== ГЕОХИМИЯ =

УДК 550.42

ПОДВИЖНОСТЬ РАДИОГЕННЫХ ИЗОТОПОВ ⁴Не И ³Не И ИХ СОХРАННОСТЬ В МИНЕРАЛЕ (НА ПРИМЕРЕ АМФИБОЛА)

А. В. Гудков¹, В. В. Колобов², С. В. Тараканов³, И. Н. Толстихин^{1,*}

Представлено академиком РАН И.В. Чернышевым 26.06.2018 г.

Поступило 08.08.2018 г.

При исследованиях подвижности радиогенных ⁴⁰Ar и ⁴He в минералах (для задач изотопной геохронометрии) предполагалось, что миграционные параметры, полученные для сохранившихся в минерале атомов, позволяют описать подвижность всех возникших в нём атомов, в том числе и тех, что были потеряны в прошлом. Для проверки этого предположения был выполнен анализ изотопной U—Th— $Li-^4He-^{-3}He$ -системы в амфиболах, выделенных из щелочных гранитов Понойского массива, Кольский полуостров. Была определена сохранность изотопов He, отношение количества радиогенного He, сохранившегося в минерале, к его количеству, которое должно было бы накопиться со времени формирования (метаморфизма) минерала. Оказалось, что $36\%^{-3}He$ и только $14\%^{-4}He$ сохранились в минерале. Результаты экспериментов по изучению миграции ³He и ⁴He из зёрен амфибола в ходе их ступенчатого нагрева в вакууме удалось аппроксимировать диффузионной моделью. Однако полученные в ходе моделирования параметры не позволили воспроизвести приведенную выше сохранность этих изотопов. Механизмы миграции атомов ³He и ⁴He в прошлом, приведшие к столь разным значениям их сохранности, отличаются от диффузионного механизма, адекватно описывающего миграцию атомов сохранившихся в минерале.

Ключевые слова: гелий, изотоп, диффузия, амфибол, геохронометрия. **DOI:** https://doi.org/10.31857/S0869-56524885517-520

К–Аг- и U–Th–He-датирование обусловило многочисленные исследования миграции радиогенных изотопов ⁴⁰Аг и ⁴He в минералах с целью получения количественных оценок их подвижности и выяснения её зависимости от характера и качества структуры минерала, температуры и других физических параметров [1]. При этом молчаливо предполагалось, что миграционные параметры, полученные при исследовании подвижности *сохранившихся* в минерале атомов, относятся ко *всем возникшим* в нём атомам. Такое предположения подвергалось сомнению ранее [2]; в настоящей работе показано, что оно в некоторых случаях неприемлемо, прежде всего для характеристики поведения радиогенных ³He и ⁴He.

Анализ изотопной U–Th–Li–⁴He–³He-системы в амфиболах из щелочных гранитов Понойского массива, Кольский полуостров [3], показал, что в этих минералах содержатся преимущественно радиогенные, возникшие in situ изотопы He [2]: ⁴He образовался при распаде U и Th, а ³He – в реакции ⁶Li (n, α) ³H $\rightarrow \beta^{-} \rightarrow$ ³He ($\tau_{1/2}$ =10,2 г). Оба процесса – экзотермические, их средняя энергия ≈5 МэВ, так что места нахождения атомов ³Не и ⁴Не в минерале, – близкие по размерам радиационные треки. Однако сохранности ³Не и ⁴Не в амфиболах Поноя оказались существенно различными. Предполагая, что время накопления ⁴Не_{РАС} соответствует возрасту Свекофенского метаморфизма (1802 млн лет), средняя сохранность ⁴Не в трёх образцах амфибола с известными концентрациями U и Th составляет L₄ = ⁴Не_{ИЗМ}/⁴Не_{РАС} ≈ ≈ 0,14. Аналогичное сопоставление измеренных и рассчитанных концентраций нуклеогенного ³Не в 9 образцах привело к L₃ ≈ 0,36 [2].

Для выяснения причины различия сохранности изотопов ⁴Не и ³Не в амфиболах был выполнен ступенчатый нагрев зёрен минерала (образец 23/90, коллекция В.Р. Ветрина) в вакууме с последующим измерением количества выделившихся ⁴He и ³He на масс-спектрометре МИ1201ИГ [4]. Для повышения надёжности эксперимента использовались температурные ступени в 50 °C, так что достаточно интенсивные потоки ^{3,4}Не из амфибола были определены в семи последовательных температурных фракциях (в интервале от 450 до 700 °C, рис. 1). Было выполнено два независимых эксперимента, результаты которых оказались близкими, и на рис. 1 представлены средние значения потерь ³Не и ⁴Не амфиболом в зависимости от температуры. Аналогичная кривая выхода была получена в контрольном опыте на другом масс спектрометре.

¹ Геологический институт Кольского Научного Центра Российской Академии Наук, Апатиты Мурманской обл.

² Центр физико-технических проблем энергетики Севера Кольского Научного Центра Российской Академии наук, Апатиты Мурманской обл.

³Лаборатория свойств стекла, Санкт-Петербург

^{*}E-mail: igor.tolstikhin@gmail.com



Рис. 1. Результаты выделения изотопов Не из амфибола (Понойский массив, Кольский полуостров) при его ступенчатом нагреве в вакууме. Заданное значение температуры устанавливается и остаётся постоянным в течение 100 минут, по истечении которых измеряются количества ³Не и ⁴Не, выделившихся при этой температуре. Затем температура увеличивается (различие между ступенями 50 °C) и следует новая 100-минутная выдержка и т.д. Всего выделилось ⁴Не = $1 \cdot 10^{-8}$ моль, ³Не = $6 \cdot 10^{-15}$ моль.

Как следует из рис. 1, при сравнительно низких температурах (400–600 °C) наблюдается несколько более интенсивное выделение ⁴Не. Для решения вопроса о том, может ли наблюдаемое различие в миграции ³Не и ⁴Не обеспечить их коэффициенты сохранности, результаты ступенчатого отжига были конвертированы в модель миграции атомов Не посредством диффузионного механизма [1, 5].

Для описания миграции атомов Не из зёрен минерала с радиусом R и концентрацией C(t) при заданной функции нагревания образца T(t) используем уравнение (1)

$$\partial_t C = \frac{D(T)}{r^2} \partial_r \left(r^2 \partial_r C \right) \tag{1}$$

с граничными (2) и начальными (3) условиями:

$$C|_{r=R} = 0, \quad t > 0$$
 (2)

$$C|_{t=0} = 1, \quad r < R.$$
 (3)

Здесь t — время, r — радиальная координата, D — коэффициент диффузии, T — температура (известная функция времени), C — концентрация газа. Далее будем рассматривать относительную величину

$$g(t) = 1 - \frac{4\pi \int_{0}^{R} r^{2}C dr}{\frac{4}{3}\pi R^{3}} = 1 - \frac{3}{R^{3}} \int_{0}^{R} r^{2}C(r,t) dr, \quad (4)$$

представляющую фракцию вышедших из зерна атомов Не к моменту времени t (соответствует выходу Не на рис. 1).

Очевидно, что функция g(t) зависит от радиуса Rи коэффициента диффузии D(T). Полагаем размер диффузионного домена R постоянным и известным $(2R \approx 1 \text{ мм})$ и принимаем следующую зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{R_A T}\right),\tag{5}$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; $R_A = 8,31 J/mol$ — универсальная газовая постоянная.

Тогда решение задачи (1)—(5) представляет собой функцию времени и двух параметров диффузии: $g = g(t, D_0, E)$. Значения этих параметров определяются путём минимизации следующего функционала, характеризующего степень близости экспериментальной и расчётной кривых:

$$\delta(D_0, E) = \sum_{i} \left[g(t_i, D_0, E) - g_{\text{measurment}}(t_i) \right]^2, \quad (6)$$

где суммирование проводится по моментам времени, для которых значения функции $g_{\text{measurment}}(t_i)$ были измерены.

Отметим, что проблема определения оптимальных значений параметров диффузии D_0 , E сводится к поиску экстремума функции двух переменных и не представляет вычислительной сложности.

Полученные значения функции $\delta(D_0, E)$ позволяют сделать вывод о достаточно точном описании эксперимента (рис. 1) диффузионной моделью (табл. 1) для температур *T*≤600 °C. Подчеркнём, что для выяснения причины преимущественных потерь изотопа ⁴Не важен именно низкотемпературный интервал, в котором этот изотоп теряется минералом интенсивнее, чем ³Не (рис. 1).

Диффузионная модель миграции изотопов ³Не и ⁴Не в амфиболе с согласованными с экспериментом (рис. 1) параметрами (табл. 1) была использована для определения условий, при которых происходила

Таблица 1. Параметры миграции изотопов ³Не и ⁴Не в амфиболе

	E, J/mol	$D_0, {\rm m}^2/{\rm s}$	$\delta(D_0, E)$
³ He	$1,03 \cdot 10^5$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	0,015
⁴ He	$9,85 \cdot 10^4$	$5,62 \cdot 10^{-7}$	0,019

миграция изотопов Не из минерала в прошлом и которые могли бы обеспечить наблюдаемые коэффициенты сохранности 3 Не и 4 Не. Решение модели приводит к температуре 200 °С и длительности интервала её действия 400 лет. Такие параметры вряд ли соответствуют геологическим условиям, особенно если речь идёт о таких консервативных блоках земной коры как Балтийский щит. При температурном градиенте 30 °C на 1 км приведённая выше температура соответствует глубинам примерно 7 км; для перемещения блока пород на такую глубину при средних скоростях движения 1 см год⁻¹ потребуется почти 1 млн лет. Данные термохронологии свидетельствуют о весьма медленных изменениях температуры в верхних горизонтах земной коры Балтийского щита, около 1 °С млн лет⁻¹ [6]. Из приведённых выше сравнений следует, что диффузионные модели, основанные на подвижности атомов, сохранившихся в минерале, не всегда адекватно отражают подвижность всех возникших в нём атомов.

Такой результат можно объяснить "не диффузионными" потерями радиогенных изотопов He, обусловленными разными местами нахождения родительских элементов в минерале. Ионы Li+ имеют радиус 0,68 Å, близкий к радиусам Mg+ (0,74 Å), Fe++ (0,8 Å) и Al+ (0,57 Å), и поэтому Li обычно равномерно распределён по кристаллической решётке амфибола, изоморфно замещая такие ионы. Соответственно, треки деления ⁶Li распределены равномерно в объёме зерна минерала.

U и Th являются крайне несовместимыми элементами и концентрируются вблизи границ зерна вдоль нарушений структуры, или в богатых U и Th микровключениях таких минералов, как циркон, рутил, апатит. Соответственно, радиационные α -треки часто расположены вблизи границ зерна, или в виде радиальных структур вокруг радиоактивного микроминерала, создавая метамиктные (и потому легко проницаемые для He) ореолы: время жизни атома He в "открытом" треке при комнатной температуре близко к одному году [7]. Моделирование миграции обоих изотопов He, имеющих одинаковое происхождение (оба возникли в радиационных треках), но характеризующихся разной подвижностью, может оказаться полезным для понимания особенностей материала, в котором происходит миграция, и для решения вопроса об возможности использования полученных результатов для описания миграции атомов He из минерала в прошлом.

Благодарности. Авторы признательны И.Л. Каменскому за участие в этой работе.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18–05–70004, "Ресурсы Арктики").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Baxter E. F. Diffusion of Noble Gases in Minerals // Rev. Miner. Geochem. 2010. V. 72. P. 509–557.
- Tolstikhin I.N., Verchovsky A.B., Kamensky I.L., Skiba V.I., Gannibal M.A., Vetrin V.R., and Tarakanov S.V. Amphibole: a Major Carrier of Helium Isotopes in Crustal Rocks // Chem. Geol. 2016. V. 444. P. 187–198.
- Ветрин В.Р., Каменский И.Л., Баянова Т.Б., Тиммерман М., Беляцкий Б.В., Левский Л.К., Балашов Ю.А. Меланократовые включения и петрогенезис щелочных гранитов Понойского массива (Кольский полуостров) // Геохимия. 1999. Т. 11. С. 1178–1190.
- Гудков А.В., Каменский И.Л., Мелихова Г.С., Скиба В.И., Токарев И.В., Толстихин И.Н. Тритий– гелий-3 метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горнопромышленного района, Мурманская область) // Геохимия. 2014. Т. 7. С. 646–654.
- Meesters A. G. C. A., Dunai T. J. Solving the Production–Diffusion Equation for Finite Diffusion Domains of Various Shapes. Part I. Implications for low-temperature (U–Th)/He Thermochronology // Chem. Geol. 2002. V. 186. P. 333–344.
- Soderlund P., Juez-Larre J., Page L. M., and Dunai T. J. Extending the Time Range of Apatite (U–Th)/He Thermochronometry in Slowly Cooled Terranes: Palaeozoic to Cenozoic Exhumation History of Southeast Sweden // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 239. P. 266–275.
- Tolstikhin I.N., Lehmann B.E., Loosli H.H., Kamensky I.L., Nivin V.A., Orlov S.P., Ploschansky L.M., Tokarev I.V., and Gannibal M.A. Radiogenic Helium Isotope Fractionation: The Role of Tritium as ³He Precursor: Geochemical Applications // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 1605–1611.

MOBILITY OF RADIOGENIC ISOTOPES ⁴He AND ³He AND THEIR RETENTION IN A MINERAL (USING AMPHIBOLE AS AN EXAMPLE)

A. V. Gudkov¹, V. V.Kolobov², S. V. Tarakanov³, I. N. Tolstikhin¹

¹ Geological Institute of the Kola Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Murmansk Region, Russian Federation ² Center of physical-technical problems of Northern energetic of Kola Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, Murmansk Region, Russian Federation

³ The Laboratory of Glass Properties. St.-Petersburg, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS I.V. Chernyshov June 26, 2018

Received August 8, 2018

Studies of ⁴⁰Ar and ⁴He mobility in minerals (performed for isotope geochronometry problems) generally assumed that the migration parameters, obtained for the atoms preserved in a mineral, described the mobility of all atoms that were produced in the mineral, including those that were lost in the past. To test this assumption, an analysis of the U–Th–Li–⁴He–³He isotope system in amphiboles, separated from alkaline granites of the Ponoi massif, Kola Peninsula, was performed. The retention of He isotopes was determined, i.e., the ratio of the amount of radiogenic He remaining in a mineral to its amount, which should have been accumulated since the formation (metamorphism) of the mineral. It turned out that 36% of ³He and only 14% of ⁴He were preserved in the mineral. The results of experiments on ³He and ⁴He migration from amphibole grains during their step wise heating in vacuum were successfully approximated by a diffusion model. However, the parameters, obtained during the simulations, did not allow reproducing the above retentions of He isotopes. The mechanisms of ³He and ⁴He migration in the past, which have led to such different retentions, differ from the diffusion mechanism, which adequately describes migration of the atoms remaining in the mineral.

Keywords: helium, isotope, diffusion, amphibole, geochronometry.