.

На рис. 27 приведены экспериментальные кривые для красного (а) и розового (б) сильвинов. Мы видим, что фактор тепловой активации сводится главным образом к влиянию на низко- и среднечастотные участки кривых, в то время как высокочастотные их участки сливаются в единый ствол. Согласно теории диэлектриков, выражение для полного эффективного активного тока  $i_a$  через диэлектрик, обладающий кроме сквозной проводимости релаксационными эффектами, будет:



Р и с. 27. Экспериментальные (а, б) и теоретические (в) кривые проводимости в зависимости от частоты.

$$i_a = \left( g_{\text{сквоз.}} + \frac{\omega^2 \Theta^2}{1 + \omega^2 \Theta^2} g^1 \right) U \quad (\text{III. 34})$$

Здесь  $g_{\text{сквоз.}}$  — сквозная проводимость,  $U$  — эффективное значение приложенного напряжения круговой частоты  $\omega$ ,  $\Theta, g^1$  — константы, характеризующие поляризационные эффекты в диэлектрике. На рис. 27в приведены расчётные кривые, построенные по формуле (III. 34) при  $\Theta \cdot g^1 = \text{const}$  и трех различных соотношениях  $g_{\text{сквоз.}}/g^1$ . Сравнивая рис. 27в с (а) и (б), мы видим, что температурная активация в исследовавшихся образцах также сводится к изменению  $g_{\text{сквоз.}}/g^1$ , т. е. к воздействию на сквозную проводимость сильвинов. Для выяснения характера этой проводимости образцы подвергались раз-

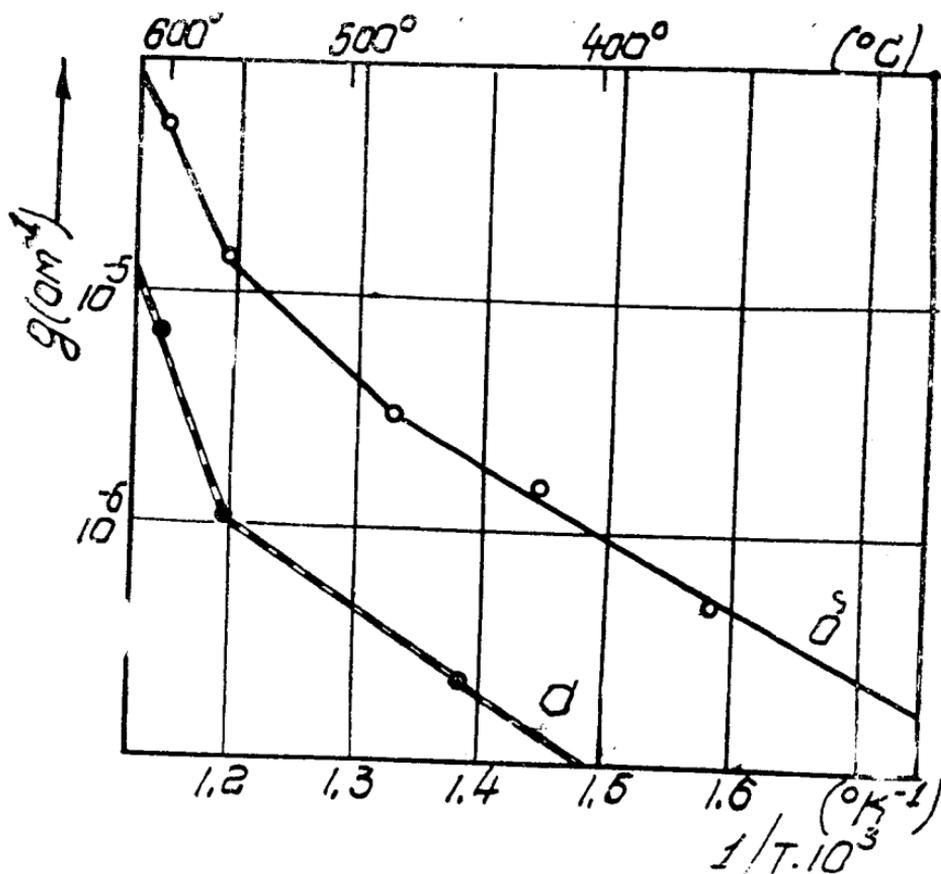


Рис. 28. Кривые проводимости при частоте 100 кГц в зависимости от температуры для красного (а) и розового (б) сильвинов.

действию в специальном конденсаторе сильных магнитных полей (до 25000 эрстед) и рентгеновского  $K_{\alpha}$  — излучения медного анода (в течение 10—15 минут). Никакого влияния при этом на проводимость сильвинов нами обнаружено не было, несмотря на возникновение сильной люминисценции под воздействием рентгеновского облучения. На основании этого мы сделали вывод, что процесс электропроводности сильвинов обусловлен не электронными, а чисто ионными перемещениями.

На рис. 28 приведены кривые зависимости электропроводности красного (а) и розового (б) сильвинов от температуры при постоянной частоте (100 кгц). Эти кривые построены по данным рис. 27 (а, б), причем по абсциссе отложены величины  $\frac{1}{T}$ , а по ординате — электропроводности в логарифмическом

масштабе. Видно, что эти кривые составлены из отдельных прямолинейных участков и обладают свойствами, выясненными Мепотером, Круксом и Маурером [28]. Обе кривых рис. 28 имеют характерный излом при 550°C, отмеченный уже в [28] как граница примесной зоны и проводимости по тепловым дефектам типа Шоттки. Кроме того, кривая для розового сильвина имеет еще один излом (при 480°C), что говорит о более сложной структуре примесной зоны.

Однако кривые рис. 28 не дают возможности сделать каких-либо выводов относительно энергии активации отдельных процессов электропроводности  $E$  вследствие искажающего влияния второго члена выражения (III. 34). Но, как нами было показано, в нашем случае основную роль играет сквозная проводимость. Поэтому дальнейшее исследование электропроводности производилось при постоянном токе, что дает непосредственное значение сквозной проводимости, подчиняющейся зависимости вида

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III. 35})$$

где  $\gamma$  — удельная электропроводность.

Эти измерения производились в конденсаторе (рис. 26) при помощи мегомметра МEG—8, а при низких значениях сопротивления — методом вольтметра и амперметра класса 0,5. Все измерения электропроводности производились только после некоторой выдержки измеряемого образца при данной температуре, когда полностью прекращалось ее изменение со временем. Результаты измерений приведены на рис. 29 (а —

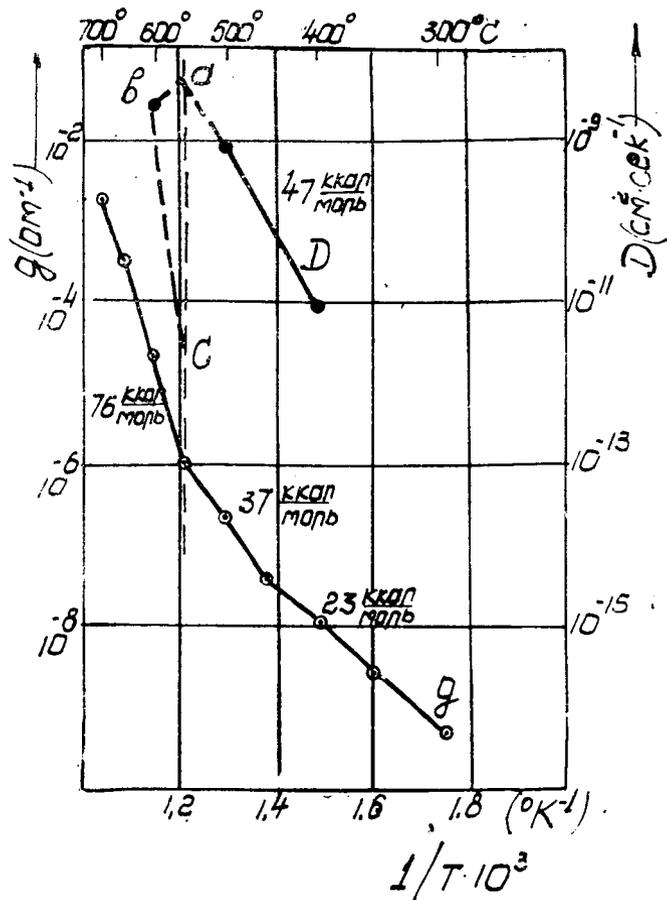
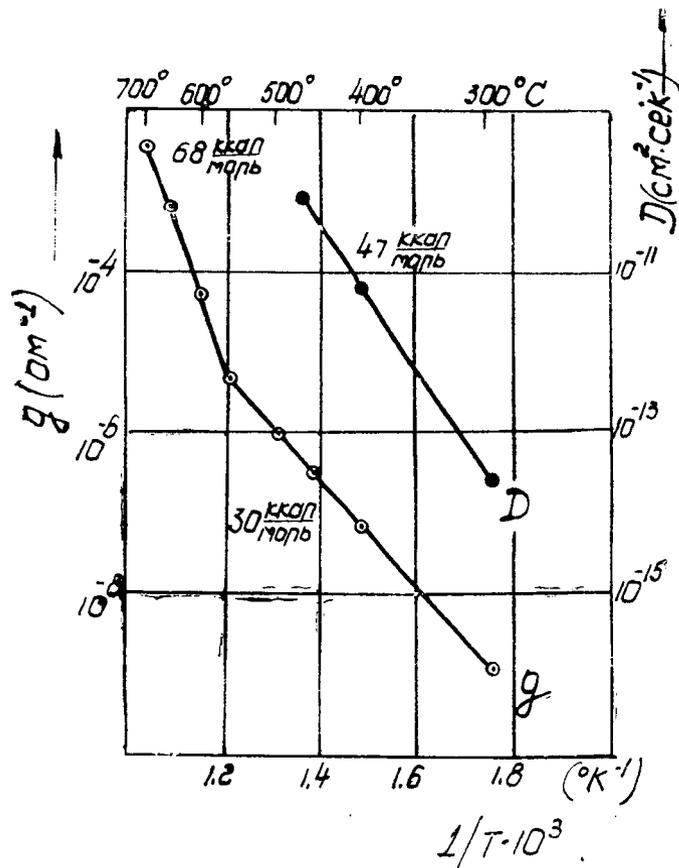


Рис. 29. Температурные зависимости  $g$  и  $D$  для красного (а) и розового (б) силивинов

красный, б — розовый сильвин). Для сравнения на этом же рисунке даны температурные зависимости постоянной диффузии. Значения энергий активации ( $E$  и  $E_1$ ) указаны у соответствующих участков кривых. Мы видим, что диффузия радиогенного аргона имеет место в случае обоих сильвинов до излома кривой электропроводности ( $550^\circ\text{C}$ ), т. е. в зоне примесной проводимости. Энергия активации диффузии в данном температурном интервале ( $E_1 = 47$  ккал/моль) существенно больше энергии активации электропроводности для красного ( $E_1 = 30$  ккал/моль) и для розового ( $E_1 = 23$  и  $34$  ккал/моль) сильвинов. Дополнительный излом на кривой электропроводности для розового сильвина при  $\sim 450^\circ\text{C}$  (рис. 29б), по-видимому, не сказывается на величине диффузии. Характерной чертой выделения радиогенного аргона из исследованных сильвинов является то, что из красного сильвина, содержащего значительное количество двухвалентных примесей в виде железа и кальция, радиогенный аргон выделяется полностью в зоне примесной проводимости. В то же время из розового сильвина, являющегося более чистым по химическому составу, выделение аргона идет как до, так и после температуры  $550^\circ\text{C}$ .

Несколько выше мы уже отмечали, что в температурном интервале  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  энергия активации диффузии резко снижается в сравнении с интервалом  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  (с  $47$  до  $16$  ккал/моль). Такое изменение можно объяснить лишь в том случае, если предположить, что энергия активации диффузии ( $E_1$ ) сохраняет постоянное значение до конца зоны примесной проводимости (точка «а» на рис. 29б). Затем, как мы предполагали выше, постоянная диффузии должна скачком снижаться до точки «с», отвечающей уже выделению радиогенного аргона из зоны собственной проводимости при данной температуре. Это значение должно быть достаточно малым, и нами оно принято равным порогу чувствительности нашего метода. Если же не принять такого предположения, то энергия активации диффузии в интервале  $550\text{--}600^\circ\text{C}$  ( $E_2$ ) была бы отрицательной (прямая «ав» на рис. 29б), что не может иметь места. Следовательно, исходя из этих предположений, энергия активации диффузии радиогенного аргона больше энергии активации электропроводности и в зоне собственной проводимости ( $E_2 > E_2$ ). Таким образом, механизм диффузии радиогенного аргона не тождественен механизму как примесной, так и собственной ионной проводимости сильвинов. Полученные результаты еще не дают прямого экспериментального доказательства того, что диффузия радиогенного аргона в сильвинах, согласно предположению Кертиса и Рейнольдса, проис-

ходит именно по вакансиям типа  $[K^+, Cl^-]$ , однако его можно принять в качестве довольно правдоподобной рабочей гипотезы, принимая, конечно, во внимание сделанные нами существенные добавления относительно энергии активации диффузии радиогенного аргона. Опираясь на полученные нами результаты, мы можем со всей достоверностью констатировать тот факт, что, вопреки предположению Кертиса и Рейнольдса, основанном на неверном подходе к вычислению энергии активации диффузии радиогенного аргона, низкотемпературных потерь радиогенного аргона типа диффузии, по крайней мере из Соликамских сильвинов, не существует. Это полностью опровергает результаты по диффузии радиогенного аргона в сильвинах, полученные Гентнером, а также теоретические рассуждения Кертиса и Рейнольдса относительно потерь радиогенного аргона сильвинами в течение геологического времени.

В заключение наших критических замечаний по поводу работы Кертиса и Рейнольдса обсудим опыты Гентнера и Тренделенбурга по определению постоянной диффузии гелия в кристаллах NaCl, которые считаются ими безупречными. При рассмотрении формальной теории диффузии мы по чисто внешним причинам пришли к заключению, что так называемого «критического возраста» не существует, что коэффициент равновесной концентрации систем минерал-атмосфера должен быть больше единицы. После того, как мы приняли с некоторыми оговорками механизм миграции атома аргона по узловым вакансиям, предложенный Кертисом и Рейнольдсом, мы должны приписать коэффициенту равновесной концентрации значение  $\infty$ , а процессу диффузии — «необратимость», в том смысле, что даже при значительных давлениях и температурах, при которых сохраняется кристаллическое состояние вещества, невозможно обратное внедрение атомов газа в решетку, ибо это означало бы, что они захватываются дырками на поверхности кристалла и транспортируются внутрь. Доказательств возможности такого механизма пока не существует. С чем же в таком случае имели дело Гентнер и Тренделенбург, получая обратимое поглощение гелия кристаллом NaCl? Нам кажется, что вследствие большой проницательной способности гелия (которая использована, например, в масс-спектрометрических вакуумных течеискателях) здесь имела место щелевая диффузия, и приходится только удивляться, что эксперименты дали для ее энергии активации величину порядка 1 эв. Это могло иметь место, если в массе кристалла NaCl содержались пузырьки и поврежденные полости, связан-

ные с наружным пространством весьма тонкими волосяными трещинами и каналами.

Что же касается механизма диффузии гелия по кристаллической решетке, то нет теоретических причин, заставляющих предположить его существенное отличие от механизма диффузии аргона. Как и атом аргона, атом гелия, исчерпав запас своей кинетической энергии на соударениях с атомами решетки, остановится в междуузлии. Большая кинетическая энергия и большое количество атомов гелия могут, правда, обусловить повреждение и разрыв кристаллической решетки. Но такие атомы нельзя уже рассматривать как принадлежащие кристаллу, а нужно отнести к потенциально потерявшим. Говоря об объёмной диффузии и пытаясь объяснить потери гелия из решетки уравнениями Фика, мы не имеем права оперировать частицами, покинувшими кристалл, а должны учитывать лишь те из них, которые находятся в вакансиях и междуузлиях. Но раз это так, то коэффициент диффузии гелия должен определяться выражением (III. 31), с той лишь разницей, что величине  $E_1$  должно быть приписано несколько иное значение. Как мы увидим из следующей главы, во многих минералах коэффициенты диффузии и энергии активации гелия в точности равны таковым для аргона, что и можно было ожидать на основании теоретических соображений.

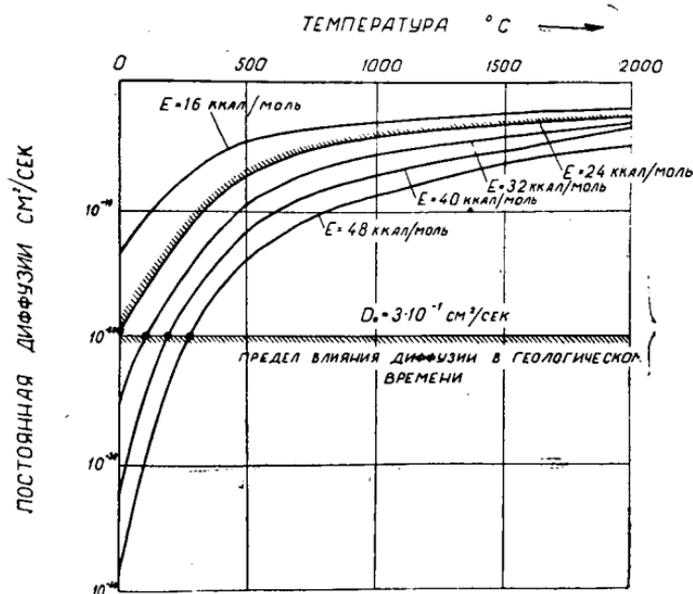


Рис. 30. Зависимость коэффициента диффузии от температуры для различных энергий активации.

Итак, мы выяснили, поскольку это позволяет современное состояние вопроса, механизм миграции радиогенных газов по кристаллическим решеткам на простейшем примере КСl. Реальные структуры, с которыми в большинстве случаев приходится встречаться геохронометристу, значительно сложнее. Однако практика показывает, что коэффициент диффузии

обычно всегда подчиняется зависимости  $D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ .

Мы построили эту зависимость синтетически, исходя из элементарных соображений. Исследователь же приходит к этой зависимости аналитически и при этом имеет дело с двумя параметрами,  $D_0$  и  $E$ , определяющими закономерность изменения диффузии. С этой точки зрения, имеет смысл выяснить влияние каждого из этих параметров. Полагая  $T = \infty$  мы непосредственно видим, что  $D = D_0$ , т. е.  $D_0$  есть максимально возможный для данного процесса коэффициент диффузии, устанавливающийся тогда, когда энергия теплового движения частиц предельно велика. На рис. 30 изображена зависимость постоянной диффузии  $D$  от температуры.

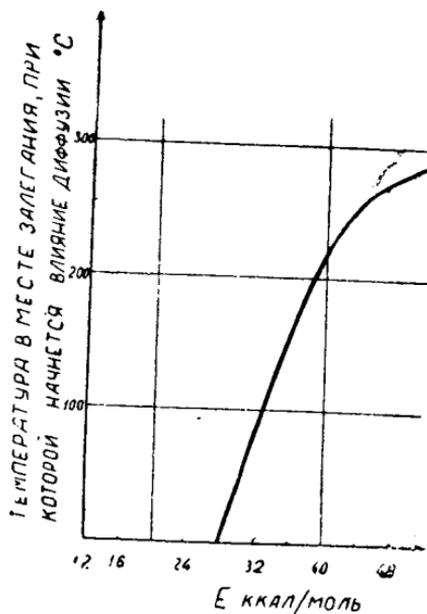


Рис. 31. Зависимость температуры в месте залегания, при которой начинается влияние диффузии, от энергии активации.

$D_0 = 3 \cdot 10^{-1}$  см<sup>2</sup>/сек. Эта величина соответствует, примерно, реальному значению для слюд. Кривые построены для энергий активации 16, 24, 32, 40 и 48 ккал/моль. Из кривых мы видим, что при каждой заданной температуре постоянная диффузии тем больше, чем меньше энергия активации. Для малых энергий активации постоянная диффузии изменяется с температурой более плавно. На этом же графике нанесен предел  $D = 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек, при котором будет начинаться влияние диффузии на среднем содержании радиогенного аргона в пробах (см. предыдущий раздел). По пересечению каждой из кривых с предельной прямой  $10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек мы можем установить температуры, при которых начнет сказываться влияние объёмной диффузии на среднее содержание радиогенного аргона в минералах в геологическом времени. По этим точкам пересечения на рис. 31 построена зависимость температур в месте залегания, при которых начнет сказываться объёмная диффузия, от энергии активации. Эта зависимость является предельной, т. к. величина диффузии  $10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек нами была взята из расчёта возраста  $3 \cdot 10^9$  лет. Для возрастов меньше докембрийских, значение температуры возрастает. Мы видим, что критическими являются энергии активации  $25 \div 28$  ккал/моль. При таких значениях может иметь место влияние диффузии

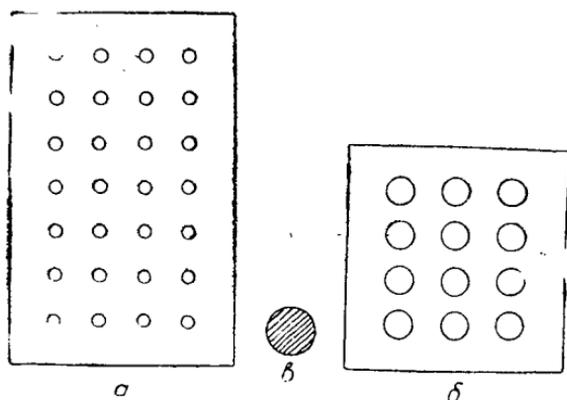


Рис. 32. Модель формулы  $D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$

на содержание радиогенного аргона в крайне древних образцах даже при нормальной температуре. Вспомним, что Гентнер для объяснения потерь аргона в олигоценских силъвинах вынужден был считать, что постоянная диффузии в течение

их существования изменилась с  $5 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/сек при температуре 80°C до  $5 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек при современной температуре 40°C. Это соответствует энергии активации 24 ккал/моль (~1 эв). Однако, в этой работе, как мы видели, были сделаны неверные предположения об объёмной диффузии, как единственном механизме потери аргона, и поэтому цифры не заслуживают большого доверия.

Вообще, смысл величин  $D_0$  и  $E$  легко уяснить себе на следующей аналогии. Пусть имеются сита «а» и «б» (рис. 32): первое с большим количеством малых отверстий, а второе — с малым количеством больших отверстий. Через эти сита просеиваются шарики «в». Диаметр шариков больше размера отверстий, но последние обладают некоторой расширяемостью и шарики «в» под влиянием некоторого усилия могут проходить через эти отверстия. Аналогом  $D_0$  является число отверстий в сите, аналогом  $E$  — размер отверстий и аналогом усилий — величина  $RT$ . Так, модель рис. 32а соответствует большим  $D_0$  и  $E$ , а модель рис. 32б — малым  $D_0$  и  $E$ .

### 3. Явления, связанные с радиоактивным превращением $K^{40}$ в минералах.

Рассмотрим теперь еще один важный вопрос, относящийся к нашей теме. Как будет выглядеть акт радиоактивного превращения атома  $K^{40}$  в решетке и какова судьба продуктов распада, связанных с этим? Как ни странно, этот вопрос нигде еще подробно не разбирался. Для простоты и определенности зададимся простейшей решеткой типа KCl. Наружная электронная оболочка атома калия, характеризующаяся главным квантовым числом 4, содержит один электрон на уровне  $s$  ( $4s^1$ ). Вследствие стремления элементов к созданию полностью заполненных наружных оболочек (в данном случае  $3s^23p^6$ ) атом калия легко отдает электрон  $4s^1$ , превращаясь при этом в одновалентный ион. Атому хлора ( $3s^23p^5$ ), наоборот, не хватает для заполнения наружной оболочки одного электрона. При химической связи калий отдает хлору один электрон, оба иона прочно притягиваются друг к другу электростатическими силами, а их электронные оболочки приобретают характер замкнутых оболочек типа аргона.

Пусть теперь произойдет радиоактивное превращение иона  $K^{40}$ . Оно может произойти двояко: либо путем  $K$ -захвата, либо же испусканием ядром  $\beta^-$ -частицы.

Рассмотрим первый тип превращения. При  $K$ -захвате, как известно, положительный заряд ядра уменьшается на единицу, один электрон Оже покидает пределы атома с энергией

2,9 кэВ и ион  $K^{40+}$  превращается в ион  $A^{40++}$ . Чтобы не усложнять изложение, рассмотрим вопрос о радиоактивной отдаче атома  $A^{40}$  в конце. Двухвалентный ион аргона не может иметь длительного существования и нейтрализуется за счёт захвата электронов у соседних ионов хлора, которые временно превращаются в атомы хлора. Электрон Оже тратит свою энергию благодаря неупругим столкновениям с элементами соседних узловых позиций и остается свободным, разделяя

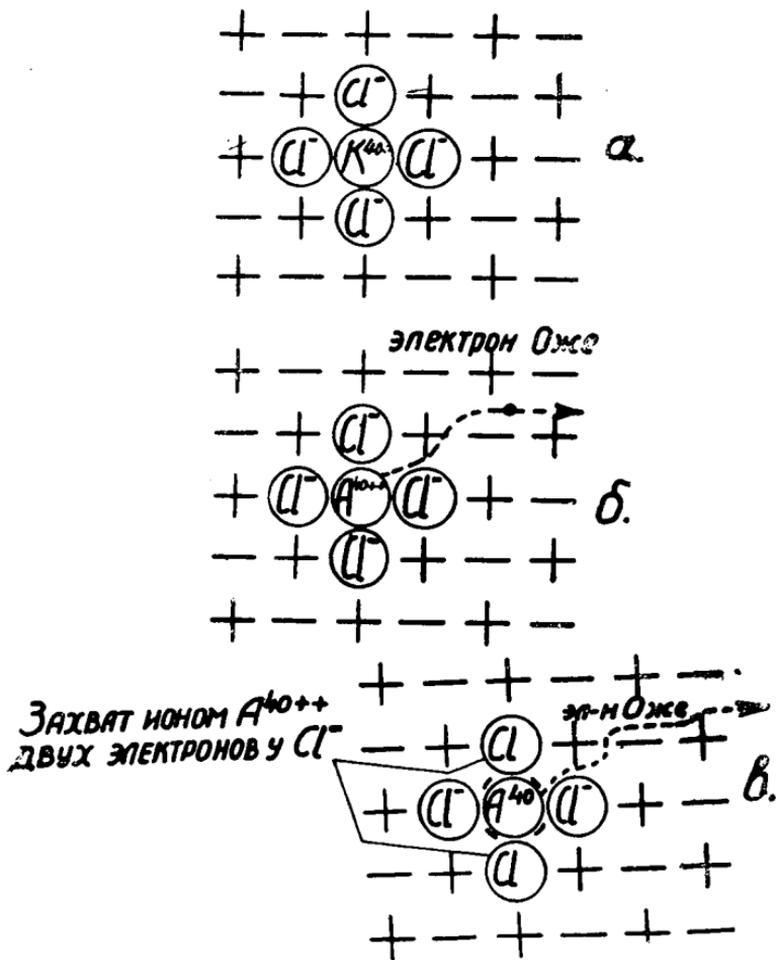


Рис. 33. Процесс образования  $A^{40}$  с точки зрения принципа нейтральности.

а. До К-захвата.

б. В момент К-захвата.

в. Нейтрализация иона  $A^{40++}$ , образование двух дырок и одной замороженной вакансии, имеющей эквивалентный — заряд.

энергию теплового движения. Часть электронов Оже в зависимости от условий может покинуть кристалл и вылететь в свободное пространство. На месте, где образовался атом  $A^{40}$ , остается замороженная вакансия  $[K^+]$ , имеющая отрицательный эквивалентный заряд. Общее число положительных и отрицательных зарядов в системе при всем этом процессе осталось постоянным и равным нулю (см. рис. 33). Но этим процесс отнюдь не исчерпался и дальнейшее изложение удобно вести терминами теории твердого тела. Согласно принципа Паули, в одном квантовом состоянии физической системы

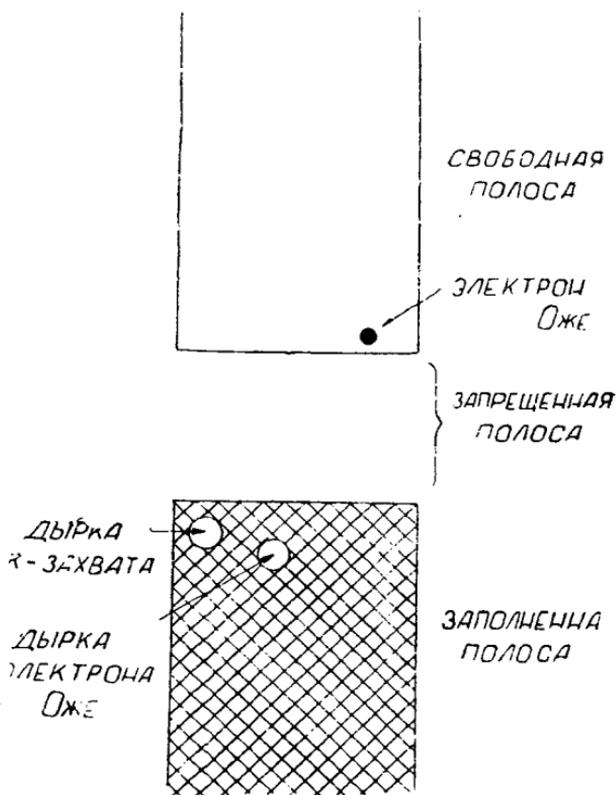


Рис. 34. Энергетическая диаграмма уровней электронов, возникающих при радиоактивном превращении  $K^{40}$ .

может находиться не более одного электрона. Поэтому дискретные электронные уровни, характерные для свободных атомов, при ассоциации их в твердое тело расплываются и образуют непрерывную полосу энергий. В случае металла, имеющего свободные электроны проводимости, эта полоса не-

прерывна, а в случае изолятора, к которому относится и наш кристалл КС1, полоса прервана так называемой запрещенной полосой. В случае металла приложением электрического поля можно обусловить передвижение электронов, придать им скорости практически любой величины. При этом электроны на энергетической диаграмме занимают все более и более высокие свободные места, полоса энергий расширяется. В случае изолятора все энергетические уровни электронов заполнены так же, но приложение электрического поля не способно обусловить их поступательного перемещения. Они связаны. Поэтому полоса имеет четко выраженную верхнюю границу энергий. Но возможно настолько активировать электроны, что они оторвутся от атомов, с которыми были связаны, и будут вести себя как свободные. Эта энергия активации, которую необходимо придать электрону, чтобы оторвать его от атома в диэлектрике и превратить в свободный, носит название запрещенной полосы. Электрон, вырвавшийся из заполненной полосы в незаполненную зону проводимости, находящуюся над запрещенной полосой, занимает в ней место и оставляет свободное место в заполненной полосе. Такое свободное место в заполненной полосе называется дыркой. Итак, обращаясь вновь к превращению  $K^{40}$ , мы видим, что после К-захвата из заполненной полосы образовалось две дырки: одна за счёт захвата ядром электрона К-оболочки, а другая — за счёт вылета в незаполненную полосу электрона Оже (рис. 34). Судьба этих двух дырок будет различной. Одна из них будет притягиваться отрицательным эквивалентным зарядом  $[K^+]$  и будет пребывать вблизи него, а другая, подобно свободной положительной частице, сможет перемещаться по кристаллу. Ассоциация дырки с  $[K^+]$ , при которой она не имеет возможности свободного перемещения, была рассмотрена Ландау и Пекаром и получила название самозахвата. При наличии некоторой активации дырка может выйти из состояния ограниченной подвижности и начать передвигаться как свободная частица. В зависимости от статистических условий, могут произойти аннигиляции пар дырка-электрон, но этот процесс имеет некоторую конечную вероятность и мы должны считаться с присутствием в кристалле и дырок, и свободных электронов. На основании поверхностного анализа мы не можем решить вопрос о реальности в таких кристаллах экситонов — частично ассоциировавшихся пар электрон-дырка, предоставляя дело будущим экспериментам.

Рассмотрим теперь единичный акт  $\beta$ -распада ядра  $K^{40+}$ .  $\beta$ -частицы, испускаемые ядром  $K^{40+}$ , будут иметь непрерывный спектр энергий с максимальным значением 1,36 мэв.

Эти частицы, испытывая упругие и неупругие соударения с элементами решетки, частично рассеят свою энергию и останутся в полосе проводимости кристалла, частично же покинут его во внешнее пространство. В процессе неупругих столкновений  $\beta$ -частицы могут обусловить и ионизацию узловых атомов и тем самым генерировать новые пары дырок и свободных электронов, которые могут аннигилироваться или оставаться свободными в зависимости от статистических условий. Таким образом, и этот процесс дает конечную вероятность пребывания в кристалле дырок и электронов проводимости. Сечение захвата веществ решетки по отношению к этим частицам ( $h\nu/mc^2 \approx 2,5$ ) невелико, но все же имеет конечное значение. Количество атомов  $K^{40}$ , превращающихся путем  $\beta$ -распада, в 7,5 раз больше случаев  $K$ -захвата.

Третий эффект, сопутствующий превращению ядра  $K^{40+}$ , это эмиссия  $\gamma$ -кванта энергии 1,59 мэв при переходе ядра  $A^{40}$  из возбужденного состояния в основное. Взаимодействие этого  $\gamma$ -кванта с веществом решетки, в принципе, может быть тройным: 1) фотоэффект (в нашем случае ионизация и генерация пар электрон-дырка), 2) комптоновское рассеяние, 3) рождение  $\gamma$ -квантом в электрическом поле атома пары электрон-позитрон. Однако сечение захвата вещества решетки по отношению к этим эффектам при  $h\nu/mc^2 = 3$  достаточно мало и, в конце концов, мы должны считаться только с некоторым числом рождающихся пар электрон-дырка. Позитроны, как результат радиоактивного превращения, не могут иметь длительного существования и практического значения.

В результате этого краткого анализа мы видим, что в кристалле по мере радиоактивного превращения  $K^{40}$  будет возникать, существовать, а может быть и накапливаться некоторое число свободных электронов, дырок и вакансий типов  $\left[ \square \right]$  и  $\left[ \square \right]$ , которые могут оказать ощутимое влияние на электрические свойства их (проводимость, диэлектрическая постоянная). Может показаться, что вследствие малой интенсивности радиоактивных процессов, а также малых концентраций радиоактивных примесей в минералах их влияние будет ничтожным. Мы уже подсчитали, что на  $2 \cdot 10^5$  узловых точек решетки  $KCl$  за 2 млрд лет образуется всего лишь один атом радиоактивного аргона. По этому поводу приведем выдержку из книги Ч. Киттеля [27]. «Некоторые примеси и некоторые виды дефектов решетки могут весьма существенным образом влиять на электрические свойства полупроводников. Например, добавление бора в кремний в количестве один атом бора на  $10^5$  атомов кремния увеличивает проводимость кремния в тысячу раз».

К сожалению, до сих пор не было еще предпринято исследований электрических свойств минералов с точки зрения проблемы сохранности радиогенных газов, хотя экспериментальная физика проявляет к диэлектрическим свойствам минералов, как к таковым, все увеличивающийся интерес. Например, недавно была опубликована работа В. А. Иоффе и И. С. Янчевской о диэлектрических потерях в полевых шпатах, выявившая интересные эффекты резонансного поглощения и аномальной дисперсии диэлектрической проницаемости в них [34]. Наши работы по исследованию  $Q = \operatorname{tg}^{-1} \delta$  в слюдах уже привели к установлению корреляции между этой величиной и скоростью выделения радиогенного аргона.

Все вышеизложенное приводит нас к мысли, что минерал есть ни что иное, как тот же ионный кристалл или полупроводник теории твердого тела, с той особенностью, что в выражения для всех характеристических величин входит радиоактивно-временной параметр  $\lambda$ .

В заключение настоящего раздела учтем радиоактивную отдачу, испытываемую атомом  $A^{40}$ . Переходя с возбужденного уровня на основной, ядро испускает один  $\gamma$ -квант с энергией  $1,59 \text{ мэв} = 2,53 \cdot 10^{-6} \text{ эрга}$ . Закон сохранения импульса дает:

$$Mv = \frac{h\nu}{c^2} c$$

( $M$  — масса ядра  $A^{40}$ ;  $v$  — его скорость), откуда

$$E \text{ отдачи} = \frac{1 \text{ масса кванта}}{2 \text{ масса ядра}} \cdot (h\nu) = 33,5 \text{ эв.}$$

Следовательно, на долю ядра  $A^{40}$  падает весьма малая, по сравнению с  $\gamma$ -квантом, энергия. Тем не менее эта энергия в 3,5 раза больше энергии решеток всех щелочно-галогидных кристаллов, которая не превышает 10 эв. Следовательно, ядро  $A^{40}$  не останется неподвижным, а будет, ломая связи нескольких кристаллических ячеек, смещаться в сторону.

Как мы уже видели, вероятность встречи  $A^{40}$  с вакансией  $\text{Cl}^-$  весьма мала. Трудно точно сказать, на какое расстояние сместится атом  $A^{40}$ , однако ясно, что он преодолеет несколько элементарных ячеек, рассеет свою энергию фононами и остановится в стабильном положении, образовав элементарную сферически-симметричную дислокацию, выравнивающуюся на некотором расстоянии. Атомный радиус  $A^{40}$  ( $1,92 \text{ \AA}$ ) больше радиусов входящих в решетку ионов ( $K=1,33$ ;  $Cl=1,81 \text{ \AA}$ ). Если пренебречь дисперсионными и квадрупольными

эффектами и считать атом  $A^{40}$  за нейтральный шар, то условие стабильности его положения требует, чтобы расположение зарядов на его поверхности было симметричным. Более точных данных о положении аргона в решетке на основании наших современных знаний указать нельзя. Также невозможно пока решить вопрос о метастабильных состояниях. Можно ожидать, что процесс перемещения атома  $A^{40}$  мало или совсем не изменит конфигурацию электронных уровней, рассмотренных выше. Возвращаясь, наконец, к вопросу о том, будет ли аргон находиться в узлах или междуузлиях, можно сказать, что аргон будет находиться в междуузлиях, сильно деформированных. Согласно существующей терминологии это положение можно назвать дефектом Френкеля с большим значением энергии активации  $U$ .

#### 4. Замечания об адсорбции, десорбции, щелевой и поверхностной диффузии

Из наших экспериментов по выделению радиогенного аргона и гелия из различных пород и минералов, описанных в следующей главе, видно, что в большинстве из них газ выделяется двумя порциями, соотношение между которыми, смотря по обстоятельствам, может быть различным. Для первой порции характерны энергии активации порядка 30 и выше ккал/моль. С этими процессами мы уже познакомились в разделе 2 настоящей главы и убедились, что имеем в этом случае дело с объёмной диффузией по мигрирующим вакансиям в узлах кристаллической решетки.

Вторая порция выделяется, как правило, при низких температурах и характеризуется низкой энергией активации, порядка единиц ккал/моль. Зная, что всякое передвижение материи по массиву кристаллической решетки требует значительной активации, мы должны локализовать явления с низкой активацией на поверхностях кристаллов, зерен кристаллических агрегатов, межкристаллитных областей, пузырьков, трещин и пр. Вообще, реальный кристалл, не только природный, но и выращенный в искусственных условиях, несколько не похож на нарисованную на бумаге сетку кружков, соединенных между собою линиями, которую можно, как континуум, неограниченно продолжать во все стороны. Наиболее очевидными дефектами в кристаллах являются трещины на поверхности и внутри кристалла [10]. Появление макроскопических трещин вызвано первичными микроскопическими трещинами, которые, в свою очередь, по Смекалю, могут быть обусловлены включениями примесей и неравномерностью рос-

та кристалла. Это обстоятельство лучше всего иллюстрируется работами А. Ф. Иоффе по прочности кристаллов каменной соли. Теоретическое значение прочности каменной соли на разрыв ( $200 \text{ кг/мм}^2$ ) в сотни раз превосходит наблюдаемое на опыте ( $0,5 \text{ кг/мм}^2$ ). Для объяснения этого расхождения А. Ф. Иоффе выдвинул гипотезу, что кристалл  $\text{NaCl}$  испещрен трещинками размеров от  $0,01$  до  $100$  микрон. Вблизи этих трещин будет иметь место весьма высокая концентрация механических напряжений, благодаря чему трещинки легко распространяются вглубь кристалла. В подтверждение своей гипотезы А. Ф. Иоффе произвел опыт, при котором кристалл  $\text{NaCl}$  опускался в горячую воду. При этом поверхностный слой растворяется в воде и временно приобретает монолитность. В таком состоянии кристалл во много раз оказывается прочнее первоначального (до  $160 \text{ кг/мм}^2$ ).

Процедура опускания кристалла  $\text{NaCl}$  в горячую воду не могла оказать влияния на его кристаллическую структуру. Модуль упругости и предел текучести *массивного* материала оставались совершенно неизменными. Смекаль показал, что любой кристалл стремится распасться на аperiodическую мозаику из отдельных блоков, причем именно последняя структура является стабильной. Наличие мозаичной структуры в кристаллах подтверждается опытами с нагреванием кристалла  $\text{NaCl}$  в парах натрия. После этой обработки кристалл становится окрашенным.

Итак, мы видим, что доля поверхностных явлений в кристаллах может быть соизмерима с долей явлений объёмных. Как мы увидим из дальнейшего, наши опыты со слюдами и полевыми шпатами всецело подтверждают эту точку зрения.

Исходя из вышеизложенного, мы должны заинтересоваться двумя явлениями. Прежде всего, посмотрим, как будут вести себя атомы радиогенных газов в межкристаллитных щелях. При этом мы пока отбросим вопрос о том, каким образом они могли попасть в эти щели: могло иметь место эмансирование из некоего поверхностного слоя, материал мог быть структурно расслоен наподобие слюды, материал мог представлять собою чередование спайных и рыхлых областей, наподобие распадающемуся полевоому шпату, и представим его решение опыту. Пусть, следовательно, из массива монолитного кристалла вышло в межкристаллитную щелевую область некое количество радиогенного газа. Размеры этих щелей, как мы видели, весьма малы, и диффузия в них, хотя и будет обладать малой активацией, но будет замедленной. Что произойдет с атомом радиогенного газа в этом случае? Оче-

видно, весьма велика вероятность сорбции его на стенках трещины. Часть атомов может сидеть также вблизи поверхности и обладать повышенной, в сравнении с нормальной, тепловой десорбции.

Само собой разумеется, что излагая настоящие теоретические соображения, мы стремимся увязать известные нам опытные факты с возможными теоретическими построениями. Мы не можем претендовать на то, чтобы при первой же попытке наше вычисление совпало с истиной в последней инстанции. Поэтому мы выбираем наиболее простой и наглядный теоретический путь.

Атомы благородных радиогенных газов, электрически нейтральные, сорбируются на поверхности материала, выходящей в сторону микротрещины. Под влиянием каких сил установится сцепление этих атомов с материалом?

Если атом радиогенного газа в целом и нейтрален, то на малом расстоянии может сказаться пространственное расположение зарядов в нем. Дебай и Фалькенхаген допустили, что между квадруполем (атомом) и стенкой могут установиться силы взаимодействия благодаря тому, что квадруполь индуцирует в материале стенки дипольный момент. По их расчётам, сила взаимодействия между квадруполем и индуцированным диполем должна изменяться обратно пропорционально восьмой степени расстояния между ними, т. е. будет проявлять себя только на чрезвычайно близких расстояниях, каковые имеют место при сорбции.

Еще лучше объясняется взаимодействие между атомом благородного газа и нейтральной поверхностью дисперсионным эффектом Лондона. Ядро аргона окружено 18 электронами, вращающимися с различными скоростями по различным орбитам (в квантовой терминологии—отличающиеся между собой квантовыми числами). При этом статистически совершенно маловероятно, чтобы все заряды в точности друг друга уравновешивали. Атом будет обладать статистическим дипольным моментом, который, в случае аргона, будет изменяться достаточно медленно. Явление Ван-дер-Ваальсова взаимодействия будет зависеть от флюктуаций диполя. Поэтому диполь называется дисперсионным. Ван-дер-Ваальсовы силы для аргона будут соизмеримыми с таковыми для  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  и др. В узких щелях, с которыми мы имеем дело, число соударений со стенками у атомов аргона будет чрезвычайно велико. Отсюда большой будет и вероятность сорбции атома. Этими качественными рассуждениями мы показали возможность сорбции радиогенных газов в щелях мозаики кристалла. Подчиним теперь эти рассуждения некоторым количественным зависимостям. Положим в основу изотерму Лангмюра. Согласно

его теории, сорбирующая поверхность обладает некоторым числом активных центров, способных сорбировать. Удар атома о поверхность будет неупругим.

Пусть  $\mu$  — число атомов, ударяющихся в  $1 \text{ см}^2$  поверхности в 1 секунду,

$\nu$  — число атомов, испаряющихся с  $1 \text{ см}^2$  в это же время,

$S$  — поверхностная концентрация газа.

Тогда очевидно, что

$$\frac{dS}{dt} = \alpha\mu - \nu, \quad \text{где } \alpha \text{ — коэффициент конденсации.}$$

При равновесии

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \alpha\mu = \nu$$

Лангмюр предположил, что силами взаимодействия можно пренебречь и что каждый атом сорбируется только в том случае, если попадает на свободную активную точку. Введем

величины  $\Theta = \frac{S}{S_1}$ , где  $S_1$  — максимально возможная поверхностная концентрация при полностью занятых активных точках,  $\nu_1$  — скорость десорбции с такой поверхности и  $\alpha_0$  — коэффициент конденсации на поверхности с незанятыми активными точками. Тогда можно написать:

$$\nu = \nu_1 \Theta$$

$$\alpha\mu = \alpha_0(1 - \Theta)\mu \quad \text{и}$$

$$\alpha_0(1 - \Theta)\mu = \nu_1 \Theta$$

откуда

$$\Theta = \frac{\frac{\alpha_0}{\nu_1} \mu}{1 + \frac{\alpha_0}{\nu_1} \mu}$$

Вводя вместо  $\Theta$  отношение объёмов  $\frac{V}{V_M}$ , а вместо  $\mu$  — пропорциональную ей величину  $P$  (давление), получим обычную формулу изотермы Лангмюра, с которой хорошо согласуются результаты наших измерений:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (\text{III. 36})$$

Коэффициент «b» зависит от температуры следующим образом:

$$b = \frac{\alpha e^{q/RT}}{T^{1/2}}$$

Подставляя это выражение в (III. 36), получим окончательно:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{\alpha p e^{q/RT}}{T^{1/2} + \alpha p e^{q/RT}} \quad (\text{III. 37})$$

Для интерпретации наших экспериментов вполне достаточно точно, получающейся при сделанных предположениях.

Может показаться, что для описания процессов сохранения радиогенных газов в геологическом времени изотерма Лангмюра, выведенная в предположении динамического равновесия между постоянной адсорбцией и постоянной десорбцией, неприменима. Ведь при таком течении процесса радиогенный аргон должен был бы быстро уравновеситься с атмосферным. Однако необходимо помнить, что адсорбция и десорбция имеет место в щели шириной, быть может, равной долям микрона. Передвижение газа в ней как в прямом, так и в обратном направлениях будет чрезвычайно затруднено, во-первых, из-за наличия щелевой или межкристаллитной диффузии, обладающей малой, но конечной активацией, и, во-вторых, вследствие крайне большой вероятности сорбции.

В настоящей главе мы изложили теоретические средства, использованные нами при истолковании опытных данных. Помня о том, что «ни одно уравнение не дает больше, чем в него вложено» (Гаусс), мы не стремились к математической и теоретической полноте, опасаясь заслонить логический смысл обнаруживаемых явлений. Сейчас мы перейдем непосредственно к рассмотрению отдельных минералов и пород.

### ГЛАВА III.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЫДЕЛЕНИЯ

## РАДИОГЕННЫХ ГАЗОВ

## ИЗ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД

### 1. Общие замечания об особенностях силикатных структур

Силикаты являются наиболее многочисленным классом минералов. Земная кора почти полностью состоит из силикатов и двуокиси кремния, которые представляют собой основную массу всех горных пород. Кроме того они составляют большую часть всех почв, глин и песков, являющихся продуктами распада горных пород. Так, по подсчётам В. И. Вернадского, 85% земной коры, толщиной 16 км от поверхности, составляют силикаты и 12%—свободный кремнезём. Поэтому неудивительно, что огромное большинство значений абсолютного возраста, даваемых аргоновым методом, получено именно на минералах, принадлежащих к этому классу.

Основной характеристикой всех силикатных структур является тетраэдрическое окружение ионов кремния ионами кислорода. Поэтому в основу классификации силикатных структур положен способ связи кремнекислородных тетраэдров между собой. Однако получающиеся таким образом различные типы структур ещё дополнительно усложняются по целому ряду причин. Прежде всего необходимо отметить, что среди силикатов часто наблюдается изоморфное замещение одних катионов другими. Это происходит вследствие того, что в расплавах или растворах, из которых происходила кристаллизация силикатных минералов, существуют атомы различных элементов, дающих ионы, имеющие одинаковые координационные числа по отношению к кислороду. Замещение катионов может происходить не только катионами того же заряда и размера, но и катионами различных зарядов, но с тем же самым суммарным зарядом. Поэтому природные силикаты почти никогда не имеют «идеального состава» простого химического соединения. Обычно в силикатах наблюдается переменный и неопределённый состав, интерпретация которого представляет большие трудности. В силикатах могут изоморфно замещаться также и анионы. Так, например, в них

часто присутствуют кроме аниона  $O^{-2}$  анионы  $OH^{-}$  и  $F^{-}$ , которые могут статически замещать друг друга.

Вторая особенность, свойственная силикатным структурам, заключается в том, что они могут образовывать стабильные смешанные структуры, в которых одна часть кристалла построена по одному типу структуры, другая же—по какому-нибудь сходному типу структуры. Если это происходит в макроскопическом масштабе, то образуются параллельные сростки двух кристаллических типов; если же это происходит в масштабе одной элементарной ячейки, то получаются новые смешанные структуры.

Третья особенность силикатов состоит в том, что трехзарядный ион алюминия, часто находящийся в них, способен играть двойную роль. Отношение радиусов ионов алюминия и кислорода, равное 0,43 очень близко к критическому значению 0,414, при котором происходит переход от шестерной координации к четверной. Вследствие этого ион алюминия может находиться в силикатных структурах как в октаэдрических пустотах, так и в тетраэдрических, замещая четырехзарядные ионы кремния. Такое замещение требует для сохранения электрической нейтральности наличия в структуре дополнительных положительных ионов, обычно щелочных или щелочноземельных металлов. Такое поведение иона алюминия вносит дополнительные трудности в интерпретацию силикатных структур.

По способу связи кремнекислородных тетраэдров все силикатные структуры разбиваются на четыре основные группы:

а) один ион кислорода каждого тетраэдра является общим с другим тетраэдром. При этом образуется ион  $Si_2O_7^{-6}$ ;

б) два иона кислорода каждого тетраэдра являются общими. При этом образуются замкнутые кольца или бесконечные цепи. Все эти структуры принадлежат к типу  $(SiO_3)_n^{-2n}$ . Такой тип структуры наблюдается, например, в пироксенах, где имеются бесконечные цепи;

в) общими являются три иона кислорода каждого тетраэдра, в результате чего образуются слои состава  $(Si_2O_5)_n^{-2n}$ . Шестичленные слои, отвечающие этому типу, характерны для различных слюд и глинистых минералов, а слои, состоящие из чередующихся четырех и восьмичленных колец встречаются в минерале апофиллите;

г) в случае, когда все ионы кислорода каждого тетраэдра являются общими с соседними тетраэдрами, образуется бесконечная трехмерная решетка. Такая решетка наблюдается для различных форм двуокиси кремния ( $SiO_2$ ). При замещении части ионов кремния ионами алюминия решетка приобре-

тает отрицательный заряд и в пустоты такой структуры входят положительные ионы. Степень замещения ионов кремния ионами алюминия может быть различна. К этому типу силикатных структур относятся, например, полевые шпаты и цеолиты.

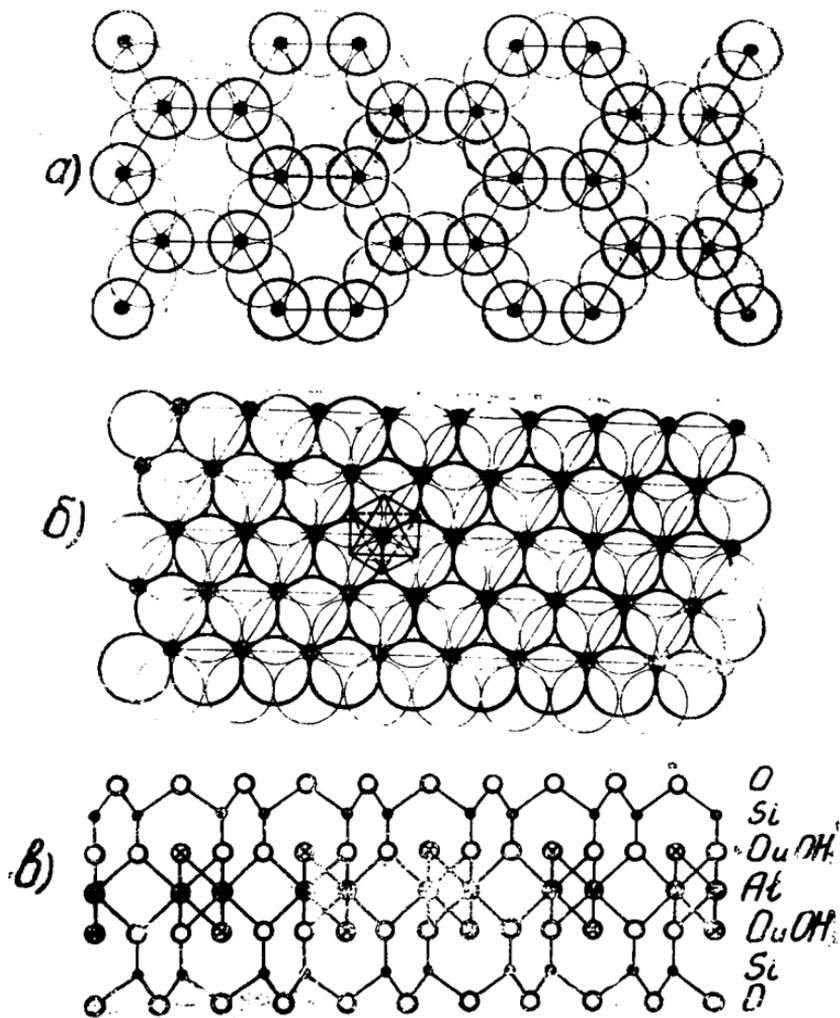


Рис. 35. Структура слюд.

Помимо этих основных групп силикатных структур встречаются силикаты, имеющие дискретные кремнекислородные тетраэдры, т. е. каждый ион кислорода принадлежит только

одному тетраэдру. Такие силикаты носят название ортосиликатов. Имеются также комплексы, в которых число общих ионов кислорода для различных тетраэдров неодинаково. Примером таких силикатных структур может служить минерал роговая обманка, относящаяся к группе амфиболов, структура которых промежуточна между цепью  $(\text{SiO}_3)_n$  и бесконечным слоем  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{-2n}$  и отвечает составу  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{-6}$ .

Как известно, для целей определения абсолютного возраста наиболее часто используются такие силикатные минералы, как различного вида слюды и полевые шпаты.

Слюды являются весьма распространенными минералами в земной коре (около 3,8% по весу). Это обычные породообразующие минералы многих изверженных, метаморфических и частично осадочных пород. Три иона кислорода каждого кремнекислородного тетраэдра в слюдах являются общими с другими тетраэдрами, образуя гексагональные слои состава  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{-n}$  (рисунок 35а). Однако такие слои никогда не встречаются в качестве простых элементов структуры. Вместо них всегда наблюдаются сложные слои, состоящие из одного или двух слоев «кремний-кислород» и из слоев гидроксильных групп, связанных друг с другом различными катионами, находящимися в октаэдрической координации. Основными такими катионами, встречающимися в слюдах, являются  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  и некоторые другие. Такой гидроксильный слой приведен схематически на рисунке 35б. Кроме того, в некоторых слюдах гидроксильные ионы в значительных количествах замещаются ионами фтора. Расстояние между «свободными» ионами кислорода в кремнекислородном слое приблизительно такое же, как и между соответствующими гидроксильными группами в гидроксильном слое. Эти соответствующие ионы кислорода и гидроксильные группы изображены на рис. 35 (а и б) жирными линиями. Поэтому образуется сложный слой, где эти ионы кислорода становятся общими. Остальные гидроксильные группы входят при этом в центры гексагональных колец кремнекислородного слоя. При повторении этого процесса с другой стороны гидроксильного слоя образуется сложный слой, характерный для слюд и изображенный на рисунке 35в. В этих сложных слоях часть кремния замещена алюминием, в результате чего они приобретают отрицательный заряд. Для его нейтрализации между двумя такими сложными слоями помещается ион калия, который и удерживает их вместе, будучи окружен двенадцатью ионами кислорода. Эти связи иона калия с ионами кислорода очень непрочны, в результате чего слюды обладают весьма хорошей спайностью параллельно слоям.

Для определения абсолютного возраста аргоновым методом используются в основном следующие слюды:

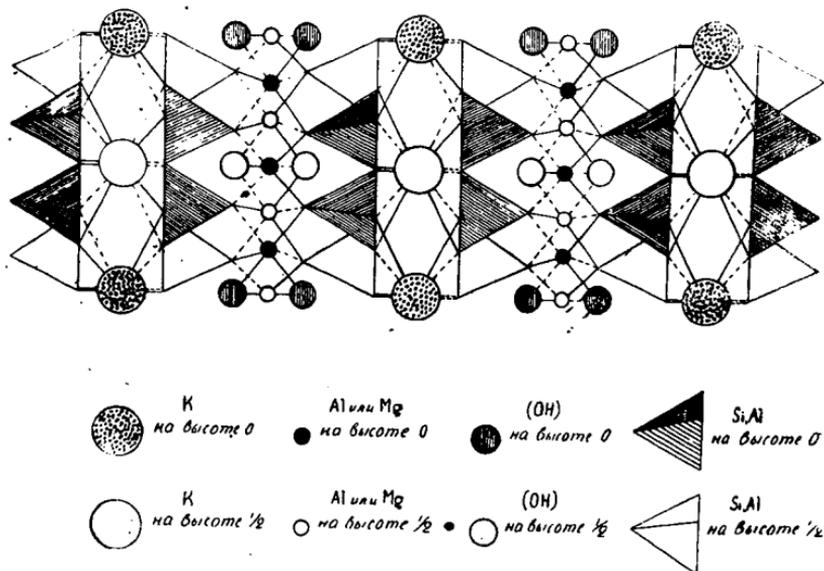
мусковит —  $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ ;

биотит —  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ ;

флогопит —  $\text{KMg}_3(\text{OH}, \text{F})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ ;

глаукоцит —

$\text{K}_{1-x}(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}](\text{OH})_{2-n}\text{H}_2\text{O}$ .



Р и с. 36. Структура мусковита.

Все эти слюды имеют одну и ту же структуру, изображенную на рисунке 36 и разница между ними обуславливается входением в гидроксильный слой различных ионов. Среди этих слюд несколько особо стоит глаукоцит, у которого сильно развита адсорбционная способность. Это происходит, видимо, вследствие уменьшения отношения Al : Si в кремнекислородном тетраэдрическом слое и образования поэтому между сложными слоями активных мест, не занятых ионами калия.

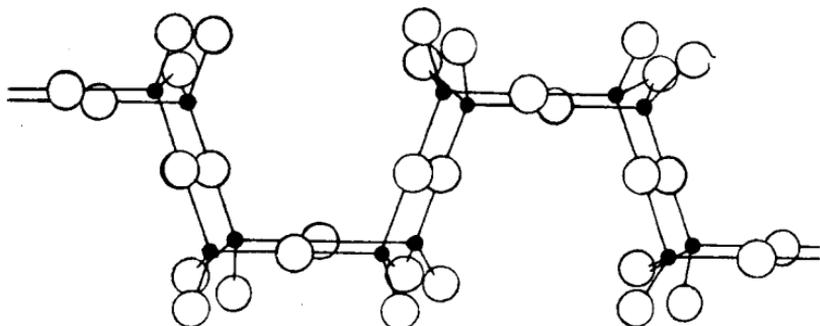
Одними из наиболее важных породообразующих минералов являются минералы группы полевых шпатов. Они представляют главную составную часть подавляющего большинства изверженных горных пород, многих метаморфических и некоторых осадочных пород и составляют в общем около 50% по весу земной коры. Главные массы их возникают в земной коре при кристаллизации магматических силикатовых расплавов, как на тех или иных глубинах в толще земной

коры (интрузивные изверженные породы), так и на поверхности (эффузивные изверженные породы). При конечной стадии процесса образования полевых шпатов путем кристаллизации магмы в толще земной коры остатки еще не раскристаллизовавшегося силикатового расплава, чрезвычайно обогащенные разнообразными летучими компонентами и находящиеся под очень большим давлением, проникают в уже застывшие части интрузии или в окружающие породы и затвердевают здесь в виде пегматитовых жил. Эти пегматитовые жилы главным образом состоят из полевого шпата, находящегося очень часто в виде хорошо образованных кристаллов, и кварца с небольшой примесью слюды и иногда различных редких металлов. Значительные количества полевых шпатов образуются также при разнообразных процессах контактного и регионального метаморфизма. Значительно менее характерно и не имеет большого значения образование полевых шпатов из водных растворов при процессах образования различных осадочных пород. Однако они представляют колоссальный интерес в отношении определения аргонным методом абсолютного возраста осадочных пород. На поверхности земли полевые шпаты до некоторой степени являются неустойчивыми и при гидролитическом действии воды, содержащей углекислоту, кислород, гуминовые кислоты и т. д., постепенно разлагаются. Наиболее типичным является процесс, при котором полевые шпаты распадаются на каолинит, кремнезем и карбонаты. Этот процесс называется каолинизацией и имеет довольно широкое распространение. При повышенных и высоких температурах и давлениях происходят разнообразные процессы изменения полевых шпатов в зависимости от характера действующих растворов: серицитизация, каолинизация, цеолитизация и т. д.

Все полевые шпаты относятся к силикатным структурам, в которых каждый ион кислорода является общим для двух кремнекислородных тетраэдров. Такое расположение приводит к образованию бесконечного трехмерного «каркаса», состоящего из четырехчленных колец, в котором отношение кислорода к кремнию + алюминий равно 2:1. Схематически такой каркас полевого шпата приведен на рисунке 37. В калиевых и натриевых полевых шпатах четверть ионов кремния в кремнекислородных тетраэдрах замещена ионами алюминия. Каждое такое замещение требует введения в структуру полевого шпата одновалентного положительного иона для сохранения общей электронейтральности структуры. Дальнейшее замещение ионов кремния ионами алюминия, наблюдающееся в бариевом полевоом шпате и анортите, обуславливает

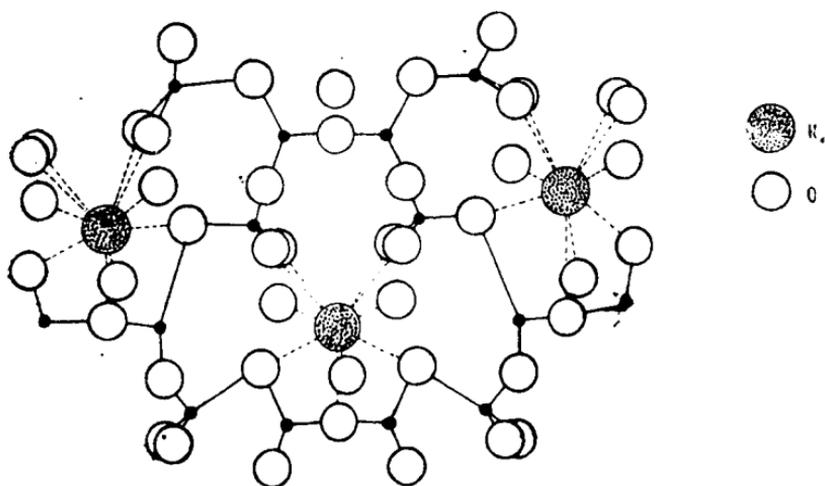
необходимость введения двухвалентных ионов бария и кальция.

В калиевых полевых шпатах на каждый ион алюминия приходится ион калия, который находится в самых больших промежутках решетки и окружен десятью ионами кислорода, как это изображено схематически на рис. 38. В полевых



Р и с. 37. Каркас полевого шпата.

шпатах могут находиться только сравнительно большие положительные ионы, такие как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ . Меньшие же по размерам ионы, такие как  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+}$  и  $\text{Mg}^{++}$  и некоторые другие, обычно встречающиеся в слюдах, в полевых шпатах не наблюдаются, т. к. для них слишком велики имеющиеся в решетке пустоты.



Р и с. 38. Структура полевого шпата.

По своему составу почти все полевые шпаты представляют собой изоморфные смеси натриевого ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), калиевого ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) и кальциевого ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) полевых шпатов. При этом обычно главную роль в составе играют два, а иногда только и один из них. Исходя из этого, полевые шпаты разбиваются на три группы:

1) плагиоклазы, представляющие собой смесь натриевого полевого шпата и кальциевого при совершенно ничтожном содержании калиевого полевого шпата;

2) кали-натриевые полевые шпаты, представляющие собой смесь калиевого и натриевого полевых шпатов с небольшой примесью кальциевого;

3) кали-бариевые полевые шпаты, представляющие собой смесь калиевого и бариевого полевых шпатов с ничтожной примесью натриевого и кальциевого полевых шпатов.

Для целей определения абсолютного возраста аргоновым методом наибольшее значение имеет вторая группа вследствие достаточно большого содержания калия в этих полевых шпатах и значительной их распространенности.

## 2. Механизм выделения радиогенного аргона из слюд

В настоящее время для целей определения абсолютного возраста аргоновым методом наибольшее значение имеют различные минералы группы слюд, дающие в значительном количестве случаев довольно надежные значения абсолютного возраста, достаточно хорошо согласующиеся со значениями, получаемыми различными другими методами, в частности, свинцовым. Поэтому несколько странным кажется тот факт, что за границей эти минералы совершенно не использовались для целей определения абсолютного возраста до 1955 года включительно. Объясняется это, по-видимому, тем, что слюды, обуславливающие по своей структуре совершенную спайность, предполагались вследствие этого совершенно непригодными для этих целей из-за возможных значительных потерь радиогенного аргона в течение геологического времени путем диффузии. Однако еще в 1952—53 годах в лаборатории Э. К. Герлинга [53] при исследовании термической устойчивости радиогенного аргона в слюдах и полевых шпатах было показано, что слюды являются более подходящим материалом для определения абсолютного возраста аргоновым методом по сравнению с полевыми шпатами, т. к. выделение из них радиогенного аргона начинается при более высоких температурах. Автор предполагает, что это обусловлено тем, что в слюдах, по-видимому, нет нарушений, по которым атомы аргона могли бы легко перемещаться в ре-

зультате диффузии. На хорошую сохранность радиогенного аргона в слюдах в течение геологического времени казалось бы указывают также и большие значения энергии активации выделения аргона из них, полученные в той же лаборатории [38, 39], которые по своей величине сравнимы с энергией химической связи.

Определения энергии активации в качестве критерия сохранности радиогенного газа в минералах впервые были проведены Э. К. Герлингом при исследовании пригодности различных минералов для определения их абсолютного возраста гелиевым методом [11]. Эти определения производились путем снятия временных зависимостей выделения радиогенного гелия при различных температурах. В основу расчетов энергий активации им было положено уравнение для количества газа, выделяющегося в единицу времени при нагревании цилиндрической металлической нити. Откладывая логарифм количества газа, выделяющегося в определенный интервал времени, в зависимости от времени прогрева при определенной температуре и исследуя затем зависимость логарифма наклона полученных прямых от температуры прогрева, рассчитывается значение энергии активации при использовании выражения (III. 28). Эта методика была использована Э. К. Герлингом для определения энергии активации выделения радиогенного аргона из различных минералов группы слюд. Полученные таким образом значения энергий активации составляют 85000, 67000 и 57000 калорий на грамм-атом  $A^{40}$  для мусковита, флогопита и биотита соответственно. Однако сами по себе энергии активации без учета  $D_0$  не могут ничего сказать о возможности потерь аргона. Кроме того при определении Е Э. К. Герлингом был допущен ряд ошибок [67].

На хорошую сохранность радиогенного аргона в слюдах указывает также и значительное количество различных геохронометрических работ, в которых наблюдается в большинстве случаев достаточно хорошее совпадение цифр абсолютного возраста, получаемых аргоновым методом по слюдам, со значениями, даваемыми свинцовым и рубидиево-стронциевым методом. Однако в отдельных случаях наблюдается резкое отклонение значений абсолютного возраста, получаемых по слюдам [5, 13, 42, 43]. Авторами настоящей книги в более ранних работах [19, 44, 45, 46] было показано, что потери радиогенного аргона в той или иной степени могут в принципе наблюдаться для всех слюд. К такому же выводу пришли и некоторые зарубежные учёные. Так, Везерилл, Вассербург и др. [5] на основании того, что константа  $\lambda$ -захвата  $A^{40}$ , рассчитанная по содержанию радиогенного аргона в слюдах

известного возраста, имеет несколько меньшее значение по сравнению с прямыми счётными определениями, предполагают, что в исследовавшихся слюдах происходили небольшие потери радиогенного аргона в течение времени их существования. Исходя из этого же, Везерилл в своей работе [3] указывает, что слюды теряют в течение геологического времени обычно до нескольких процентов радиогенного аргона, а иногда эти потери доходят даже до 20%. Рейнольдсом было показано экспериментально [15], что существуют низкотемпературные потери радиогенного аргона в слюдах (при температурах 400—600°C), доходящие до нескольких процентов, которые могут обуславливать некоторые занижения абсолютного возраста, получаемого по слюдам. Эти потери, как было показано ранее авторами настоящей работы [16, 44, 45], могут начинаться в зависимости от степени измельчения слюды и при более низких температурах, порядка 150—200°C, достигая по своей величине 15—20% от общего содержания радиогенного аргона в слюдах.

Таким образом, по нашему мнению, в настоящее время является доказанным, что и слюды могут терять вполне ощутимые количества радиогенного аргона в течение геологического времени. Однако до сих пор нигде не было сделано достаточно полного объяснения причин и механизма этих потерь.

При определении в лаборатории абсолютного возраста Дагестанского Филиала АН СССР абсолютного возраста осадочных пород Дагестана по аутигенному минералу глаукониту [64] было обнаружено, что в достаточно большом количестве случаев наблюдаются значительные потери радиогенного аргона, а в отдельных случаях — даже полное отсутствие его. Из измеренных 45 образцов глауконита для 26 образцов были получены значения абсолютного возраста, поразительно точно согласующиеся с геологическими данными, в 8 образцах наблюдалось омоложение возраста пород, т. е. заниженные количества радиогенного аргона, и в 11 случаях радиогенный аргон вообще не был обнаружен. В то же время многими исследователями уже давно было показано, что структура глауконита очень похожа на структуру биотита, относящегося к типу слюд, которые являются наиболее пригодным материалом для целей определения абсолютного возраста аргоновым методом. Таким образом, казалось бы, что и глаукониты могут быть вполне пригодными для этой цели. Однако суждения о большом сходстве структуры глауконита со структурой биотита не являются достаточным доказательством сохранности радиогенного аргона в глауконите, тем более, что в литературе имеются указания и на слабую связь калия с его

решеткой. Так, Грунер [47] обнаружил, что при четырехчасовом кипячении глауконита с раствором нитрата таллия около 25% калия замещается на таллий. В то же время для биотита такого замещения почти не наблюдалось. Автор объясняет это тем, что размер зерен глауконита намного меньше, чем размер зерен биотита, т. е. намного больше поверхность, а замещаются только те ионы калия, которые находятся вблизи поверхности зерен. На слабую связь калия со структурой других слюд, в частности мусковита, указывал также и Берхин [65] при изучении характера рентгенограмм мусковита в зависимости от степени его дисперсности. Таким образом, сохранность калия, а также и радиогенного аргона в слюдах, зависит, видимо, от степени дисперсности слюд.

Для выяснения вопроса о сохранности радиогенного аргона в глауконитах нами была исследована зависимость между количеством выделяющегося радиогенного аргона в течение предварительного прогрева и температурой прогрева [46]. Для исследования было взято два образца глауконита. Из образца № 1 была отобрана электромагнитная фракция с размерами зерен 0,05—0,25 мм, а из образца № 2 — электромагнитная фракция с размерами зерен 0,25—1,0 мм. Содержание радиогенного аргона, определенное в этих фракциях по описанной в главе I методике, составило 0,098 нмм<sup>3</sup>/г для образца № 1 и 0,165 нмм<sup>3</sup>/г для образца № 2. Навески полученных фракций образцов прогревались при различных температурах в течение определенного времени. После прогрева этих проб производилось определение оставшегося в них радиогенного аргона. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Глауконит	Условия прогрева	t°С прогрева	Время прогрева в часах	Навеска в г	Содержание A <sup>40</sup> -в нмм <sup>3</sup> /г
Образец № 1	В атмосфере азота	100	10	3	0,078
		250	10	3	0,079
		400	10	3	0,071
		550	10	3	0
		700	10	3	0
Образец № 2	на воздухе	100	8	2	0,131
		200	8	2	0,129
		300	8	2	0,132
		400	8	2	0,118
		500	8	2	0
		600	8	2	0

Эти результаты изображены на рисунке 39, где по оси ординат отложено содержание радиогенного аргона, оставшегося после прогрева, в  $\text{мм}^3/\text{г}$ , а по оси абсцисс — температура предварительного прогрева в  $^{\circ}\text{C}$ .

Из таблицы 1 и рисунка 39 видно, что уже при температуре порядка  $100^{\circ}\text{C}$  для глауконитов наблюдается потеря около 20% радиогенного аргона, а к  $500^{\circ}\text{C}$  происходит полное выделение его. Эти результаты говорят о том, что радиогенный аргон очень слабо связан с кристаллической решеткой глауконита. Интересно отметить, что величина низкотемпературных потерь радиогенного аргона глауконитами сопоставима с количеством калия, способного выделяться из глауконитов путем замещения его на таллий.

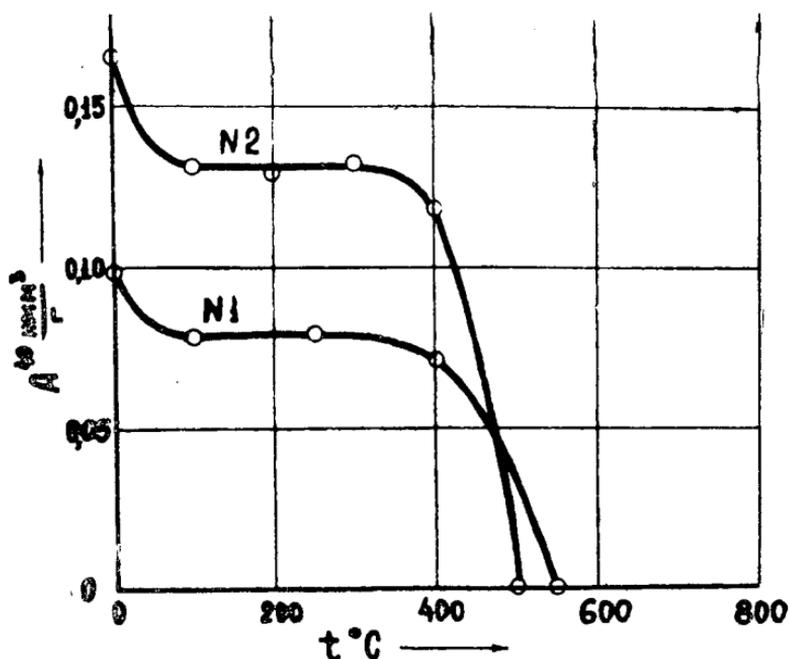
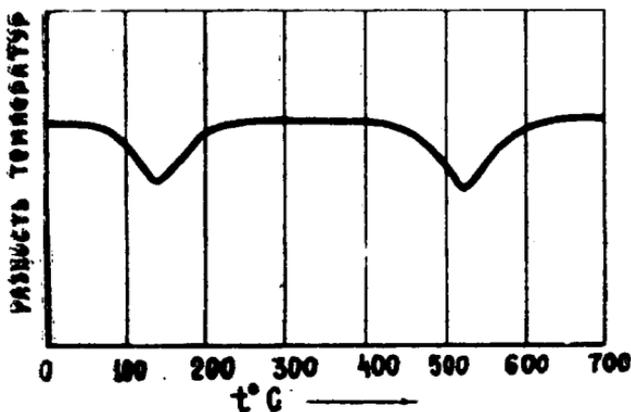


Рис. 39. Выделение радиогенного аргона из глауконита.

Исходя из этого, можно сделать предположение, что радиогенный аргон в глауконитах, так же как и калий, находится в двух различных положениях, характеризующихся резко отличающимися энергиями активации выделения атомов радиогенного аргона. Тогда к первому положению, характеризующемуся слабой связью радиогенного аргона с кристаллической решеткой глауконита и достаточно малой энергией

активации, необходимой для его выделения, относится, по всей вероятности, та часть радиогенного аргона, которая находится вблизи поверхности зерен глауконита. Ко второму же положению будет относиться та часть радиогенного аргона, которая находится в объеме зерен глауконита. Очевидно, что эта часть его будет характеризоваться несколько большим значением энергии активации выделения аргона, вследствие чего оно будет происходить при более высоких температурах. Казалось бы, что этим предположениям противоречит тот факт, что для исследования были взяты фракции, довольно сильно отличающиеся по своим размерам. Однако не следует забывать, что размер фракции характеризует глаукониты лишь макроскопически. В действительности же зерна той или иной фракции глауконита представляют собой механические агрегаты мельчайших пластинок глауконита, сцементированных друг с другом различными связующими веществами. Очевидно, что соотношение между поверхностной и объемной долей радиогенного аргона, а, следовательно, и вероятность его потерь в течение геологического времени, будет в этом случае определяться размерами этих мельчайших пластинок глауконита, а не величиной зерен, соответствующих той или иной фракции.



Р и с. 40. Термограмма глауконита.

Предположение о том, что радиогенный аргон находится в глауконитах в двух положениях, поверхностном и объемном, подтверждается также и результатами термического исследования их [48, 49]. Термограммы глауконитов имеют два эндотермических эффекта: между 100—200°C и 500—600°C

(рисунк 40). Первый эндотермический эффект объясняется выделением из глауконита адсорбированной воды, а второй — выделением конституционной воды. С этими эффектами совпадает и выделение радиогенного аргона из двух имеющихся положений. По-видимому, потеря глауконитами адсорбированной воды влечет за собой потерю радиогенного аргона из первого положения. Выделение же конституционной воды очевидно вызывает некоторое «разрыхление» кристаллической решетки глауконита, что не может не способствовать выделению радиогенного аргона из второго положения.

Для выяснения правильности высказанных предположений нами было исследовано выделение радиогенного аргона при различных температурах для фракций с различным размером зерен флогопита (образец 250/53, Якутская АССР, Алданский район, М. А. Лицарев) и биотита (образец 160/2798, Карело-Финская АССР, Белянкина) [45]. Из каждого образца путем настига и кратковременного истирания в агатовой ступке с последующим просеиванием через набор сит были приготовлены три фракции с размерами частиц 1—3 мм, 0,053—0,105 мм и <0,053 мм. Для каждой фракции брались навески по 2 грамма, которые прогревались в течение восьми часов при температурах от 150 до 1200°C с интервалом в 150°. После остывания проб в них производилось определение содержания радиогенного аргона. Результаты этих определений приведены в таблице 2 для флогопита и в таблице 3 для биотита.

Таблица 2.

t°C прогрева	Время прогрева в часах	Содержание радиогенного аргона в нммз/г		
		1—3 мм	0,053—0,105 мм	<0,053 мм
—	—	1,080	1,061	1,069
150	8	1,060	1,050	1,014
300	8	1,070	1,004	0,942
450	8	1,065	0,963	0,902
600	8	1,070	0,915	0,860
750	8	1,080	0,600	0,251
900	8	0,796	0,070	0,040
1050	8	0,146	0	0
1200	8	0	0	0

Таблица 3.

t°C прогрева	Время прогрева в часах	Содержание радиогенного аргона в нммг/г		
		1—3 мм	0,053—0,105 мм	≤0,053
—	—	0,780	0,762	0,769
150	8	—	0,756	0,743
300	8	—	—	0,720
450	8	0,771	0,760	0,697
600	8	0,752	0,737	0,595
750	8	0,578	0,548	0,136
900	8	0,190	0,154	0,080
1050	8	0	0	0

Полученные результаты представлены графически на рисунках 41 и 42 для флогопита и биотита соответственно. По осям ординат отложены значения относительного содержания радиогенного аргона в пробах флогопита и биотита  $\left(\frac{A_t^{40}}{A_0^{40}}\right)$  а по осям абсцисс — температура предварительного прогрева, выраженная в °С. За  $A_0^{40}$  принято начальное содержание радиогенного аргона для самой крупной фракции.

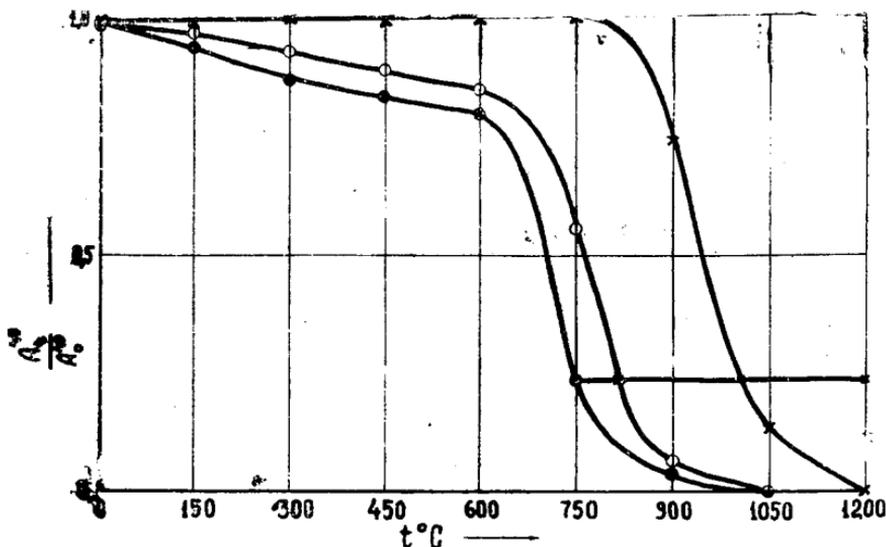


Рис. 41. Выделение радиогенного аргона из различных фракций флогопита в зависимости от t°C прогрева.

Из таблиц 2 и 3 видно, что как в случае флогопита, так и в случае биотита измельчение до указанных пределов не влияет на начальное содержание радиогенного аргона в этих образцах. Из рис. 41 и таблицы 2 видно, что содержание

радиогенного аргона для фракции флогопита с размерами зерен 1—3 мм остается постоянным до температуры прогрева, равной 750°С, а затем довольно резко падает, достигая нуля при температуре прогрева 1200°. Для фракции флогопита 0,053—0,105 мм заметное уменьшение содержания радиогенного аргона начинается уже после температуры прогрева 300°С, а для фракции < 0,053 мм — после температуры прогрева 150°С. В обеих фракциях содержание радиогенного аргона достигает нуля при температуре прогрева 1050°С.

Таким образом, в случае флогопита измельчение резко влияет на термическую устойчивость радиогенного аргона в нем.

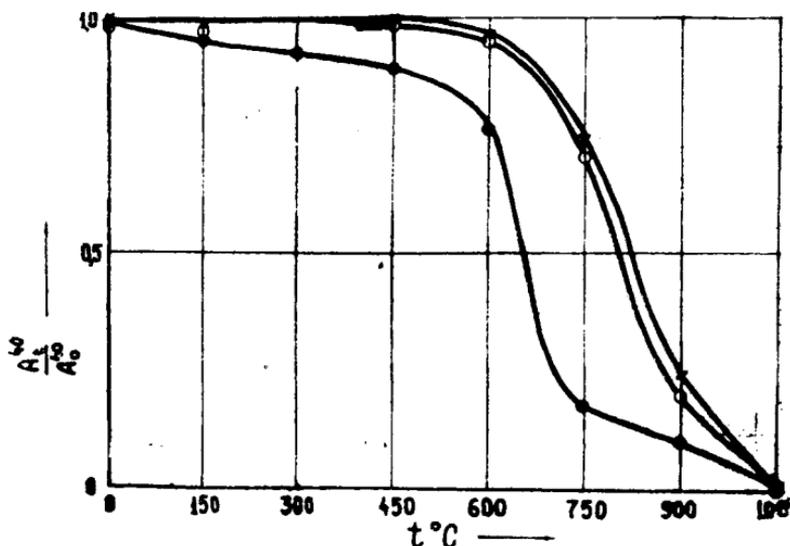


Рис. 42. Выделение радиогенного аргона из различных фракций биотита в зависимости от t°С прогрева.

Из рисунка 42, где приведены кривые выделения радиогенного аргона в зависимости от температуры прогрева для биотита, видно, что выделение радиогенного аргона для фракции 1—3 мм начинается при более низкой температуре (при 600°С) по сравнению с соответствующей фракцией флогопита. Полное выделение его происходит для этой фракции также при более низкой температуре прогрева (1050°С). Выделение радиогенного аргона из фракции < 0,053 мм происходит, как и в случае флогопита, уже после температуры прогрева равной 150°С и полностью заканчивается при 1050°С. Фракция же 0,053—0,105 мм, в отличие от соответствующей фракции флогопита, дает ход выделения радиогенного арго-

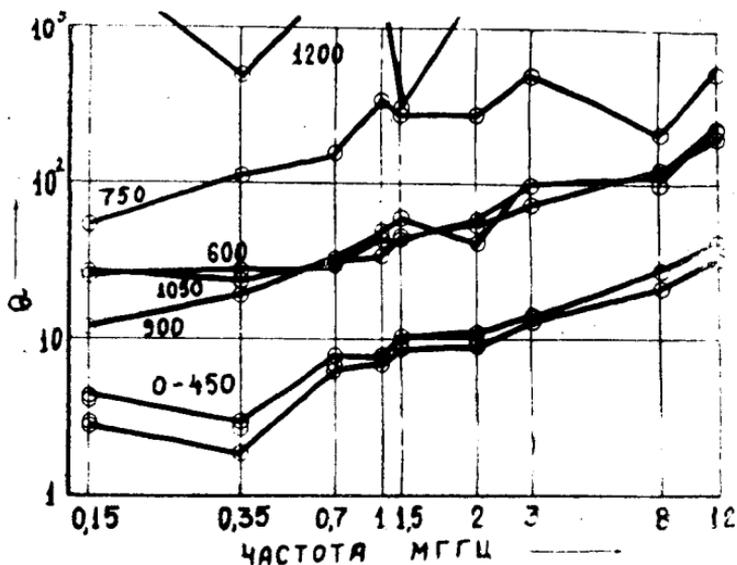


Рис. 43. Зависимость  $Q$  от  $t^\circ\text{C}$  прогрева для фракции флогопита 0,053–0,105 мм.

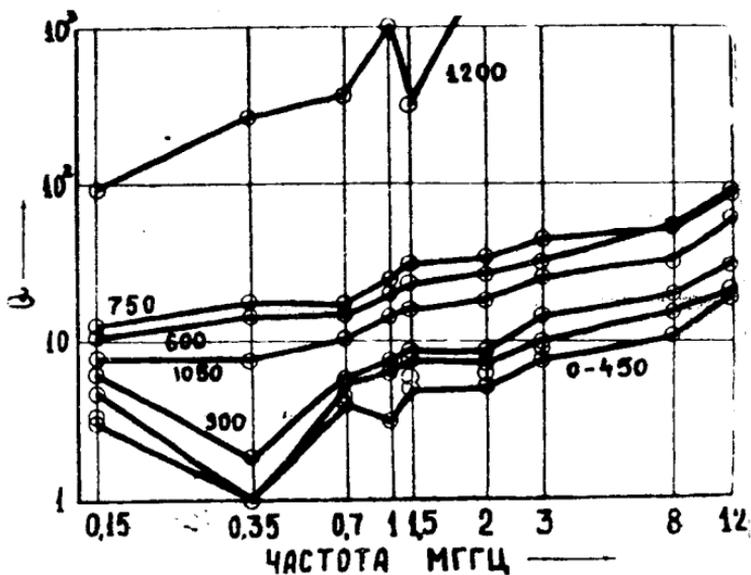
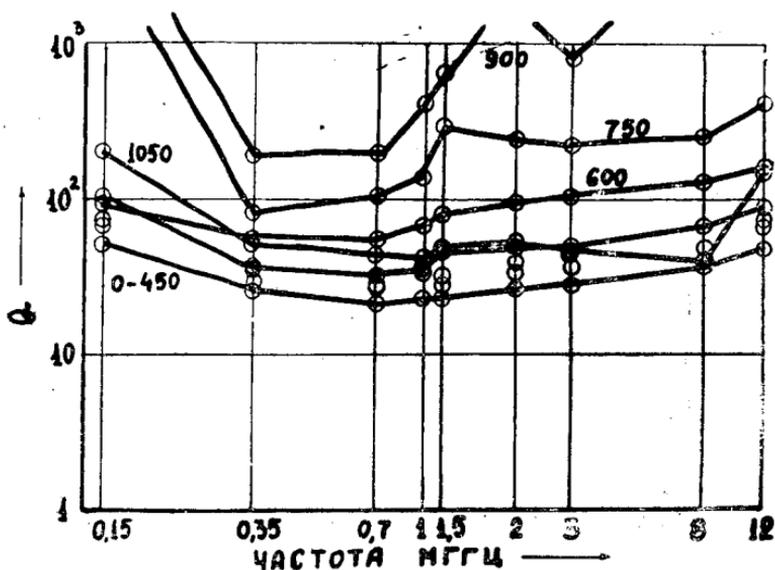
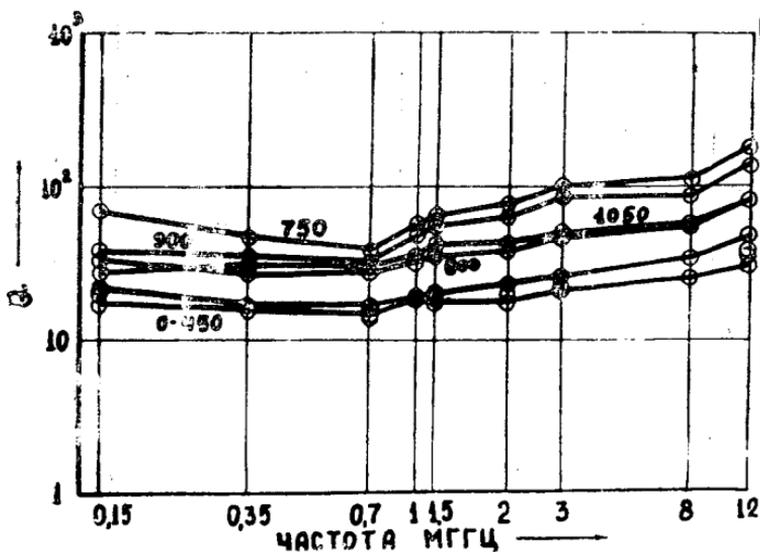


Рис. 44. Зависимость  $Q$  от  $t^\circ\text{C}$  прогрева для фракции флогопита  $< 0,053$  мм.



Р и с. 45. Зависимость  $Q$  от  $t^{\circ}\text{C}$  прогрева для фракции биотита 0,053—0,105 мм.



Р и с. 46. Зависимость  $Q$  от  $t^{\circ}\text{C}$  прогрева для фракции биотита  $< 0,053$  мм.

на, очень мало отличающийся от кривой, соответствующей фракции 1—3 мм. Это обстоятельство, на наш взгляд, можно объяснить тем, что исходный биотит состоял из чешуек толщиной не более 0,05 мм, вследствие чего удельная поверхность зерен в начале изменяется непропорционально степени измельчения. Пропорциональное же увеличение удельной поверхности зерен начинается лишь при достижении определенной граничной степени измельчения.

Для констатации необратимых структурных изменений, могущих возникать в пробах флогопита и биотита при прогреве, были произведены измерения величины  $Q = \operatorname{tg}^{-1} \delta$  для всех прогретых проб флогопита и биотита фракций 0,053—0,105 и  $< 0,053$  мм. Измерения производились в широком диапазоне частот (от 150 кгц до 12 мгц).

Угол диэлектрических потерь, как мы видели, является величиной, определяемой диэлектрическими свойствами материала, и, в случае дисперсных проб, поддается быстрому и удобному определению при помощи куметра. Для производства измерений величины  $Q$  к выходу куметра подключался вертикальный цилиндрический конденсатор с диаметрами внешней и внутренней обкладок 10 и 3 мм соответственно. Изоляция между обкладками осуществлялась при помощи втулки из высокочастотной керамики. Заполнение конденсатора пробой производилось через верхний открытый конец. Результаты измерений для фракций 0,053—0,105 и  $< 0,053$  мм флогопита и таких же фракций биотита представлены соответственно на рисунках 43—46, где по оси абсцисс отложена частота, выраженная в мегагерцах, а по оси ординат — значение величины  $Q$ . Температуры предварительного прогрева проб указаны у соответствующих кривых. Из этих рисунков видно, что при определенных значениях температуры предварительного прогрева во всем исследованном диапазоне частот существуют скачкообразные изменения величины  $Q$ , указывающие на наличие каких-то необратимых структурных изменений в исследованных слюдах.

На рисунках 47 и 48 сопоставлен температурный ход величины  $Q$  при частоте 1,5 мгц с потерей радиогенного аргона в температурных интервалах  $150^\circ$  ( $\Delta A^{40}$ ) для флогопита и биотита соответственно. Кривые на рисунках, показывающие изменение величины  $Q$  с температурой изображены пунктиром, а кривые, отвечающие количеству выделяющегося радиогенного аргона в указанном температурном интервале, сплошными линиями. Точки кривых, относящихся к фракциям 0,053—0,105 мм, изображены светлыми кружками; к фракциям  $< 0,053$  мм — темными.

Из рисунка 47 видно, что максимум потери радиогенного аргона при температурах прогрева 750°C и 900°C для фракций флогопита  $< 0,053$  и  $0,053-0,105$  мм отвечает максимуму  $Q$  при температурах 600—750°C и 750—900°C для соответствующих фракций. Аналогичная картина наблюдается и для фракций биотита (рисунки 48). Примерно в этих же температур-

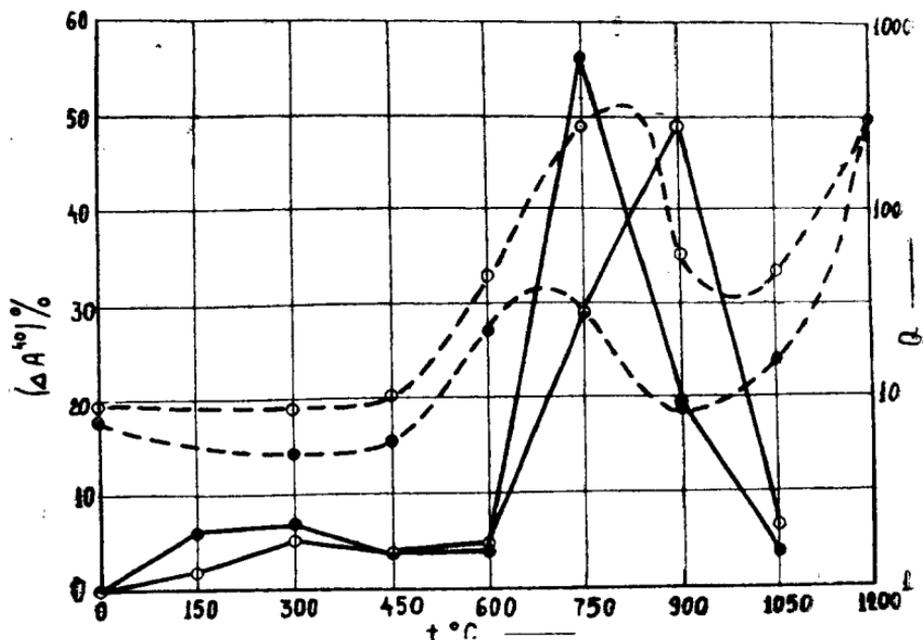


Рис. 47. Кривые выделения радиогенного аргона в сопоставлении с  $Q$  для флогопита.

ных пределах, согласно литературным данным [49], для флогопита и биотита наблюдаются эндотермические эффекты, соответствующие выделению конституционной воды, начало которых смещается в сторону более низких температур с увеличением степени дисперсности этих минералов. Исходя из этого, можно заключить, что максимум  $Q$  является, возможно, чувствительным индикатором начала этих эндотермических эффектов.

Сравнивая кривые выделения радиогенного аргона в зависимости от температуры предварительного прогрева для фракции  $< 0,053$  флогопита и биотита (рисунки 41 и 42) с соответствующими кривыми выделения радиогенного аргона для глауконитов (рисунки 39), видим, что они являются до некоторой степени аналогичными. Как в том, так и в другом

случае выделение радиогенного аргона происходит двумя ступенями. Разница заключается только в том, что в случае мелкой фракции флогопита и биотита первая ступень выделения радиогенного аргона намного более растянута по сравнению с соответствующей ступенью глауконитов.

Аналогия между глауконитами и измельченными слюдами в отношении выделения радиогенного аргона становится еще более полной, если считать, что вышеупомянутые максимумы величины  $Q$  действительно характеризуют начало эндотермических эффектов, связанных с выделением конституционной воды из флогопита и биотита. Можно ожидать, что для более мелких фракций слюд, соответствующие им кривые выделения радиогенного аргона в зависимости от температуры предварительного прогрева станут еще более сходными с кривыми, характеризующими выделение радиогенного аргона из глауконитов.

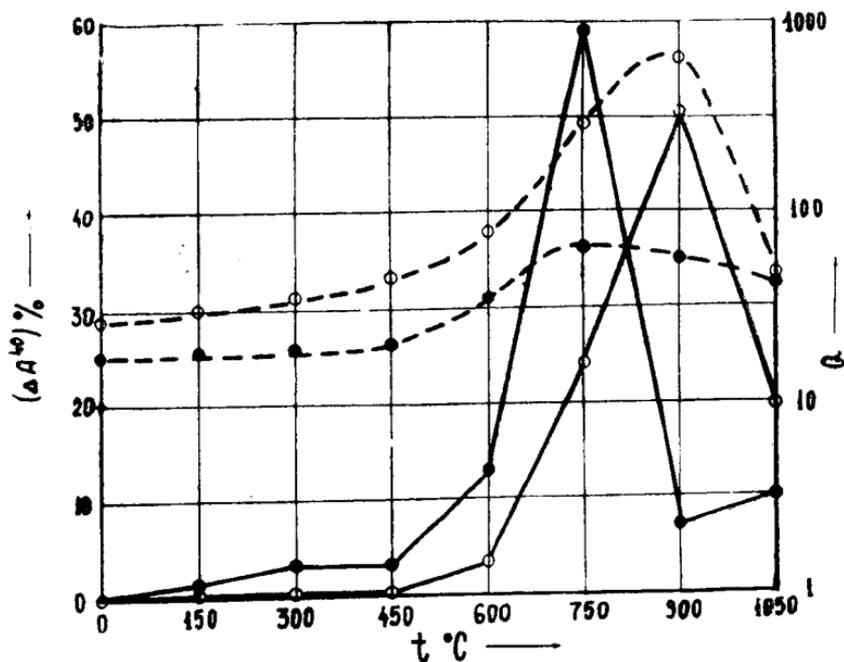


Рис. 48. Кривые выделения радиогенного аргона в сопоставлении с  $Q$  для биотита.

Таким образом, на основании вышеизложенного мы можем заключить, что механизм выделения радиогенного аргона из глауконита, флогопита и биотита имеет один и тот же характер. Однако для объяснения механизма выделения радиоген-

ного аргона из слюд изучение только одних температурных зависимостей его выделения является недостаточным и необходимо исследование временных зависимостей выделения радиогенного аргона при различных температурах.

В главе II нами было показано, что в случае потерь радиогенного аргона в слюдах путем диффузии выделение его при какой-то постоянной температуре в зависимости от времени прогрева при этой температуре должно описываться кривыми, согласно выражению (III. 15) близкими к экспоненте. В логарифмическом масштабе эти кривые будут представлять собою кривые с прямолинейным участком, исходящие из начала координат. Величина их наклона будет определять значение коэффициента диффузии, соответствующее данной температуре. Более высокой температуре, а, следовательно, и большему значению коэффициента диффузии, соответствует больший наклон. Увеличение наклона кривых происходит до какого-то предельного значения, отвечающего коэффициенту диффузии при температуре, стремящейся к бесконечно большому значению ( $D = D_0$ ).

В случае же иного механизма выделения кривые, характеризующие процесс выделения, будут иметь другой вид. Очевидно, что в случае выделения радиогенного аргона путем десорбции с граничных поверхностей, скорость которой очень велика, процесс выделения будет изображаться кривыми, имеющими горизонтальные прямолинейные участки, параллельные оси времени прогрева, где каждая кривая отвечает определенной температуре прогрева, и с увеличением которой происходит их смещение вниз. Если выделение радиогенного аргона происходит двояким путем (как в результате диффузии, так и в результате десорбции), то процесс выделения его вследствие большого различия между энергиями активации диффузии и десорбции будет определяться простым аддитивным сложением этих процессов.

Нами была подробно исследована зависимость выделения радиогенного аргона относительно времени предварительного прогрева при определенной температуре для фракции флогопита  $< 0,053$  мм [44].

Пробы образца весом в 2 грамма прогревались при определенных температурах в течение различного времени. После этого в них производилось измерение оставшегося радиогенного аргона. Результаты определения содержания радиогенного аргона в нмм<sup>3</sup>/г для этой фракции флогопита в зависимости от температуры и времени предварительного прогрева приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4.

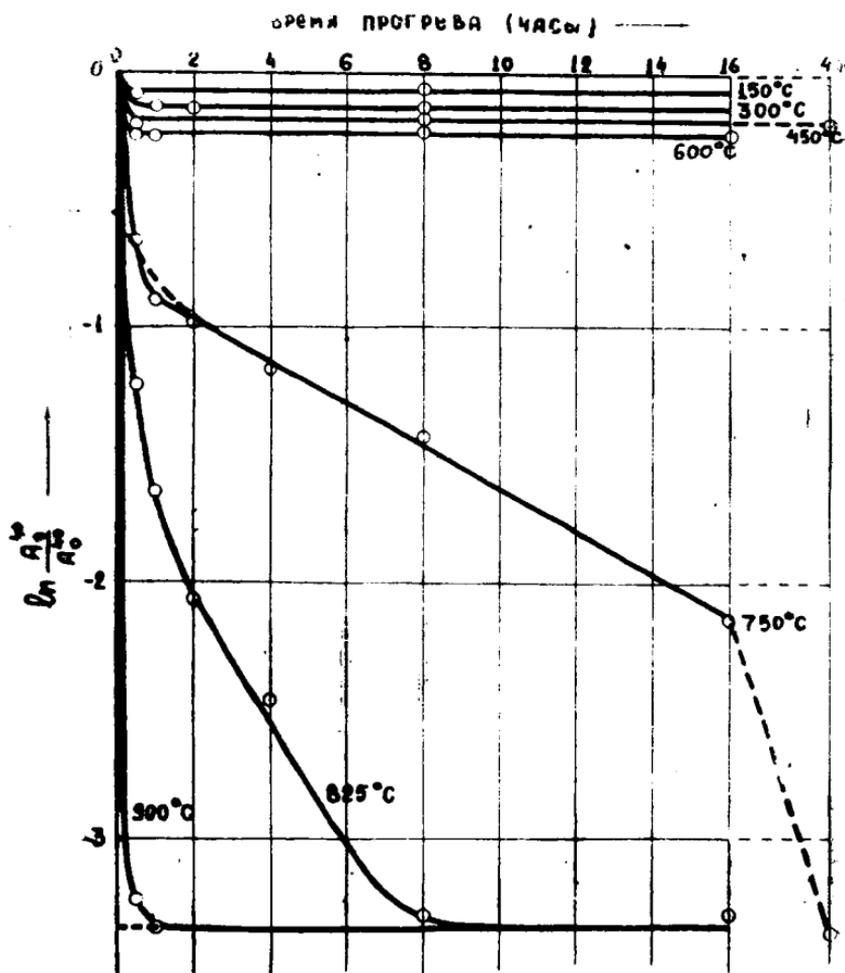
время прогрева (часы) \ t°C	150	300	450	600	750	825	900
0,5	1,001	—	0,887	0,846	0,543	0,317	0,042
1	—	0,948	—	0,850	0,444	0,208	0,038
2	—	0,936	—	—	0,403	0,137	—
4	—	—	—	—	0,336	0,092	—
8	1,014	0,942	0,902	0,860	0,252	0,040	0,040
16	—	—	—	0,853	0,126	0,040	—
44	—	—	0,907	—	0,037	—	—

Эти же результаты представлены графически на рисунке 49, где по оси абсцисс отложено время предварительного прогрева в часах, а по оси ординат — натуральный логарифм отношения содержания радиогенного аргона, оставшегося после прогрева, к содержанию его до прогрева  $\left( \ln \frac{A_t^{40}}{A_0^{40}} \right)$ .

Температуры прогрева указаны в °С у соответствующих кривых. Из рисунка видно, что имеется два резко различающихся типа кривых, что должно быть обусловлено двумя совершенно различными процессами выделения радиогенного аргона. Назовем кривые, полученные для температур прогрева 150, 300, 450 и 600°С, кривыми первого типа, а кривые для температур прогрева 750, 825 и 900°С — кривыми второго типа.

Вид кривых первого типа показывает, что выделение радиогенного аргона при данной температуре прогрева происходит лишь до определенного значения в первые минуты прогрева. Затем содержание его остается неизменным, даже при прогреве образца в течение 44 часов при температуре 450°С. Из этого следует, что вполне ощутимые потери радиогенного аргона, возникающие при этих температурах прогрева, не могут быть обусловлены диффузией его по кристаллической решетке слюды. Очевидно, что здесь происходит выделение радиогенного аргона в результате какого-то поверхностного процесса, аналогичного десорбции, для которой, как мы отмечали несколько выше, выделение аргона происходит по аналогичным кривым. Таким процессом является, по всей вероятности, процесс выделения радиогенного аргона с граничных поверхностей минерала и межкристаллических пространств. Скорость этого процесса весьма велика. Энергия же активации для него (теплота сорбции) достаточно мала и обычно имеет значение в несколько тысяч калорий на грамм-моль сорбированного газа.

Кривые второго типа указывают на монотонное уменьшение содержания радиогенного аргона в зависимости от времени прогрева образца при данной температуре, которое за различное при каждой температуре время прогрева достигает некоторого предельного значения ( $\sim 0,040$  нмм<sup>3</sup>/г) и затем остается постоянным. Для кривой, соответствующей 750°C, это предельное значение достигается лишь после прогрева при этой температуре в течение 44 часов. При более высоких температурах прогрева это значение достигается значительно быстрее, а при 900°C настолько быстро, что кривая становится очень похожей на кривые первого типа. Исходя из того, что,



Р и с. 49 Выделение радиогенного аргона из фракции флогопита  $< 0,053$  мм в зависимости от времени прогрева при различных температурах.

начиная с некоторого значения времени прогрева, эти кривые становятся прямолинейными, можно заключить, что они характеризуют выделение радиогенного аргона путем диффузии. При температуре 900°C скорость диффузии настолько велика, что она становится соизмеримой со скоростью десорбции для низких температур. Окончательное выделение радиогенного аргона происходит лишь при температурах выше 900°C.

Согласно Э. К. Герлингу [38], радиогенный аргон в слюдах может находиться в нескольких положениях. Не вдаваясь пока в сущность этих положений, можно считать, что в нашем случае радиогенный аргон находится в трех положениях. Тогда кривые первого типа характеризуют его выделение из первого положения, второго типа — из второго. Характер выделения радиогенного аргона из третьего положения не изучался ввиду его незначительного содержания в этом положении ( $\sim 3-4\%$ ).

Прежде чем приступить к анализу полученных зависимостей, изображенных на рисунке 49, необходимо определить содержание радиогенного аргона в каждом из этих положений в отдельности. Очевидно, что содержание радиогенного аргона в третьем положении будет определяться точкой пересечения продолжения горизонтального участка кривой для 900°C с осью ординат. Определенное таким образом количество радиогенного аргона, находящееся в третьем положении, составляет 0,040 нмм<sup>3</sup>/г.

Несколько сложнее обстоит дело с определением содержания радиогенного аргона во втором и первом положениях. Производилось оно следующим образом. Сначала при использовании выражения (III. 15) рассчитывались кривые для различных заранее заданных значений коэффициентов диффузии. При расчётах бралось среднее значение радиуса частиц данной фракции флогопита, принятое нами за 0,020 мм ( $a = 2,0 \cdot 10^{-3}$  см). Полученная сетка расчётных кривых приведена на рисунке 50, где по оси абсцисс отложено время в часах, а по оси ординат — натуральный логарифм относительного содержания радиогенного аргона  $\left( \ln \frac{A_t^{40}}{A_0^{40}} \right)$ . Значения коэффициентов диффузии указаны у соответствующих кривых.

При сопоставлении экспериментальной кривой, соответствующей температуре прогрева 750°C (рис. 49), с полученной сеткой расчётных кривых (путем наложения сетки и перемещения ее начала координат в вертикальном направлении) выбиралась такая теоретическая кривая, прямолинейный участок которой совпадал с прямолинейным участком опытной кривой

для 750°C. Такая теоретическая кривая изображена на рисунке 49 пунктиром. Точка пересечения этой кривой с осью ординат как раз и определяет содержание радиогенного аргона во втором и третьем положениях. У нас оно получилось равным 0,625 нмм<sup>3</sup>/г. Так как общее содержание радиогенного аргона в данном образце флогопита составляет 1,080 нмм<sup>3</sup>/г, то в различных положениях будет находиться следующее количество радиогенного аргона: первое положение—0,455 нмм<sup>3</sup>/г (~42%), второе положение—0,585 нмм<sup>3</sup>/г (~54%) и третье положение—0,040 нмм<sup>3</sup>/г (~4%). Очевидно, что эти на-

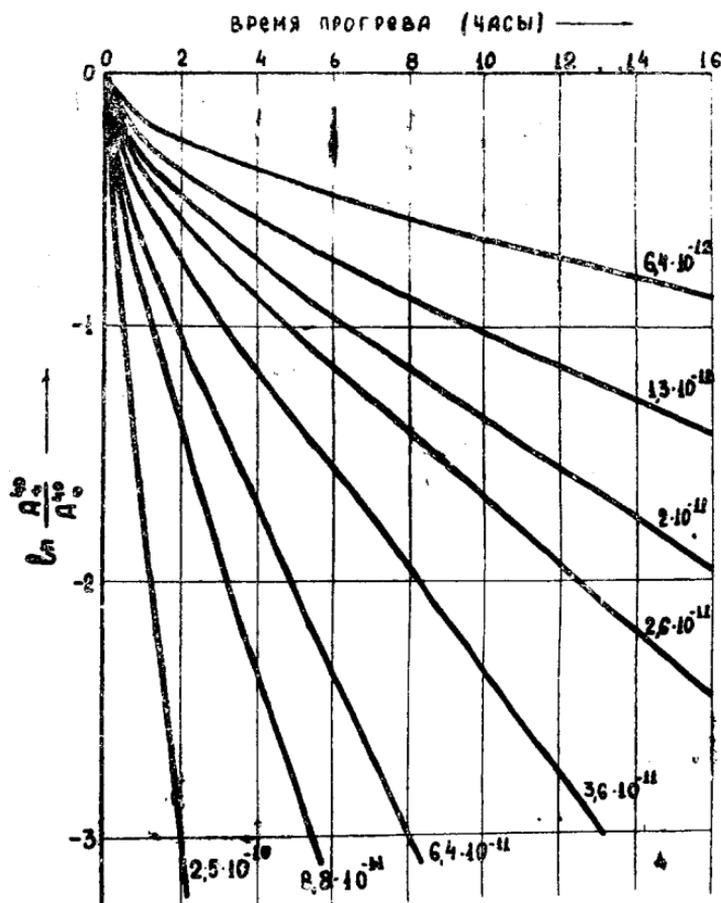


Рис. 50. Сетка расчетных кривых для диффузии радиогенного аргона в слюдах.

чальные содержания радиогенного аргона в различных положениях определяются исключительно природой минерала и его макроструктурными свойствами.

Кривые первого типа, характеризующие выделение радиогенного аргона из первого положения, имеют прямолинейные горизонтальные участки значительной протяженности (рисунк 49). Это говорит о том, что, начиная с некоторого момента времени, обычно после прогрева образца в течение первых 30 минут, содержание радиогенного аргона остается постоянным и не зависит в дальнейшем от времени. Ординаты же этих горизонтальных прямых, характеризующие содержание радиогенного аргона после прогрева при данной температуре, уменьшаются с повышением температуры. Такая картина выделения радиогенного аргона очень напоминает выделение любого газа в процессе десорбции, который характеризуется такими же зависимостями и дает аналогичную картину.

Действительно, изотерма сорбции Лангмюра вида (III. 37) не содержит параметра времени, а является функцией температуры. Поэтому положим ее в основу при интерпретации полученных нами экспериментальных кривых. Как известно, теплота сорбции обычно равняется нескольким тысячам калорий на грамм-моль сорбированного газа. Для первоначального приближенного анализа можно считать, что величина  $\frac{q}{R} \approx 10^3$ . Тогда при некотором постоянном значении  $\alpha_1$  (в нашем случае подходящим оказалось значение  $\alpha_1$  равное 10) получается довольно хорошее совпадение экспериментальных данных с теоретическими. Таким образом для окончательного расчёта теоретической кривой применялась следующая зависимость

$$\frac{A^{40}}{A_m^{40}} = \frac{10e^{1000/T}}{T^{1/2} + 10e^{1000/T}}$$

$A_m^{40}$  представляет собой количество радиогенного аргона, находящегося в первом положении и равняется, как указывалось выше, 0,455 нмм<sup>3</sup>/г.  $A^{40}$  — количество радиогенного аргона, способное удерживаться в первом положении при данной температуре прогрева. Численно оно равняется экспериментально найденному количеству радиогенного аргона, оставшегося после прогрева при данной температуре ( $A_1^{40}$ ) минус количество аргона, приходящееся на второе и третье положение. На рисунке 51 сопоставлены эмпирическая кривая (сплошная линия) и теоретическая (пунктир), рассчитанная при использовании указанных допущений по формуле (IV. 1). По оси абсцисс отложена температура прогрева (t°C), а по оси орди-

нат—относительное содержание радиогенного аргона  $\left( \frac{A_t^{40}}{A_0^{40}} \right)$

Расхождение между полученными кривыми очень невелико, что служит достаточным подтверждением того, что низкотемпературные потери радиогенного аргона в измельченных слюдах обусловлены процессом десорбции. О таком механизме низкотемпературных потерь свидетельствуют также и результаты наших экспериментов по замещению в данной фракции флогопита калия на таллий, которые будут описаны несколько ниже.

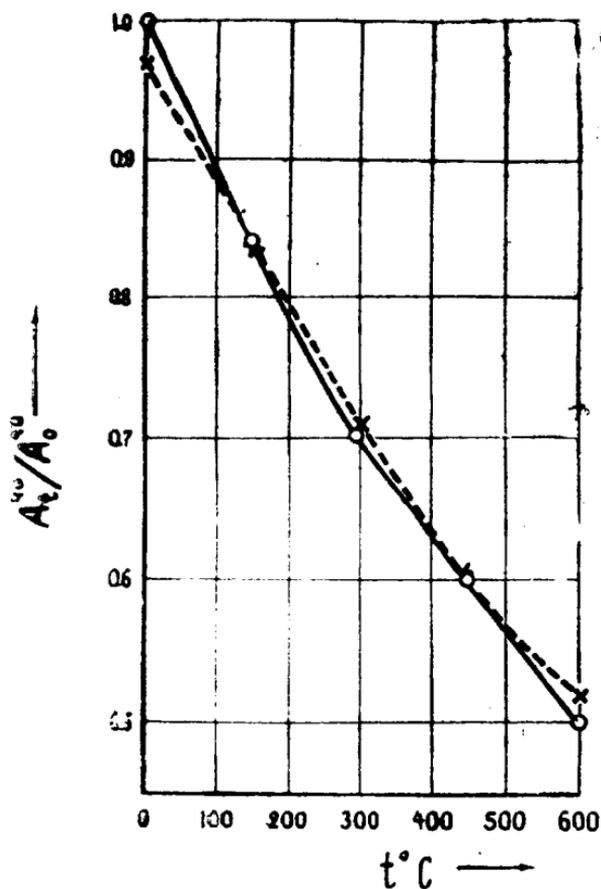
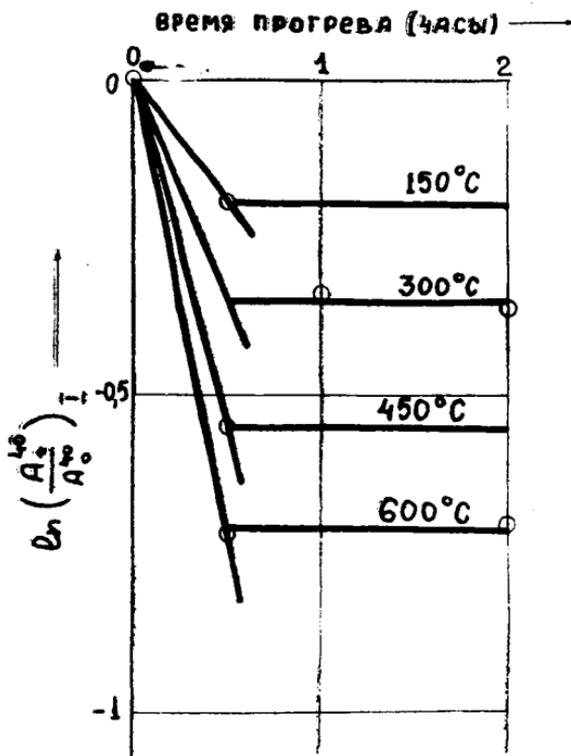


Рис. 51. Десорбция и изотерма Лангмюра.

Вследствие того, что выделение радиогенного аргона с изменением размера зерен флогопита резко изменяется, причем явно непропорционально изменению размера зерен, можно считать, что процесс десорбции радиогенного аргона с гранич-

ных поверхностей флогопита сопровождается капиллярной диффузией, которая происходит в направлении, параллельном плоскостям спайности флогопита. Это направление является наиболее вероятным, т. к. между отдельными чешуйками слюды действуют наименьшие силы сцепления. Тогда величина наклона начального участка кривых первого типа (до времени прогрева, равного 0,5 часа), как раз и будет характеризовать скорость капиллярной диффузии, которая является довольно значительной. Очевидно, что эта диффузия радиогенного аргона будет определяться очень небольшим значением энергии активации.

Эти начальные участки кривых первого типа в первом приближении можно изобразить прямыми линиями, исходящими из начала координат и проходящими через точки, отвечаю-



Р и с. 52. Кривые первого типа выделения радиогенного аргона из флогопита и капиллярная диффузия.

щие времени прогрева 0,5 часа, как это показано на рисунке 52, где по оси абсцисс отложено время прогрева в часах, а по оси ординат—натуральный логарифм относительного содержания радиогенного аргона в первом положении  $\ln \left( \frac{A_t^{40}}{A_0^{40}} \right)$ .

Из наклона полученных прямых, используя сетку расчётных кривых, можно определить коэффициент капиллярной диффузии, соответствующий данной температуре. Результаты таких определений приведены в таблице 5. В ней же приведены значения энергии активации капиллярной диффузии ( $Q$ ), рассчитанные для каждой пары коэффициентов диффузии, и коэффициент капиллярной диффузии, соответствующий нормальной температуре. При его расчёте использовалось среднее значение энергии активации для капиллярной диффузии, равное 2250 кал/г-атом.

Т а б л и ц а 5

$t^{\circ}\text{C}$	$D_t$ см <sup>2</sup> /сек	$Q$ кал/г. атом	$D_{273}^{\circ}\text{K}$ см <sup>2</sup> /сек
150	$6,4 \cdot 10^{-11}$	2300	$1,48 \cdot 10^{-11}$
300	$1,3 \cdot 10^{-10}$	2100	$1,53 \cdot 10^{-11}$
450	$1,9 \cdot 10^{-10}$	2250	$1,5 \cdot 10^{-11}$
600	$2,5 \cdot 10^{-10}$		$1,46 \cdot 10^{-11}$

Таким образом среднее значение для коэффициента капиллярной диффузии при нормальной температуре составляет  $1,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек. Согласно выражению (III. 15) потери радиогенного аргона в зависимости от размера зерен будут определяться, как нами было показано выше, отношением  $\frac{D}{a^2}$ . Оче-

видно, что в нашем случае для крупной фракции флогопита, средний радиус частиц которой равен 1 мм, потери радиогенного аргона будут при этих температурах прогрева очень малы и при имеющейся в настоящее время чувствительности измерения радиогенного аргона войдут в погрешность определения. Так, даже при прогреве в течение 16 часов при температуре 600°C изменение содержания радиогенного аргона настолько мало (оно будет идти согласно кривой, соответствующей коэффициенту диффузии  $2,5 \cdot 10^{-10} \cdot 4,10^{-4} = 10^{-13}$ ), что констатировать его не представляется возможным.

Для фракций биотита характер низкотемпературных потерь подробно не исследовался. Однако кривая для фракции

биотита  $< 0,053$  мм в интервале температур прогрева 0—450°C (рис. 42) в достаточной степени аналогична соответствующему участку кривой для фракции  $< 0,053$  флогопита (рисунок 41). Это позволяет нам рассуждения, сделанные относительно флогопита, распространить и на биотит. Возможно, что это можно отнести и к глаукониту, для которого, однако, теплота сорбции будет иметь, по всей вероятности, намного меньшее значение, т. к. выделение радиогенного аргона из первого положения глауконита происходит при значительно более низких температурах.

На рисунке 53 приведены кривые второго типа, характеризующие выделение радиогенного аргона из второго положения

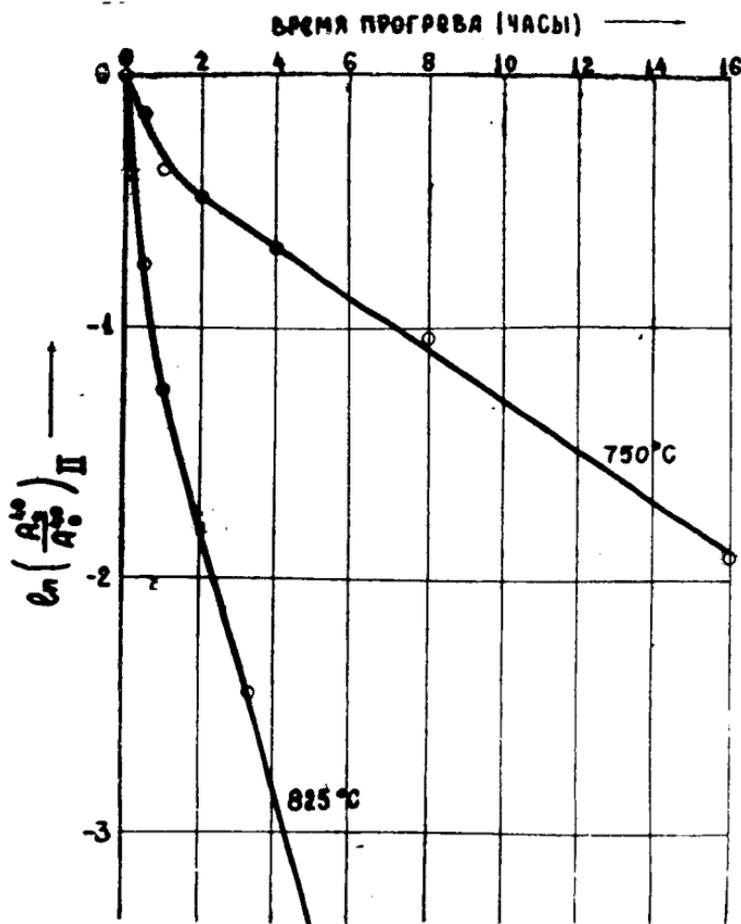


Рис. 53. Кривые второго типа и диффузия радиогенного аргона в флогопите.

ния для фракции флогопита  $< 0,053$  мм. При построении кривых принималось, что первоначальное содержание радиогенного аргона во втором положении  $(A_0^{40})_{II}$  составляет  $0,585$  нмм<sup>3</sup>/г. По оси ординат на этом рисунке отложен натуральный логарифм относительного содержания радиогенного аргона во втором положении  $(\ln \frac{A_t^{40}}{A_0^{40}})_{II}$ , а по оси абсцисс — время прогрева в часах. Температуры прогрева указаны у соответствующих кривых. Кривые были построены только для температур  $750$  и  $825^\circ\text{C}$ . Для  $900^\circ\text{C}$  кривая не строилась, т. к. при этой температуре коэффициент диффузии имеет настолько большое значение, что при нашем минимальном интервале времени прогрева (30 минут) его рассчитать невозможно. Значения коэффициентов диффузии находились путем сопоставления полученных кривых с сеткой теоретических кривых (рисунк 50), рассчитанных для данного значения  $a$ . Полученные таким образом значения коэффициентов диффузии составляют  $1,9 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек и  $9,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек для температур  $750$  и  $825^\circ\text{C}$  соответственно. Имея по крайней мере два значения коэффициента диффузии, соответствующие различным температурам, можно рассчитать величину энергии активации, а после этого значение коэффициента диффузии, отвечающее комнатной температуре.

Полученное значение энергии активации составляет  $48000$  кал/г-атом  $A^{40}$ .

Правильность полученных значений энергии активации и коэффициентов диффузии можно проверить подсчетом температурного сдвига кривых выделения радиогенного аргона из различных фракций флогопита. Для точек кривых, лежащих на прямой, параллельной оси абсцисс (рисунк 41), имеет место очевидное равенство

$$\frac{4}{(\mu_0^n)^2} e^{-\left(\frac{\mu_0^n}{a_1}\right)^2 D_0 e^{-\frac{E}{kT_1} t}} = \frac{4}{(\nu_0^n)^2} e^{-\left(\frac{\mu_0^n}{a_2}\right)^2 D_0 e^{-\frac{E}{kT_2} t}}$$

откуда после элементарных преобразований получается:

$$\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^2 = e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Беря средние радиусы исследовавшихся фракций флогопита равными 0,02, 0,04 и 1 мм, получаем для них температурные сдвиги с 750 до 815°C и до 1200°C соответственно. Первый сдвиг точно совпадает с экспериментальным сдвигом, второй же оказывается несколько большим. Это происходит, видимо, вследствие того, что разрушение структуры флогопита начинается при температуре порядка 1050°C, а следовательно, имеет место резкое увеличение диффузии. В результате этого опытная кривая для фракции с радиусом 1 мм смещена в область более низких температур.

На основании полученного значения энергии активации была рассчитана величина коэффициента диффузии, соответствующего температуре 273°K, которая оказалась равной  $1,9 \cdot 10^{-39}$  см<sup>2</sup>/сек. Очевидно, что такое малое значение коэффициента диффузии свидетельствует о невозможности каких-либо ощутимых потерь радиогенного аргона слюдами в течение геологического времени путем объёмной диффузии. Необходимо отметить, что это значение является лишь верхним пределом. В действительности же значение коэффициента диффузии при нормальной температуре будет еще ниже, так как, строго рассуждая, подобную экстраполяцию к нормальной температуре производить нельзя вследствие наличия в рассмотренных слюдах в исследованном интервале температур необратимых процессов, о чем свидетельствуют скачкообразные изменения величины  $Q$  (рисунки 47 и 48).

Происходящие необратимые изменения в флогопите и биотите заключаются, по всей вероятности, в «разрыхлении» структуры слюд вследствие выделения конституционной воды и окисления железа, имеющегося в их составе, при температурах прогрева 600—900°C. Поэтому полученные при этих температурах кривые выделения радиогенного аргона характеризуют его диффузию уже не в самой слюде, а в некотором измененном материале, где диффузия аргона несколько облегчена. Однако возможен и несколько иной механизм выделения этой части радиогенного аргона. Вследствие выделения конституционной воды, сопровождающегося разрыхлением решетки слюды, образуется значительное количество новых граничных поверхностей.

Аргон, находящийся на этих поверхностях, десорбируется и выделяется в результате капиллярной диффузии, идущей при этих температурах с огромной скоростью. Тогда, очевидно, скорость выделения радиогенного аргона будет характеризовать собой скорость выделения конституционной воды, т. е. скорость процесса дегидратации. Однако в подтверждение такого механизма выделения радиогенного аргона у нас в настоящее время не имеется достаточного количества экспе-

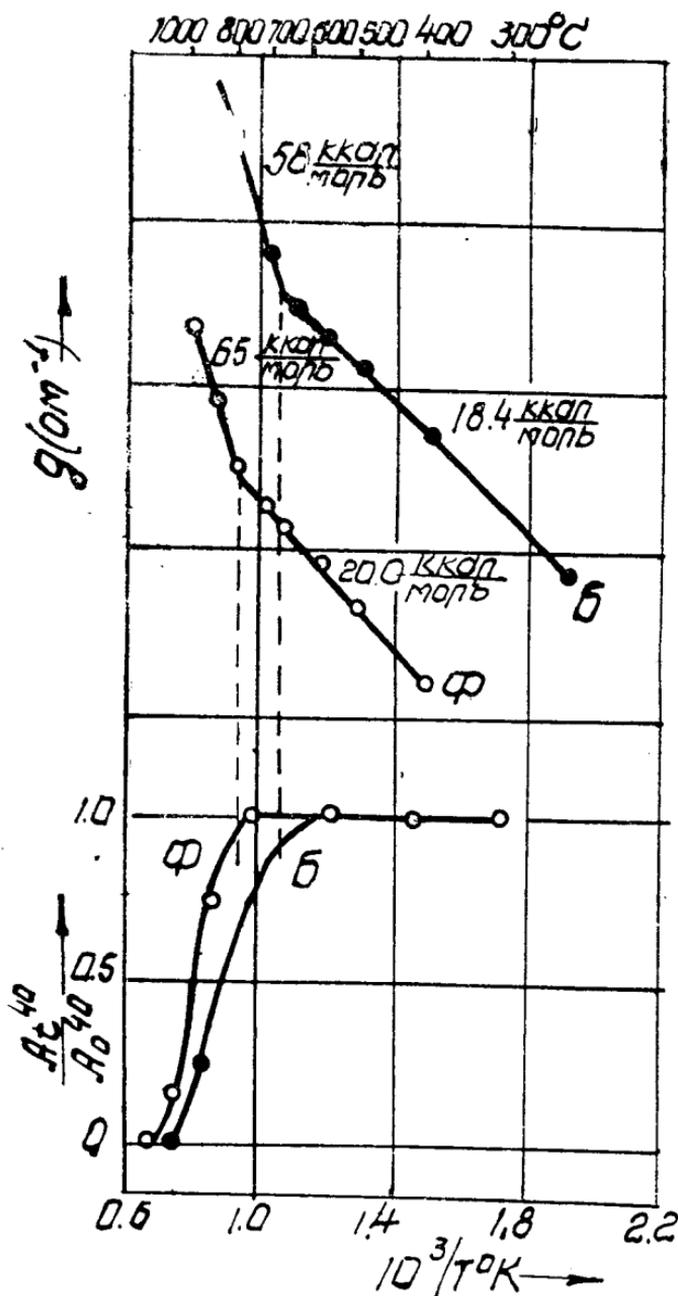


Рис. 54. Выделение радиогенного аргона при различных температурах из флогопита и биотита в сопоставлении с электропроводностью.

риментальных фактов, т. к. процесс выделения конституционной воды нами не исследовался.

Возможно, что объёмная диффузия радиогенного аргона в слюде, как в таковой, характеризуется кривыми, получающимися выше температуры прогрева  $900^{\circ}\text{C}$ , если предположить, что какая-то незначительная часть слюды не подвергается никаким изменениям. Однако определить коэффициенты диффузии в этой области не удалось, вследствие очень незначительных количеств радиогенного аргона, остающегося после прогрева при температуре  $900^{\circ}\text{C}$ .

Для выяснения механизма диффузии радиогенного аргона в слюдах нами были произведены, как и в случае сильвинов, измерения электропроводности при постоянном токе для исследовавшихся слюд. На рис. 54 приведены кривые температурной зависимости  $\sigma$  для флогопита и биотита в сопоставлении с данными выделения радиогенного аргона для фракции этих слюд 1—3 мм. Из этого рисунка видно, что как кривая электропроводности для флогопита (Ф), так и кривая электропроводности для биотита (Б) имеют по одному излому (кривая Ф при  $t \approx 780\text{—}800^{\circ}\text{C}$ , кривая Б при  $t \approx 680^{\circ}\text{C}$ ). Точки этих изломов довольно хорошо сопрягаются с началом выделения радиогенного аргона путем диффузии из соответствующих слюд (пунктиры на рис. 54). В более мелких фракциях слюд появляются десорбционные потери радиогенного аргона, которые очевидно не являются характерными для процессов в кристаллической решетке и поэтому не могут сказаться на характере кривых электропроводности при повышенных температурах. Сопоставляя полученную нами величину энергии активации диффузии радиогенного аргона во флогопите ( $E = 48000$  кал/моль) с энергиями активации электропроводности ( $E_1 = 20$  ккал/моль и  $E_2 = 65$  ккал/моль), мы видим, что и в случае слюд соотношение Нернста-Эйнштейна оказывается невыполнимым, т. е. механизм диффузии радиогенного аргона в слюдах отличен от механизма самодиффузии ионов, входящих в кристаллическую решетку слюд.

На рис. 55 приведена температурная зависимость электропроводности для глауконита, которая сопоставлена с данными по выделению радиогенного аргона и термограммой, заимствованной из литературы [49]. Мы видим, что низкотемпературный, падающий участок кривой электропроводности сопровождается некоторой потерей радиогенного аргона и эндотермическим эффектом на термограмме, характеризующим выделение сорбированной воды. Выделение при низких температурах прогрева сорбированных газов и воды вполне подтверждается падающим характером при этих температурах

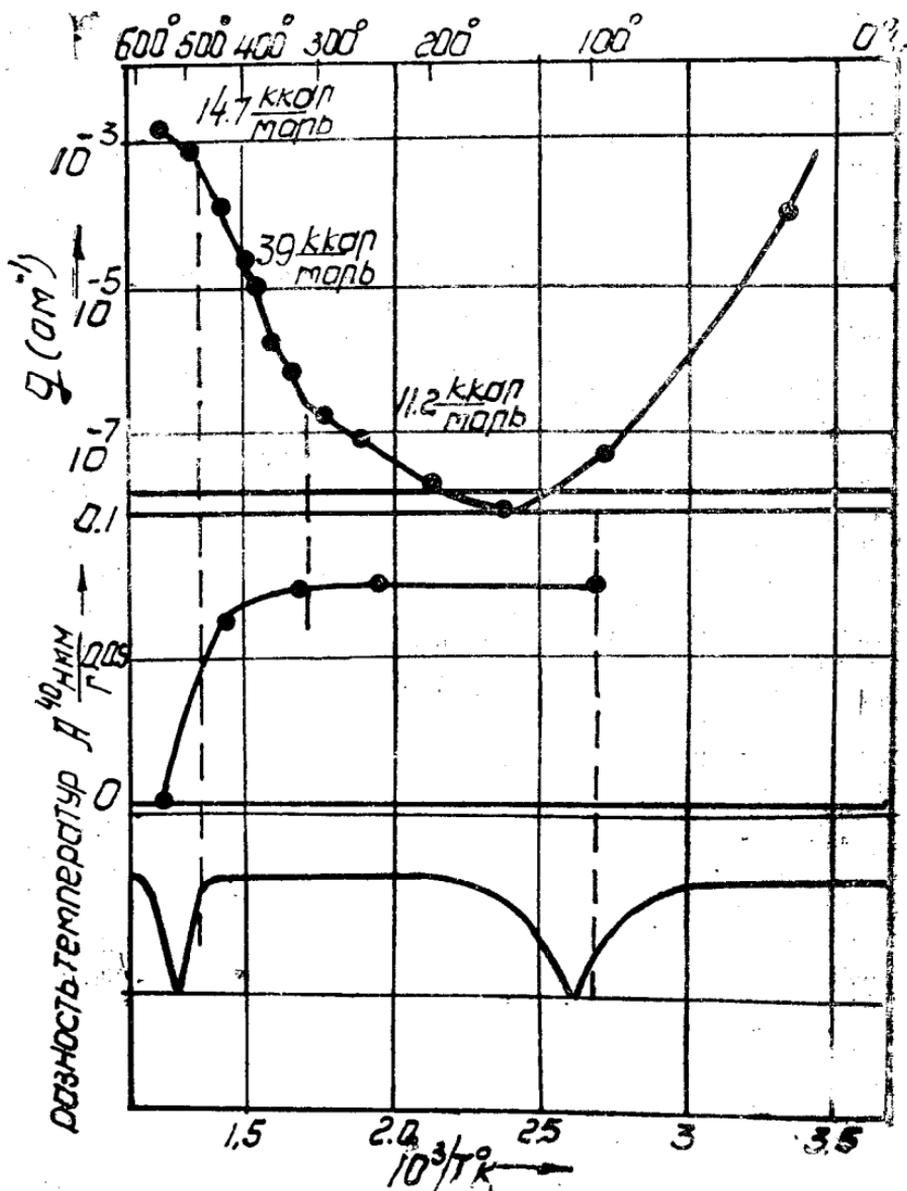


Рис. 55. Кривая выделения  $A^{40}$  из глауконита в сравнении с температурной зависимостью  $g$  и термограммой

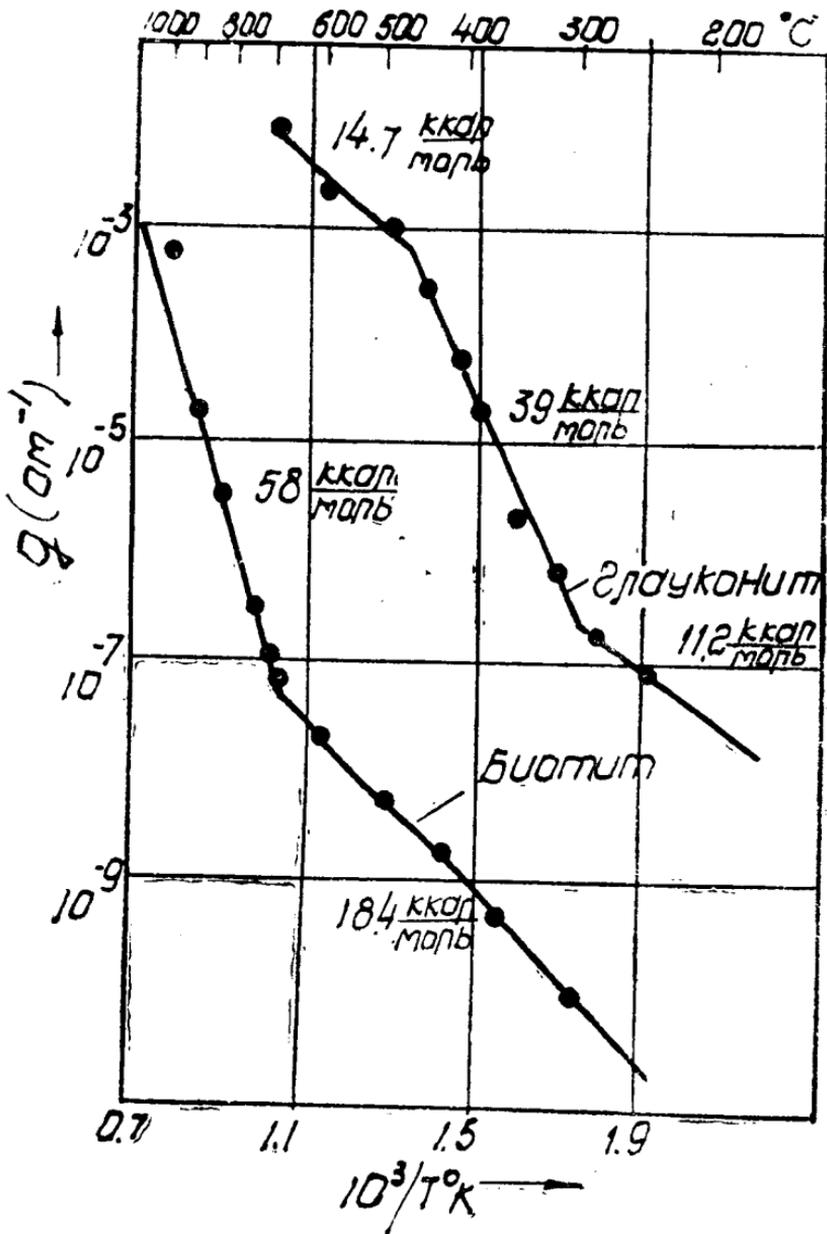
кривой  $g$ , свидетельствующим об уменьшающейся поверхностной проводимости. Попутно отметим, что время, необходимое для достижения постоянного значения  $g$  при температурах 50—200°C, в случае глауконита было значительно больше, чем в случае флогопита и биотита, и достигало 15—20 часов, что также свидетельствует о сильно развитой адсорбционной способности глауконитов. При  $t \approx 320^\circ\text{C}$  кривая  $g$  испытывает первый излом, который, также как и в случае, флогопита и биотита (рис. 54), характеризует собой начало диффузии радиогенного аргона. Наконец, максимальная скорость выделения радиогенного аргона вплоть до полной его потери характеризуется вторым изломом кривой  $g$  при  $t \approx 480^\circ\text{C}$  и эндотермическим эффектом, обусловленным потерей конституционной воды.

Таким образом, потери радиогенного аргона в слюдах всецело связаны с миграцией конституционной и сорбированной воды, т. е. фазовыми превращениями первого рода в них.

Известно, что в структурном отношении глауконит очень сходен с биотитом. Поэтому на рис. 56 мы сопоставили кривые электропроводности для этих двух минералов. Видно, что глауконит характеризуется как меньшими значениями энергии активации ( $E$ ) в сравнении с биотитом (11,2 и 39 ккал/моль вместо 18,4 и 58 ккал/моль), так и общим сдвигом низкотемпературного излома кривой  $g$  в область более низких температур (300°C вместо 700°C). Второй излом кривой  $g$  для глауконита при 500°C не встречает себе аналога у биотита, у которого, возможно, это явление может иметь место при более высоких температурах. Поэтому совершенно очевидно, что механизм выделения радиогенного аргона из флогопита и биотита аналогичен таковому для глауконитов. Более же высокие температуры выделения радиогенного аргона из слюд можно объяснить, по-видимому, их большей спайностью.

Исходя из всего вышеизложенного, формы нахождения радиогенного аргона в слюдах и механизм его выделения из них представляется нам следующим.

Весь радиогенный аргон находится в двух основных положениях. Меньшая часть его находится в поверхностном слое частиц слюды. Выделение этой части происходит в результате процесса, носящего поверхностный характер и аналогичного процессу десорбции, сопровождающегося капиллярной диффузией. Механизм выделения в этом случае достаточно хорошо описывается изотермой Лангмюра. Очевидно, что все потери радиогенного аргона, могущие происходить в слюдах в течение геологического времени, должны быть обусловлены именно этой частью радиогенного аргона.

Р и с. 56. Температурные зависимости  $g$  для биотита и глауконита

Вторая, большая, часть радиогенного аргона удерживается решеткой слюды несравненно прочнее. Выделение основной массы этой части радиогенного аргона происходит лишь при возникновении каких-то необратимых изменений в решетке слюды, обусловленных выделением конституционной воды и окислением железа. Выделение этого аргона осуществляется путем диффузии по дефектам измененной решетки слюды. И, наконец, выделение оставшейся, очень незначительной, части радиогенного аргона при температурах выше  $900^{\circ}\text{C}$ , возможно, характеризует процесс диффузии радиогенного аргона в неизменной решетке слюды.

### 3. Механизм выделения радиогенного аргона из полевых шпатов

С самого начала становления аргонового метода определения абсолютного возраста основное внимание большинства исследователей было уделено полевым шпатам, которые являются одними из самых распространенных минералов. Так, еще в 1949 год Э. К. Герлингом [50], при первом определении отношения разветвления  $\text{K}^{40}$  геологическим путем, наряду с другими минералами был использован микроклин из Карелии. Значение  $\lambda_2/\lambda_3$ , полученное по нему, совпало в пределах точности эксперимента со значениями, полученными на других исследованных им минералах. Это, казалось бы, свидетельствует о том, что полевые шпаты могут являться вполне пригодным материалом для определения абсолютного возраста аргоновым методом. Однако дальнейшие работы показали, что в огромном большинстве случаев значение абсолютного возраста, получаемого по полевым шпатам при использовании значения отношения разветвления, полученного Э. К. Герлингом, оказывается в той или иной степени заниженным по сравнению с цифрами абсолютного возраста, даваемыми другими радиоактивными методами. Вместе с тем, большинство зарубежных исследователей до самого последнего времени считало, что для полевых шпатов, благодаря особенностям их структуры, должны отсутствовать потери радиогенного аргона в течение геологического времени. Исходя из этого утверждения целым рядом зарубежных исследователей были проведены работы по определению отношения разветвления  $\text{K}^{40}$ , значение которого в большинстве случаев получалось намного ниже значения, полученного Э. К. Герлингом. Так, Музеф [37] получил по полевым шпатам значение  $\lambda_2/\lambda_3$ , равное  $0,060 \pm 0,006$ . Несколько позднее Шиллибир и Рассел [51] получили отношение разветвления равное  $\approx 0,09$ . Исходя из того, что этот результат был получен на

пяти образцах полевого шпата, возраст которых отличался более чем в 5 раз, авторы делают заключение о полной сохранности радиогенного аргона в полевых шпатах. Поэтому это значение отношения разветвления было принято большинством зарубежных учёных как отвечающее действительности и почти все цифры абсолютного возраста, полученные за рубежом в течение этого периода времени, основаны на использовании при расчётах именно этого значения  $\lambda_k/\lambda_g$ . Это свидетельствует о недостаточной осведомленности зарубежных исследователей о работах отечественных учёных, т. к. еще в 1952—53 гг. Э. К. Герлингем [52] было показано, что полевые шпаты являются менее подходящим материалом для целей определения абсолютного возраста аргоновым методом по сравнению со слюдами вследствие наличия в них какой-то ощутимой доли, иногда довольно значительной, радиогенного аргона, выделяющейся при низких температурах. Это полностью подтвердилось многочисленными работами по определению абсолютного возраста аргоновым методом при использовании различных минералов, докладывавшимися на ежегодных сессиях, созываемых Комиссией по определению абсолютного возраста при АН СССР. К такому же выводу приводит и значительное количество измерений абсолютного возраста, выполненных в 1955—56 годах в Дагестанском Филиале АН СССР на различных минералах и породах, в частности на разновозрастных фракциях полевого шпата и слюды. В самое последнее время к этому же заключению пришли и зарубежные исследователи.

Таким образом, сейчас ни у кого не вызывает сомнения тот факт, что в огромном большинстве случаев в полевых шпатах наблюдаются значительные потери радиогенного аргона, происходящие в течение геологического времени. Однако механизм этих потерь до настоящего времени был совершенно не выяснен.

Как уже упоминалось несколько выше, исследованиями Э. К. Герлинга было впервые показано, что весь радиогенный аргон, находящийся в полевоом шпате, можно грубо разбить на две части. Одна часть, меньшая по количеству, слабо связана с решеткой полевого шпата и довольно легко выделяется при нагреве образца до сравнительно невысоких температур. Другая же удерживается значительно прочнее и выделение ее происходит лишь при нагреве полевого шпата до высоких температур, причем выделение этой части аргона идет даже несколько труднее, чем в случае слюд. Однако эти результаты ничего не говорят о механизме потерь радиогенного аргона полевыми шпатами в течение геологического времени.

Не вдаваясь в обсуждение механизма потерь радиогенного аргона полевыми шпатами, многие зарубежные исследователи на основании того, что величина этих потерь во многих случаях имеет один и тот же порядок, предлагают для учёта этих потерь использовать при расчётах значений абсолютного возраста по полевым шпатам «эмпирическое» значение отношения разветвления распада  $K^{40}$ , равное 0,089 [4, 12, 13, 53, 54]. Некоторые из них, правда, считают, что величина этих потерь может несколько отличаться для различных геологических районов, однако, для данного района она должна оставаться постоянной. Очевидно, что такой подход к проблеме потерь радиогенного аргона не только не помогает раскрытию механизма этих потерь, а, наоборот, уводит в сторону от разрешения этой проблемы.

Некоторого внимания заслуживают последние работы Гентнера [55, 56], касающиеся возможного механизма потерь радиогенного аргона полевыми шпатами. Еще в 1954 г. Э. К. Герлингом было высказано предположение, что потери радиогенного аргона полевыми шпатами обусловлены процессами, нарушающими цельность его структуры. Таким процессом, как им отмечалось, может быть пертитизация, т. е. распад твердого раствора калиевого и натриевого полевого шпата и образование в связи с этим большой внутренней поверхности. К такому же заключению приходит в своих работах и Гентнер. Он считает, что причиной всех потерь радиогенного аргона полевыми шпатами являются различные превращения, происходящие в них. В результате этих превращений и процесса пертитизации образуются многочисленные внутренние пустоты и внутренние поверхности на границах зерен. Он считает, что в результате объёмной диффузии на этих образующихся внутренних поверхностях может скопиться радиогенный аргон, который должен удаляться с них при достаточном измельчении образца. Доказательство этого предположения Гентнер усматривает в том, что при измельчении полевого шпата до размеров зерен меньше 50 микрон начинаются потери радиогенного аргона, которые достигают 30% при размерах зерен меньше 5 микрон. Исходя из этого, он заключает, что по крайней мере 30% радиогенного аргона в исследованных образцах полевого шпата находится не в решетке, где он первоначально образовался в результате радиоактивного распада  $K^{40}$ , а продиффундировал через объем к его границе или к внутренним поверхностям зерен. Однако такое доказательство является очень сомнительным, т. к. при измельчении полевого шпата и последующем ситовом анализе, как было показано Рейнольдсом [15], обнаруживается различное содержание калия для фракций различных размеров. Так, им было

получено, что для фракции полевого шпата 100—150 меш/дюйм наблюдается обеднение калиевым полевым шпатом примерно на 20% по сравнению с фракцией 16—28 меш/дюйм (63,8% калиевого полевого шпата для фракции 100—150 меш/дюйм и 76,5% — для фракции 16—28 меш/дюйм). Для натриевого же полевого шпата, напротив, наблюдается увеличение содержания примерно в 1,5 раза с уменьшением размера частиц (33,6% натриевого полевого шпата для фракции 100—150 меш/дюйм и 22,3% — для фракции 16—28 меш/дюйм).

Очевидно, что при измельчении полевого шпата, которое происходит по местам различных нарушений его кристаллической структуры, могущих быть вызванными включениями натриевого полевого шпата и различными примесями, эти включения измельчаются в первую очередь, вследствие чего для мелких фракций наблюдается наибольшее обогащение ими. В то же время значение отношения  $A^{40}/K^{40}$  остается постоянным для всех фракций, что указывает на отсутствие каких-либо потерь радиогенного аргона, могущих возникать при измельчении полевого шпата. По-видимому, такое же явление происходило и в работах Гентнера. Но так как им не производилось измерение отношения  $A^{40}/K^{40}$  для каждой фракции, а определялось только содержание одного аргона, то вероятнее всего, что сделанные им выводы о возникновении потерь радиогенного аргона при измельчении полевых шпатов и о механизме этих потерь являются ошибочными.

Несколько иной точки зрения на механизм потерь радиогенного аргона полевыми шпатами придерживаются Ноддак и Цайтлер [57].

Эти авторы считают, что в течение времени существования полевых шпатов в них происходит образование многочисленных граничных поверхностей и нарушений решетки. В результате их многочисленности основное количество образующегося аргона находится на этих внутренних поверхностях. Вследствие того, что кривые выделения радиогенного аргона, снятые в зависимости от времени предварительного прогрева при определенных температурах, указывают на выделение значительных количеств радиогенного аргона в первые минуты прогрева и не удовлетворяют экспоненциальной зависимости, авторы считают, что выделение его происходит не путем объемной диффузии, а в результате десорбции. Увеличение с температурой количеств первоначально выделяющегося аргона происходит, как считают авторы, в результате идущего при этих температурах частичного распада зерен полевого шпата. На существование такого частичного распада указывает возрастающее с повышением температуры количество более

мелких зерен, по сравнению с исходными, и пыли. При таком растрескивании обнажается значительное количество внутренних поверхностей и находящийся на них радиогенный аргон десорбируется с достаточно большой скоростью. Однако такой распад зерен возникает лишь при температурах выше  $500^{\circ}\text{C}$ . Поэтому авторы считают, что наряду с таким механизмом выделения радиогенного аргона может существовать еще и настоящая объемная диффузия, которая частично обусловлена атомарно распределенным радиогенным аргоном, а частично газом, скопляющимся на внутренних поверхностях. Эта диффузия, по всей вероятности, играет незначительную роль и, как считают авторы, в исследовавшемся температурном интервале ( $500\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ ) маскируется значительно большим выделением радиогенного аргона путем десорбции с внутренних поверхностей. Эти выводы довольно интересны, однако, они кажутся нам не очень убедительными, т. к. они основаны большей частью на различных догадках и предположениях, а не на строгих экспериментальных подтверждениях.

Таким образом, потери радиогенного аргона полевыми шпатами, согласно последним литературным данным, могут происходить либо путем объемной диффузии, либо путем десорбции с внутренних поверхностей, а возможно и в результате одновременного существования этих двух процессов.

Если считать, что выделение радиогенного аргона из полевых шпатов происходит путем диффузии, то тогда представляет интерес изучение выделения радиогенного аргона при различных температурах прогрева в зависимости от времени предварительного прогрева. Такое изучение было произведено для двух образцов полевого шпата (микроклин-пертитов) докембрийского возраста из Карелии. Для исследования были взяты фракции с размером зерен  $0,053\text{--}0,105$  мм, полученные путем измельчения исходных образцов в железной ступке и последующего просеивания через набор сит. Навески полученных таким образом фракций в  $1,5$  грамма прогревались при различных температурах в течение определенного времени. После этого определялись количества оставшегося радиогенного аргона. Полученные результаты по содержанию радиогенного аргона в  $\frac{\text{нмм}^3}{\text{г}}$  представлены в таблице 6 для образца полевого шпата № 35 и в таблице 7 для образца полевого шпата № 65.

Начальное содержание радиогенного аргона ( $\text{A}_0^{40}$ ) составляет  $0,962$  нмм<sup>3</sup>/г для полевого шпата № 35 и  $0,992$  нмм<sup>3</sup>/г для полевого шпата № 65.

Т а б л и ц а 6.

время прогрева в часах	0,5	1	1,5	2	4	8	16
t°C прогрева							
100	0,961	—	—	—	0,970	0,952	0,954
200	0,977	—	—	0,971	—	—	—
400	—	—	—	0,965	—	—	0,954
500	0,957	0,940	—	0,920	0,908	0,908	0,882
600	0,852	0,844	—	0,836	0,815	0,752	0,727
700	0,809	0,735	—	0,702	0,672	0,699	0,598
800	0,683	0,649	—	0,622	0,588	0,595	0,593
900	0,631	0,607	—	0,590	0,523	0,508	0,488
1000	0,555	0,503	0,463	—	0,373	0,332	0,228
1100	0,308	0,177	0,123	—	0,064	0,044	0,047
1200	0,014	0	0	—	—	—	—

Т а б л и ц а 7

время прогрева в часах	0,5	1	2	4	8	16
t°C прогрева						
100	0,993	—	0,998	—	0,987	—
200	—	—	—	—	—	0,992
400	0,932	—	—	—	—	0,932
500	0,910	0,895	—	0,897	—	0,873
600	0,853	0,850	—	0,834	—	0,785
700	0,782	0,747	—	0,703	—	0,672
800	0,738	0,647	0,600	0,565	—	0,491
900	0,590	0,527	—	0,473	—	0,340
100	0,475	—	0,325	0,283	—	0,110
1100	0,253	0,089	—	0,045	—	0,028
1200	0	—	—	—	—	—

Полученные результаты изображены графически на рисунках 57 и 58 соответственно, где по осям абсцисс отложено время прогрева в часах, а по осям ординат — натуральный логарифм отношения количества радиогенного аргона после прогрева ( $A_t^{40}$ ) и до прогрева ( $A_0^{40}$ ). Температуры прогрева указаны у соответствующих кривых.

Согласно зависимости (III. 13) в случае наличия диффузии кривые, отображающие зависимость ( $\ln \frac{A_t^{40}}{A_0^{40}}$  — время прогрева), начиная с некоторого значения времени прогрева (1—2 часа) должны изображаться почти прямыми линиями, имеющими определенный наклон, по величине которого можно судить о значении коэффициента диффузии, соответствующего данной температуре прогрева. Очевидно, что в случае отсутствия диффузии кривые будут изображаться прямыми линиями, параллельными оси абсцисс. Для количественной интерпретации полученных кривых была построена сетка расчётных кривых в той же системе координат для различных заранее заданных значений коэффициента диффузии. Расчёт этих кривых производился по формуле (III. 13) при использовании значения  $a = 0,04$  мм. Получившаяся сетка теоретических кривых изображена на рис. 59, причем значения коэффициентов диффузии указаны у соответствующих кривых. Значения полученных коэффициентов диффузии находились таким же образом, как и в случае флогопита.

На рис. 57 (образец полевого шпата № 35) видно, что кривые выделения радиогенного аргона при температурах прогрева 800 и 1100°C, вопреки зависимости (III. 13), имеют горизонтальные участки значительной протяженности. Кроме того, наклон кривых, вопреки зависимости изменения коэффициента диффузии с температурой (III. 28) увеличивается не монотонно с увеличением температуры прогрева, а периодически, в интервалах, разграниченных кривыми с горизонтальным участком.

Для выяснения природы горизонтальных участков кривых некоторое количество исследовавшейся фракции этого образца было измельчено дополнительно в агатовой ступке до пудрообразного состояния, разбито на навески по 1,5 г и прогрето при температуре 800°C в течение различного времени. После этого в них было произведено определение содержания оставшегося радиогенного аргона. Полученные результаты изображены на рис. 57. крестиками (после прогрева в течение 0,5 часа содержание радиогенного аргона составляло 0,642 нмм<sup>3</sup>/г, после 1 часа — 0,601 нмм<sup>3</sup>/г и после 8 часов — 0,596

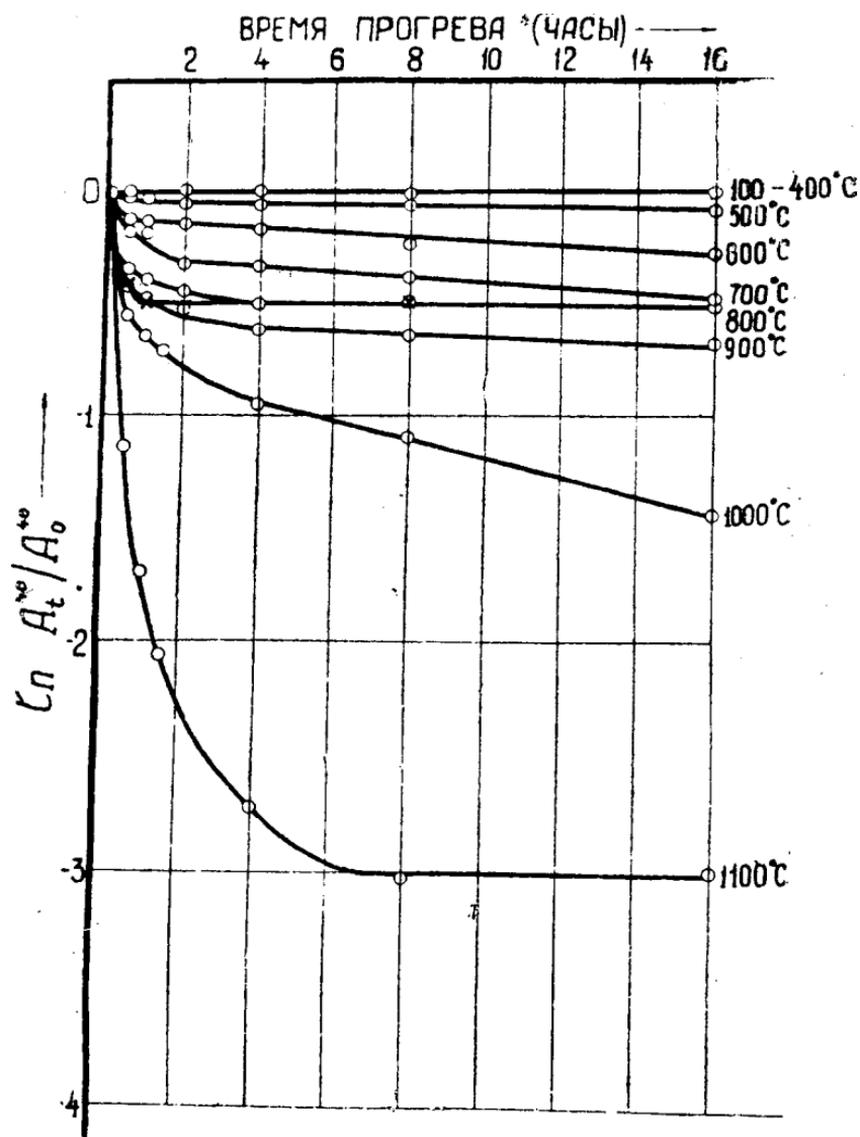


Рис. 57. Кривые выделения радиогенного аргона для образца полевого шпата № 35 в зависимости от времени прогрева при различных температурах

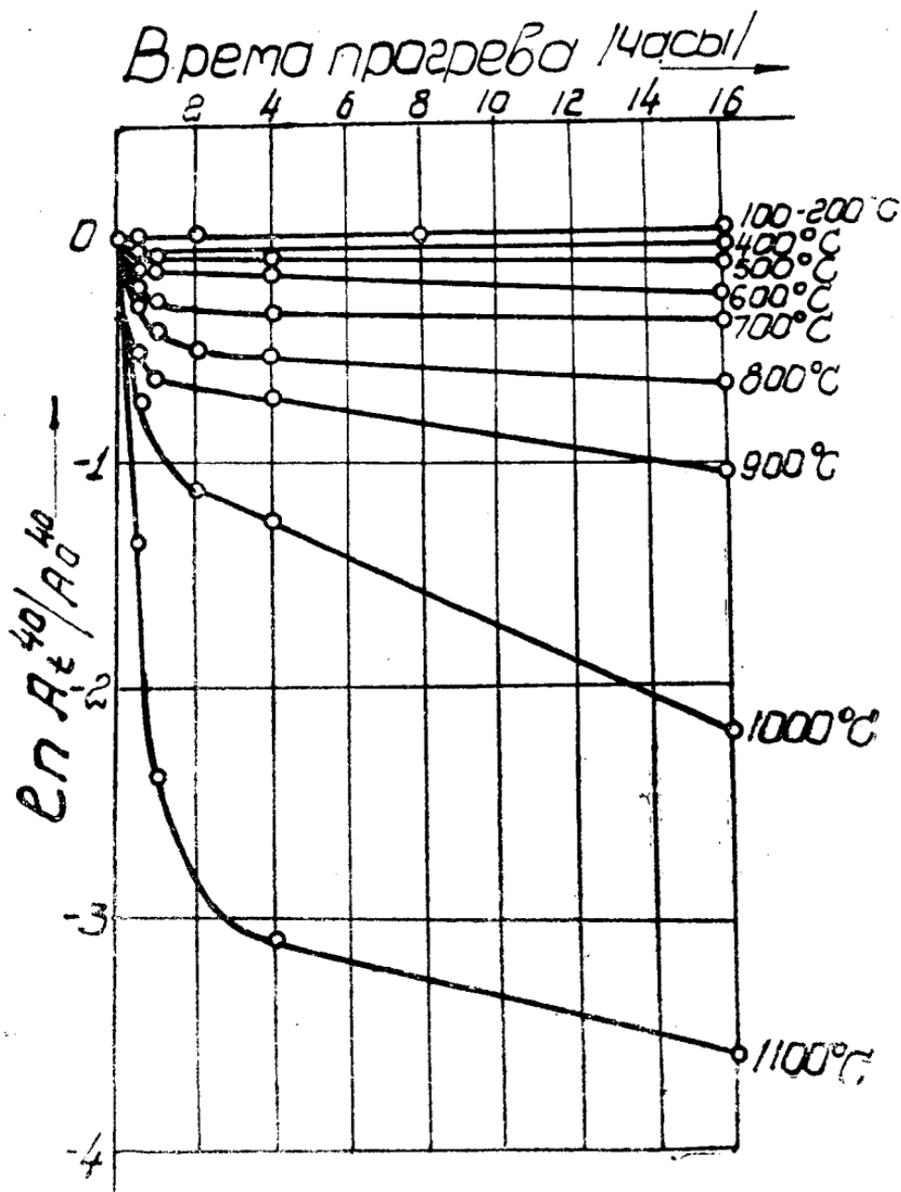


Рис. 58 Кривые выделения радиогенного аргона для образца полевого шпата № 65 в зависимости от времени прогрева при различных температурах.

нмм<sup>3</sup>/г). Попутно можно отметить, что, вопреки утверждениям Гентнера [56], начальное содержание радиогенного аргона после такого измельчения в агатовой ступке не изменилось и осталось равным содержанию его в фракции 0,053—0,105 мм этого образца полевого шпата (0,962 нмм<sup>3</sup>/г). Из полученных после измельчения цифр содержания радиогенного аргона видно (рис. 57), что горизонтальный участок кривых не смещается по вертикали, а лишь удлиняется в сторону оси ординат. Следовательно, наличие горизонтального участка кривых обусловлено не величиной зерен полевого шпата, а структурными особенностями данного образца полевого шпата. Начало же его определяется величиной  $D/a^2$ , в соответствии с уравнением (III. 13). Поэтому процесс, происходящий при температурах прогрева 800 и 1100°C, может быть истолкован как быстро затухающая диффузия, исчерпывающая содержание радиогенного аргона в определенном положении, которое характеризуется присущими ему значениями энергии активации и  $D_0$ . Очевидно, что точки пересечения продолжения этих горизонтальных прямых с осью ординат будут определять содержание радиогенного аргона в каждом положении (в каждой фазе) в отдельности.

Поэтому интерпретацию полученных кривых необходимо производить по радиогенному аргону, принадлежащему каждой фазе в отдельности. Как видно из рис. 57, образец № 35 имеет три фазы. В первой фазе содержание радиогенного аргона соответствует количеству аргона, выделившемуся до температуры 800°C включительно и составляет 0,370 нмм<sup>3</sup>/г. Во второй фазе, из которой выделение радиогенного аргона начинается выше температуры 800°C и заканчивается при температуре 1100°C, содержится радиогенного аргона 0,546 нмм<sup>3</sup>/г. В третьей фазе (при температурах выше 1100°C) содержание радиогенного аргона равно 0,046 нмм<sup>3</sup>/г.

На рис. 60 изображены графически результаты такой интерпретации. По оси абсцисс отложено время прогрева в часах. По оси ординат — натуральный логарифм относительного содержания радиогенного аргона в каждой фазе  $\left( \ln \frac{A_t^{40}}{A_0^{40}} \right)$ . Для кривых первой фазы, которые изображены сплошными линиями,  $A_0^{40}$  принималось равным 0,370 нмм<sup>3</sup>/г ( $A_0^{40} = 0,370$  нмм<sup>3</sup>/г). Содержание радиогенного аргона в каждой точке находилось как  $A_t^{40} = A_t^{40} - (A_0^{40}{}_{II} + A_0^{40})$ . Кривые, полученные для второй фазы, изображены пунктирными линиями. Для этой фазы  $A_0^{40}{}_{II} = 0,546$  нмм<sup>3</sup>/г и  $A_t^{40}{}_{II} = A_t^{40} - A_0^{40}{}_{II}$ . Температуры прогрева указаны у соответствующих кривых в °C.

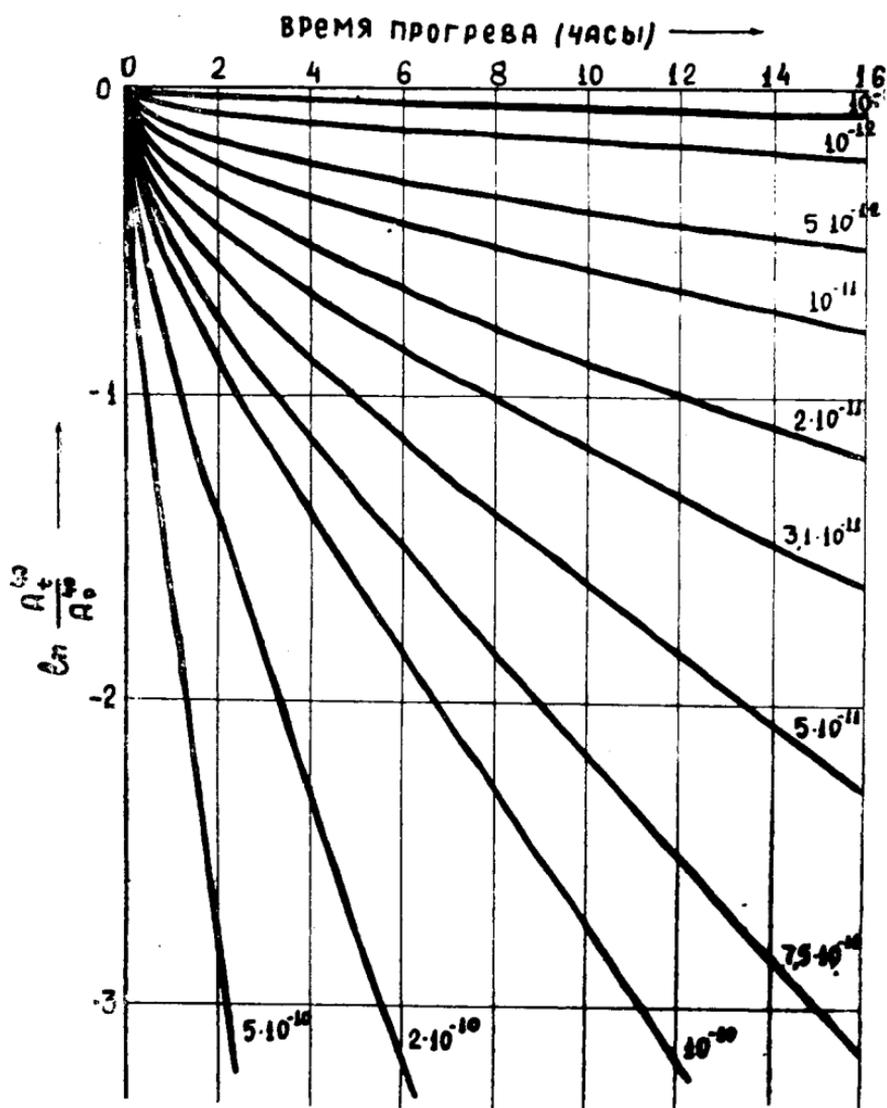
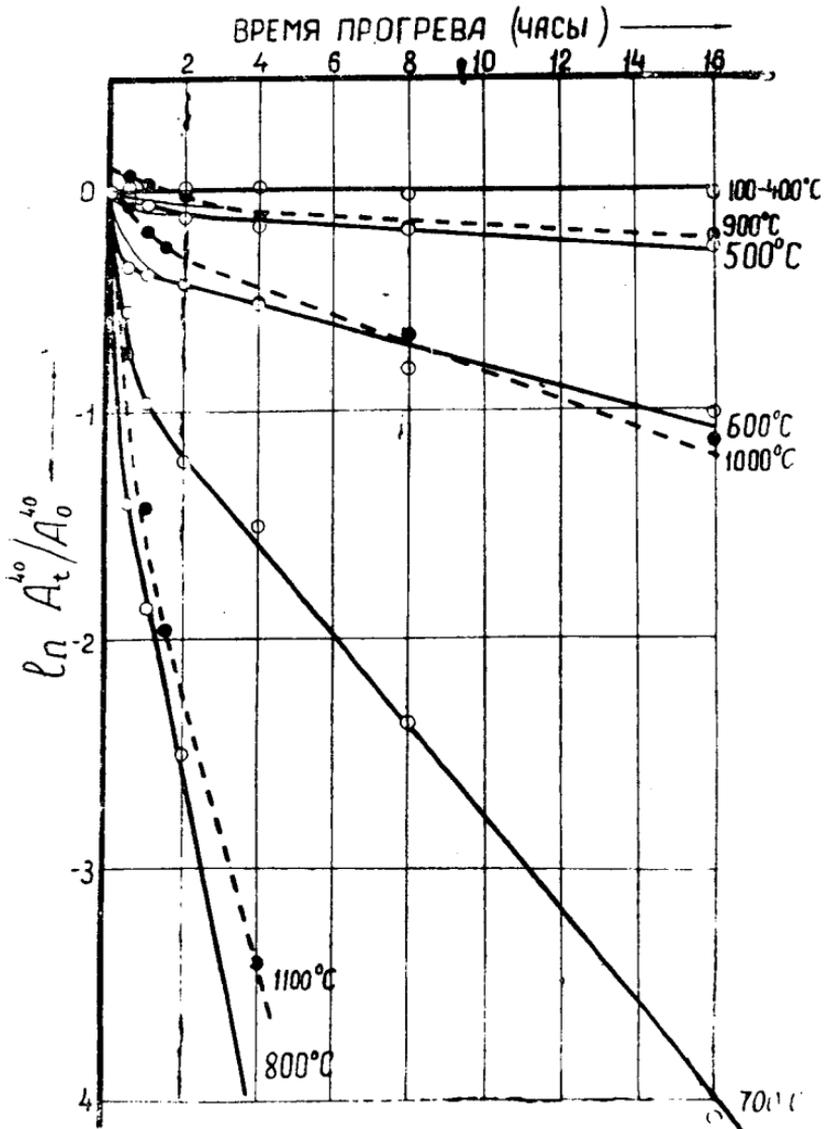


Рис. 59. Сетка расчетных кривых для диффузии радиогенного аргона в полевых шпатах (сферическая система координат).

Рассуждая аналогично, можно разбить образец полевого шпата № 65 также на три фазы. Однако в случае этого образца дело обстоит несколько сложнее. Из рис. 58 видно, что границы раздела фаз должны проходить между кривыми, соответствующим температурам прогрева 600—700°C и 1000—1100°C, где наблюдается нарушение монотонного увеличения наклона прямолинейных участков полученных кривых. При интерпретации мы считали, что прямолинейный участок кривой для температуры прогрева 700°C отвечает выделению радиогенного аргона уже только из одной второй фазы, а такой же участок кривой для температуры прогрева 1100°C — выделению радиогенного аргона из третьей фазы. При этом точки пересечения исправленных кривых, соответствующих температурам 700 и 1100°C, с осью ординат как раз и будут определять начальное содержание радиогенного аргона в каждой фазе. Исправленные кривые находились таким же образом, как и в случае слюд, т. е. соответствующая сетка расчётных кривых (рис. 59) накладывалась на рис. 58 и при перемещении ее в вертикальном направлении находилась такая кривая, прямолинейный участок которой совпадал с прямолинейным участком экспериментальной кривой. Полученные таким образом значения содержания радиогенного аргона в каждой фазе составляют 0,206, 0,659 и 0,067 нмм<sup>3</sup>/г для первой, второй и третьей фазы соответственно. Характерной особенностью этого образца является наличие в нем «нулевой» фазы, в которой потери радиогенного аргона происходят почти мгновенно при температуре 400°C. Очевидно, что эти потери, как и в случае низкотемпературных потерь радиогенного аргона из флогопита, происходят за счёт поверхностного процесса типа десорбции, сопровождающегося процессом капиллярной диффузии, которые характеризуются малой энергией активации. Содержание радиогенного аргона в этой фазе составляет 0,060 нмм<sup>3</sup>/г. Результаты такой интерпретации для этого образца полевого шпата изображены графически на рис. 61. Обозначения, принятые на нем, аналогичны обозначениям рис. 60.

Наклон кривых на рисунках 60 и 61 возрастает для каждой фазы с повышением температуры монотонно, что позволяет произвести их анализ, используя уравнения (III. 13) и (III. 28), и подтверждает правильность сделанной нами интерпретации.

Значения содержания радиогенного аргона в каждой фазе в зависимости от времени предварительного прогрева при определенных температурах даны в таблицах 8 и 9 для образцов № 35 и № 65 соответственно.



Фиг. 60. Кривые выделения радиогенного аргона из первой и второй фазы для образца полевого шпата № 35.

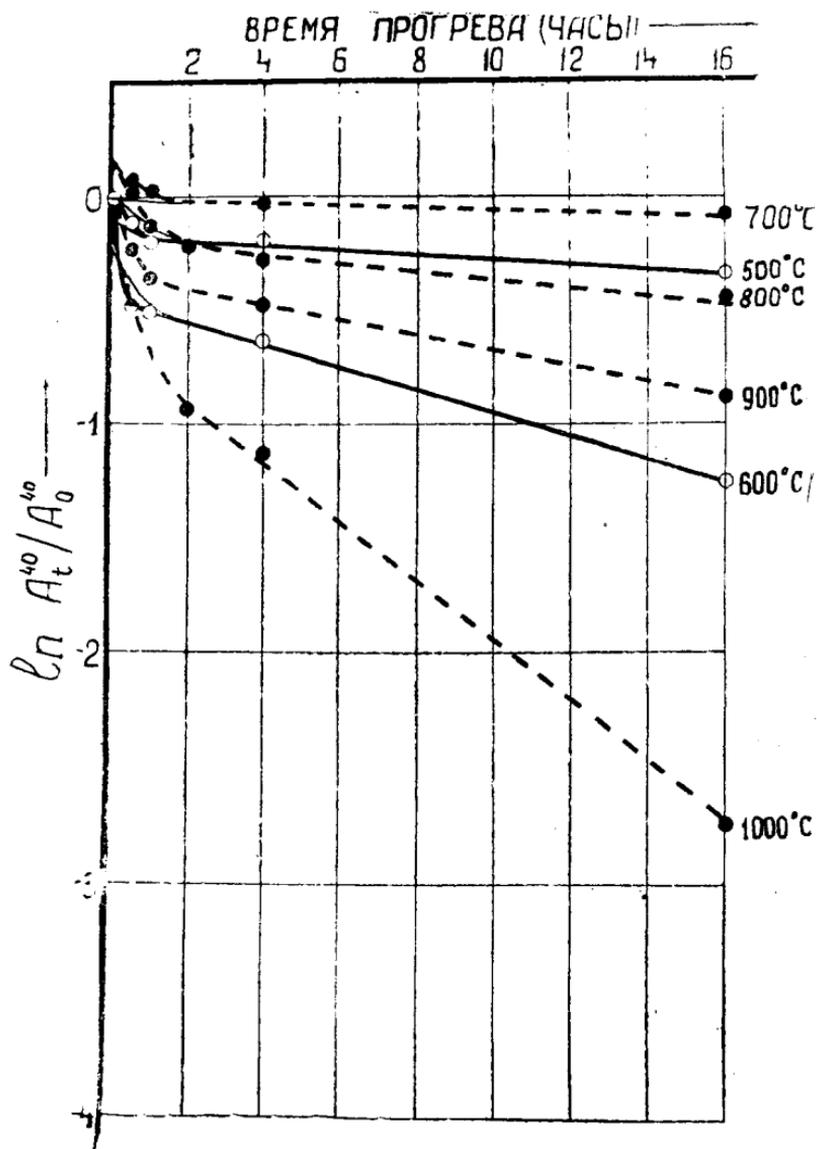


Рис. 61. Кривые выделения радиогенного аргона из первой и второй фазы для образца полевого шпата № 65.

Таблица 8

Фаза	t°С прогрева	Время прогрева в часах							
		0,5	1	1,5	2	4	8	16	
$A_0^{40} = 0,370$	I	100	0,369	—	—	—	0,378	0,360	0,362
	$\frac{\text{НММ}^3}{\Gamma}$	200	0,385	—	—	0,379	—	—	—
		400	—	—	—	0,373	—	—	0,362
	$\Gamma$	500	0,365	0,348	—	0,328	0,316	0,316	0,290
		600	0,260	0,252	—	0,244	0,223	0,160	0,135
		700	0,217	0,143	—	0,110	0,080	0,037	0,006
		800	0,091	0,057	—	0,030	0	0	0
$A_0^{40} = 0,546$	II	900	0,585	0,561	—	0,544	0,477	0,462	0,442
	$\frac{\text{НММ}^3}{\Gamma}$	1000	0,509	0,457	0,417	—	0,327	0,286	0,182
		1100	0,262	0,131	0,077	—	0,018	0	0
III	1200	0,014	0	0	—	—	—	—	
$A_0^{40} = 0,046$	$\frac{\text{НММ}^3}{\Gamma}$								

Таблица 9

Фаза	t°С п грева	Время прогрева в часах					
		0,5	1	2	4	8	16
«Нулевая» $A_0^{40} = 0,060 \frac{\text{НММ}^3}{\text{Г}}$	100	0,061	—	0,066	—	0,055	—
	200	—	—	—	—	—	0,060
	400	0	—	—	—	—	0
I $A_0^{40} = 0,206 \frac{\text{НММ}^3}{\text{Г}}$	500	0,184	0,169	—	0,171	—	0,147
	600	0,127	0,124	—	0,108	—	0,059
II $A_0^{40} = 0,659 \frac{\text{НММ}^3}{\text{Г}}$	700	0,715	0,680	—	0,636	—	0,605
	800	0,671	0,580	0,533	0,498	—	0,424
	900	0,523	0,460	—	0,406	—	0,273
	1000	0,408	—	0,258	0,216	—	0,043
III $A_0^{40} = 0,067 \frac{\text{НММ}^3}{\text{Г}}$	1100	0,253	0,089	—	0,045	—	0,028
	1200	0	—	—	—	—	—

Значения коэффициентов диффузии, соответствующие определенным температурам прогрева, определялись при помощи полученной сетки расчётных кривых (рис. 59). Они находились путем наложения этой сетки на рисунки 60 и 61 и сопоставления экспериментальных кривых с теоретическими. Значения энергии активации в каждой фазе находились по двум смежным значениям коэффициента диффузии при использовании зависимости (III. 28). При использовании этой же зависимости и полученных значений энергии активации определялись для каждой фазы коэффициенты диффузии, соответствующие температуре 273°К. Полученные значения коэффициентов диффузии и энергии активации сведены для образца полевого шпата № 35 в таблицу 10, а для образца № 65 — в таблицу 11.

Таблица 10.

Фаза	t°С прогрева	D $\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$	E кал/г-атом	E средняя	D 273°Ксм <sup>2</sup> /сек
I	500	10 <sup>-12</sup>	35600	33600	7,4.10 <sup>-30</sup>
	600	1,4.10 <sup>-11</sup>	32600		
	700	9,5.10 <sup>-11</sup>	32700		
	800	4,5.10 <sup>-10</sup>			
	900	8.10 <sup>-13</sup>	93000	98000	1,3.10 <sup>-72</sup>
	1000	1,8.10 <sup>-11</sup>			
1100	3,5.10 <sup>-13</sup>	103000			

Таблица 11

Фаза	t°С прогрева	D $\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$	E кал/г-атом	E средняя	D 273°Ксм <sup>2</sup> /сек
I	500	10 <sup>-12</sup>	36500	—	1,8.10 <sup>-31</sup>
	600	1,5.10 <sup>-11</sup>			
II	700	5.10 <sup>-13</sup>	37300	39000	3,4.10 <sup>-35</sup>
	800	3.10 <sup>-12</sup>	40500		
	900	1,5.10 <sup>-11</sup>	39100		
	1000	6.10 <sup>-11</sup>			

Из данных, приведенных в этих таблицах, видно, что каждая фаза в отдельности действительно характеризуется присутствием только ей значением энергии активации. Следовательно, можно сделать заключение, что при исследовавшихся температурах прогрева выделение радиогенного аргона из полевых шпатов происходит путем диффузии. Однако на потерях радиогенного аргона полевыми шпатами в течение геологического времени диффузия практически не может сказаться, что следует из величины приведенных для каждой фазы значений

коэффициентов диффузии, соответствующих нормальной температуре ( $D_{273^{\circ}\text{K}}$ ). Следовательно все потери радиогенного аргона полевыми шпатами в течение геологического времени могут происходить только исключительно за счёт процессов выделения радиогенного аргона из «нулевой» фазы. Эти процессы характеризуются достаточно большой скоростью выделения радиогенного аргона и являются аналогичными процессу десорбции. По всей вероятности, потери радиогенного аргона обусловлены десорбцией его с возникающих граничных поверхностей, сопровождающейся довольно быстро идущей капиллярной диффузией.

Как видно из таблиц 10 и 11, энергия активации для первой фазы обоих исследовавшихся образцов полевого шпата получилась примерно одинаковой. Энергии же активации для второй фазы получились различающимися примерно в 2,5 раза. Это различие очевидно обусловлено некоторыми отличиями, могущими быть в структурах исследовавшихся полевых шпатов. В то же время выделение радиогенного аргона из второй фазы образца № 65, характеризующейся меньшим значением энергии активации по сравнению с соответствующей фазой образца № 35, увеличивается с повышением температуры менее резко, чем в случае образца № 35. Обусловлено это тем обстоятельством, что величина  $D_0$  для второй фазы образца № 65, которая характеризует максимально возможное число каналов диффузии, имеет меньшее значение по сравнению со второй фазой образца № 35, что следует из более медленного увеличения с повышением температуры наклона кривых, соответствующих выделению радиогенного аргона из второй фазы образца полевого шпата № 65 (см. рис. 60 и 61).

Из рисунков 60 и 61 видно, что все кривые диффузии радиогенного аргона из первой фазы как для одного, так и для другого образца полевого шпата исходят не из начала координат, а отсекают на оси ординат некоторые отрезки (изображено тонкими линиями). Это свидетельствует о наличии каких-то дополнительных потерь радиогенного аргона, возникающих в течение прогрева полевого шпата при этих температурах. Величина этих отрезков увеличивается с повышением температуры. Возможно, что эти дополнительные потери радиогенного аргона обусловлены, согласно предположению Ноддака и Цайтлера [57], частичным растрескиванием зерен полевого шпата, происходящем при этих температурах, и возникновением в связи с этим новых граничных поверхностей, с которых атомы радиогенного аргона десорбируются с достаточно большой скоростью. Однако механизму этих дополни-

тельных потерь можно дать и несколько иное истолкование, которое будет рассмотрено несколько позднее.

Все кривые диффузии радиогенного аргона из второй фазы, исправленные путем сопоставления с теоретическими кривыми (что показано на рис. 60 и 61 тонкими линиями), для обоих исследовавшихся образцов полевого шпата приходят в начало координат, что свидетельствует об отсутствии дополнительных потерь при этих температурах прогрева. Участки этих кривых, идущие выше исправленных значений и входящие в точку, лежащую выше начала координат, характеризуют остаточную диффузию радиогенного аргона из первой фазы. Однако вследствие очень быстрого завершения этой диффузии (приблизительно в первые 1,5 часа прогрева) скорость ее, отвечающую диффузии радиогенного аргона из первой фазы при этих температурах ( $900^{\circ}\text{C}$  для образца № 35 и  $700$  и  $800^{\circ}\text{C}$  для образца № 65), рассчитать не представляется возможным.

Из вышеизложенного следует, что число и конфигурация фаз в исследовавшихся образцах полевого шпата различны, и ими, очевидно, не исчерпывается все многообразие полевых шпатов. Возможно, что различия, наблюдающиеся для этих образцов, обусловлены их местом на фазовой диаграмме ортоклаз-альбит. Некоторое подтверждение этого мы усматриваем в различном соотношении в них калия и натрия. Для образца полевого шпата № 35 были получены следующие значения содержания калия и натрия:  $\text{K} = 10,27\%$ ,  $\text{Na} = 0,94\%$ . Для образца полевого шпата № 65 —  $\text{K} = 9,84\%$ ,  $\text{Na} = 2,82\%$ . Если считать, что эти значения содержания калия и натрия отвечают содержанию соответствующих полевых шпатов, то тогда для образца № 35 получаем  $73,2$  и  $10,7\%$ , а для образца № 65 —  $70,0$  и  $32\%$  калиевого и натриевого полевого шпата соответственно. Из приведенных цифр видно, что образец № 65 состоит исключительно из смеси калиевого и натриевого полевого шпата, в то время, как в образце № 35 имеется кроме этих полевых шпатов некоторое количество ( $\sim 16\%$ ) дополнительных примесей. В связи с этим представляет интерес сопоставить полученные нами результаты по выделению радиогенного аргона из полевых шпатов с изменениями, возникающими в них при различных температурах прогрева, которые в зависимости от содержания натриевого полевого шпата будут несколько отличными.

Согласно исследованиям Спенсера [58] и Хелда [59], при прогреве полевых шпатов происходит необратимое уменьшение показателей преломления, которое начинается при температурах прогрева между  $350$ — $450^{\circ}\text{C}$  и заканчивается при  $650$ — $850^{\circ}\text{C}$ . Основное уменьшение показателей преломления

происходит в течение первого часа прогрева, в дальнейшем оно происходит очень медленно и полностью прекращается после 8—13 часов прогрева. Изменение показателей преломления для полевых шпатов, содержащих больше 30% натриевого полевого шпата, происходит в меньшей степени, чем для образцов, содержащих меньше 30% натриевого полевого шпата. Авторы объясняют это изменение показателей преломления частичной гомогенизацией пертита, которая может рассматриваться как переход двух упорядоченных кристаллов в один неупорядоченный. При установлении неупорядоченного состояния обычно происходит развитие открытых промежутков, что вызывает, по-видимому, частичное разрыхление кристаллической решетки полевого шпата. Эти необратимые изменения и являются, по мнению авторов, причиной понижения величины светопреломления. При прогреве полевых шпатов при температурах выше 700—800°C начинается санидинизация, которая обуславливает некоторую перестройку кристаллической решетки полевого шпата. При достижении температур 1050—1200°C начинается плавление полевого шпата, которое, согласно фазовой диаграмме полевых шпатов, предлагаемой Боуеном и Туттлом [60], для образцов, содержащих большие количества натриевого полевого шпата, идет при более низких температурах.

Для выяснения связи между миграцией атомов радиогенного аргона в полевых шпатах и изменениями, происходящими в них, нами были изучены температурные зависимости электропроводности и теплоёмкости вышеупомянутых полевых шпатов.

Измерения величины электропроводности производились при постоянном токе точно так же, как и в случае сильвинов и слюд. Измерения теплоёмкости  $C_p$  осуществлялись в кварцевом калориметре, адиабатичность которого обеспечивалась вакуумированием пространства между кварцевыми стенками, а также защитными нагревательными печами. Температура образца регистрировалась при помощи термопары хромель-алюмель и автоматического потенциометра ЭПП-09. Значение теплоёмкости рассчитывалось графически по наклону регистрационных температурных кривых. Вследствие строго постоянной во времени, но неопределенной количественно величины мощности нагрева значение  $C_p$  дается нами в условных единицах.

На рис. 62 и 63 приведены кривые зависимости электропроводности  $g$ , теплоёмкости  $C_p$  и постоянной диффузии радиогенного аргона  $D$  от температуры для образцов полевого шпата № 35 и № 65 соответственно. На кривых электропроводности черными кружками обозначены величины, получен-

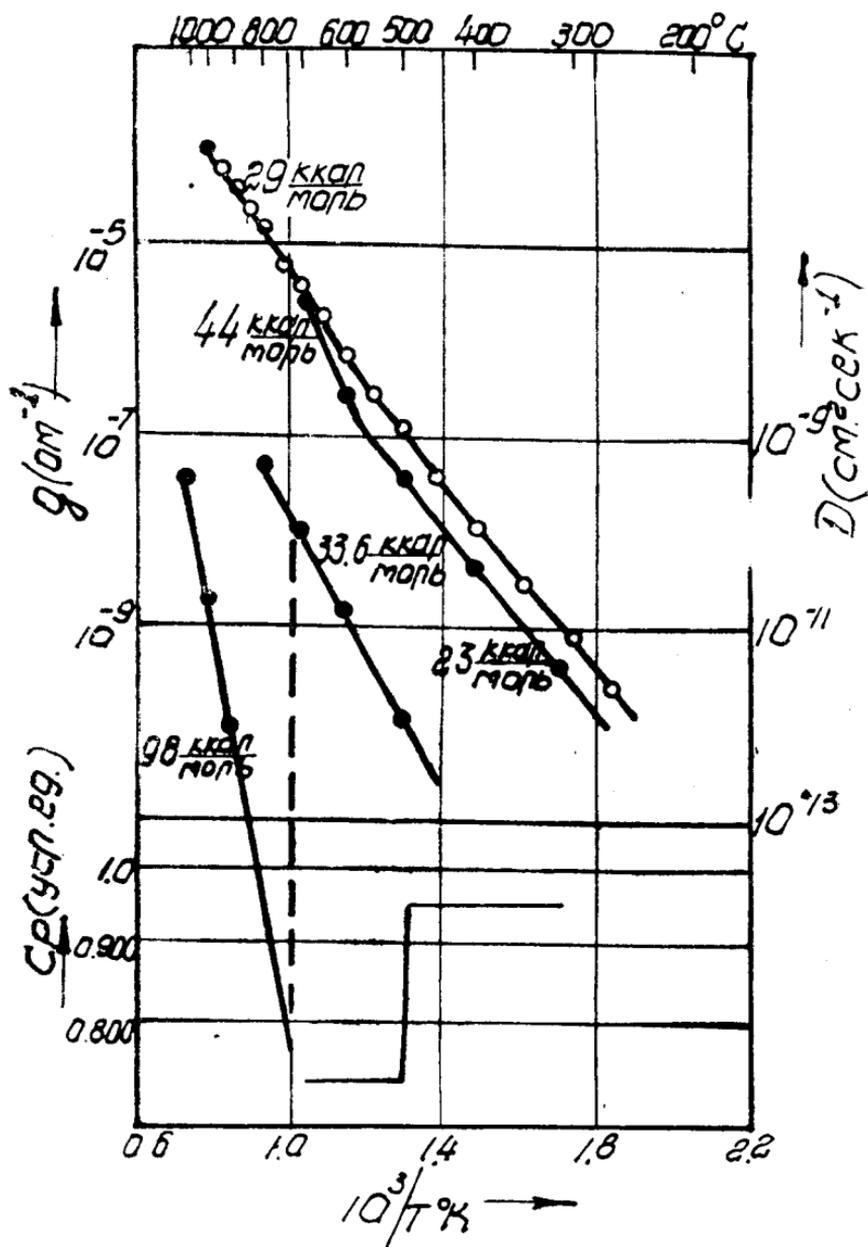


Рис. 62. Температурные кривые  $g$ ,  $D$  и  $C_p$  для полевого шпата № 35.

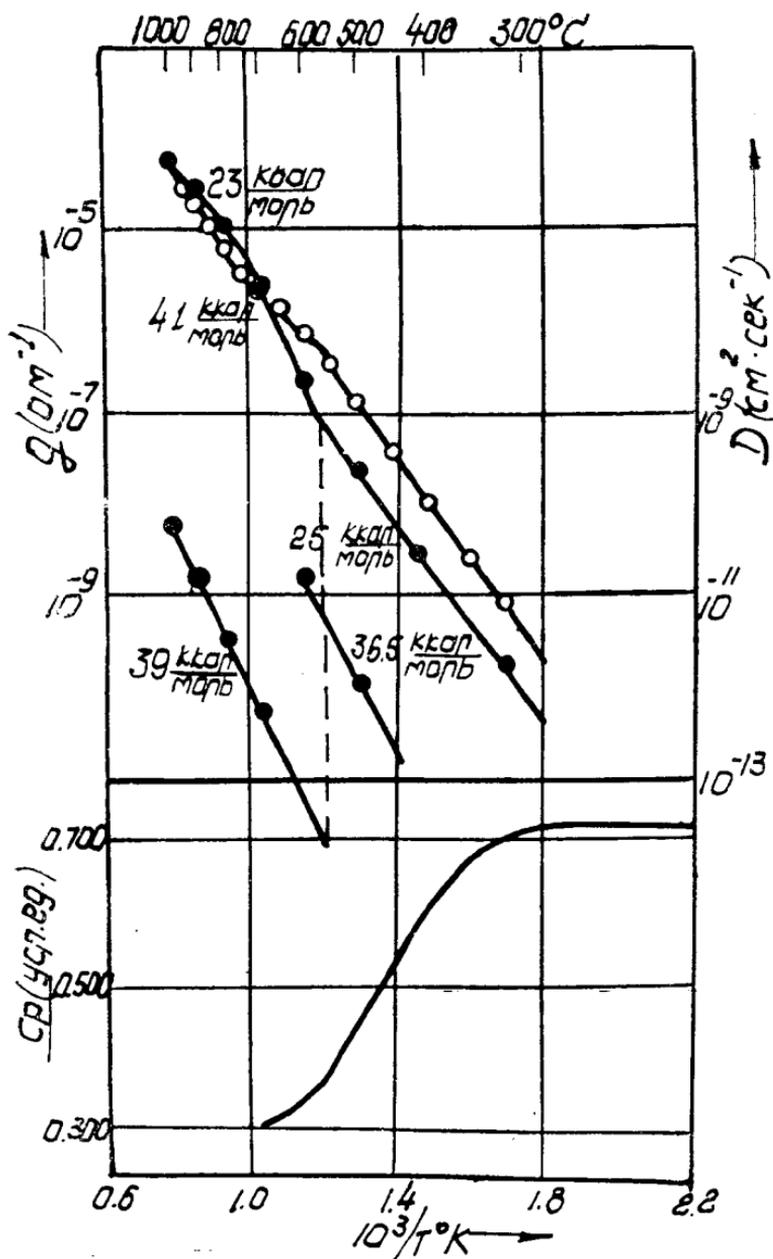


Рис. 63. Температурные кривые  $g$ ,  $D$  и  $C_p$  для полевого шпата № 65.

ные при нагревании образца, светлыми—величины, полученные при остывании образца. Из этих рисунков мы видим, что кривые электропроводности имеют два характерных излома: первый при температуре 550—600°C и второй при 680—700°C. Т. к. оба исследовавшихся образца полевого шпата являются системами  $\text{Og—Ab}$ , то для объяснения двойного излома кривых электропроводности нами были исследованы чистые альбит и ортоклаз.

Полученные кривые электропроводности приведены на рис. 64, где для сравнения нанесена также кривая для полевого шпата № 65. Видно, что и альбит и ортоклаз имеют лишь по одному излому кривой электропроводности: первый при температуре ~600°C, а второй при температуре 700—720°C. Однако в отличие от силвинов вследствие сложности структуры полевых шпатов мы пока не можем сделать заключение о том, что изломы на кривых электропроводности альбита и ортоклаза характеризуют собой переход из зоны примесной проводимости в зону собственной. Очевидным является только то, что нарушения кристаллической решетки полевых шпатов обуславливают повышенную ее проводимость. Можно также предположить, что в образцах полевого шпата № 35 и 65 имеется известное количество гетерогенной фазы и два изгиба могут быть отнесены за счёт проявления «избыточных»  $\text{Ab}$  и  $\text{Og}$  соответственно (пунктиры на рис. 64). Как и во всех предыдущих случаях оба образца полевого шпата были подвергнуты действию магнитного поля напряженностью 25000 эрстед и  $\text{K } \alpha$ -рентгеновского излучения медного анода. Несмотря на возникновение очень сильной люминисценции под действием последнего фактора, проводимость и в том и в другом случае совершенно не изменилась, что позволяет сделать заключение о чисто ионном характере электропроводности полевых шпатов.

На рис. 62 и 63 нанесены также полученные нами значения постоянной диффузии радиогенного аргона в зависимости от  $t$

$\gamma$ . Во избежание отрицательных значений энергии активации диффузии в интервале температур 800—900°C для образца № 35 и 600—700°C для образца № 65 мы должны считать, что у соответствующих точек излома кривых электропроводности происходят разрывы в значениях постоянной диффузии радиогенного аргона, связанного со скачкообразным изменением энергии активации диффузии, как это и имеет место в многофазных системах (например, система  $\alpha\text{Fe—}\gamma\text{Fe}$ ). В соот-

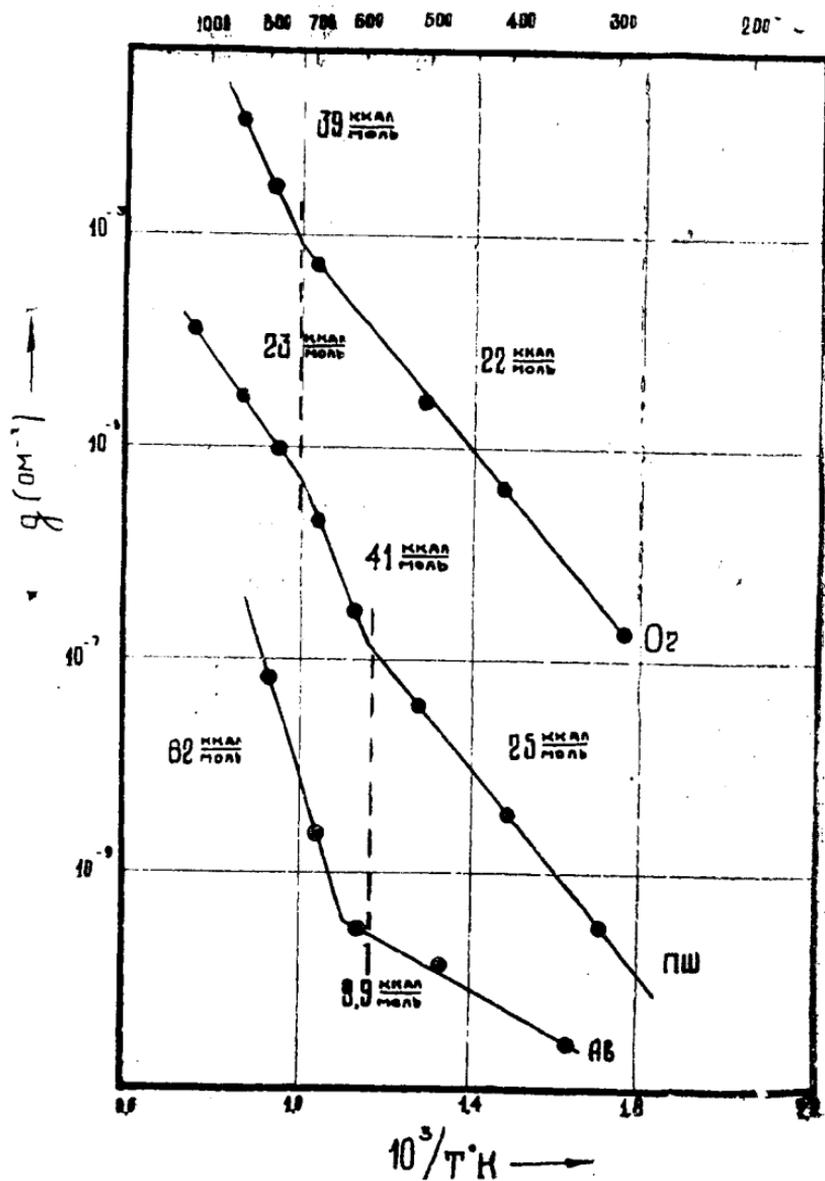


Рис. 64. Температурные кривые  $g$  для альбита, ортоклаза и полевого шпата.

ветствии с этим мы должны заключить, что повышенные значения постоянной диффузии при  $800^{\circ}\text{C}$  (рис. 62) и при  $600^{\circ}\text{C}$  (рис. 63) обусловлены выделением радиогенного аргона из остаточных низкотемпературных фаз. Необходимо отметить, что скачок в значениях  $D$  у полевого шпата № 35 связан с высокотемпературным изломом кривой электропроводности, а у полевого шпата № 65 — с низкотемпературным изломом.

Мы попытались выяснить это различие при помощи измерения теплоёмкости. Полученные результаты приведены для соответствующих полевых шпатов на рис. 62 и 63. Видно, что для обоих образцов имеет место фазовый переход 2-го рода. Начало диффузии радиогенного аргона в обоих случаях совпадает с началом изменения  $C_p$  т. е. с началом перестройки кристаллической решетки. Скачок  $C_p$  в случае образца № 35 происходит при температуре  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , т. е. на  $80\text{—}100^{\circ}$  ниже низкотемпературного излома на кривой электропроводности. У образца № 65 окончание падения  $C_p$  совпадает с изломом кривой диффузии. К сожалению, по техническим причинам не удалось снять кривые  $C_p$  при температурах выше  $700^{\circ}\text{C}$  и мы не можем проследить влияния высокотемпературного излома кривой электропроводности. Тем не менее можно видеть, что величина скачка  $C_p$  у образца № 35 вдвое меньше, чем у образца № 65. Следовательно, приращение энтропии, являющейся мерой необратимости фазового перехода, у первого образца также меньше, нежели у второго. Действительно, если судить по кривым электропроводности, полученным при нагреве и при охлаждении, то обе кривые у образца № 35 сходятся значительно ближе, чем у образца № 65. Напомним, что образец № 65 характеризуется также низкотемпературными, десорбционными потерями радиогенного аргона, в то время как в образце № 35 они отсутствуют.

Тот факт, что температурные зависимости  $D$  для полевых шпатов характеризуются разрывами в точках излома кривых  $g$ , а также и то, что место этих разрывов находится в определенной корреляции с величиной энтропии, характерной для рассматриваемого температурного интервала, свидетельствует о том, что в системе  $\text{Og—Ab}$  имеет место по крайней мере одна спинодаль, подчиняющаяся условию  $D = 0$ . Точное определение спинодалей в минералах является задачей последующей работы.

Нами было также произведено определение угла диэлектрических потерь в образцах полевого шпата, прогретых в течение различного времени при различных температурах, через месяц после прогрева. При этом оказалось, что диэлектрические потери в них оставались, в пределах погрешности измерений, строго постоянными и независимыми от времени и от

температуры прогрева. Следовательно, изменения, вносимые кратковременным прогревом в решетку полевого шпата, являются обратимыми после известной выдержки и выделение радиогенного аргона происходит лишь во время прогрева, а при остывании прекращается.

В то же время энергия активации диффузии радиогенного аргона в полевых шпатах отличается от таковой электропроводности. Следовательно и в случае полевых шпатов диффузия радиогенного аргона не подчиняется соотношению Нернста-Эйнштейна. На начальных участках в случае обоих образцов энергия активации диффузии аргона больше таковой самодиффузии. Это говорит о том, что как и в случае сильвинов миграция атомов радиогенного аргона в полевых шпатах происходит по комбинированным дефектам кристаллической решетки и сопутствует ее перестройкам. При отсутствии перестроек кристаллической решетки прекращается и миграция атомов аргона. Подобно меченым атомам, радиогенный аргон в решетках минералов является лишь свидетелем более мощных процессов — фазовых превращений в геологическом времени.

Исходя из всего вышеизложенного, можно считать, что радиогенный аргон в полевых шпатах, как и в случае слюды, находится в двух основных положениях. Первому его положению, находящемуся в поверхностном слое минерала, соответствует наша «нулевая» фаза. Очевидно, что в этом положении будет находиться тем большее количество радиогенного аргона, чем больше имеется различных нарушений целостности структуры минерала. Все потери радиогенного аргона, происходящие в течение геологического времени, могут быть обусловлены только этой частью его. В основе механизма этих потерь, как нами было показано, лежат процессы десорбции и капиллярной диффузии, которые характеризуются малой энергией активации аргона и большой скоростью его выделения. Аргон, находящийся во втором положении, которому соответствуют наши фазы I, II и III, связан с решеткой полевых шпатов значительно прочнее. Выделение его может происходить, как и в случае слюды, только в результате различных изменений, наблюдающихся в структуре полевых шпатов.

#### **4. Механизм выделения радиогенного аргона и гелия из некоторых минералов и пород.**

В предыдущих параграфах настоящей главы нами было отмечено много характерных черт для выделения радиогенного аргона из различных минералов. Однако из этих результатов непосредственно не вытекает, перемещаются ли атомы аргона по междуузлиям или через узловые вакансии решетки.

Выше нами уже было показано (глава II), что перемещение атомов аргона по междуузлиям представляется нам крайне маловероятным. Тем не менее, для окончательного установления механизма миграции радиогенного аргона в кристаллических решетках мы решили провести изучение выделения радиогенных аргона и гелия из различных минералов, в которых они присутствуют совместно. Очевидно, что если миграция атомов радиогенных газов в кристаллических решетках происходит путем перемещения по междуузлиям, то вследствие колоссальной разницы между атомами аргона и гелия (отличающиеся в 10 раз массы, значительно меньший радиус в случае гелия, намного большая величина его свободного пробега и т. д.) должно наблюдаться резкое отличие в скоростях выделения радиогенных аргона и гелия из минералов, т. е. различные значения коэффициентов диффузии, соответствующие выделению аргона и гелия при одной и той же температуре. В случае же их миграции по кристаллической решетке не в виде «свободных частиц», а путем перемещения через узловые вакансии в кристаллической решетке минерала, скорости их выделения должны быть идентичными. Насколько нам известно, в литературе имеется лишь одна работа, посвященная изучению выделения радиогенных аргона и гелия из минерала сильвина, а именно, работа Гентнера, Гебеля и Прега [14]. Этими авторами было показано, что выделение радиогенных аргона и гелия происходит из сильвина с различной скоростью — большей для гелия и меньшей для аргона. Это казалось бы приводит нас к тому, что миграция радиогенных газов в минералах происходит по междуузлиям. Но если вспомнить, что в основе всех выводов этих авторов лежит неправильное исходное уравнение диффузии, то этот вывод не будет являться вполне достоверным. Кроме того, о каких достоверных заключениях может идти речь, если они основываются на цифрах, погрешность которых достигает порядка  $\pm 90\%$  и перекрывает всю разницу между значениями, полученными для коэффициентов диффузии гелия и аргона  $D_A = (8 \pm 7) \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек. и  $D_{He} = (20 \pm 16) \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/сек?

Необходимо отметить, что во избежание различных возможных дискриминаций определение радиогенных аргона и гелия при изучении механизма их миграции в кристаллических решетках, строго рассуждая, должно производиться на одних и тех же пробах образца. Благодаря разработанной нами методике, описанной в главе I, мы оказались в состоянии провести изучение характера одновременного выделения радиогенного аргона и гелия из одних и тех же проб образцов. При всех измерениях, выполненных нами, предполагалось, что весь выделяющийся гелий радиогенного происхож-

Таблица 12

Образец	t°C прогрева	Время прогрева в часах											
		0,5		1		2		3		4		8	
		A <sup>40</sup>	He <sup>4</sup>	A <sup>40</sup>	He <sup>4</sup>	A <sup>40</sup>	He <sup>4</sup>	A <sup>40</sup>	He <sup>4</sup>	A <sup>40</sup>	He <sup>4</sup>	A <sup>40</sup>	He <sup>4</sup>
<b>Углистый</b>													
сланец	200	—	—	—	—	0,300	0,0114	—	—	—	—	0,302	0,0107
	800	—	—	0,107	0,0015	—	—	—	—	—	—	0,039	0,0008
<b>Роговая</b>													
обманка	500	—	—	0,009	0,063	—	—	—	—	0,005	0,0321	—	0,0156
	300	—	—	0,029	0,082	—	—	0,030	0,083	—	—	0,028	0,086
Пироксен	450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,029	0,083
	600	0,029	0,084	—	—	—	—	0,029	0,082	—	—	0,030	0,085
	750	—	—	—	—	—	—	0,028	0,082	—	—	0,026	0,078
	900	—	—	0,022	0,067	—	—	0,019	0,056	—	—	0,013	0,038

дения. Исследованию были подвернуты 3 образца: углистый сланец, роговая обманка и пироксен.

Углистый сланец представлял собой метаморфическую породу, сложенную минералами группы слюд и аморфным углистым веществом. Для исследования из него была приготовлена фракция с размерами частиц 0,1—0,2 мм. Фракция таких же размеров была приготовлена и из роговой обманки, которая представляла собой довольно крупный и не загрязненный монокристалл, выделенный из пегматита. Фракция пироксена тех же размеров была выделена из измельченного диабазы с помощью магнита. После этого пробы разбивались на отдельные навески (1,5—2 г), которые прогревались при различных температурах в течение определенного времени. Затем во всех пробах производилось измерение оставшихся в них после прогрева радиогенных аргона и гелия. Результаты этих определений сведены для удобства в таблицу 12, где даны значения содержания радиогенных аргона и гелия в  $\text{нмм}^3/\text{г}$ .

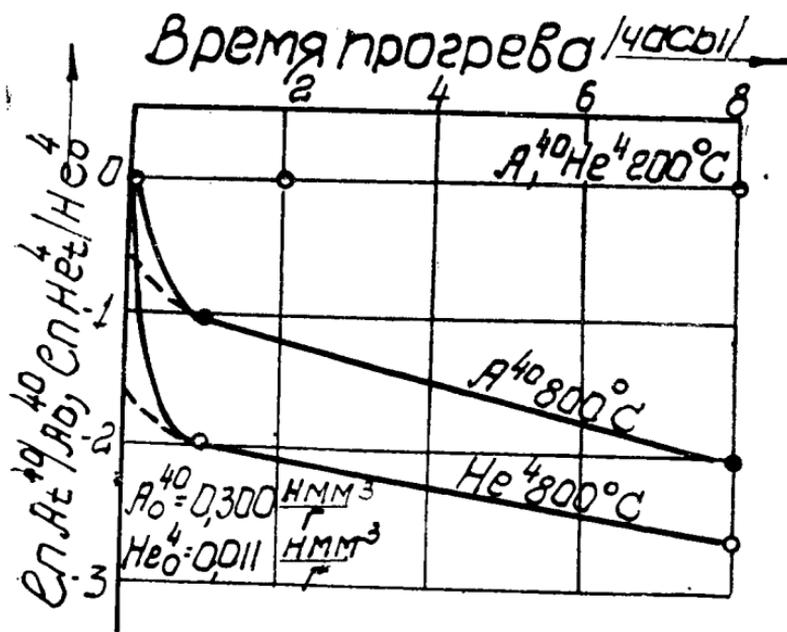


Рис. 65. Кривые выделения радиогенного аргона и гелия из углистого сланца в зависимости от времени прогрева при различных температурах.

Графически эти результаты изображены на рисунках 65, 66 и 67 для углистого сланца, роговой обманки и пироксена соответственно. На этих же рисунках даны численные значе-

ния начального содержания радиогенных аргона и гелия в нмм<sup>3</sup>/г. По оси абсцисс отложено, как обычно, время предварительного прогрева в часах, а по оси ординат — натуральный логарифм относительного содержания радиогенного аргона (гелия). Температуры предварительного прогрева указаны у соответствующих кривых.

Из полученных кривых можно определить коэффициенты диффузии для температур прогрева, а в случае пироксена, при наличии двух кривых, также величину энергии активации и коэффициента диффузии, отвечающего нормальной температуре. Интерпретация этих кривых производилась при помощи сетки расчётных кривых, полученной для сферического случая диффузии и изображенной на рисунке 59. Так как эти кривые рассчитаны для значения  $a = 0,04$  мм, а для исследованных образцов  $a = 0,075$  мм, то указанные у соответствующих теоретических кривых значения коэффициента диффузии должны быть изменены согласно отношению:

$$\frac{D_1}{a_1^2} = \frac{D_2}{a_2^2}$$

Полученные таким образом значения коэффициента диффузии для углистого сланца при 800°C составляют  $9,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек для аргона и  $5,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек для гелия. Из рисунка 65 видно, что расчётные кривые (пунктир) проходят не через начало координат, а отсекают на оси ординат отрезки, свидетельствующие о наличии низкотемпературных потерь, меньших для аргона и больших для гелия.

В случае роговой обманки (рисунок 66) коэффициенты диффузии для аргона и гелия при 500°C одинаковы и равны  $1,5 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек. Для гелия наблюдаются некоторые низкотемпературные потери, а для аргона они полностью отсутствуют.

Энергии активации и коэффициент диффузии, отвечающий нормальной температуре, для этих образцов рассчитать не представляется возможным, т. к. вследствие малых количеств образцов кривые выделения радиогенных аргона и гелия удалось снять только для одной температуры.

На рисунке 67 изображены кривые выделения радиогенных газов из пироксена. Из него видно, что выделение как гелия, так и аргона начинается из пироксена лишь при температуре 750°. Полученные кривые выделения радиогенных аргона и гелия совпадают в пределах экспериментальных ошибок при всех температурах прогрева. Коэффициенты диффузии при 750°C равны  $8,0 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/сек, а при 900°C —  $8 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек. Низкотемпературные потери как для гелия,

так и для аргона в этом образце полностью отсутствуют. Из полученных значений коэффициента диффузии была рассчитана энергия активации аргона и гелия, которая оказалась равной 73500 кал/г.-атом. Коэффициент диффузии, экстраполированный по этому значению энергии активации к нормальной температуре, получился равным  $4 \cdot 10^{-55}$  см<sup>2</sup>/сек. Очевидно, что эти значения энергии активации и коэффициентов диффузии, а также полное отсутствие каких-либо низкотемпературных потерь гелия и аргона, свидетельствуют о полной сохранности радиогенных газов в пироксене.

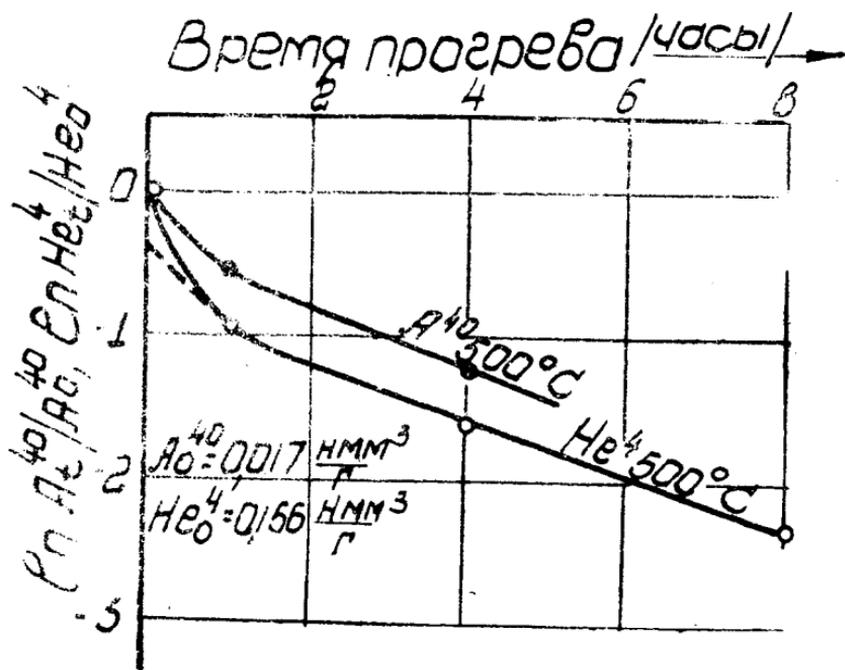


Рис. 66. Кривые выделения радиогенного аргона и гелия из роговой обманки в зависимости от времени прогрева при различных температурах.

Равенство коэффициентов диффузии гелия и аргона для роговой обманки и пироксена свидетельствует о том, что миграция радиогенных газов в кристаллической решетке обусловлена не природой атомов аргона и гелия, а другой причиной. Очевидно, что такое явление, т. е. одинаковая скорость перемещения атомов аргона и гелия по кристаллической решетке минералов, может наблюдаться только тогда, когда эти атомы передвигаются не самостоятельно, как это должно

иметь место в случае диффузии их по междуузлиям, а перемещаются в кристаллической решетке по узловым вакансиям. Эти узловые вакансии, количество которых увеличивается с повышением температуры, захватывают и «транспортируют» атомы радиогенных газов подобно своеобразной транспортной ленте.

Некоторое различие коэффициентов диффузии для аргона и гелия в случае углистого сланца вызвано наличием в них нескольких фаз, в которых радиогенные газы распределены различно. Граничные поверхности между отдельными фазами обуславливают и значительные низкотемпературные потери радиогенных аргона и гелия в этом образце.

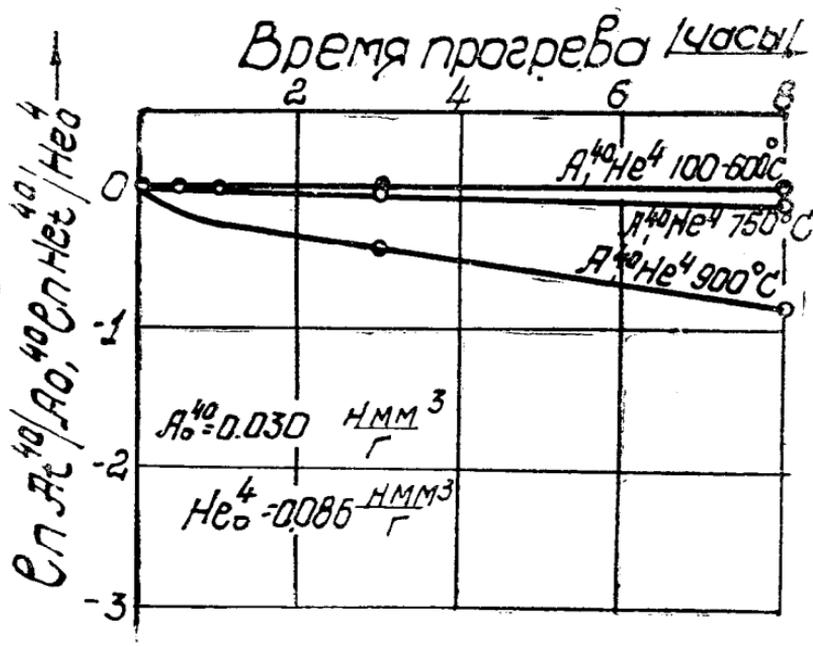


Рис. 67. Кривые выделения радиогенного аргона и гелия из пироксена в зависимости от времени прогрева при различных температурах.

Данный эксперимент является, пожалуй, первым прямым доказательством того, что атомы радиогенных газов перемещаются в кристаллической решетке минералов через узловые вакансии.

### 5. Пути к получению количественных поправок, учитывающих потери радиогенного аргона минералами и породами в течение геологического времени.

При рассмотрении характера выделения радиогенного аргона из слюд и полевых шпатов нами было показано, что в них имеется определенная часть аргона, выделяющаяся при достаточно низких температурах.

Мы считали, что эта доля радиогенного аргона находится в поверхностном слое минерала и выделение её происходит путем десорбции, характеризующейся очень значительной скоростью и могущей сопровождаться диффузией по межкристаллитным промежуткам и фазовым границам. Очевидно, что все потери радиогенного аргона в течение геологического времени будут определяться только количеством радиогенного аргона, находящегося в этом положении, так как скорость диффузии его по кристаллической решетке, как нами было показано, крайне незначительна и практически абсолютно не будет сказываться на потерях радиогенного аргона в течение геологического времени для исследовавшихся минералов. Величина этих потерь в какой-то степени определяется удельной поверхностью того или иного исследуемого минерала. Последняя должна быть достаточно большой для значительной части полевых шпатов, вследствие их большой склонности к различного рода вторичным изменениям. Поэтому для полевых шпатов и наблюдаются очень часто потери радиогенного аргона, вызывающие занижение величины абсолютного возраста, определяемого по ним. Так как эти потери радиогенного аргона носят неопределенный характер, то и степень занижения абсолютного возраста по полевым шпатам будет варьировать в достаточно широких пределах. Для слюд же подобные случаи занижения абсолютного возраста наблюдаются несравненно реже, видимо, вследствие того, что они значительно менее подвержены различным вторичным изменениям, которые влекут за собой увеличение удельной поверхности.

Казалось бы, что, зная величину удельной поверхности, можно каким-то образом определить количественно возможные потери радиогенного аргона. Однако это не так, потому что потери радиогенного аргона минералами и породами в течение геологического времени носят потенциальный характер, т. е. они могут быть, а могут и не быть в зависимости от тех или иных условий. Условия же эти определить совершенно невозможно, так как для этого необходимо знать подробную геологическую историю каждого исследуемого образца. Знать же ее можно только в том случае,

если известен абсолютный возраст данного образца, т. е. известно время его существования. Таким образом, мы попадаем здесь в замкнутый круг, из которого, на первый взгляд, не видно никакого выхода.

Вследствие того, что потери радиогенного аргона минералами и породами происходят не оставляя после себя никаких следов, невозможно подыскать какой-либо общий критерий сохранности радиогенного аргона в них, а следовательно нельзя ничего сказать о пригодности этих минералов и пород для определения по ним абсолютного возраста аргоновым методом и о достоверности получающихся цифр. Однако намечается выход из этого замкнутого круга, если считать, что все происходящие потери радиогенного аргона, как нами было показано выше, действительно носят поверхностный характер, т. е. происходят за счёт той доли радиогенного аргона, которая находится в поверхностном слое образца. Тогда, очевидно, любой минерал или породу можно разбить на две зоны: устойчивую, в которой гарантирована полная сохранность радиогенного аргона, и неустойчивую, из которой возможны потери радиогенного аргона в течение геологического времени в зависимости от тех или иных условий. Так как потери из нее имеют, как мы отмечали выше, потенциальный характер и могут происходить в самой различной степени, то при определении абсолютного возраста аргоновым методом эта зона должна быть полностью исключена. Осуществить это можно, в принципе, путем удаления из нее как радиогенного аргона, так и калия, находящегося в ней. Следовательно, для получения вполне надежного и достоверного значения абсолютного возраста аргоновым методом необходимо производить расчёт его только по  $A^{40}/K^{40}$  отношению, отвечающему устойчивой зоне.

Удаление радиогенного аргона из неустойчивой зоны может быть произведено при кратковременном низкотемпературном нагреве образца. Так, в случае исследованных нами полевых шпатов выделение радиогенного аргона из неустойчивой зоны, которой соответствует наша «нулевая фаза», для образца № 65 происходило при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  и полностью заканчивалось уже после прогрева при этой температуре в течение 0,5 часа, в образце же № 35 радиогенный аргон, соответствующий неустойчивой зоне, полностью отсутствовал.

В случае же исследованной нами фракции  $< 0,053$  мм флогопита выделение радиогенного аргона из неустойчивой зоны его, которая, возможно, могла в таком значительном

объёме возникнуть и в результате образования различных дефектов вследствие интенсивного истирания его в агатовой ступке, происходит при температуре прогрева  $600^{\circ}\text{C}$ . Так же, как и в случае полевых шпатов, выделение этой части радиогенного аргона происходит в течение первых 0,5 часа прогрева.

Что же касается удаления из неустойчивой зоны калия, то в этом случае дело обстоит значительно сложнее, так как он удерживается кристаллической решеткой минерала несравненно прочнее. Насколько нам известно, исследований по выделению калия из минералов, которые должны быть до некоторой степени аналогичны работам по выщелачиванию радиоэлементов, т. е. выделение калия должно производиться без разрушения кристаллической решетки минерала, еще никем не производились. Единственным исключением является работа Грунера [47], выполненная еще в 1935 году и посвященная исследованию структуры глауконита. В этой работе при исследовании устойчивости его структуры было показано, что до 20% калия, находящегося в глауконите, способно замещаться на таллий при четырехчасовом кипячении минерала с раствором нитрата таллия. *Поэтому нами было сделано предположение о том, что и в других калийсодержащих минералах можно теми или иными путями осуществить замещение калия, находящегося в поверхностном слое, или что то же самое—в неустойчивой зоне, на таллий.* Первоначально для исследований был взят хлористый таллий. Однако как впоследствии выяснилось, эта соль таллия для наших целей оказалась непригодной, видимо из-за его сравнительно малой растворимости, а также из-за возникающих вследствие этого дополнительных трудностей при химическом анализе содержания калия в полученном растворе. Поэтому ниже мы описываем только результаты исследований, выполненных при использовании азотнокислого таллия. Для обеспечения выделения калия, находящегося в неустойчивой зоне, исследовавшиеся минералы предварительно измельчались до некоторых определенных пределов.

Первоначально нами исследовалась фракция полевого шпата № 35 с размерами зерен  $< 0,05$  мм. Данная фракция была получена путем измельчения и последующего просеивания фракции этого полевого шпата 0,05—0,105 мм. Содержание радиогенного аргона и калия в полученной фракции в пределах экспериментальной ошибки осталось таким же, как и в более крупной фракции ( $A^{40}=0,962$  нмм<sup>3</sup>/г и  $K=10,27\%$ ).

Значение абсолютного возраста для этого образца рассчитанное при  $\lambda=0,53 \cdot 10^{-9}$  год<sup>-1</sup> и  $R=0,118$ , составляет  $1530 \cdot 10^6$  лет.

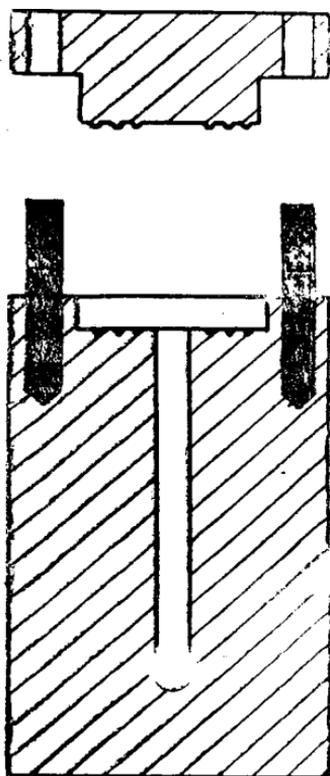
Была сделана попытка выделить калий из неустойчивой зоны этого образца путем простого кипячения полученной фракции с насыщенным раствором азотнокислого таллия. Однако даже после кипячения в течение 10 часов в растворе были обнаружены лишь следы калия. Исходя из этого нами было предположено, что вследствие сильно развитой внутренней поверхности полевого шпата, обусловленной различными дефектами его кристаллической структуры, при простом кипячении с раствором соприкасалась лишь незначительная часть его общей поверхности. Поэтому задача заключалась в том, чтобы «загнать» раствор азотнокислого таллия внутрь имеющихся дефектов кристаллической решетки. Очевидно, что для достижения этого могут быть использованы повышенные давления. В нашем случае наиболее простым путем получения высоких давлений является нагрев замкнутого объема, содержащего исследуемую пробу и полностью заполненного насыщенным раствором азотнокислого таллия. Приблизительно можно считать, что создаваемое таким образом высокое давление соответствует давлению, обусловленному тепловым расширением воды, и отвечает известной эмпирической зависимости

$$P = (12,5 \cdot t^{\circ}\text{C}) \text{ атм.}$$

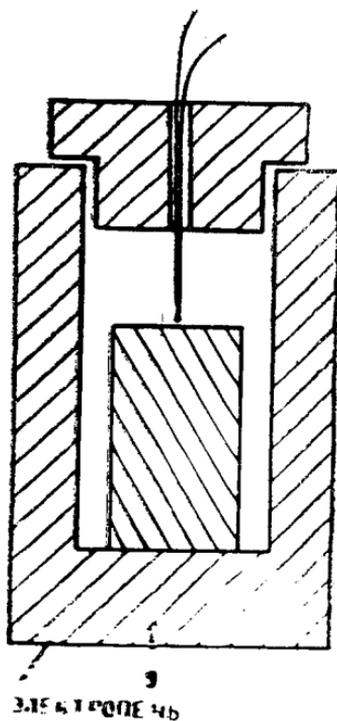
Для этой цели нами была изготовлена стальная бомба, конструкция которой показана на рис. 68. Герметичное уплотнение крышки с корпусом бомбы осуществлялось при помощи медной прокладки, обжимаемой тремя кольцевыми ножами. Однако при использовании бомбы данной конструкции удалось получить давления только порядка 2000—2500 атм., так как при более высоких давлениях медь, применявшаяся для прокладок, достигает предела текучести. Нагрев бомбы, необходимый для получения давления, достигался при помощи вертикальной цилиндрической электропечи, в которой заранее устанавливалась необходимая температура, после чего в неё помещалась бомба, как это схематически изображено на рис. 69.

Прогрев обычно продолжался в течение 3—4-х часов, чтобы быть вполне уверенными в достижении необходимой температуры во всем объеме бомбы. Во всех случаях количество образца, помещавшегося в бомбу, составляло 1 г. Данная конструкция бомбы оказалась не совсем удачной, так как при достигаемых в этом случае давлениях в раствор

переходило лишь очень незначительное количество калия (1—2% от общего содержания калия в образце). Поэтому была разработана усовершенствованная конструкция бомбы, закупорка которой осуществлялась при помощи стального уплотняющего конуса. Во всем остальном эта бомба является аналогичной предыдущей. При помощи этой бомбы были получены первые положительные результаты [61], которые были доложены на VI сессии Комиссии по определению абсолютного возраста. В частности были получены некоторые результаты по выделению калия из фракций  $< 0,053$  мм и  $0,053—0,105$  мм образца полевого шпата № 35, которые приведены в таблице № 13.



Р и с. 68 Первоначальная конструкция бомбы для выделения избыточного калия.



Р и с. 69. Прогрев бомбы в электропечи.

Таблица 13

Полевой шпат № 35	$t^{\circ}\text{C}$	P атм.	% выделенного калия
Фракция $< 0,053$ мм	100	1250	—
	200	2500	1—2
	300	3750	4
	400	5000	12
	450	5625	30,2
	100	1250	—
Фракция 0,053—0,105 мм	200	2500	1—2
	300	3750	3,2
	400	5000	8,0
	450	5625	23,7

Эти же результаты по выделению калия, выраженные в процентном отношении выделившегося калия к общему его содержанию, в зависимости от достигаемого давления изображены графически на рисунке 70.

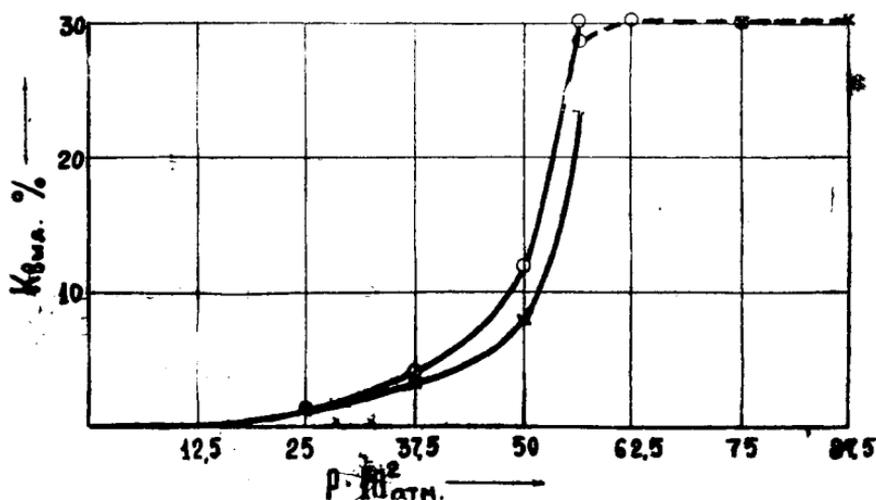


Рис. 70. Выделение избыточного калия из образца полевого шпата № 35 в зависимости от давления.

Точки для фракции  $< 0,053$  мм даны кружками, а для фракции 0,053—0,105 мм крестиками. Из графика видно, что во всех случаях наблюдается скачкообразное выделение калия при определенных давлениях. Меньшее выделение калия для фракции полевого шпата 0,53—0,105 мм (23,7%) по сравнению с более мелкой фракцией  $< 0,053$  мм (30,2%) обусловлено, видимо, более трудным проникновением раство-

ра нитрата таллия в нарушения кристаллической структуры в первом случае.

Для выяснения влияния температуры на степень замещения калия опыты с фракциями полевого шпата были повторены при заполнении раствором примерно половины рабочего объёма бомбы. В этом случае совершенно не наблюдалось перехода калия в раствор вплоть до температуры  $450^{\circ}\text{C}$ . Это со всей очевидностью свидетельствует о том, что на замещение калия таллием влияет и температура и давление, а от одной температуры оно совершенно не зависит.

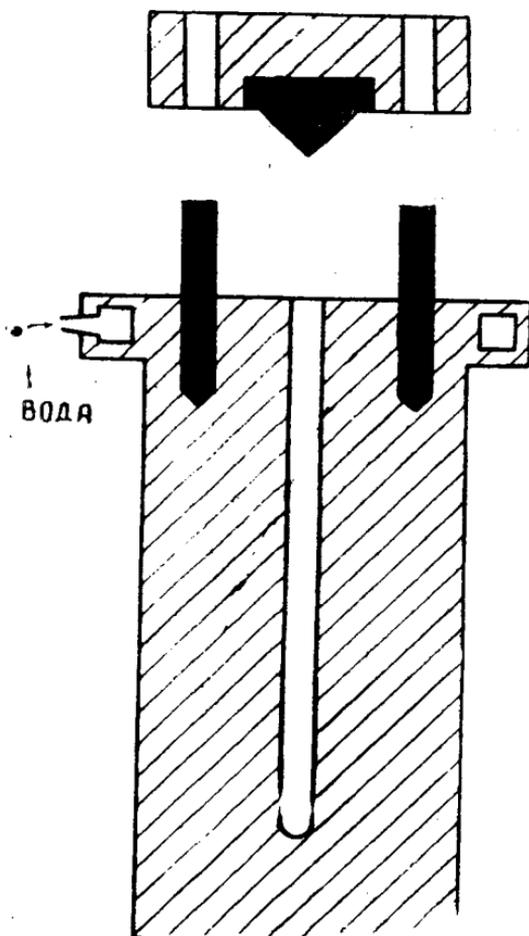


Рис. 71. Окончательная конструкция бомбы для выделения избыточного калия при высоком давлении.

Таким образом первые полученные результаты показали, что в минералах действительно имеется какая-то часть калия, способная выделяться путем замещения на таллий. Однако для получения окончательных выводов было необходимо проверить, насколько далеко идет такое замещение. Описанная же конструкция бомбы для получения больших давлений оказалась не пригодной, так как при более высоких температурах, необходимых для достижения больших давлений, вследствие одновременного воздействия на металл высокой температуры и давления резьба на затягивающих шпильках и гайках срывалась и бомба давала течь. Для устранения этого дефекта конструкции был изготовлен третий вариант бомбы, изображенный схематически на рис. 71. Объем рабочего пространства (диаметр 10 мм) был увеличен примерно вдвое, по сравнению с предыдущими конструкциями, за счёт увеличения его длины и составил около 25 см<sup>3</sup>. Для предотвращения напревания резьбы шпилек и гаек в верхнем конце бомбы было сделано водяное охлаждение и в печке теперь помещалась только нижняя часть бомбы, которая отделялась от водяного кольца асбестцементной шайбой. В качестве материала для бомбы была использована нержавеющая сталь с малым коэффициентом теплопроводности. Закупорка бомбы, «заряженной» образцом и полностью заполненной насыщенным раствором азотнокислого таллия, осуществлялась при помощи конуса из мягкой стали. Во избежание конвекционных токов, обусловленных разностью температур верхнего и нижнего концов бомбы, нагрев её осуществлялся в горизонтальном положении или даже в несколько наклонном положении, при котором её верхний конец находился внизу. Эта конструкция зарекомендовала себя с самой положительной стороны вплоть до наивысшей использовавшейся температуры равной 700°C. Однако вследствие неполного её нагрева и частичного охлаждения, очевидно, что в данном случае соотношение между температурой, измеряемой при помощи термопары, в печи и давлением, создающимся в бомбе, будет определяться несколько иным соотношением, чем в случае двух первых конструкций. Для простоты не будем учитывать это отклонение, ввиду его сравнительно небольшой величины. Все результаты по выделению калия, полученные при использовании этой бомбы, сведены в таблицу 14.

Таблица 14

Образец	t°C	P атм.	% выделенного калия
Полевой шпат № 35	300	3750	~ 1—2
	400	5000	8,6
	450	5625	23,7
	500	6250	30,3
	600	7500	29,9
Фракция < 0,053 мм	600	7500	30,1
	700	8750	30,4
Полевой шпат № 65	400	5000	~ 3
	450	5625	7,4
	550	6875	26,5
	650	8125	27,1
	650	8125	27,1
Фракция 0,053—0,105 мм	600	7500	30,1
	700	8750	30,4

Цифры, полученные для полевого шпата № 35, изображены пунктиром на том же рисунке 70, что и цифры, полученные при помощи предыдущей бомбы. Обозначения для различных фракций приняты такие же, как и прежде. На рисунке видно, что как для первой фракции, так и для второй количество выделившегося калия при более высоких давлениях становится одинаковым и при дальнейшем повышении давления остается постоянным. Выделение калия до определенного предела свидетельствует о том, что здесь действительно происходит выделение калия из минерала только путем замещения его в неустойчивой зоне на таллий и не сопровождается сколько-нибудь заметным растворением самого минерала. Таким образом можно считать, что в неустойчивой зоне полевого шпата № 35 содержится  $\approx 30,2\%$  калия от его общего содержания. Для полевого шпата № 65 начальные содержания радиогенного аргона и калия составляют  $0,992$  нмм<sup>3</sup>/г и  $9,84\%$  соответственно. Как было показано несколько раньше, количество радиогенного аргона, находящегося в устойчивой зоне этого полевого шпата равняется  $0,932$  нмм<sup>3</sup>/г. Из таблицы 14 видно, что количество выделившегося калия, отвечающее его содержанию в неустойчивой зоне в этом случае, составляет  $\approx 27,0\%$  от общего содержания калия.

Таким образом, проведенные эксперименты служат еще одним неопровержимым доказательством того, что определенная часть радиогенного аргона и калия в любом минерале и породе находится в поверхностном слое. Все наблюдающиеся потери радиогенного аргона в течение геологического времени обусловлены именно этой частью радиогенного аргона.

Об интересном природном аналоге этих явлений, изученных нами в лабораторной обстановке, сообщил на VII сессии Комиссии по определению абсолютного возраста А. Я. Крылов [62]. В его работе было показано, что и в естественных условиях может происходить восстановление первоначально нарушенного  $A^{40}/K^{40}$  отношения. Такое восстановление  $A^{40}/K^{40}$  отношения наблюдалось для терригенных осадков. При этом автором был прослежен весь путь передвижения этих осадков от их начального источника. На начальных участках этого пути наблюдалось довольно резкое занижение  $A^{40}/K^{40}$  отношения, вызванное потерями радиогенного аргона, происходящими в процессе разрушения исходных пород. В дальнейшем, по мере продвижения образовавшихся терригенных осадков к устьям рек, наблюдалось увеличение  $A^{40}/K^{40}$  отношения до исходного значения, что обусловлено длительным выщелачиванием калия из неустойчивой зоны этих осадков.

На основании полученных кривых выделения калия были выбраны следующие рабочие условия: время прогрева 4 часа, температура прогрева  $600^{\circ}\text{C}$ . Всего нами было исследовано 6 образцов полевых шпата. Результаты по определению радиогенного аргона и калия приведены в таблице 15.

Таблица 15

Образец	Общее содержание		Неустойчивая зона		Устойчивая зона	
	$A^{40}_{\text{HMM}^3}$ г	K %	$A^{40}_{\text{HMM}^3}$ г	K %	$A^{40}_{\text{HMM}^3}$ г	K %
№ 35	0,962	10,27	0	3,03	0,962	7,18
№ 65	0,992	9,84	0,060	2,67	0,932	7,32
№ 1/1—5	0,670	8,60	0,030	1,64	0,640	6,86
№ 823/5	0,793	10,44	0	3,56	0,793	7,13
№ 6	0,036	5,50	0	1,85	0,036	3,51
№ 319	0,951	9,05	0	2,06	0,951	6,72

В таблице 16 приведены значения абсолютного возраста, рассчитанные как для всего образца, так и для одной устойчивой зоны. При расчёте абсолютного возраста использовались следующие значения констант распада  $K^{40}$ :  $\lambda = 5,3 \cdot 10^{-10}$  лет $^{-1}$ ,  $R = 0,118$ .

При проверке надежности цифр абсолютного возраста, получаемых по устойчивой зоне полевых шпатов, были сделаны определения абсолютного возраста по слюдам: для образцов № 1/1—5 и № 823/5 по разновозрастным фракциям биотита, а для образцов № 6 и № 319—по флогопиту.

Полученные результаты также приведены в таблице 16.

Таблица 16

Образец	Автор и место взятия	Возраст $10^6$ лет	
		весь образец	устойчивая зона
п/ш № 35	Крылов А. Я. Карелия	1530	2000
п/ш № 65	—«—	1670	1950
п/ш № 1/1—5	Юрьева (из гранита рапакиви)	1360	1580
Б № 1/1—5 $A^{40}=0,525$ $K=5,81\%$	нмм <sup>3</sup> Г		1560
п/ш № 823/5		1380	1860
Б № 823/5 $A^{40}=0,620$ $K=5,18\%$	нмм <sup>3</sup> Г	Юрьева	1890
п/ш № 6		160	275
Ф № 5 $A^{40}=0,088$ $K=7,82\%$	нмм <sup>3</sup> Г	Делицин И. С., Слюдянское месторождение	285
п/ш № 319		1720	2020
Ф № 250 $A^{40}=1,070$ $K=8,01\%$	нмм <sup>3</sup> Г	Лицарев М. А. Южная Якутия Алданский район	2010

Из таблицы 16 видно, что значения абсолютного возраста, полученные по устойчивой зоне полевых шпатов, очень хорошо совпадают со значениями возраста для одновозрастных слюд. Полевые же шпаты № 35 и № 65, дают значения абсолютного возраста, хорошо согласующиеся с данными свинцового метода [63].

Таким образом, разработанная методика дает возможность получать аргоновым методом вполне надежные значения абсолютного возраста по полевым шпатам, а также, по-видимому, и по другим минералам и породам, не обеспечивающим полной сохранности радиогенного аргона в течение геологического времени.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Амирханов Х. И., Брандт С. Б. Определение абсолютного возраста пород. Махачкала 1956.
2. Mc-Nair, Glover and Wilson. *Physical Review* 99, 3, 1955.
3. Wetherill G. W. *Science* 126, 545, 1957.
4. Wasserburg H., Hayden and Jensen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10, 153, 1956.
5. Wetherill G. W. et al. *Physical Review* 103, 987, 1956.
6. Герлинг Э. К. *Геохимия*, № 5, 1958.
7. Damon P. and Kulp J. L. *Transactions American Geophysical Union* 38, 6, 1957.
8. Амирханов Х. И., Гурвич И. Г., Шанин Л. Л., Сардаров С. С. *ЖТФ*, XXV, 558, 1955.
9. Aldrich L. T. and Nier A. O. *Physical Review* 74, 876, 1948.
10. Hurley P. and Fairbairn H. *Bull. Geol. Soc. of Amer.* 64, 659, 1953.
11. Герлинг Э. К. *Труды ИАН* 5, 2, 1959, 1957.
12. Shillibeer H. and Burwash. *Science* 123. 928. 1956.
13. Goldich, Baadsgaard and Nier. *Transactions Amer. Geophysical Union* 38, 4, 535, 1957.
14. Gentner W. Goebel W. und Präg R. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 5, 124, 1954.
15. Reynolds J. H. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 3, 177, 1957.
16. Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н., Анохина Л. К., Иванов В. С. К вопросу о диффузии радиогенного аргона в слюдах. В сб. *Сохранность радиогенного аргона в горных породах*. Махачкала. 1958.
17. Янке, Эмде *Таблицы специальных функций*. М. 1949.
18. Allan D. Amer. *Mathematical Monthly* 5, 315, 1956.
19. Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н. О некоторых вопросах теории аргонового метода определения абсолютного возраста горных пород. В сб.: *Сохранность радиогенного аргона в горных породах*. Махачкала, 1958.
20. Ранкама К. *Изотопы в геологии*, 1956.
21. Крылов А. Я. *Труды VIII сессии Комиссии по определению абсолютн. возр. геолог. форм*. Москва, 1959.
22. Jost W. *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*. Academy Press Publications, New-York 1952.
23. Бэррер Р. *Диффузия в твердых телах*, 1948.
24. Иоффе А. Ф. *Физика полупроводников* АН СССР, 1957.
25. *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, New-York, 1952.
26. Зейтц Ф. *Современная теория твердого тела*, 1949.
27. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела*, 1957.
28. Marother, Crookes, Maurer *Journ. Chem. Phys.* 18, 1231, 1950.

29. Venkatasubramanian V. S. Journ. of the Indian Institute of Science 1, 1956.
30. Keevil N. B. Amer. Journ. of Science 36, 406, 1938.
31. Hurley P. M. and Fairbairn H. W. Journ. of Appl. Physics 23, 1408, 1952.
32. Curtis G. H. and Reynolds J. H. Bull. Geol. Soc. of Amer. 69, 2, 151, 1958.
33. Wasserburg H. and Hayden R. Geochimica et Cosmochimica Acta 7, 51, 1955.
34. Иоффе В. А. и Янчевская И. С. Журнал Технической физики 27, в. 10, 1958.
35. Breckenridge R. G. Imperfections in nearly perfect crystals 1952.
36. Брунауер С. Адсорбция газов и паров, 1948.
37. Mousuf A. K. Physical Review 88, 150, 1952.
38. Герлинг Э. К. Бюллетень Комиссии по определению абсол. возраста геол. формаций в. 1, 1955.
39. Герлинг Э. К. и Морозова И. М. Геохимия № 4, 1957.
40. Герлинг Э. К. Доклады АН СССР, 24, 572, 1939.
41. Герлинг Э. К. Доклады АН СССР, 24, 273, 1939.
42. Полканов А. А. Труды IV сессии Комиссии по определению абсол. возраста геол. форм. 1957 г.
43. Семеновко Н. П., Бурксер Е. С. Труды IV сессии Комиссии по определению абсол. возраста геол. форм., 1957.
44. Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н., Гасанов С. А., Гурвич В. С. О механизме потерь радиогенного аргона в слюдах. Изв. АН СССР, сер. геол. 3, 104, 1959.
45. Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н., Гурвич В. С., Гасанов С. А., Иванов В. С. Термическая устойчивость радиогенного аргона в дисперсных слюдах. В сб.: Сохранность радиогенного аргона в горных породах (сборник). Махачкала, 1958.
46. Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н., Гурвич В. С., Гасанов С. А., Доклады АН СССР, 118, 328, 1958.
47. Gruner J. W. Amer. Miner. 20, 699, 1935.
48. Преображенский И. А. и Саркисян С. Г. Минералы осадочных пород, 1954.
49. Цветков А. И. и Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов. 3, слюды 1956.
50. Герлинг Э. К., Титов Н. Е., Ермолин Т. М. Доклады АН СССР, 68, 553, 1949.
51. Shillibeer H. and Russel R. Canadian Journ. of Physics 32, 1, 1954.
52. Герлинг Э. К. Отчёт о работе Лаборатории геологии Докембрия, 1952—1953.
53. Follinsbee, Lipson, Reynolds. Geochimica et Cosmochimica Acta 10, 60, 1956.
54. Wasserburg, Pettijohn and Lipson. Science 126, 355, 1957.
55. Gentner, Jensen, Mennert. Z. Naturforschung 9a, 176, 1956.
56. Gentner W. und Kley W. Geochimica et Cosmochimica Acta 12, 323, 1957.
57. Noddack and Zeitler. Z. Elektrochemie 60, 1192, 1956.
58. Спенсер Э. Калиево-натровые полевые шпаты. Сборник: Полевые Шпаты, 1952.
59. Хелд М. Термическое изучение калиево-натровых полевых шпатов, там же.

60. Боуен Н. и Туттл О. Система  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{H}_2\text{O}$ .
61. Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н. Известия АН СССР, серия геол. № 11, 1958.
62. Крылов А. Я. Доклад, Труды VII сессии Комиссии по определению абс. возраста геол. формаций, 1958.
63. Старик И. Е. и др. Труды IV сессии Комиссии по опр. абсол. возраста Геол. формаций. 1955.
64. Амирханов Х. И., Магатаев К. С., Брандт С. Б. Докл. АН СССР, 117, 1957.
65. Берхин С. И. Докл. АН СССР, 91, 389, 1953.
66. Амирханов Х. И., Бартницкий Е. Н., Брандт С. Б., Войткевич Г. В. Докл. АН СССР, 126, 1, 1959.
67. Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н. О методике Э. К. Герлинга определения энергии активации радиогенных газов в минералах. Ред. журн. «Геохимия». 1960.
-

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
<b>Глава I. Техника измерений и аппаратура калий-аргонового метода . . . . .</b>	<b>15</b>
1. Принцип работы установки для выделения аргона из горных пород и конструкция реактора Дагестанского филиала АН СССР. . . . .	16
2. Обобщение метода изотопного разбавления на случай одновременного измерения аргона и гелия. . . . .	28
3. Некоторые практические замечания об эксплуатации масс-спектрометрической установки. . . . .	32
<b>Глава II. Механизм миграции радиогенных газов в минералах. . . . .</b>	<b>35</b>
1. Формальная теория диффузии. . . . .	35
2. Понятие о физической теории диффузии в кристаллах. Методы определения постоянной диффузии. . . . .	67
3. Явления, связанные с радиоактивным превращением $K^{40}$ в минералах. . . . .	106
4. Замечания об адсорбции, десорбции, щелевой и поверхностной диффузии. . . . .	112
<b>Глава III. Исследование механизма выделения радиогенных газов из некоторых силикатных минералов и пород. . . . .</b>	<b>117</b>
1. Общие замечания об особенностях силикатных структур. . . . .	117
2. Механизм выделения радиогенного аргона из слюд. . . . .	124
3. Механизм выделения радиогенного аргона из полевых шпатов. . . . .	155

	<i>Стр.</i>
4. Механизм выделения радиогенного аргона и гелия из некоторых минералов и пород. . . . .	180
5. Пути к получению количественных поправок, учитывающих потери радиогенного аргона различными минералами и породами в течение геологического времени. . . . .	187
Список литературы. . . . .	198

---

# ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
7	1 снизу	Так при	Так как при
45	2 снизу	$a^1$ $- \left[ \frac{2\nu + 1}{h} \pi \right]^2 Dt$	$a^2$ $- \left[ \frac{(2\nu + 1)\pi}{h} \right]^2 Dt$
56	4 снизу		e
78	8 снизу	[66].	[67]
85	7 сверху	$D \frac{9 \cdot 10^{11} kTg}{Ne^2}$	$D = \frac{9 \cdot 10^{11} kTg}{Ne^2}$
85	18 снизу	$10^{1/3}$	$10^{13}$
116	6 сверху	$\frac{V}{V_m} \frac{\alpha p e^{q/RT}}{T^{1/2} + \alpha p e^{q/RT}}$	$\frac{V}{V_m} = \frac{\alpha p e^{q/RT}}{T^{1/2} + \alpha p e^{q/RT}}$
121	7 сверху	$K_I <$	$K < 1$
124	9 снизу	[53]	[52]
164	4 снизу	$(A_o^{40}_{III} + A_o^{40})$	$(A_o^{40}_{III} + A_o^{40}_{II})$

*Хабибула Ибрагимович Амирханов,  
Сергей Борисович Брандт,  
Евгений Николаевич Бартницкий.*

**РАДИОГЕННЫЙ АРГОН В МИНЕРАЛАХ  
И ГОРНЫХ ПОРОДАХ.**

Редактор **С. Б. Брандт**

Техн. редактор **И. А. Клейзмер**

---

С01744. Сдано в набор—19/1—1960 г. Подписано в печать—21/III—1960 г.  
Формат—60 × 92/16. Объем—12,75 п. л. Тираж—1000.  
Цена—10 руб. 25 коп. Заказ № 107

---

Типография Дагестанского филиала АН СССР  
г. Махачкала, 5 жилгородок, корпус 10.

Цена — 10 руб. 25 коп.

Д1  
21350