

О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ АРГОНОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Макаров В.П. (МГГРУ)

litolog@msgpa.msgpa.ru; тел.: (095) 433- 56- 44 (доб. 11- 78)

При определении возраста минералов используются продукты радиоактивного распада некоторых элементов. Методически применяются два класса радиогенных систем: изотопная Pb- Pb –система и изобарные K- Ar и Rb- Sr- системы. Формы вхождения материнских (U, K, Rb) и большинства дочерних элементов известны и, как правило они являются минералообразующими элементами. Для урана – это урановые (уранинит, настуран, урановая смолка) и урансодержащие (циркон, монацит и пр.) минералы. Предполагаемая форма вхождения радиогенного свинца – PbO (А.А. Киркинский, 1965; Ш.А. Магомедов, 1970). Форма нахождения радиогенного аргона Ar, образующегося при распаде радиоактивного калия K, изучена не достаточно. Предполагается, что Ar может находиться в виде иона. Для ионизации атома Ar необходимы большие энергии, что обуславливает отсутствие собственных соединений элемента. Для ионизации его до Ar^{+1} требуется энергия в 15 эВ, или около 346,6 ккал/М, до иона Ar^{+2} - 27,5 эВ (633,4 ккал/М). В то же время для соседнего неона Ne первый потенциал ионизации равен 21.56 эВ (В.И. Лебедев, 1957). Для родственных Ar инертных газов -криптона Kr и ксенона Xe- эти энергии меньше: для Kr^{+1} энергия ионизации равна 14.06 эВ, для Xe^{+1} - 12.19 эВ, и они имеют собственные соединения: - KrF_2 , KrF_4 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , $XeOF_6$, $BaXeO_4$. Ar, Kr и Xe сближает друг с другом наличие гидратированных форм: $Ar \cdot 6H_2O$; $Kr \cdot 6H_2O$ и $Xe \cdot 6H_2O$ (Э.К. Герлинг, 1961; Н.Л. Глинка, 1974). Эта же близость друг другу газов иллюстрируется и близостью орбитальных атомных радиусов: $rAr^0 = 0.659$; $rKr^0 = 0.795$ и $rXe^0 = 0.986 \text{ \AA}$, в то время, как $rNe^0 = 0.354 \text{ \AA}$. Орбитальный радиус Ar близок таковому для K: $rK^{+1} = 0.592 \text{ \AA}$ (А.А. Годовиков, 1982). По А.А. Марашеву (1982) электросродство (ЭС) ионов этих элементов выражается значениями (в ккал): Ne^{+1} - ЭС= 237; Ar^{+1} –170; Kr^{+1} – 156; Xe^{+1} – 135; кроме того, Ne^{+2} – 592; Ar^{+2} – 403; Kr^{+2} – 361. По своим энергетическим характеристикам отличие Ar от соседнего Kr намного меньше, чем от соседнего Ne. По этим параметрам Ar находится на таком пределе, который при благоприятных условиях может способствовать образованию собственных соединений, в том числе и минералов.

Анализ условий образования радиогенного аргона показывает возможность существования ионизированной формы Ar в минералах. Во- первых, Ar^{+1} образуется естественным путем при радиоактивном распаде. Во- вторых, при возникновении Ar образуется ядра отдачи, обладающие средней энергией в 100 МэВ (В.М. Ершов, 1974), которой достаточно для ионизации атома Ar. В- третьих, распад ядра ^{40}K осуществляется по реакции, в основе которой лежит K- захват электрона с внутренней электронной орбиты ядром атома K. Внешняя электронная оболочка некоторое время сохраняет строение, которое она имела в оболочке атома K. В этом случае ион K^{+1} превращается в ион $^{40}Ar^{+}$. Поэтому первые порции атомов ^{40}Ar могут замещать атомы K в минералах, чему может способствовать близость размерных параметров атомов и ионов элементов. Поскольку при распаде ядра атома K образуется также и радиогенный кальций Ca^{+1} , то при благоприятных условиях затем осуществляется окислительно- восстановительная реакция $Ar^{+} + Ca^{+} = Ar^0 + Ca^{++}$. Следовательно, в решетке атома могут быть две формы аргона: Ar^0 и Ar^{+1} .

Одним из методов анализа форм Ar является изучение диффузии Ar в минералах. Исследованиями методом отжига выявлено несколько стадий выделения газа, которые условно объединяют в две группы.

Группа I- выделение газа происходит до $T = 300-450^{\circ}\text{C}$ с энергиями активации (ЭА) до 30- 40 ккал/М. Интерпретация этих данных в некоторой степени не однозначна. По Э.К. Герлингу (1961) эта низкотемпературная группа обусловлена диффузией по вакансиям, дыркам и нарушениям в решетке минерала. Диффузия осуществляется по механизму химической реакции I-го порядка, а не по кинетике Аррениуса (Э.К. Герлинг и др., 1965, Х.И. Амирханов и др., 1959, А.С. Батырмурзаев, 1982) и не соответствует механизму ионной проводимости и самодиффузии положительных ионов, характерной для ионов K, Na (А.С. Батырмурзаев, 1982) и свинца (Ш.А. Магомедов, 1971. Анализ глауконитов и мусковитов (С.С. Сардаров, 1963 выявил аналогию в механизме выделения Ar и H_2O . Это позволяет высказать предположение, что аргон первой группы выделения представлен нейтральной формой аргона, перемещающимися преимущественно по дефектам решетки и вакансиям с низкими значениями ЭА.

II группа- это диффузия при температурах более 500°C до температуры плавления (И.М. Морозова и др., 1977, Г.Ш. Ашкинадзе и др., 1977). В этой группе выделяются три подгруппы с зонами выделения Ar (микроклины, ортоклазы, биотиты, амфиболы) в $600-800^{\circ}\text{C}$, $1030-1110$ и $1390-1500^{\circ}\text{C}$ и ЭА= 50- 70 ккал/М, достигая в биотитах, амфиболах 200 ккал/М, а в уранинитах- и 340 ккал/М (И.М. Морозова и др., 1977; Э.К. Герлинг и др., 1966). Для сравнения отметим, что для самодиффузии U в UO_2 ЭА = 104,6 ккал/М (Lindner R., Schmitz F, 1961); в ксенотиме, монаците, бритоците, самарските ЭА(Xe)= 120- 131 ккал/М (около 65- 85% газа) (Г.Ш. Ашкинадзе 1970). В целом, наиболее распространена подгруппа с ЭА= 40- 70 ккал/М, установленными в калийсодержащих минералах (ортоклаз, микроклин, биотит, мусковит и пр.) (R. Freer, 1981; М. Озима, Ф.А. Подосек, 1987). На этих интервалах ЭА(Ar) близки таковым для K.

Высокие значения ЭА не могут быть объяснены действием простых химических реакций I-го порядка. Эти значения ЭА близки энергиям кристаллических решеток (КР) и связей между элементами в этих решетках. Так, энергия химической связи в паре Si – O равна 89 ккал/М, Si – H – 75ккал/М (Э.К. Герлинг и др., 1955; 1961). Следовательно, высокие ЭА(Ar) отражают энергию химической связи Ar в решетке, и изъятие Ar происходит с разрывом этих связей. Это возможно, если соблюдаются законы формирования КР с участием Ar, а это возможно, если Ar является элементом этой КР и входит в нее в ионной форме, в частности, замещая в решетке K.

Бытие Ar- минералов может быть экспериментально проверено при насыщении ионизированным аргоном расплава K- минерала. Скорее всего это- калишпаты (концентрация K_2O достигает 17 вес. %) или лейцит ($\text{K}_2\text{O} = 21,5$ вес. %). Главной проблемой может стать не ионизация Ar, а удаление свободного K.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-18.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна