

УДК 550.42

## ПРОИСХОЖДЕНИЕ, МЕСТА НАХОЖДЕНИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ И АРГОНА В МЕЛИФАНИТЕ

Л. М. Лялина\*, И. Л. Каменский, И. Н. Толстихин

Представлено академиком РАН И.В. Чернышевым 14.06.2018 г.

Поступило 18.06.2018 г.

Измеренные содержания U, Th и  $^4\text{He}$  в мелифаните соответствуют возрасту метаморфизма (1800 млн лет), что как будто бы свидетельствует о хорошей сохранности радиогенного  $^4\text{He}$  в минерале, но противоречит опыту U–Th– $^4\text{He}$ -датирования. Для анализа этого результата была определена сохранность  $^3\text{He}$ , которая оказалась весьма низкой, около 2%. Изотопы  $^3,4\text{He}$  находятся в радиационных треках, пересечение которых с плоскостями спайности обеспечивает их миграцию из минерала. Поэтому и  $^4\text{He}$ , возникший при распаде U и Th, должен был быть практически полностью потерян. Мелифанит содержит захваченный He, находящийся, вероятно, в специфических объёмах его кристаллической структуры. Опыт по экстракции изотопов He из мелифанита при его нагреве в вакууме подтвердил этот вывод. Применение одной U–Th– $^4\text{He}$ -системы для датирования (как это часто делается в термохронологии) может привести к ошибочным результатам. Для идентификации происхождения гелия в минералах следует использовать оба изотопа,  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ .

**Ключевые слова:** гелий, аргон, изотопы, происхождение, подвижность, размещение в кристаллической структуре, мелифанит.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524883303-306>

В подавляющем большинстве публикаций, посвящённых изотопии гелия, рассматривается вклад мантийного He в исследуемые образцы (пород, газов, подземных вод). В данной работе показано, что анализ радиогенных изотопов  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  так же является полезным. Сопоставление их концентраций, мест нахождения и подвижности позволяет понять их происхождение в минерале, выявить специфические свойства кристаллической решётки вещества, контролирующие миграцию газов и доступные для них объёмы, составить представление о процессах миграции газов в системе минерал–поровый флюид.

Благородные газы (БГ) являются наиболее информативными и широко используемыми трассерами природных флюидов [1]. Как правило, минералы содержат радиогенные, возникшие *in situ*, и захваченные БГ. Эти два компонента занимают разные места в минерале: радиогенные изотопы пространственно связаны с родительскими радиоактивными элементами, а захваченные газы — с газожидкими микровключениями, дефектами или особенностями структуры минерала. Различие мест нахождения во многих случаях позволяет выделить эти компоненты, используя разные методы экстракции газов.

Захваченные БГ позволяют изучать: 1) процессы, ответственные за их проникновение в минерал [2, 3]; 2) происхождение захваченной минералом флюидной компоненты [4, 5]; 3) некоторые свойства минерала, такие как проницаемость, доступные для газа внутренние объёмы, диффузионные параметры его кристаллической решётки [3, 6].

Радиогенные изотопы используются для определения возраста минерала или времени закрытия изотопной системы в термохронологии [7]. Кроме того, их можно рассматривать как нано-трассеры, миграция которых позволяет понять некоторые свойства вмещающего их материала и его эволюцию [3, 8, 9]. Особенно интересен в этом отношении He, отличающийся аномально высокой подвижностью в силикатах.

Эти соображения и подходы были впервые использованы для расшифровки происхождения изотопов He и Ar в редком силикате бериллия — мелифаните. В задачи работы входили оценка подвижности изотопов He в мелифаните, определение мест нахождения  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  и  $^{40}\text{Ar}^*$  в минерале и реконструкция миграции БГ в системе минерал–флюид.

Мелифанит  $\text{Ca}_4(\text{Na}, \text{Ca})_4\text{Be}_4\text{AlSi}_7\text{O}_{24}(\text{F}, \text{O})_4$  присутствует в пегматитовом теле нефелин-полевошпатового состава, развитом на контакте щелочных габброидов и нефелиновых сиенитов, а также в окружающих пегматит слюдитов, массив Сахарйок, Кольский полуостров. Мелифанит представлен таблитчатыми кристаллами и порфиробластами (раз-

Геологический институт Кольского научного центра  
Российской Академии наук, Апатиты Мурманской обл.

\*E-mail: [lialina@geoksc.apatity.ru](mailto:lialina@geoksc.apatity.ru)

мером до 50 мм), ксеноморфными зёрнами, часто с многочисленными включениями слюды и пироксенов.

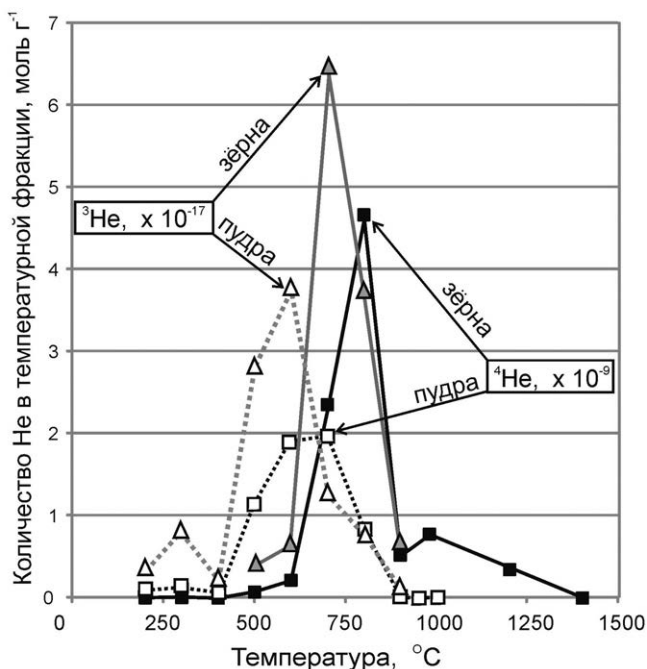
В основе структуры мелифанита лежат слои, образованные прочно связанными друг с другом тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_4]$  и  $[\text{Be}(\text{O},\text{F})_4]$ . Эти слои соединяются в трёхмерную кристаллическую постройку менее прочно связанными щелочными и щёлочноземельными катионами натрия и кальция. Тетраэдрические слои характеризуются средними межатомными расстояниями 1,6–1,7 Å, а соединяющие их катионные слои с Na и Ca значительно большими значениями средних длин связей – до 2,5 Å. В пределах тетраэдрического слоя могут быть выделены пятичленные кольца с ещё большим диаметром. Таким образом, атомы He и других БГ размером менее 2 Å могут размещаться как в катионном слое, так и в пределах пятичленных колец тетраэдрических слоев. Слоистый характер структуры мелифанита с менее прочными связями между слоями обуславливают его совершенную спайность.

Уран-свинцовый возраст циркона из нефелиновых сиенитов массива определён в 2610–2680 млн лет; возраст метаморфизма – 1770–1820 млн лет [10].

Использованные методики экстракции и измерения концентраций изотопов He и Ar из минералов приведены в [3].

Концентрация возникшего *in situ*  $^4\text{He}$   $4,88 \times 10^{-8}$  моль  $\text{г}^{-1}$  рассчитанная исходя из содержаний U ( $1,3 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$ ), Th ( $14 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$ ) и возраста метаморфизма в предположении, что U–Th– $^4\text{He}$ -система оставалась закрытой, близка к измеренному содержанию,  $4,5 \cdot 10^{-8}$  моль  $\cdot \text{г}^{-1}$ . Соответственно, U–Th– $^4\text{He}$ -возраст,  $1,66 \cdot 10^9$  лет, оказался близким к возрасту метаморфизма. При дроблении освобождается малая часть содержащегося в минерале  $^4\text{He}$ , около 0,03, а отношения изотопов He, выделенного дроблением или плавлением образца, идентичны,  $^3\text{He}/^4\text{He} = (1 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ , и не отличаются от типичного терригенного He земной коры. Эти данные U–Th– $^4\text{He}$ -системы как будто бы свидетельствуют о хорошей сохранности  $^4\text{He}$  в минерале и его пригодности для датирования.

Сравнение измеренных и рассчитанных концентраций  $^3\text{He}$  приводит к принципиально другому заключению. Радиогенный  $^3\text{He}$  возникает в экзотермической (около 5 МэВ) реакции теплового нейтрона с ядром лёгкого изотопа лития:  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H} \rightarrow \beta^- \rightarrow ^3\text{He}$  ( $\tau_3 = 10,2$  года). Вмещающие мелифанит щелочные породы характеризуются высокими содержаниями U=30415,5 и Th=59,1  $\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$ . Средний рассчитанный нейтронный поток в этих породах достигал 15 ней-



**Рис. 1.** Выделение изотопов He из мелифанита при ступенчатом нагреве зёрен и раздробленного образца (пудры) в вакууме. Время экспозиции при каждой температуре 60 мин. Различия в количествах выделенного He обусловлено разными навесками минерала, использованными в экспериментах. Выделение  $^3\text{He}$  из зёрен и пудры происходит при более низкой температуре, чем  $^4\text{He}$ . Различия температур выделения “чисто радиогенного”  $^3\text{He}$  и захваченного “чисто терригенного”  $^4\text{He}$  должно быть больше наблюдаемого на рисунке. В минерале также присутствует терригенный  $^3\text{He}$ , захваченный вместе с  $^4\text{He}$ , и радиогенный  $^4\text{He}$ , небольшая часть которого должна была сохраниться в минерале, что уменьшает разницу температур до установленной в эксперименте.

трон  $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сутки}^{-1}$ . При таком потоке за  $1,8 \cdot 10^9$  лет (возраст метаморфизма) в богатом Li мелифаните ( $\text{Li} = 340 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$ ) должно было образоваться  $^3\text{He} = 3,5 \cdot 10^{-14}$  моль  $\cdot \text{г}^{-1}$ , что в 50 раз (!) больше измеренного содержания  $^3\text{He} = 6,5 \cdot 10^{-16}$  моль  $\cdot \text{г}^{-1}$ . Рассчитанное отношение  $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 7 \cdot 10^{-7}$  в мелифаните также оказалось в 70 раз выше измеренного. При этом суммарная погрешность расчёта [11] и измерения концентраций  $^3\text{He}$  [3] близка к  $\pm 30\%$ .

Для выяснения причины расхождения между наблюдаемыми и рассчитанными концентрациями  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  было выполнено исследование подвижности изотопов He в минерале методом ступенчатого нагрева в вакууме. Температура выделения  $^3\text{He}$  из зёрен и из раздробленного минерала заметно ниже, чем  $^4\text{He}$  (рис. 1). Это обстоятельство указывает на различие мест нахождения  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  в мелифаните. Исходя из приведённой выше экзотермической ре-

акции образования  $^3\text{He}$ , следует, что  $^3\text{He}$  находится в радиационных треках, длина которых близка к 20 мкм. Треки пересекают слои структуры минерала, обеспечивая сток атомов  $^3\text{He}$  вдоль плоскостей спайности (время жизни атома He в открытом треке близко к 1 году [12]) и почти полные потери радиогенного  $^3\text{He}$ . Но и возникший *in situ* при  $\alpha$ -распаде U и Th радиогенный  $^4\text{He}$  также находился в радиационных треках и так же, как  $^3\text{He}$  был практически полностью потерян аналогичным образом. Минералы, характеризующиеся слоистой структурой и совершенной спайностью, как правило, почти полностью теряют оба радиогенных изотопа: и  $^3\text{He}$ , и  $^4\text{He}$  [13]. Таким образом, присутствующий в мелифаните  $^4\text{He}$ , во-первых, является захваченным из окружающей среды (а не образовавшимся *in situ*), во-вторых, располагается не в треках, а в доступных объёмах кристаллической структуры, в-третьих, близость U–Th–He-возраста к возрасту метаморфизма – случайное совпадение.

Отношения  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$  в мелифаните позволяют осветить процесс захвата гелия. Низкая концентрация  $\text{K}_2\text{O}$  в минерале (0,041 мас.%) и плохая сохранность радиогенного  $^{40}\text{Ar}^*$  (менее 50%) обеспечили низкую концентрацию этого изотопа. При дроблении выделяется около 50% сохранившегося в минерале  $^{40}\text{Ar}^*$ . Столь высокие потери и подвижность  $^{40}\text{Ar}^*$  обусловлены, по всей видимости, положением атомов K в “слабых” (катионных) слоях структуры мелифанита, где он замещает Na. В температурных фракциях при ступенчатом нагреве зёрен минерала наблюдались аномально высокие отношения  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$  до  $\approx 6000$ , при валовом значении 1600. Поскольку  $^{40}\text{Ar}^*$  (по крайней мере, частично) возник *in situ* в минерале, в захваченных газах отношение  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$  должно быть ещё выше. Эти значения в сотни раз превышают среднее отношение, в котором радиогенные изотопы  $^4\text{He}$  и  $^{40}\text{Ar}^*$  генерируются в породах земной коры ( $\approx 6$ ); в природных флюидах  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$  обычно варьируется в пределах от 4 до 20. Различие между наблюдаемыми в мелифаните и типичными для флюидов отношениями  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$  объясняется преимущественной миграцией He из порового флюида в минерал по проницаемым для He (но “закрытым” для Ar) “каналам”, как было показано ранее в [3]. Катионные слои и пятичленные кольца тетраэдрических слоёв могут являться доступными для He объёмами в мелифаните.

В заключение отметим, что анализ U–Th–Li– $^4\text{He}$ – $^3\text{He}$ - и K– $^{40}\text{Ar}^*$ -изотопных систем впервые выполненный в редком бериллосиликате – мелифаните, показал:

1. Для идентификации происхождения изотопов He в минералах следует использовать оба изотопа  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ ; применение одной U–Th– $^4\text{He}$ -системы для датирования (как это часто делается в термохронологии) может привести к ошибочным результатам.

2. Обладающий совершенной спайностью мелифанит почти полностью потерял оба радиогенных, возникших *in situ* изотопа  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ . Захваченный мелифанитом He с отношением изотопов  $^3\text{He}/^4\text{He} = 1 \cdot 10^{-8}$ , близким к типичному для He земной коры, не имеет отношения к содержащимся в минерале U, Th и Li.

3. Аномально высокое отношение  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^* > 1600$  в мелифаните свидетельствует о том, что гелий мигрировал в уже сформировавшийся минерал по проницаемым только для гелия “каналам” и находится в специфических объёмах кристаллической структуры. Это объясняет весьма малые потери He при дроблении минерала.

**Благодарности.** Авторы признательны Е.А. Селивановой и Д.Р. Зозуле за содействие в подготовке этой работы.

**Источники финансирования.** Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 16–05–00427, 16–05–00756).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burnard P.E.* The Noble Gases as Geochemical Tracers. Heidelberg: Springer, 2013. 391 p.
2. *Sherlock S., Kelley S.P.* Excess Argon Evolution in HP-LT Rocks: a UVLAMP Study of Phengite and K-Free Minerals, NW Turkey // *Chem. Geol.* 2002. V. 182. P. 619–636.
3. *Tolstikhin I., Waber H.N., Kamensky I., Loosli H.H., Skiba V., Gannibal M.* Production, Redistribution and Loss of Helium and Argon Isotopes in a Thick Sedimentary Aquitard-Aquifer System (Molasse Basin, Switzerland) // *Chem. Geol.* 2011. V. 286. P. 48–58.
4. *Graham D.W.* Noble Gas Isotope Geochemistry of Mid-Ocean Ridges and Ocean Island Basalts: Characterization of Mantle Source Reservoirs. In: *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*. Wash.: Mineral. Soc. Amer., 2002. P. 247–318.
5. *Каменский И.Л., Скиба В.И.* Определение генезиса декрепитирующих и недекрепитирующих микровключений в минералах горных пород путем изучения изотопов гелия и аргона // *Геохимия*. 2011. № 1. С. 50–58.
6. *Baxter E.F.* Diffusion of Noble Gases in Minerals // *Rev. Miner. Geochem.* 2010. V. 72. P. 509–557.
7. *McDougall I., Harrison T.M.* Geochronology and Thermochronology by the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  Method. 2-nd ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 1999. 212 p.

8. *Trull T.W., Kurz M.D.* Experimental Measurements of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  Mobility in Olivine and Clinopyroxene at Magmatic Temperatures // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 1313–1324.
9. *Tolstikhin I., Kamensky I., Tarakanov S., Kramers J., Pekala M., Skiba V., Gannibal M., Novikov D.* Noble Gas Isotope Sites and Mobility in Mafic Rocks and Olivine // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 1436–1447.
10. *Ветрин В.Р., Скублов С.Г., Балашов Ю.А., Лялина Л.М., Родионов Н.В.* Время образования и генезис иттрий-циркониевого оруденения массива Сахарйок, Кольский полуостров // *Записки РМО*. 2014. № 2. С. 1–22.
11. *Горшков Г.В., Зябкин В.А., Лятковская Н.М., Цветков О.С.* Естественный нейтронный фон атмосферы и земной коры. М.: Атомиздат, 1966. 410 с.
12. *Tolstikhin I.N., Lehmann B.E., Loosli H.H., Kamensky I.L., Nivin V.A., Orlov S.P., Ploschansky L.M., Tokarev I.V., Gannibal M.A.* Radiogenic Helium Isotope Fractionation: The Role of Tritium as  $^3\text{He}$  Precursor: Geochemical Applications // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 1605–1611.
13. *Герлинг Е.К., Толстихин И.Н., Друбейцкой Е.Р., Левковский Р.З., Шарков Е.В., Козаков Л.К.* Изотопы гелия и аргона в породообразующих минералах // *Геохимия*. 1976. № 11. С. 1603–1611.

## ORIGIN, SITES AND MOBILITY OF HELIUM AND ARGON ISOTOPES IN MELIPHANITE

**L. M. Lyalina, I. L. Kamensky, I. N. Tolstikhin**

*Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity,  
Murmansk region, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS I.V. Chernyshev June 14, 2018

Presented June 18, 2018

The similarity of U-Th- $^4\text{He}$  age of meliphanite and the age of regional metamorphism (1800 Ma) seems to indicate a good retention of radiogenic  $^4\text{He}$  in the mineral, but contradicts with the experience of U-Th- $^4\text{He}$  dating. To analyze this result  $^3\text{He}$  concentration was measured, which appeared to be very low, about 2 % of the totally produced  $^3\text{He}$ . Radiogenic  $^3,4\text{He}$  isotopes occupier radiation tracks. Intersections of these tracks with cleavage planes provide migration of He atoms from the mineral and  $^4\text{He}$ , produced due to U and Th decay, should be almost completely lost. Instead, meliphanite contains trapped He occurring in specific cavities of the crystalline structure. Extraction of He isotopes from meliphanite by its step-wise heating in vacuum confirmed this conclusion. Using U-Th- $^4\text{He}$  system for dating (as it is often done in thermochronology) can lead to incorrect results. Both isotopes,  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$ , should be used to identify the origin of helium in minerals.

*Keywords:* helium, argon, isotopes, origin, mobility, localities in crystal structure, meliphanite.