

ISOTOPIC GEOCHRONOMETERS

Yu. A. SHUKOLYUKOV

This paper describes the isotopic geochronometers principle. Geochronometers are used to determine minerals' geological age – huge time intervals of millions and billions years. Sometimes Nature puts the geochronometers forward or back. But even in such cases, the correct time can still be determined.

В статье рассказано о принципе действия изотопных геохронометров. Они служат для измерения геологического возраста минералов – огромных интервалов времени в миллионы и миллиарды лет. Иногда природа переставляет стрелки этих геохронометров. Но и в таких случаях можно определить правильное время.

ИЗОТОПНЫЕ ГЕОХРОНОМЕТРЫ

Ю. А. ШУКОЛЮКОВ

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Геология – наука о Земле, ее рождении, строении, составе и истории. Трудями многих поколений геологов, особенно с начала XIX века, был создан замечательный календарь, рассказывающий об истории Земли. Страницы этого календаря – отдельные слои горных пород с остатками былой жизни на Земле: каменными отпечатками растений, раковин, костей и целых скелетов некогда живших существ, окаменевшие отпечатки лап и яйца динозавров, зубы древних акул, останки наших ближайших предков – первобытных людей. Исследуя слой за слоем недра планеты, геологи поняли многие закономерности эволюции жизни и геологических процессов. Пользуясь этим календарем, можно точно сказать, какое событие произошло раньше, какое – позже. Но когда? На календарь не были нанесены даты, потому что не существовало надежных хронометров для измерения времени. Особенно трудно было изучать самые древние породы, где и остатки-то исчезнувшей жизни найти очень сложно, а подчас и вовсе невозможно. Между тем, на долю именно таких пород приходится едва ли не 7/8 земной коры. Решение проблемы пришло с открытием превращения одних химических элементов в другие – с обнаружением радиоактивности.

ХРОНОМЕТР НА МИЛЛИАРДЫ ЛЕТ

Принципиальная схема радиоактивного распада очень проста – радиоактивный (материнский) изотоп M превращается в радиогенный (дочерний) стабильный (иногда радиоактивный) изотоп D :



При радиоактивных превращениях природных изотопов испускаются ядерные частицы x : либо α -частицы (атомные ядра гелия), либо β -частицы (электроны), либо γ -кванты, или же атомное ядро самопроизвольно делится на два осколка с соотношением масс приблизительно 2 : 3. В единицу времени распадается, убывает количество атомов радиоактивного изотопа, пропорциональное наличному их числу в каждый момент времени t :

$$-\frac{dM}{dt} = \lambda M_t. \quad (2)$$

Коэффициент λ – константа скорости распада радиоактивного изотопа. Это доля распадающихся в единицу времени атомов от общего их числа, имеющегося в любой момент времени t . Зная начальное

число атомов M_0 , можно рассчитать, сколько останется радиоактивного изотопа M_t спустя время t ; для этого нужно проинтегрировать выражение (2):

$$M_t = M_0 e^{\lambda t}. \quad (3)$$

Мария Склодовская-Кюри, Пьер Кюри и Эрнест Резерфорд были, наверное, первыми, кому пришло в голову: ведь радиоактивность позволяет создать невиданный ранее хронометр для измерения геологического времени. Действительно, из формулы (3) нетрудно получить математическое выражение, в котором “замаскированы” стрелки геологического хронометра. Этими “стрелками” оказывается соотношение концентраций дочернего (радиогенного) и материнского (радиоактивного) изотопов D/M :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{D}{M_t} + 1 \right). \quad (4)$$

Таким образом, определение времени по геологическому хронометру – геохронометру – сводится к нахождению концентраций двух изотопов в том минерале, возраст которого нужно найти.

КАКИЕ СУЩЕСТВУЮТ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХРОНОМЕТРЫ?

Природа предоставила людям множество изотопных геохронометров для отсчета миллионов и миллиардов лет [1, 2]. Они отличаются устройством и скоростью действия механизма. Одни основаны на механизме α -распада; например, изотопы урана ^{238}U , ^{235}U и тория ^{232}Th превращаются в изотопы свинца, соответственно в ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb . Мера возраста – соотношение концентраций материнских и дочерних изотопов $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ в минерале. Такой же вид радиоактивного распада лежит в основе самарий-неодимового геохронометра: изотоп самария ^{147}Sm превращается в ^{143}Nd , и стрелками хронометра в этом случае служит изотопное соотношение $^{143}\text{Nd}/^{147}\text{Sm}$.

Во многих горных породах присутствует радиоактивный изотоп рубидия ^{87}Rb . Он превращается в результате β -распада в дочерний изотоп стронция ^{87}Sr . В рубидий-стронциевом геохронометре стрелки – соотношение концентраций в породе изотопов $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$. На таком же виде радиоактивного распада основаны рений-осмиевый, лютеций-гафниевый, калий-кальциевый изотопные геохронометры.

Почти во всех породах и минералах есть калий. Его радиоактивный изотоп ^{40}K превращается в дочерний изотоп ^{40}Ar . Это происходит при захвате электронов с орбитали, ближайшей к ядру атома ^{40}K (такой вид радиоактивного распада называют К-захватом). Стрелки калий-аргонового геохронометра – соотношение концентраций $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ в минерале.

В породах любого состава можно найти подходящий изотопный геохронометр. Самое замечатель-

ное свойство изотопных геохронометров состоит в том, что любому из них присуще необыкновенное постоянство хода. Это уникальная особенность радиоактивности – констант скорости распада. Константа скорости радиоактивного распада не зависит от внешних условий. Каким только испытаниям не подвергали радиоактивные изотопы: нагревали до тысяч градусов и охлаждали почти до абсолютного нуля, давили на них миллионами атмосфер, помещали в центрифуги с гигантскими ускорениями – скорость радиоактивного распада оставалась неизменной. В конце концов пришли к выводу: любые физические и химические условия, мыслимые на Земле, если и изменяют константы скорости радиоактивного распада, то не более чем на $1/1\,000\,000$ их величины.

Но, казалось бы, нельзя исключить, что миллиарды лет назад константы скорости распада могли быть совсем иными. Однако физики и астрономы доказали, что мировые константы (скорость света, гравитационная постоянная, заряд электрона и другие) на протяжении последних 6 – 10 млрд. лет не менялись. Следовательно, не менялись и константы скорости радиоактивного распада.

Выходит, изотопные геохронометры – идеальные устройства, созданные самой природой для измерения возраста минералов и пород? Но все оказалось сложнее.

ИЗОТОПНЫЕ ГЕОХРОНОМЕТРЫ МОГУТ СПЕШИТЬ И ОТСТАВАТЬ

Те, кто занимались измерением геологического времени с помощью изотопных геохронометров, наверняка сталкивались с ситуацией, подобной возникшей в одной из американских лабораторий. Нужно было определить, когда образовались породы (гнейсы) в штате Миннесота. Гнейсы – древние горные породы, состоящие из кварца, полевых шпатов, слюды и некоторых редких минералов, в том числе циркона (ZrSiO_4), содержащего примесь урана.

С помощью уран-свинцового изотопного геохронометра определили возраст трех проб циркона, выделенных из этих пород. В показаниях различных изотопных геохронометров был полный разнобой (табл. 1). Возраст образцов, образовавшихся в действительности одновременно, различался почти на полмиллиарда лет! Для проверки уран-свинцовых геохронометров применили рубидий-стронциевый хронометр – получилось еще одно значение возраста: 2,5 млрд. лет. А калий-аргоновый геохронометр дал вовсе странное время – 1,8 млрд. лет, сильно отличающееся от показаний других изотопных геохронометров. Подобные расхождения наблюдали и во многих других лабораториях мира при изучении различных горных пород. Пришлось признать: в природе существуют какие-то процессы, переставляющие стрелки изотопных геохронометров, несмотря на то, что их ядерный механизм действует

Таблица 1. Несогласующиеся показания изотопных уран-свинцовых геохронометров [1]

| Номер пробы циркона | Изотопные соотношения | | Возраст цирконов (млрд. лет) по изотопным соотношениям | |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| | $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ | $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ | $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ | $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ |
| 1 | 0,5002 | 15,93 | 2,61 | 2,87 |
| 2 | 0,5434 | 18,77 | 2,80 | 3,03 |
| 3 | 0,5645 | 20,00 | 2,88 | 3,09 |

безупречно. Это процессы естественной миграции химических элементов. Дело в том, что любой минерал, когда-то образовавшись в недрах Земли, затем подвергается (иногда неоднократно) воздействиям окружающей среды. Это может быть повышение температуры в течение миллионов лет, вызванное внедрением в горные породы крупных тел раскаленной магмы или проникновением огромных объемов нагретой воды с растворенными солями. Нередко горные породы погружаются на глубины, где температура значительно повышена. При таких событиях в минералах происходит перемещение атомов химических элементов, особенно при воздействии на них горячих подземных растворов. Минералы меняют кристаллохимические свойства, их химический состав изменяется, и вследствие этого переставляют «стрелки» изотопных геохронометров: из минерала мигрируют как дочерние (радиогенные), так и материнские (радиоактивные) изотопы. В минералы могут поступать извне новые порции радиоактивных изотопов или таких же, что и дочерние, но совершенно посторонних радиоактивных изотопов, образованных где-то вне минерала. В зависимости от того, какой процесс преобладает, изотопный геохронометр может то отставать, то убежать вперед, как неисправные часы.

Если посмотреть на формулу (4), описывающую ход любого из геохронометров, становится понятным, что при миграции из минерала некоторой доли дочернего изотопа (D) геохронометр отстает, числитель дроби уменьшается. Если минерал покидает радиоактивный материнский изотоп (M), геохронометр показывает большее время, чем на самом деле прошло с момента образования минерала, знаменатель дроби уменьшается, а сама она увеличивается, следовательно, и рассчитанная величина t тоже. Напротив, приток некоторого количества радиоактивного изотопа в минерал переводит стрелки назад, получается возраст меньше истинного.

Но не только метаморфизм может быть виновником сбоя изотопных геохронометров. Ведь и при образовании минералов они изначально могут захватить из окружающей среды некоторое количество

того же изотопа, что образуется впоследствии при радиоактивном распаде в них. Например, кристаллизуется минерал из расплавленного вещества древнего гранита, в котором прежде накопилось много радиоактивного стронция ^{87}Sr . Этот стронций входит в кристаллическую структуру минерала. В последующем новообразованный радиоактивный стронций ^{87}Sr добавляется к захваченному стронцию. Но исследователь, думая, что весь изотоп ^{87}Sr генерирован в минерале, может принять на веру показания изотопного геохронометра и получить гораздо большее время, чем прошло с момента образования минерала.

Что же, изотопные геохронометры не годятся для измерения геологического времени? Такой пессимистический вывод был бы неправильным. Потому что в отличие от обыденной ситуации, когда взамен неисправных часов нужно обзаводиться новыми, испорченные изотопные геохронометры обладают удивительным свойством — ими все равно можно пользоваться.

КАК ОПРЕДЕЛИТЬ ВРЕМЯ С ПОМОЩЬЮ НЕИСПРАВНОГО ХРОНОМЕТРА?

Проще всего это сделать, если «неисправность» вызвана захватом избыточного изотопа при образовании минерала. Решение проблемы состоит в том, что для определения точного геологического времени нужно воспользоваться не одним, а несколькими неисправными изотопными геохронометрами. Показания трех таких рубидий-стронциевых изотопных геохронометров для разных минералов приведены в таблице 2.

Изотопные геохронометры показывают, что кажущийся возраст минералов одной и той же породы отличается на ~700 млн. лет. Эти геохронометры явно неисправны. Однако дело поправимо, поскольку геохронометров три, а не один.

Это можно доказать, если вспомнить, что природный стронций состоит из изотопов ^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr , ^{84}Sr , и заранее принять одно единственное допущение: при образовании всех трех минералов они захватили стронций с одним и тем же изотопным составом. Это вполне правдоподобное допущение, поскольку исходное вещество минералов одно и то же — хорошо перемешанный магматический расплав. Следовательно, первичное соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во всех

Таблица 2. Несогласующиеся показания рубидий-стронциевого геохронометра

| Номер минерала | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ | Кажущийся возраст, млрд. лет |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 1 | 5,93 | 294 | 1,42 |
| 2 | 2,14 | 69,7 | 2,16 |
| 3 | 2,76 | 106 | 2,76 |

трех новорожденных минералах было одним и тем же. Заранее знать, каким оно было, вовсе не требуется. Нужно лишь рассуждать так. Концентрация ^{87}Sr в любом из этих трех минералов — это сумма концентраций захваченного при кристаллизации ($^{87}\text{Sr}_0$) и радиогенного стронция ($^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$):

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_0 + ^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}. \quad (5)$$

Теперь разделим левую и правую части этого выражения на одно и то же число (концентрацию захваченного при минералообразовании $^{86}\text{Sr}_0$):

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \frac{^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}}{^{86}\text{Sr}_0}. \quad (6)$$

Но концентрацию радиогенного изотопа $^{87}\text{Sr}_{\text{рад}}$ можно выразить через концентрацию материнского радиоактивного изотопа, в данном случае ^{87}Rb :

$$^{87}\text{Sr}_{\text{рад}} = ^{87}\text{Rb}(e^{\lambda t} - 1). \quad (7)$$

Подставив выражение (7) в (6), получаем формулу, которая нам что-то напоминает:

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}_0}(e^{\lambda t} - 1). \quad (8)$$

Ну, конечно, это уравнение прямой типа $y = ax + b$. Роль переменной величины y играет изотопное соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, а $x = ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ в каждом из трех минералов. Следовательно, экспериментальные точки должны лежать на прямой линии (рис. 1). Тангенс угла наклона этой прямой — коэффициент a в уравнении прямой, то есть $(e^{\lambda t} - 1)$ в формуле (8).

Задача решена. С помощью трех испорченных геохронометров можно определить точное время образования трех минералов, нужно лишь построить прямую линию, как на рисунке 1. В качестве стрелок геохронометра теперь выступает угол наклона этой прямой линии. Действительный возраст трех минералов, рассчитанный по наклону прямой, составляет 1,16 млрд. лет, а не 1,42 или 2,16 или 2,76 млрд. лет, как показали геохронометры, которые не учитывали захват ^{87}Sr при минералообразовании. Такой способ определения времени по “спешащим” геохронометрам используют при определении возраста минералов не только рубидий-стронциевым, но и самарий-неодимовым, рений-осмиевым, калий-кальциевым и другими методами изотопной геохронологии.

Ну а если минералы при кристаллизации не захватили лишнего изотопа, переставляющего стрелки вперед, а наоборот, потеряли какую-то долю накопленного радиогенного изотопа, что привело к отставанию геохронометров? Как определить правильное геологическое время, если получаются данные вроде тех, которые приведены в таблице 2? В таких случаях также пользуются не одним, а одновременно несколькими изотопными геохронометрами. Геологическую историю представляют так: t лет

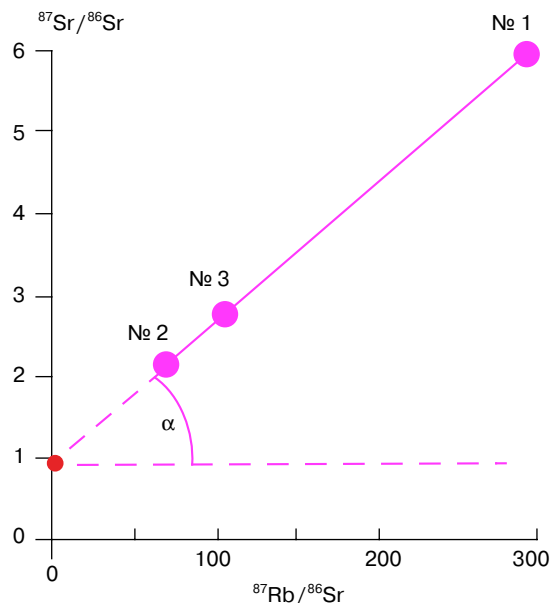


Рис. 1. Графический способ исправления показаний “испорченных” изотопных рубидий-стронциевых геохронометров.

Сначала в предположении, что весь ^{87}Sr радиогенный, образованный в минералах, был рассчитан их возраст, оказавшийся разным: 1,42 млрд. лет у образца № 1, 2,16 млрд. лет у № 2, 2,76 млрд. лет у № 3. Это неверные, несогласующиеся значения, так как минералы содержат захваченный при кристаллизации стронций. В предположении, что во всех трех минералах его изотопный состав один и тот же, применили графический метод. Действительный возраст определяется углом наклона экспериментальной прямой: $t = 1/\lambda \ln(\text{tg } \alpha + 1) = 1,16$ млрд. лет.

назад в одной и той же породе образовались, скажем, три минерала с разным содержанием урана. В течение некоторого времени они накапливали из распадающихся изотопов урана ^{238}U и ^{235}U радиоактивные изотопы свинца — ^{206}Pb и ^{207}Pb (константы скорости α -распада ^{238}U и ^{235}U соответственно λ_{238} и λ_{235}). В соответствии с формулой (4) связь между дочерними изотопами свинца и материнскими изотопами урана такова:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} = e^{\lambda_{238}t} - 1, \quad \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} = e^{\lambda_{235}t} - 1. \quad (9)$$

Но t лет назад минералы подверглись короткой атаке горячих подземных растворов. Часть радиогенных ^{206}Pb и ^{207}Pb покинула минерал — стрелки изотопных геохронометров сдвинулись назад (соотношения изотопов $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ уменьшились). После этого эпизода накопление радиогенных изотопов свинца продолжалось до наших дней.

Поскольку из двух изотопов одного элемента — урана образуются два изотопа тоже одного элемента — свинца и благодаря тому, что при миграции из

минерала эти два последних изотопа-“близнеца” ведут себя совершенно одинаково, можно доказать: изотопные соотношения $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ в трех минералах должны быть связаны линейной зависимостью. Так оно и есть в действительности (рис. 2).

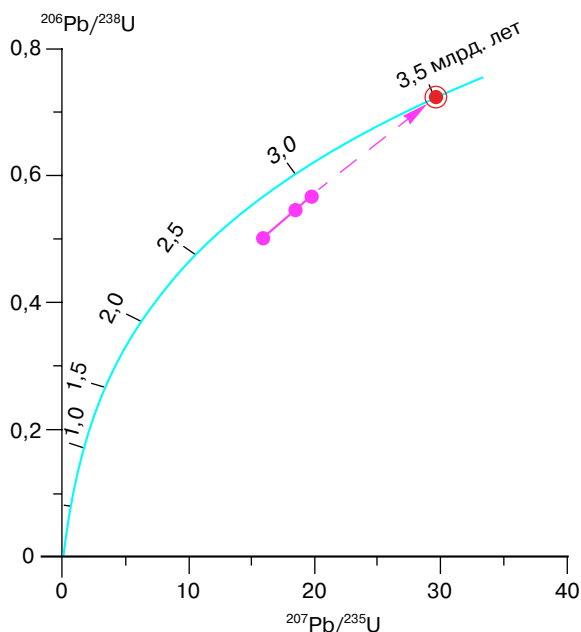


Рис. 2. Графический способ исправления показаний “испорченных” уран-свинцовых изотопных геохронометров.

Если предполагать, что радиогенные изотопы свинца не мигрировали из минералов, то изотопные геохронометры показывают несогласующееся время от 2,61 до 3,09 млрд. лет. Они явно “неисправны”, так как их показания искажены потерями доли свинца при геологических процессах в ходе истории минералов. С помощью графического метода действительный возраст минералов можно найти по точке пересечения экспериментальной прямой с теоретической кривой, “циферблатом”, на котором нанесены правильные, согласующиеся показания изотопных геохронометров – 3,2 млрд. лет.

Американский ученый Дж. Везерилл предложил нанести на этот же график теоретическую линию согласованных показаний двух уран-свинцовых геохронометров. Каждая точка этой кривой линии отвечает таким значениям изотопных соотношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, по которым получается один и тот же возраст. Это циферблат исправленного геохронометра. Экспериментальная прямая должна проходить ниже теоретической кривой, потому что минералы потеряли часть радиогенных изотопов свинца.

Если бы в нашей коллекции был такой минерал, из которого при атаке горячих подземных растворов свинец не мигрировал, соответствующая ему точка

находилась бы на циферблате: изотопные геохронометры на основе $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ показали бы одно и то же правильное время. Но одновременно точка принадлежала бы и прямой линии, поскольку минерал был бы взят из той же породы, что и остальные. Следовательно, эта точка – пересечение экспериментальной прямой с теоретической кривой Дж. Везерилла. А если так, то вовсе не обязательно искать какой-то особый минерал. Достаточно просто продолжить экспериментальную прямую линию до пересечения с теоретической кривой-циферблатом, на котором можно прочесть значение действительного возраста минералов: 3,5, а не 2,61 – 3,09 млрд. лет, как прежде показали неисправные геохронометры.

Итак, с помощью особых приемов можно определять возраст минералов, в которых изотопные геохронометры испорчены либо из-за избытка изотопов, захваченных при минералообразовании, либо вследствие миграции изотопов в ходе геологической истории минералов. Однако из того, что было рассказано, ясно: это сложные приемы. Для их использования нужно, чтобы выполнялись заранее оговоренные допущения, а в действительности это не всегда так. Необходимо иметь в распоряжении несколько образцов минералов, что иногда невозможно. Нужно много времени, чтобы эти несколько образцов проанализировать с помощью очень сложных и дорогих приборов.

Нельзя ли придумать какой-то другой способ измерения возраста минералов, свободный от таких недостатков? Такой вопрос однажды возник в нашей лаборатории (лаборатория геохимии изотопов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии наук). В результате многолетних исследований сегодня мы отвечаем утвердительно: да, нам удалось создать новый изотопный геохронометр.

В РОССИИ СОЗДАН НОВЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ГЕОХРОНОМЕТР

На протяжении 4,6 млрд. лет существования Земли в ее недрах идет самопроизвольное деление ядер изотопа урана ^{238}U . Мерой геологического времени могло бы служить соотношение концентраций в минерале радиоактивного материнского изотопа ^{238}U и образующихся из него радиогенных изотопов ксенона. Ксенон – самый редкий химический элемент Земли [3]. Его концентрация в минералах пренебрежимо мала в сравнении с концентрацией радиогенного ксенона, поэтому не возникает проблемы захваченного при кристаллизации минералов ксенона. Ксенон принадлежит к группе благородных газов и в природе необычайно инертен. Следовательно, при воздействии химически активных подземных растворов на минералы инертные атомы радиогенного ксенона должны оставаться на своих местах, не участвуя ни в каких химических

процессах, в отличие от радиогенных свинца, стронция или неодима, атомы которых нередко вступают в химические реакции и мигрируют из минералов. У ксенона есть и еще важное преимущество — его атомы сравнительно крупные, поэтому их миграция сквозь кристаллическую структуру минералов происходит гораздо медленнее, чем передвижение атомов радиогенного свинца, стронция или неодима. Однако нужно было преодолеть одно серьезное препятствие: в минералах образуется очень мало ксенона. Представим объем газа в один кубический сантиметр. Отберем от этого объема одну миллионную часть. Это будет кубик с длиной ребра в 0,1 мм. Его и вообразить-то трудно! А теперь разделим этот микроскопический кубик на миллион еще более мелких кубиков; грань каждого из них окажется равной 0,001 мм, а объем — 10^{-12} см³. Вот столько ксенона может содержаться в одном грамме минерала, возраст которого нужно определить с помощью ксенон-уранового геохронометра, причем требуется точность не хуже нескольких относительных процентов. Кажется, задача невыполнимая, уж слишком мало газа. Но мало ли? В мире атомов это понятие очень относительное. Дело в том, что в таком сверхмалом объеме газа содержится около 10 миллионов атомов, и если бы удалось научиться подсчитывать атомы поштучно, проблема была бы решена. Правда, перед этим нужно было бы еще научиться извлекать из минералов сверхмалое количество радиогенного ксенона, ничего при этом не потеряв и не захватив ксенон из воздуха, ведь в каждом кубическом сантиметре воздуха содержится $8,7 \cdot 10^{-8}$ см³ ксенона, то есть приблизительно 100 миллиардов атомов.

Для выделения радиогенного ксенона из минералов и очистки его от посторонних примесей в нашей лаборатории были сконструированы высоковакуумные установки. Вместе с ксеноном из минералов выделяются во много раз большие количества и других газов. Прежде всего, в любом урансодержащем минерале при α -распаде урана одновременно с ксеноном накапливается в 2 миллиона раз больше изотопа гелия ⁴He; именно во столько раз этот вид радиоактивного распада быстрее, чем спонтанное деление ²³⁸U. Объем выделяющихся в эксперименте химически активных газов — водорода, азота, диоксида углерода, воды, сероводорода — в миллиарды раз больше объема ксенона. Задача определения ксенона становится потруднее, чем извлечение грамма золота из тонны руды!

Для ее решения в высоковакуумных установках применяют два в сущности очень простых процесса [2]. Один из них физический. В трубку помещают несколько крупинок активированного угля, такого, например, какой используется в противогазах (самый лучший уголь получают из скорлупы кокосовых орехов). Уголь пронизан огромным числом пор, так что внутренняя поверхность этих крупинок составляет десятки квадратных метров. Для отделения

ксенона от всех других благородных газов пользуются тем, что все они адсорбируются на активированном угле при разной температуре (от –78 до –196°С), а гелий вовсе не адсорбируется.

От химически активных газов ксенон отделяют при помощи химических процессов. В высоковакуумной системе есть трубка, заполненная титаном. Он может поглотить объем газа, в сотни раз превышающий его собственный объем. При температурах от 200 до 900°С газы вступают в химические соединения с металлом, образуя оксиды, карбиды, нитриды, гидриды. Остается чистейший ксенон. Количество и изотопный состав ксенона определяют на изотопном масс-спектрометре — сложном физическом приборе [1]. С его помощью можно узнать, сколько ксенона содержится в минерале, и рассчитать изотопный состав ксенона.

Однако для применения ксенон-уранового геохронометра нужно было еще многое изучить в самом его механизме. В отличие от других видов радиоактивного распада, когда из каждого радиоактивного материнского изотопа рождается обязательно единственный дочерний изотоп, при делении ядер урана в минералах генерируются пять стабильных изотопов [3]. Нужно было знать изотопный состав ксенона спонтанного деления ²³⁸U, чтобы отличать его от другого радиогенного ксенона, от продукта деления ²³⁵U под действием естественного потока нейтронов, всегда присутствующего в горных породах. Мы предложили способ решить эту проблему, воспользовавшись тем, что в природе существуют химические элементы, интенсивно поглощающие нейтроны. Например, изотопы гадолиния, самария, европия захватывают нейтроны в сотни и тысячи раз эффективнее, чем делящийся под действием нейтронов ²³⁵U. Воспользовавшись этим, мы определили изотопный состав ксенона в таких минералах, где элементы-поглотители нейтронов значительно преобладали над ²³⁵U. В них на долю ²³⁵U нейтронов не остается, и поэтому в этих минералах [самарскит (Y,Er,Ce)(U⁴⁺,Fe²⁺)(Nb,Ta)₂O₆, монацит Ce(PO)₄, гадолинит Y₂FeBe₂(OSiO₄)] ксенон представляет собой чистый продукт только спонтанного деления ²³⁸U.

Другая проблема, которую нам также удалось решить — определение скорости спонтанного деления ²³⁸U. Из результатов исследований физиков-ядерщиков следовало, что скорость спонтанного деления невообразимо мала. За год в 10 — 15 граммах некоторых радиоактивных минералов накапливается всего один атом! Мы разработали “геохимический” метод точного определения скорости спонтанного деления. Были выбраны минералы с такой кристаллической структурой, которая для атомов ксенона почти непреодолима: монацит Ce(PO)₄ и эшинит CeNbTiO₆. Образовавшись при делении, атомы ксенона могут бесконечно долго оставаться в таких минералах. Измерив концентрацию

ксенона в них и определив с помощью уран-свинцового изотопного геохронометра возраст минералов, мы рассчитали скорость спонтанного деления. Среднее время жизни атомов ^{238}U оказалось огромным – $5,9 \cdot 10^{15}$ лет.

Теперь, зная изотопный состав ксенона и скорость спонтанного деления, можно было приступить к применению нового изотопного геохронометра – ксенон-уранового. Сначала был определен возраст большой коллекции радиоактивных минералов из Карелии, Украины, с Урала, из Сибири, Средней Азии, Германии, с Дальнего Востока. Но раз за разом получались обескураживающие результаты: ксенон-урановый геохронометр часто отставал. Лишь очень немногие минералы сохранили свой радиогенный ксенон. Из большинства он явно мигрировал.

Нужно было разобраться с самим процессом миграции, чтобы выяснить причину неисправности геохронометра. Начались многочасовые эксперименты по моделированию миграции: минералы нагревали и наблюдали за выделением ксенона деления [4]. Вот здесь-то и обнаружилась разгадка отставания ксенон-уранового геохронометра. Ксенон покидал минералы странно: сначала скорость выделения возрастала, достигала максимума и уменьшалась почти до нуля, но затем снова резко увеличивалась, и лишь при самой высокой температуре падала (рис. 3). Мы обнаружили, что в каждом из таких пиков миграция ксенона из радиоактивных минералов происходит по закону, напоминающему закон протекания простейших химических реакций. Скорость миграции ксенона из минерала сильно зависит от особого параметра – энергии активации, говорящей о способности кристаллической структуры каждого минерала удерживать ксенон при заданной температуре.

Чем больше энергия активации, тем прочнее удерживается радиогенный ксенон в структуре минерала. Накрепко связан в структуре минерала ксенон высокотемпературных пиков. Для его выделения из минерала требуется огромная энергия активации, достигающая 160 – 200 ккал/моль ксенона. Даже больше того, что необходимо затратить для разрушения химических связей атомов в минералах. Но ксенон низкотемпературных пиков выделяется из минералов с затратой гораздо меньшей энергии, поскольку в кристаллической структуре есть не только доброкачественные, ненарушенные зоны, но и дефектные участки, легко отдающие радиогенный ксенон. Вероятно, они получают в результате самооблучения радиоактивных минералов и внешних химических природных воздействий. Эту неоднородность кристаллической структуры минералов нам и удалось использовать для создания нового метода изотопной геохронологии [5].

Для определения возраста минерала облучим его нейтронами в ядерном реакторе. К тому ксенону

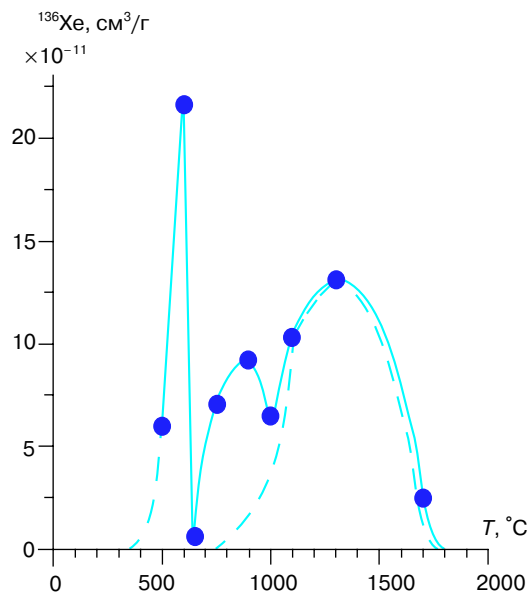


Рис. 3. Кривая выделения ксенона спонтанного деления из уранового минерала. При 500°C выделяется ксенон из тех нарушенных участков кристаллов, откуда часть ксенона уже была потеряна за геологическое время. При 800 – 900°C ксенон отдадут менее нарушенные зоны минерала. Высокотемпературный пик (красная штриховая линия) относится к прочно удерживаемому ксенону, который не мигрирует из минерала в природных условиях.

спонтанного деления (Xe_s), который уже накопился в минерале за геологическое время t , добавится ксенон от деления ^{235}U под действием нейтронов (Xe_n) с иным изотопным составом. Концентрация того и другого зависит от концентрации их материнских изотопов ^{238}U и ^{235}U , но Xe_n – еще и от потока нейтронов в реакторе, а Xe_s – от возраста минерала t . Следовательно, если поток нейтронов известен, соотношение концентраций Xe_s/Xe_n есть функция $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ и t . Но во всех минералах изотопный состав урана один и тот же: $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,8$. Значит, соотношение Xe_s/Xe_n связано только с величиной t или, наоборот, определяемый возраст t зависит только от соотношения Xe_s/Xe_n . Таким образом, в ксенон-урановом геохронометре, в отличие от всех других упомянутых геохронометров, используется соотношение изотопов одного элемента – ксенона. Следовательно, не требуется никаких определений концентраций химических элементов. Важное дополнительное достоинство нового геохронометра – возможность определить правильное геологическое время не по серии минералов, как при пользовании уран-свинцовым или рубидий-стронциевым геохронометрами, а всего лишь по одному образцу.

Это видно на примере определения возраста минерала циркона одного из древнейших регионов Земли – Антарктиды [5]. В районе горы Нейпир сотрудники нашей лаборатории нашли очень древние

породы с возрастом более 3 млрд. лет, но при помощи лишь уран-свинцового изотопного геохронометра. Нужно было убедиться в правильности этих данных. Из гранита выделили кристаллики циркона размером 0,1 – 0,2 мм. Их облучили в ядерном реакторе и исследовали ксенон методом ступенчатого нагрева (рис. 4). Сначала в выделившемся ксеноне соотношение Xe_s/Xe_n было небольшим, потому что при низкой температуре газ выделяется только из нарушенных участков кристаллической структуры минерала. За геологическое время они потеряли часть ксенона спонтанного деления Xe_s . Геохронометр показывает малый возраст, отстает. Но по мере перехода к более высоким температурам ступеньки изотопной “лестницы” поднимаются все выше. Кажущийся возраст все увеличивается. Наконец, в самом высокотемпературном диапазоне вместо ступеней возникает плато. Теперь ксенон

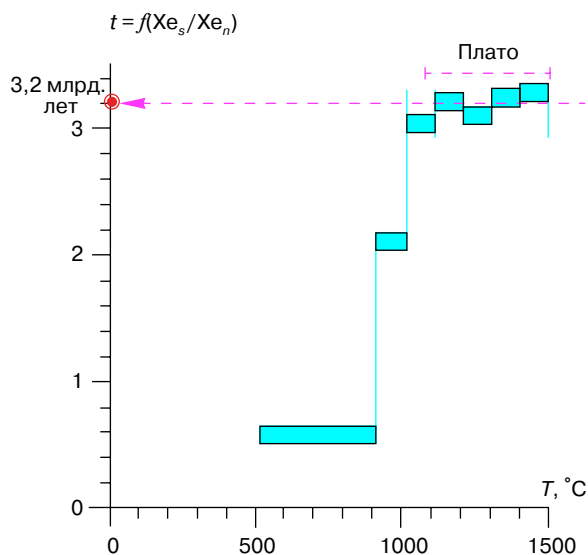


Рис. 4. Определение возраста минералов по “плато” с помощью ксенон-уранового изотопного геохронометра.

При относительно низкой температуре 500 – 900°C из минерала выделяется газ, находившийся в нарушенных зонах кристаллической структуры, потерявших часть радиогенного ксенона (Xe_s) в течение геологической истории минерала, поэтому соотношение Xe_s/Xe_n в этих порциях газа занижено. Вычисленный возраст, зависящий от этого изотопного соотношения, также меньше действительного. С повышением температуры выделение ксенона происходит из участков структуры, все более прочно удерживающих радиогенный ксенон. При самых высоких температурах ксенон выделяется из таких зон, которые его полностью сохранили за геологическую историю минерала. В них соотношение Xe_s/Xe_n не искажено потерями, возраст тоже. Поэтому в нескольких высокотемпературных ступенях повторяется одно и то же соотношение Xe_s/Xe_n , отвечающее действительному возрасту минерала.

выделяется из доброкачественных, ненарушенных участков кристалла. Соотношение Xe_s/Xe_n здесь истинное, не искаженное потерями за геологическое время. И рассчитанный по нему возраст минерала тоже правильный – 3,2 млрд. лет!

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, благодаря радиоактивному распаду природных изотопов можно создать изотопные геохронометры. Время рассчитывают по соотношению концентраций радиогенного и радиоактивного изотопов в минерале. Но из-за захвата изотопов при минералообразовании и миграции изотопов при вторичных природных воздействиях на минералы изотопные геохронометры могут “убегать” вперед или отставать. С помощью особых приемов можно определять возраст даже тех минералов, в которых показания изотопных геохронометров искажены. Они требуют исследования нескольких образцов минералов, взятых из одной и той же породы и предположительно образованных в одно и то же время. С помощью графических построений для серии образцов можно определить время минералообразования. Нам удалось найти способ определения возраста с помощью не серии, а одного минерала путем исследования газов, выделяющихся при его ступенчатом отжиге. Методы изотопной геохронологии очень важны в современных геологических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989, 590 с.
2. Шуколюков Ю.А. Часы на миллиард лет. М.: Энергоатомиздат, 1984, 144 с.
3. Озима М., Подосек Ф. Геохимия благородных газов. Л.: Недра, 1987, 343 с.
4. Крылов Д.П. Миграция ксенона в цирконах. // Петрология. 1994. Т.2. № 3. С. 259 – 265.
5. Шуколюков Ю.А., Крылов Д.П., Мешик А.П. Определение возраста цирконов из высокометаморфизованных пород методом Xe_s-Xe_n -спектров // Геохимия. 1994. № 8, 9. С. 1212 – 1226.

* * *

Юрий Александрович Шуколюков, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией “Геохимия изотопов” Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии наук. Автор 7 монографий и более 300 статей.