

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ РАДИОГЕННЫХ ИЗОТОПОВ СВИНЦА ПРИ ПОЛОСТНОМ
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ С УЧАСТИЕМ КОЛЛОИДОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
РАССМОТРЕНИЕ В ПРИЛОЖЕНИИ К U-Pb ДАТИРОВАНИЮ МОЛОДЫХ МИНЕРАЛОВ

С.Э. Пашенко, Ю.В. Дублянский*

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3, Россия

* Институт минералогии и петрографии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

Представлена полуэмпирическая модель, описывающая процессы образования, миграции и накопления в опале при полостном минералообразовании радиогенного свинца (Pb_{Rn}). В отличие от свинца, образующегося *in situ* при распаде урана, захваченного опалом, Pb_{Rn} обязан своим происхождением урану, присутствующему в окружающей полость породе. Его вхождение в опал, образующийся в полости, описывается цепочкой процессов: распад „родительского“ урана с образованием радона — эманация и диффузионная миграция радона из породы в полость — распад радона с образованием свинца — диффузионная миграция свинца в полости — адсорбция свинца на коллоидных частицах кремнезема — коагуляция и седиментация коллоидных частиц — образование опала. Помимо адсорбционного захвата на коллоидных частицах, Pb_{Rn} может входить в растущий опал также за счет прямого диффузионного потока на его поверхность. Последний механизм приложим также к минералам, образующимся путем кристаллизации из ионных растворов; он менее эффективен, чем механизм, связанный с адсорбцией на коллоидных частицах.

Распределение изотопов Pb_{Rn} в полости зависит от геометрии последней, а также от периода полураспада „родительского“ изотопа Rn. В полости, заполненной неподвижной водой, профили концентрации Pb_{Rn} имеют максимумы на некотором удалении от стенки полости. Движение воды через полость приводит к более сложному распределению изотопов Pb_{Rn} . Разработана модель, описывающая накопление Pb_{Rn} на мицеллах кремнезема в процессе роста последних до критического размера коагуляции (5—10 нм), а также в процессе последующей коагуляции. Для мицелл с размерами 5—50 нм расчетные концентрации Pb_{Rn} дают хорошее соответствие с содержаниями Pb в молодых (миоцен и моложе) природных опалах.

Опал, образующийся в открытых полостях в кислых вулканических породах (содержание U = 4—5 г/т), должен захватывать значительные количества Pb_{Rn} . Если к такому опалу применить обычные уравнения U-Pb датирования, расчетные возрасты окажутся завышенными. Последнее справедливо для геологически молодых образцов (возраст менее ≈30 млн лет). С увеличением возраста опала доля образующегося *in situ* свинца возрастает, и поправка на Pb_{Rn} становится пренебрежимо малой.

Опал, свинец, радон, коллоиды, коагуляция, U-Pb датирование.

MIGRATION OF RADIOGENIC LEAD ISOTOPES ON COLLOIDAL MINERAL FORMATION
IN OPEN CAVITIES: THEORETICAL ASPECTS AS APPLIED TO U-Pb DATING OF YOUNG MINERALS

S.E. Pashchenko and Yu.V. Dublyansky

A semi-empirical model is presented, which describes the processes of formation, migration, and accumulation of radiogenic lead (Pb_{Rn}) in opals deposited in open cavities. In contrast to lead that forms *in situ* through radioactive decay of uranium trapped by opal, Pb_{Rn} is produced from uranium disseminated in the rock enclosing the cavities. Its incorporation into the opal is described by the following chain of processes: decay of parental uranium to yield radon – emanation and diffusion migration of radon from the rock into the cavity – decay of radon to yield lead – diffusion migration of lead in the cavity – adsorption of lead on colloidal silica particles – coagulation and sedimentation of the colloidal particles – formation of opal. Besides the colloidal adsorption, Pb_{Rn} can also be incorporated into the growing opal through direct diffusion flow onto its surface. The latter mechanism is also relevant to minerals crystallizing from ionic solutions; it is less efficient than the mechanism of colloidal adsorption.

Distribution of Pb_{Rn} isotopes throughout a cavity depends on the cavity geometry and the half-life of the parental Rn isotope. In cavity filled with stagnant water, the concentration profiles of Pb_{Rn} show maxima at some distance from the cavity wall. The movement of water through a cavity leads to a more complex distribution of Pb_{Rn} isotopes. The model describes the accumulation of Pb_{Rn} on silica micelles during their growth until the critical

size of coagulation (5–10 nm) is reached and during the subsequent coagulation. For micelles 5–50 nm in size, the calculated concentrations of Pb_{Rn} agree with those in young (Miocene and younger) natural opals.

Opals formed in open cavities in acid volcanic rocks (with $U = 4\text{--}5$ ppm) can trap significant amounts of Pb_{Rn} . Applying standard U-Pb dating equations, which ignore Pb_{Rn} , will yield an overestimated age of such opals. This is true for young opals (younger than ~30 Ma). As the age of opal increases, the share of radiogenic Pb formed *in situ* also grows, and the Pb_{Rn} correction becomes negligible.

Opal, lead, radon, colloids, coagulation, U-Pb dating

ВВЕДЕНИЕ

В связи с существенно возросшей за последние годы точностью и разрешающей способностью аппаратуры, используемой для изотопных анализов, участились попытки применения U-Pb метода для датирования молодых (миоцен—голоцен) минеральных образований [1—4]. В качестве необходимого и достаточного условия, указывающего на принципиальную применимость метода, называется наличие в исследуемых образцах высоких содержаний U (сотни г/т) и низких — нерадиогенного изотопа ^{204}Pb . Другой формой выражения этого условия являются большие значения показателя $\mu = ^{238}U/^{204}Pb$ [5].

Ранее мы высказали гипотезу, что вышеупомянутое условие хоть и необходимо, но не достаточно для успешного применения U-Pb метода [6]. Согласно этой гипотезе, существенные искажения в расчетный U-Pb возраст может внести „дополнительный“ радиогенный свинец, попадающий в датированный минерал извне, в процессе распада U, содержащегося во вмещающей породе, и последующей диффузионной миграции и распада дочерних изотопов радона (в дальнейшем свинец, образовавшийся по такому механизму, будет обозначаться Pb_{Rn}). Этот механизм должен приобретать особую значимость для минеральных фаз, образующихся в открытых полостях из коллоидных растворов (к примеру, опал).

Поступление Pb_{Rn} в минерал может быть описано следующей цепочкой процессов.

Эманация и диффузионная миграция радона. В процессе распада ^{238}U и ^{235}U , содержащихся во вмещающих породах, образуются промежуточные элементы. В цепочках распада каждого из родительских элементов имеется по изотопу радона (^{222}Rn и ^{219}Rn). Поскольку радон — газ, он обладает значительной способностью мигрировать за счет диффузии. Если распадающиеся атомы U находятся вблизи стенки открытой полости в породе, атомы радона могут диффундировать из породы в полость, и дальнейшая их миграция происходит в заполняющей полость жидкости.

Диффузионная миграция свинца. В соответствии со своими константами распада, изотопы радона превращаются в стабильные изотопы свинца (^{206}Pb и ^{207}Pb). Распределение этих изотопов Pb в полостях будет определяться диффузионными пробегами (за время жизни) родительского радона и всех промежуточных членов цепочки распада, а также последующей диффузионной миграцией собственно изотопов свинца.

Адвекционная миграция свинца. Если вода, заполняющая полость, движется, то дополнительный вклад в миграцию свинца вносит адвекция.

Адсорбция свинца на коллоидных частицах. Атомы свинца, образующиеся при распаде радона в полости, адсорбируются на поверхности коллоидных частиц кремнезема.

Коагуляция и седиментация коллоидных частиц. Чтобы трансформироваться в опал, коллоидные частицы кремнезема должны укрупниться. По достижении критического размера начинается коагуляция частиц, и их последующая седиментация под действием силы тяжести.

Приведенная выше цепочка процессов описывает попадание в опал радиогенного свинца из „внешнего“ источника. Помимо этого, радиогенный свинец может быть привнесен минералообразующим раствором (так называемый „обычный свинец“), а также образоваться в опале *in situ* за счет распада урана, захваченного опалом. Именно этот последний тип свинца представляет интерес с точки зрения геохронологии. При использовании систем $^{206}Pb\text{—}^{238}U$ и $^{207}Pb\text{—}^{235}U$ для получения корректных возрастов весь радиогенный свинец, поступивший в систему извне, должен быть вычтен до начала расчета возраста.

В настоящей статье приводится теоретический анализ приведенной выше цепочки процессов. Для того чтобы приблизить теоретические количественные оценки к геологической реальности, мы использовали в расчетах геохимические параметры риолитовых туфов горы Яка (Невада, США) и эпигенетических опала и халцедона, присутствующих в литофизах и открытых трещинах в этих туфах. Данные по концентрациям U в породах взяты из отчета [7]; масс-спектрометрические определения изотопных отношений U и Pb в более чем 60 образцах минералов кремнезема опубликованы в работе [3]*.

МОДЕЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ 1. СФЕРИЧЕСКАЯ ПОЛОСТЬ, ЗАПОЛНЕННАЯ НЕПОДВИЖНОЙ ВОДОЙ

Потоки изотопов в полость. Рассмотрим случай, когда различные изотопы, образующиеся в результате распада урана, находящегося в породе, поступают в заполненную водой сферическую полость

* Численные данные были любезно предоставлены нам Л. Неймарком в 2001 году, до опубликования статьи [3].

радиусом R . Обозначим поток k -го изотопа I_k , его коэффициент диффузии D_k и начальную концентрацию в воде $N_k(0)$. С учетом цепочки радиоактивного распада, для концентрации компонента N_k можно записать:

$$\frac{dN_k}{dt} = D_k \cdot \Delta N_k + \lambda_{k+1} \cdot V_{k+1} - \lambda_k \cdot N_k, \quad (1)$$

где индекс $k + 1$ обозначает изотоп, из которого образуется k -й член цепочки распада.

Граничные условия

$$\left. \frac{dN_k}{dR} \right|_S = I_k, \quad (2)$$

где S — площадь поверхности полости. В данной записи поток I_k объединяет различные физические механизмы, такие как „обычное“ химическое растворение, ускоренное выщелачивание дочерних продуктов распада за счет повреждения кристаллической решетки атомами отдачи при α -распаде (образование микроканалов), а также прямой выброс дочерних элементов в воду с поверхности породы при α -распаде.

Нормализованные дифференциальные уравнения для Rn. На примере цепочки распада ^{238}U — ^{222}Rn рассмотрим уравнение, описывающее генерацию радона в породе вследствие распада его родительских элементов. В геометрии плоская стенка—вода изменение концентрации ^{222}Rn при условии равновесия в цепочке распада ^{238}U , можно записать как:

$$\frac{d^{222}\text{Rn}}{dt} = D_{\text{Rn-rock}} \frac{d^2^{222}\text{Rn}}{dx^2} + \lambda_{238} \cdot ^{238}\text{U} - \lambda_{222} \cdot ^{222}\text{Rn}, \quad (3)$$

где t — время, x — координата, $D_{\text{Rn-rock}}$ — коэффициент диффузии радона в породе, λ — константа распада, ^{238}U и ^{222}Rn — концентрации соответствующих изотопов. Равновесная концентрация радона в породе на большом удалении от полости (∞) определяется как

$$^{222}\text{Rn}(\infty) = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{222}} ^{238}\text{U}(\infty). \quad (4)$$

Введем новую переменную — нормализованную концентрацию радона:

$$\eta = \frac{^{222}\text{Rn}}{^{222}\text{Rn}(\infty)} = \frac{^{222}\text{Rn}}{^{238}\text{U}(\infty)} \frac{\lambda_{222}}{\lambda_{238}}. \quad (5)$$

После этого уравнение (3) можно переписать в виде

$$\frac{d\eta}{dt} = D_{\text{Rn-rock}} \frac{d^2\eta}{dx^2} + \lambda_{222}(1 - \eta). \quad (6)$$

Распределение радона в полости. Рассмотрим концентрации радона в заполненной водой сферической полости, принимая во внимание эманацию радона из вмещающей породы и его диффузию в воде, заполняющей полость. Поскольку радон — газ, мы считаем, что он не адсорбируется на стенках полости, тогда как его дочерние продукты адсорбируются с коэффициентом аккомодации $\alpha = 1$.

Уравнение (1) может быть решено численно:

$$^{222}\text{Rn} = \frac{^{238}\text{U}_{\text{rock}} \cdot \lambda_{238}}{\lambda_{222}} \exp \left[\left[-B(R_0, 222) \cdot \left[\frac{\lambda_{222}}{D_{\text{Rn}}} \right] \right]^{0,5} \cdot x \right]. \quad (7)$$

Коэффициент B в этом уравнении определяется численно и зависит только от размеров полости (R_0) и времени распада ^{222}Rn . Принимая во внимание различие коэффициентов диффузии радона в твердом теле (породе) и в воде ($D_{\text{Rn-rock}}$ и $D_{\text{Rn-water}}$), более полное решение для области вблизи стенки полости может быть записано как

$$^{222}\text{Rn} = \frac{^{238}\text{U}_{\text{rock}} \cdot \lambda_{238}}{\lambda_{222}} \cdot (A_1 + A_2), \quad (8)$$

где

$$A_1 = \left[1 - \frac{\left[\frac{D_{\text{Rn-rock}}}{D_{\text{Rn-water}}} \right]^{0,5}}{1 + \left[\frac{D_{\text{Rn-rock}}}{D_{\text{Rn-water}}} \right]^{0,5}} \cdot \exp \left[\left[B_1(R_0, 222) \cdot \left[\frac{\lambda_{222}}{D_{\text{Rn-rock}}} \right] \right]^{0,5} \cdot x \right] \right] \text{ при } x < 0 \quad (9)$$

и

$$A_2 = \left[\frac{1}{1 + \left[\frac{D_{Rn - rock}}{D_{Rn - water}} \right]^{0,5}} \cdot \exp \left[-B_2(R_0, 222) \cdot \left[\frac{\lambda_{222}}{D_{Rn - water}} \right]^{0,5} \cdot x \right] \right] \text{ при } x > 0. \quad (10)$$

Диффузионная подвижность дочерних продуктов радона. Изотопы радона химически инертны, поэтому можно считать, что их распределение в породе и в воде определяется, в первую очередь, коэффициентами диффузии. В цепочках распада соответствующих изотопов радона до стабильных ^{206}Pb и ^{207}Pb имеется ряд дочерних элементов, присутствие которых усложняет расчет концентраций радиогенных изотопов свинца в модельной полости по двум причинам. Во-первых, химические свойства этих элементов (например, Po и Bi) отличаются от свойств свинца; поэтому их сорбция и десорбция с поверхности мицелл и растущих минералов может отличаться от таковой для Pb. Во-вторых, при α -распаде родительского элемента, адсорбированного на поверхности минерала или коллоидной частицы, следующие в цепочке дочерние элементы имеют существенную вероятность быть выброшенными обратно в раствор. Можно показать, что для дочернего атома, образовавшегося в результате α -распада родительского атома, адсорбированного на коллоидной частице размером 0,1 мкм, вероятность вернуться в раствор составляет около 50 %.

Диффузионная подвижность в цепочке $^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$. Период полураспада ^{222}Rn составляет $T_{1/2} = 3,8$ дня; его дочерний элемент ^{218}Po имеет $T_{1/2} = 3,1$ мин. Принимая коэффициент диффузии атомов в воде равным $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, средний радиус диффузионного смещения (среднее расстояние, на которое атом дочернего изотопа может продиффундировать от места, где он образовался в результате распада родительского изотопа, до того момента, когда он сам распадется) для ^{218}Po может быть оценено как:

$$R_{eff}(^{218}\text{Po}) \cong [D \cdot T_{1/2}(^{218}\text{Po})]^{0,5} \cong 0,04 \text{ см}. \quad (11)$$

Эффективный радиус смещения для всей цепочки $^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ находится как корень квадратный из суммы квадратов всех промежуточных радиусов смещения (R_{eff}). Поскольку некоторые члены цепочки ^{238}U имеют довольно значительные радиусы диффузионного смещения ($R_{eff}(^{210}\text{Pb}) = 84 \text{ см}$, $R_{eff}(^{210}\text{Bi}) = 2 \text{ см}$, $R_{eff}(^{210}\text{Po}) = 10,9 \text{ см}$), в модельной полости с $R = 10 \text{ см}$ эти изотопы неизбежно проконтактируют со стенкой полости. Поэтому их концентрация в заполняющей полости воде будет определяться не только кинетическими факторами, но и условиями равновесия на границе вода—порода.

Диффузионная подвижность в цепочке $^{219}\text{Rn} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$. В этой цепочке наибольший радиус смещения $R_{eff}(^{211}\text{Pb}) = 0,15 \text{ см}$. Поэтому в задачах с характерными временами, превышающими 1 ч, диффузия свинца в воде может быть аппроксимирована упрощенной цепочкой $^{219}\text{Rn} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$.

Характерные масштабы: полости и тонкие трещины. Рассматривая средние радиусы диффузионного смещения изотопов, мы принимали, что диффузия проходит в заполненной водой полости радиусом $R = 5\text{—}25 \text{ см}$. Следует отметить, что ситуация будет существенно иной, если распад радона и последующая диффузия дочерних изотопов происходят в тонких трещинах или в порах. При ширине трещины (диаметре поры) около 0,1 см для многих промежуточных членов цепочек распада вероятность коснуться стенки и быть адсорбированными становится значительной. Поэтому граничные условия процесса в узких трещинах(порах) будут отличаться от таковых для широких трещин и полостей.

Концентрации изотопов Pb в полости. В цепочке распада ^{235}U изотоп ^{219}Rn переходит в стабильный изотоп ^{207}Pb менее чем за 1 день. В цепочке распада ^{238}U два промежуточных члена имеют значительно большие периоды полураспада: ^{210}Pb ($T_{1/2} = 23$ года) и ^{210}Po ($T_{1/2} = 138$ дней). Используем концентрации изотопов в породе, соответствующие, в первом приближении, таковым в риолитовых туфах горы Яка: $^{238}\text{U} = 5 \text{ г/т}$ ($\approx 2,5 \cdot 10^{16} \text{ ат.} \cdot \text{см}^{-3}$) и, в соответствии с изотопным соотношением природного урана, $^{235}\text{U} = 0,0075 \cdot ^{238}\text{U}$. Используя развитый выше подход, можно получить следующие равновесные концентрации атомов радона на контакте вода—порода: $^{222}\text{Rn} \cong 30000 \text{ ат.} \cdot \text{см}^{-3}$ и $^{219}\text{Rn} \cong 0,01\text{—}0,03 \text{ ат.} \cdot \text{см}^{-3}$. Скорости образования изотопов свинца на этой границе составляют: для стабильного ^{207}Pb — $0,004 \text{ ат.} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и для радиоактивного ^{210}Pb — $0,055 \text{ ат.} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

В системе имеется несколько характерных временных масштабов, определяющих максимальные концентрации изотопов Pb, которые могут достигаться в полости. Первый масштаб — это время, необходимое для достижения равновесной концентрации изотопов Pb (принимая, что поверхность полости служит „стоком“ для этих изотопов). Это время определяется коэффициентом диффузии Pb в воде* и

* В настоящей работе мы упрощаем задачу, не рассматривая конкретные частицы и соединения свинца, которые будут присутствовать в растворе. К примеру, согласно термодинамическим расчетам, в гидрогеохимических условиях горы Яка свинец должен находиться в форме PbOH^+ и в подчиненных количествах Pb^{2+} . Поскольку коэффициенты диффузии этих частиц отличаются на величину, не превышающую 2, в настоящей постановке задачи такое упрощение можно считать приемлемым.

размером полости. Принимая $D_{Rb-water} = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, время, необходимое для установления равновесных концентраций Pb в полостях с $R = 1, 5$ и 10 см, будет $t_{eq} = 1-2$ дня, 30 дней и 120 дней соответственно.

ОБРАЗОВАНИЕ И НАКОПЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ Pb В ПОЛОСТИ, ЗАПОЛНЕННОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ВОДОЙ

Рассмотрим распределение изотопов Pb, образующихся в результате распада Rn в полости. Формально задача может быть записана (на примере ^{222}Rn) следующим образом:

$$\frac{\partial^{222}\text{Rn}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\Delta^{222}\text{Rn} - \lambda_{222} \cdot ^{222}\text{Rn}(\mathbf{r}, t), \quad (12)$$

$$\frac{\partial^{210}\text{Pb}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\Delta^{210}\text{Pb} + \lambda_{222} \cdot ^{222}\text{Rn}(\mathbf{r}, t). \quad (13)$$

Граничные условия. Предположим, что концентрация Rn на поверхности полости ($R = R_{sphere}$) соответствует значениям, полученным в уравнении (8).

$$^{222}\text{Rn}(t, R_{sphere}) = \frac{^{226}\text{Ra}_{rock} \cdot \lambda_{226}}{\lambda_{222}} \cdot \left[\frac{2}{1 + \left(\frac{D_{Rn-rock}}{D_{Rn-water}} \right)^{0,5}} \right]. \quad (14)$$

Можно показать, что уравнение, описывающее концентрацию изотопов Pb в полости, не имеет стационарного решения, хотя и имеет асимптотическое решение при бесконечном времени ($t = \infty$). Это связано с тем, что по условиям задачи изотопы Pb накапливаются в полости и „гибнут“ (адсорбируются) при контакте со стенкой полости. Численные решения уравнения накопления изотопов Rn и Pb в полостях различных размеров приведены на рис. 1

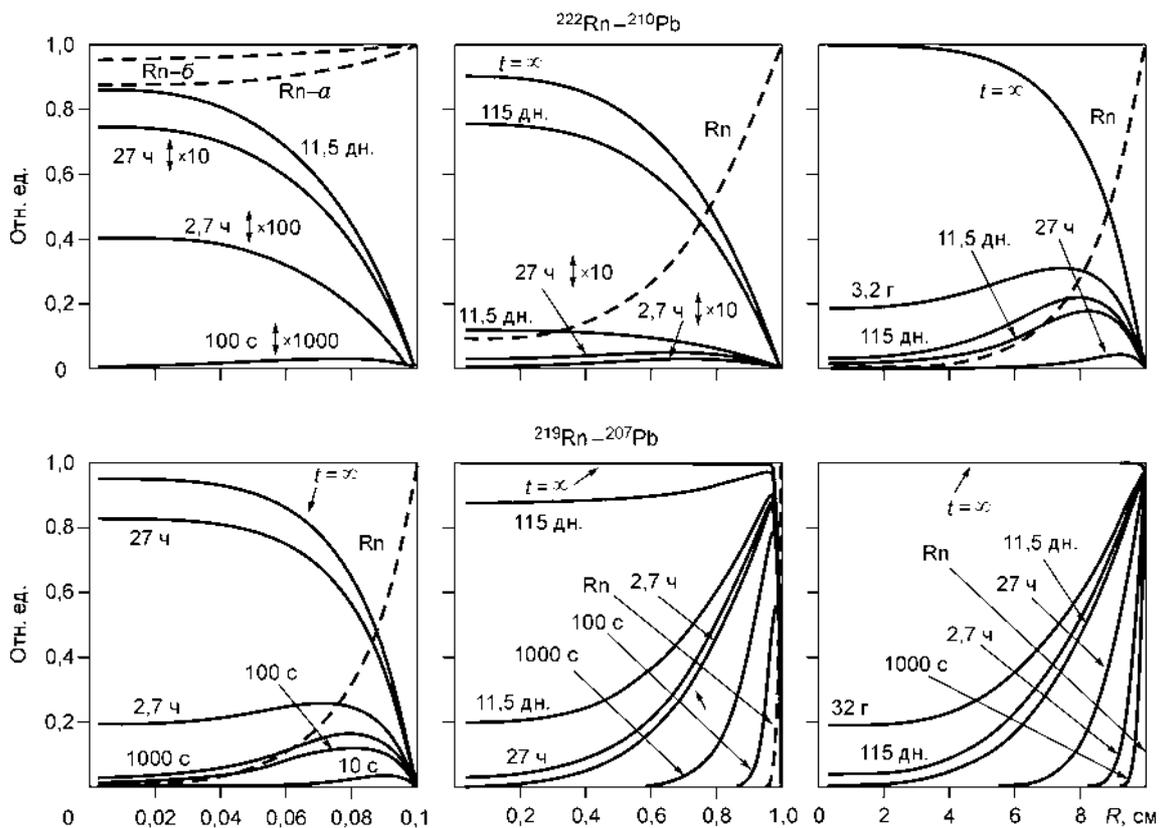


Рис. 1. Кинетика накопления изотопов свинца (сплошные линии) и равновесные профили концентраций изотопов радона (штриховые линии) в сферических полостях с $R = 0,1, 1$ и 10 см для двух цепочек распада.

Кривые Rn—*a* и Rn—*b* на верхнем левом рисунке описывают численное и аналитическое экспоненциальные решения соответственно. В полости щелевидной геометрии шириной $H = 0,1, 1$ и 10 см, распределения изотопов схожи с показанными на рисунке.

Анализ результатов для цепочки ^{222}Rn — ^{210}Pb — ^{206}Pb . В этой цепочке распада все промежуточные компоненты быстро (менее чем за 1 ч) переходят в ^{210}Pb . Из рис. 1 видно, что для полости радиусом $R = 0,1$ см концентрация Rn в центре полости быстро достигает асимптотического значения 0,9. (Отметим, что результаты, полученные для сферической полости радиусом $R = 0,1$ см, приложимы также и к щели шириной $H = 0,1$ см.) Для асимптотического решения ($t = \infty$) должно выполняться равенство

$$\text{Pb}(\infty, x) + \text{Rn}(\infty, x) = 1. \quad (15)$$

Концентрации ^{222}Rn и ^{210}Pb достигают квазиравновесных значений приблизительно за 1 день. В полости с $R = 1$ см распределения существенно отличаются. Концентрации Rn в центре полости устанавливаются на уровне 0,1. Это означает, что Pb может накапливаться до тех пор, пока его значения не достигнут 0,9. Накопление, однако, протекает довольно медленно, так что концентрация в 0,77 достигается только через 115 дней. Для полости с $R = 10$ см концентрация Rn в центре полости практически равна нулю, что дает асимптотическое решение $\text{Pb} = 1$. Однако процесс настолько медленный, что для того чтобы концентрация Pb в центре полости достигла величины 0,2 необходимо более 3 лет. Если принять, что характерное время смены воды в полостях с размерами до $R = 10$ см колеблется между 1 и 10 днями, то кривые распределения Pb имеют максимум на расстоянии 1—2 см от стенки полости.

Анализ результатов для цепочки ^{219}Rn — ^{207}Pb . В этой цепочке распада отсутствуют элементы со значительными величинами радиуса диффузионного смещения, поэтому расчеты могут быть отнесены непосредственно к ^{207}Pb . Короткий период полураспада ^{219}Rn ($T_{1/2} = 4$ с) приводит к существенным различиям с рассмотренной выше системой ^{222}Rn — ^{210}Pb — ^{206}Pb . Радон не может отойти от стенки на расстояние более 0,03 см, в связи с чем доминирующим процессом в перераспределении ^{207}Pb в полости становится диффузия. К примеру, для полости с $R = 0,1$ см асимптотическое распределение ^{207}Pb достигается за десятки часов. При временах менее 1 ч отмечается острый максимум вблизи стенки полости. Для сферических полостей с $R = 1$ и 10 см этот максимум существует настолько близко к стенке полости, что концентрацию ^{207}Pb можно принять монотонно убывающей по направлению к центру полости. Для характерного времени 10 дней существенные концентрации ^{207}Pb могут находиться на расстояниях до 4 см от стенки полости.

Сравнение теоретических оценок и экспериментальных данных. Из приведенных выше расчетов очевидно, что кинетика аккумуляции изотопов Pb в полости может привести к появлению нелинейных распределений Pb внутри полости. Характер этих распределений должен различаться и зависеть от типа родительского изотопа Rn (долгоживущий или короткоживущий). Примем в качестве рабочей гипотезы возможность того, что эти неравномерные распределения могут быть „зарегистрированы“ минералами, растущими в полости. Для того чтобы проверить эту гипотезу, мы использовали данные по содержанию изотопов Pb в опалах, образовавшихся на различной высоте от основания минеральных корок из полостей горы Яка [3]. На рис. 2 сравниваются общие содержания изотопов свинца с содержаниями, скорректированными

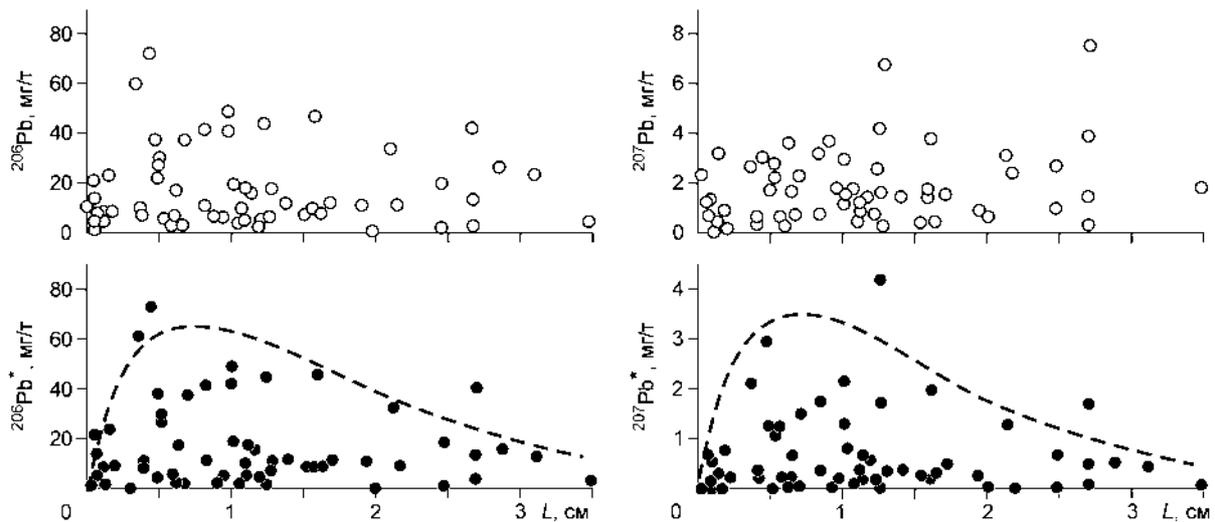


Рис. 2. Распределение полных (измеренных) концентраций различных изотопов свинца и соответствующие величины „радиогенного“ свинца (Pb^*), полученные посредством вычитания поправки на „обычный“ свинец, в эпигенетических опалах горы Якка (Невада) как функция положения образца (расстояние L) относительно стенки минерализованной полости.

Положение стенки соответствует точке 0 на оси абсцисс. Штриховые линии показывают аппроксимирующие кривые распределений. Данные рассчитаны из таблиц, рисунков и фотографий, представленных в публикации [3].

ванными на присутствие „обычного“ свинца. Для коррекции были использованы значения, предложенные в работе [3]: $^{206}\text{Pb}^* = ^{206}\text{Pb} - 15,62 \cdot ^{204}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}^* = ^{207}\text{Pb} - 38,78 \cdot ^{204}\text{Pb}$ (где * означает скорректированное значение).

Распределения, показанные на верхних и нижних графиках, весьма схожи для ^{206}Pb и ^{207}Pb , несмотря на то, что абсолютные значения их концентраций различаются на порядок. В связи с коротким периодом полураспада ^{219}Rn , распределения ^{207}Pb должны были бы характеризоваться монотонным убыванием по направлению к центру полости. Вместо этого распределение имеет максимум и в целом схоже с распределением более долгоживущего ^{222}Rn и его дочернего ^{206}Pb . Таким образом, удовлетворительно описывая характер накопления ^{206}Pb , модель полости заполненной неподвижной водой (отсутствие адвекции), не дает объяснения характеру распределения ^{207}Pb . Очевидно, что с точки зрения геологии такая модель не реалистична. Для того чтобы отложить те количества вторичных минералов, которые находятся в полостях туфов горы Яка, сквозь них должны были пройти значительные объемы минерализованной воды. Модель, принимающая во внимание движение воды, будет рассмотрена ниже.

МОДЕЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ 2. ТОНКАЯ ТРЕЩИНА, ЗАПОЛНЕННАЯ НЕПОДВИЖНОЙ ВОДОЙ

Оценим распределение изотопов в тонкой трещине и время, необходимое для достижения равновесного состояния. Введем три постулата. *Постулат 1* — вода, находящаяся в трещине, содержит изотопы свинца, концентрации которых отражают равновесие с изотопами свинца, находящимися на поверхности границы раздела вода—порода. *Постулат 2* — профиль равновесных концентраций Pb_{Rn} возникает за время $t_D = H^2/D$ (где D — коэффициент диффузии атомов и комплексов Pb, а H — ширина трещины). Приняв $H = 0,1$ см и $D = 10^{-5}$ см²·с⁻¹, получаем $t_D = 1000$ с. Другими словами, для изотопов Pb, образующихся за счет распада Rn, стационарные условия устанавливаются за время около 15 мин. *Постулат 3* — появление этих дополнительных изотопов Pb_{Rn} не меняет граничных условий для общего Pb на границе раздела вода—порода (т. е. распад Rn не изменяет сколько-нибудь существенно концентрацию Pb на границе раздела).

Исследуем справедливость последнего постулата на примере цепочки распада $^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$. Оба типа свинца, обсуждавшиеся выше („обычный“ Pb и Pb_{Rn}), могут находиться в объеме воды* ($^{206}\text{Pb}_{\text{vol}}$ и $^{206}\text{Pb}_{\text{Rn-vol}}$) или быть адсорбированы на стенке полости ($^{206}\text{Pb}_{\text{surf}}$ и $^{206}\text{Pb}_{\text{Rn-surf}}$). Примем, что во время t содержание изотопа ^{206}Pb на поверхности раздела вода—порода составляет $^{206}\text{Pb}_{\text{surf}}$ атом·см⁻². Поток изотопа в жидкость (число атомов с единицы площади в единицу времени) можно определить как $K_{\text{dis}} \cdot ^{206}\text{Pb}_{\text{surf}}$, где K_{dis} — константа диссоциации. В условиях равновесия такое же количество атомов возвращается на поверхность:

$$K_{\text{dis}} \cdot ^{206}\text{Pb}_{\text{surf}} = K_{\text{ads}} \cdot ^{206}\text{Pb}_{\text{vol}}, \quad (16)$$

где K_{ads} — константа адсорбции, $^{206}\text{Pb}_{\text{vol}}$ — эффективная концентрация изотопа в воде вблизи поверхности полости. В записанном выше равенстве K_{dis} и K_{ads} представляют собой константы диссоциации и адсорбции в самом общем понимании.

Рассмотрим условие равновесия для изотопов Pb, образовавшихся за счет распада Rn в узкой трещине (канале). В цилиндрическом канале с радиусом R и длиной dL число образующихся за единицу времени атомов Pb равно

$$I(\text{Pb}) = dL \int_0^R \lambda_{222} ^{222}\text{Rn}(R) \cdot 2\pi R dR. \quad (17)$$

При наступлении квазистационарности

$$\frac{dL \int \lambda_{222} ^{222}\text{Rn}(R) \cdot 2\pi R dR}{dL \cdot 2\pi R_0} + K_{\text{dis}} \cdot ^{206}\text{Pb}_{\text{Rn-surf}} - K_{\text{ads}} \cdot ^{206}\text{Pb}_{\text{Rn-vol}} = 0. \quad (18)$$

Используя уравнение 16, константу K_{dis} учитывающую все формы растворимости свинца на границе вода—порода (атомарная, комплексы, соединения и т. п.), можно исключить. После достижения стационарных условий (т. е. через ~1000 с) член $\frac{dL \int \lambda_{222} ^{222}\text{Rn}(R) \cdot 2\pi R dR}{dL \cdot 2\pi R_0}$ становится константой, значение которой зависит только от радиуса (или, в более общей постановке, от геометрии) канала и концентрации „родительского“ Rn. Поскольку цепочка распада ^{238}U в породе находится в состоянии равновесия

* Имеется в виду слой воды толщиной в несколько ангстрем вблизи стенки полости.

$$\frac{dL \int \lambda_{222}^{222}\text{Rn}(R) \cdot 2\pi R dR}{dL \cdot 2\pi R_0} = \lambda_{238}^{238}\text{U} \cdot \frac{\int \tilde{\text{Rn}}(R) \cdot 2\pi R dR}{dL \cdot 2\pi R_0} = \lambda_{238}^{238}\text{U} \cdot G, \quad (19)$$

где безразмерная величина $\tilde{\text{Rn}}$ обозначает содержание радона, нормированное на его содержание в породе ($\tilde{\text{Rn}} = \text{Rn}(R)/\text{Rn}_{rock}$). Из этих уравнений следует, что величина $^{206}\text{Pb}_{\text{Rn-vol}}$ вблизи поверхности породы значительно меньше максимального значения, которое может быть достигнуто в закрытом объеме:

$$\max ^{206}\text{Pb}_{\text{Rn-vol}} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{222}} \cdot ^{238}\text{U}. \quad (20)$$

Если концентрация ^{238}U в породе составляет 5 г/т, количества изотопа ^{206}Pb , образующегося в воде за счет распада Rn, очень малы (порядка 10^{-6} мг/т), что позволяет написать

$$\frac{\lambda_{238}}{\lambda_{222}} \cdot ^{238}\text{U} \cdot G \cdot \frac{^{206}\text{Pb}_{surf}}{^{206}\text{Pb}_{\text{Rn-surf}}} = K_{ads} \cdot ^{206}\text{Pb}_{vol} \quad (21)$$

и определить эффективную константу диссоциации как

$$K_{eff-dis} = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{222}} \cdot ^{238}\text{U} \cdot G \cdot \frac{1}{^{206}\text{Pb}_{\text{Rn-surf}}}. \quad (22)$$

Следует подчеркнуть, что для Pb_{Rn} эффективная константа диссоциации $K_{eff-dis}$ зависит от концентрации U в туфе, а также от параметра G. Численные оценки показывают, что вариации содержаний изотопов Pb_{Rn} , связанные с фактором геометрии, могут достигать четырех порядков.

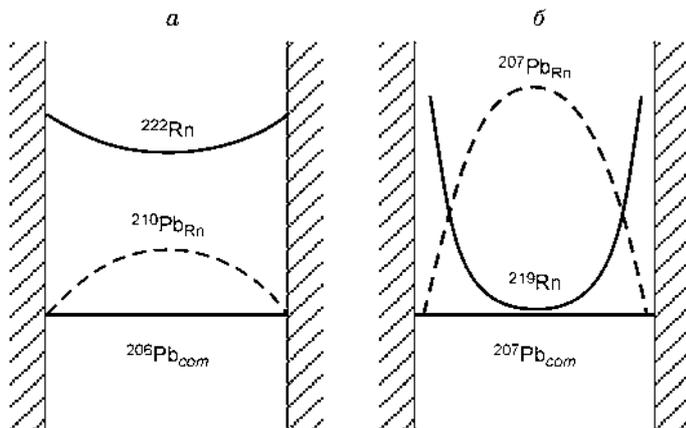
МОДЕЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ 3. ПОЛОСТЬ, ЗАПОЛНЕННАЯ ДВИЖУЩЕЙСЯ ВОДОЙ

Модельная геометрия. Щелевидный канал шириной H_0 переходит в канал, ограниченный расходящимися под углом 45° плоскостями. Распределение изотопов свинца и радона в канале схематически показано на рис. 3. Концентрация „общего“ свинца, который несет с собой вода ($^{206}\text{Pb}_{\text{wat}}$ и $^{207}\text{Pb}_{\text{wat}}$), будет постоянной по сечению канала. В узком канале ($H = 0,1$ см) концентрация ^{222}Rn , образующегося за счет распада ^{238}U в породе и последующей диффузии, имеет небольшой минимум (5—10 %) в осевой части канала, тогда как концентрация его дочернего $^{210}\text{Pb}_{\text{Rn}}$, напротив, имеет там максимум (см. рис. 3,а). Для более короткоживущего ^{219}Rn распределение будет обратным (см. рис. 3,б). Базовые уравнения для системы с такой геометрией имеют вид

$$\frac{\partial^{222}\text{Rn}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_{\text{Rn}} \Delta^{222}\text{Rn} + \nabla_r (\mathbf{V} \cdot ^{222}\text{Rn}) - \lambda_{222} \cdot ^{222}\text{Rn}(\mathbf{r}, t), \quad (23)$$

$$\frac{\partial^{210}\text{Pb}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_{\text{Pb}} \Delta^{210}\text{Pb} + \nabla_r (\mathbf{V} \cdot ^{210}\text{Pb}) + \lambda_{222} \cdot ^{222}\text{Rn}(\mathbf{r}, t). \quad (24)$$

Численные расчеты были проведены для граничных условий: ширина канала $H_0 = 0,1$ см, длина модели до 5 см (рис. 4). В связи с относительно большим периодом полураспада (3,8 сут), ^{222}Rn продвигается в виде фронта и заполняет полость. Дополнительно он поступает со стенок полости. Наибольшая (нормализованная на единицу) концентрация $^{210}\text{Pb}_{\text{Rn}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ (черный цвет) достигается через 1000 с; через 10 000 с (~ 3 ч) концентрация достигает $6 \cdot 10^{-3}$.



Короткий период полураспада ^{219}Rn (4 с) приводит к тому, что он концентрируется у стенок полости. Соответственно $^{207}\text{Pb}_{\text{Rn}}$ также не образует фронта, а дает со временем однородное распределение по объему полости (нормализованная концент-

Рис. 3. Схема характерных профилей концентраций „обычного“ $^{206}\text{Pb}_{\text{com}}$, а также изотопов Rn и Pb_{Rn} , образовавшихся за счет распада ^{238}U (а) и ^{235}U (б) в породе, и последующей диффузии и распада дочернего Rn.

Ширина трещины $H = 0,1$ см.

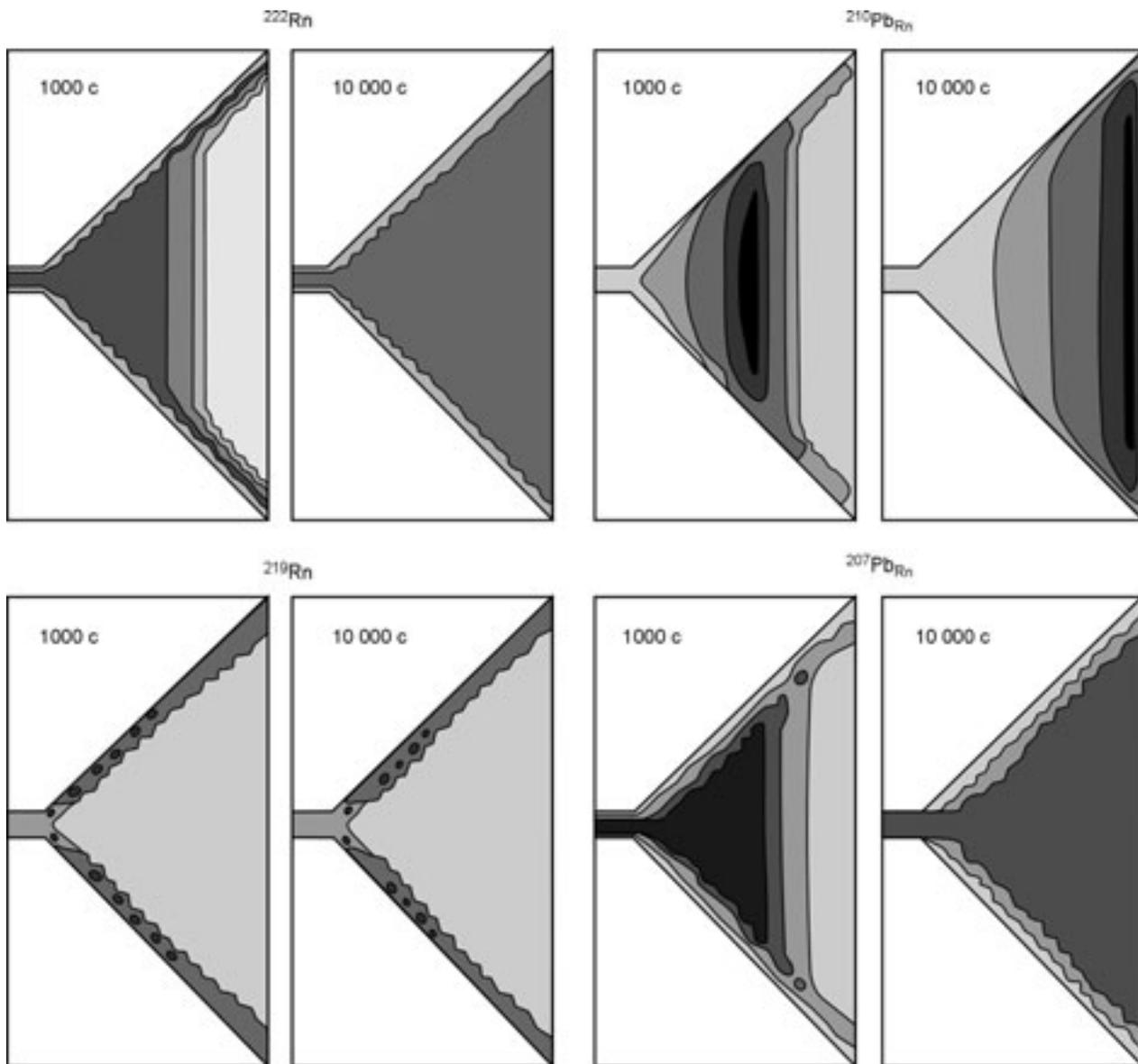


Рис. 4. Пример полуколичественных численных расчетов распределения изотопов радона и дочерних изотопов свинца полости, сквозь которую протекает вода (направление движения слева направо).

Моделировалась геометрия, в которой щелевидный канал, шириной 1 мм (показан вне масштаба), входит в полость, стенки которой расходятся под углом 45°. Ширина сечений, показанных на рисунке, около 5 см. Время смены воды в полости — 5 сут. Темные цвета соответствуют высоким концентрациям, светлые — низким.

рация $^{207}\text{Pb}_{\text{Rn}} = 1$). При этом у стенок полости возникает зона пониженной концентрации, связанная с краевым условием $^{207}\text{Pb}_{\text{wall}}^* = 0$. На рис. 4 зона пониженной концентрации показана вне масштаба, так как ее толщина не превышает 1 мм. Видно, что, как и для модели с неподвижной водой, в модельной полости в распределении короткоживущих изотопов Rn и дочерних изотопов Pb_{Rn} имеются резкие пространственные неоднородности. Расчеты на более сложных геометрических моделях показали, что предложенная простая модель позволяет понять основные черты всех решений.

ОЦЕНКА РОЛИ КОЛЛОИДОВ В НАКОПЛЕНИИ Pb_{Rn}

Минералообразующие растворы могут содержать коллоидные частицы окиси кремния, которые принимают участие в процессе отложения опала. Pb_{Rn} , находящийся в растворе, может адсорбироваться на поверхности этих частиц. Характерное время протекания этого процесса можно записать как

$$t_{coll} = \frac{1}{(4\pi \cdot D_{Pb-water} \cdot r_{coll} \cdot N_{coll})}, \quad (25)$$

где r_{coll} — радиус коллоидных частиц, а N_{coll} — концентрация коллоидных частиц в растворе. Для $r_{coll} = 1$ мкм и $N_{coll} = 10^5$ см⁻³ это время порядка 1000 с. В этом случае эффективный радиус объема, в пределах которого атомы Pb_{Rn} могут мигрировать за счет броуновской диффузии, составит $R_{eff} \approx 0,1$ см. R_{eff} не зависит от коэффициента диффузии атомов Pb и определяется только параметром $Q = r_{coll} \cdot N_{coll}$: $R_{eff} = (1/4\pi Q)^{0,5}$. Сравнивая эффективный радиус с радиусом полости (R_{cavity}), получаем $Q_0 = (0,1/R_{cavity}^2)$.

В полости, для которой справедливо условие $Q \gg Q_0$, практически весь Pb_{Rn} будет адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц, и миграция свинца в этих условиях будет полностью определяться миграцией этих частиц. При условии $Q \ll Q_0$ все атомы Pb_{Rn}, образующиеся в объеме полости, движутся посредством диффузии и могут адсорбироваться на поверхности полости (а также на поверхности кристаллов, растущих в полости).

НУКЛЕАЦИЯ И РОСТ МИЦЕЛЛ

Процесс гидролиза силикатов включает образование таких поликремниевых кислот, как H₂SiO₃ и H₂Si₂O₅, а также более сложных кислот. Рост мицелл может проходить по конденсационному механизму (т. е. последовательное присоединение молекулярных комплексов к растущей частице), а также по механизму коагуляции (слияние двух крупных частиц, каждая из которых может состоять из сотен или тысяч молекул).

Обычно коллоидная химия рассматривает равновесные состояния мицелл, существующих в растворе, а также их осаждение. Кинетические аспекты, такие как рост мицелл из мономолекулярных комплексов до размеров частиц, содержащих сотни тысяч молекул оксида кремния, изучены недостаточно. Изучение затруднено большими значениями скоростей роста на начальных стадиях роста мицелл, а также техническими проблемами изучения малых частиц, взвешенных в жидкой фазе. Методы изучения кластеров и частиц в газовой фазе, напротив, развиты достаточно хорошо [8, 9]. Мы использовали коагуляционно-кинетические модели, разработанные для аэрозольных систем, для полуколичественного описания процессов мицеллообразования в модельной геометрии.

Теория электролитической диссоциации, развитая в работе [10], определяет порог коагуляции как $\lambda \approx C \cdot \frac{\xi^3 (kT)^5}{A^2 e^{6,26}}$, где C — коэффициент, k — константа Больцмана, e — заряд электрона, T — абсолютная температура, ξ — диэлектрическая проницаемость, A — константа притяжения Ван-дер-Ваальса, z — заряд преобладающего иона. Температура входит в уравнение в пятой степени. Это означает, что при определенных параметрах системы, например $T = 300$ К, достаточно увеличить температуру всего на 10°, чтобы повысить порог коагуляции (λ) на 20 %. Это может послужить причиной очень быстрых коагуляционных изменений, приводящих, в свою очередь, к изменению спектра распределения размеров мицелл.

Мицелла оксида кремния размером 10 нм содержит приблизительно 10⁵ молекул. В контексте нашей модели, подразумевающей движение воды сквозь полость в породе, время седиментации имеет важное значение. Если вода в полости полностью обновляется за 10 дней, коллоидные частицы размером 0,01 мкм можно рассматривать как постоянно взвешенные в растворе (т. е. седиментация отсутствует). Практически все частицы размером более 0,1 мкм за это время седиментируют на дно полости.

Сорбционные свойства разновидностей кремнезема в ряду опал—кварц исследовались в работе [11]. Было показано, что для ранних стадий осаждения коллоидного кремнезема характерны глобулярные и агрегатно-глобулярные структуры. Эксперименты по адсорбции воды показали, что опал и „зрелый“ халцедон обладают наибольшей удельной поверхностью (до 150 м²·г⁻¹), тогда как для кварца этот параметр наименьший (10 м²·г⁻¹). Кристобалит-тридимитовый (КТ) опал обладает промежуточными значениями около 40 м²·г⁻¹. Следовательно, удельная поверхность в 150 м²·г⁻¹ требует размера частиц $r \approx 0,1$ мкм.

В соответствии со структурной формулой мицеллы кремнезема, обозначим число ионов SiO₃²⁻, поступающих на единицу поверхности ядра мицеллы в момент времени t , как $n_{surf}(t)$; радиус ядра — $r_c(t)$; концентрацию молекул различных кремниевых кислот в растворе — $N_{mol}(t)$; число мицелл в единице объема раствора — $N_{mic}(t)$. Уравнение, описывающее общее содержание SiO₃²⁻ на поверхности мицелл ($N_{tot-surf}$), находящихся в единице объема раствора в процессе коагуляции,

$$\frac{dN_{tot-surf}}{dt} = -4\pi r_c^2 n_{surf} N_0 \cdot \frac{\frac{1}{6} N_0 K t}{\left(1 + \frac{1}{2} N_0 K t\right)^{\frac{4}{3}}} \quad (26)$$

где K — константа коагуляции монодисперсных частиц в воде, и нижний индекс 0 обозначает начальный момент времени [12].

Интенсивность потока молекул на сферу определяется формулой [13]:

$$I_\alpha = \frac{4\pi \cdot D \cdot r \cdot n_\infty}{1 + \lambda_0(\alpha) \frac{l}{r}}, \quad (27)$$

где D — коэффициент диффузии молекул, r — радиус сферы (мицеллы), n_∞ — концентрация молекул в воде, l — эффективная длина пробега молекул в воде, λ_0 — коэффициент, $\alpha < 1$ — вероятность аккомодации.

ЗАХВАТ СВИНЦА ОПАЛОМ

Можно представить два пути попадания Pb_{Rn} в образующиеся в полостях минералы: (1) диффузия и (2) коагуляция и последующая седиментация коллоидных частиц. Эти пути не являются взаимоисключающими. В минералы, кристаллизующиеся из ионных растворов, Pb_{Rn} поступает за счет диффузии, тогда как в минералы, образующиеся из коллоидных растворов, он может поступать как по диффузионному, так и по коагуляционно-седиментационному механизмам.

Захват свинца при росте минералов из ионных растворов. Оценим количества Pb_{Rn} , который может накопиться в системе, на примере эпигенетической минерализации горы Яка. В процессе роста кристаллов кальцита в полостях риолитовых туфов на его поверхности образуются стяжения опала [3, 14]. В воде над поверхностью опала присутствуют Rn и Pb_{Rn} . Их концентрации являются функцией расстояния от поверхности стенки полости (R_s).

Модель может рассматриваться как одномерная (если характерные размеры опала велики) или как двумерная (если площадь, занятая опалом, невелика). Одномерная задача может быть записана

$$\frac{dPb}{dt} = D \frac{d^2Pb}{dx^2} + \lambda_{Rn} \cdot Rn(x). \quad (28)$$

Постановка граничных условий (геометрия, время) в этой задаче достаточно сложна. Пространственное распределение Pb_{Rn} и Rn при $t = 0$ может быть задано путем решения задачи о полости с протекающей водой (см. выше). Уравнение (28) решалось численно. Например, для полости с $R = 10$ см, в которой растущий опал находится на высоте над поверхностью полости $R_s = 1$ см, время, необходимое для достижения равновесия в отношении накопления Pb_{Rn} , составляет порядка 10 дней. По истечении этого времени поток Pb_{Rn} от центра полости на поверхность растущего опала стабилизируется на уровне $\approx 0,04$ ат. · с⁻¹ · см⁻². Концентрация атомов Rn в этой точке составит $\approx 2,5 \cdot 10^4$ см⁻³, а соответствующая концентрация „дополнительных“ атомов $^{210}Pb(^{206}Pb)_{Rn}$ составит $1 \cdot 10^4$ см⁻³.

Для относительно большой полости решение уравнения (28) может быть записано достаточно точно в аналитической форме:

$$^{210}Pb(x) = ^{210}Pb(R_s + xR) \left[1 - \frac{0,5}{^{210}Pb(R_s + xR)} \cdot \frac{\lambda_{222} \cdot ^{222}Rn(R_s + xR)}{D} \cdot (x)^2 \right]. \quad (29)$$

Поток атомов Pb_{Rn} на единицу поверхности опала находится из градиентов концентрации, принимая во внимание увеличивающуюся площадь стяжения опала (S_{opal}):

$$I_{opal} = S_{opal} \cdot D \cdot \frac{d^{210}Pb}{dR} \Big|_{R=R_s} = S_{opal} \cdot \sqrt{2 \cdot ^{222}Rn(R) \cdot ^{210}Pb(R) \cdot \lambda_{222} \cdot D}. \quad (30)$$

Для индивидуальных образцов опала, проанализированных авторами работы [3], среднее содержание изотопа ^{206}Pb , не связанного с „обычным“ (т. е. привнесенным минералообразующим раствором) свинцом, составляет $^{206}Pb^* = 10^{11}—10^{12}$ атомов. Принимая среднюю площадь стяжений опала $0,1$ см² (т. е. $0,3 \times 0,3$ см), можно оценить время, необходимое для накопления таких количеств свинца за счет эманации радона и диффузии радиогенного Pb, как 300 тыс.—3 млн лет. Минимальные значения $^{206}Pb^*$ составляют $10^9—10^{10}$ атомов. По диффузионному механизму такие количества атомов могут накопиться за 3—30 тыс. лет.

Аккумуляция изотопов Pb_{Rn} на мицеллах оксида кремния. Аккумуляция происходит на мицеллах с характерными размерами $r = 1—10$ нм. Согласно работе [15], процесс агрегации мицелл и образования

плотных структур начинается после того, как мицеллы достигают критического размера. Для суспензий кремнезема этот критический размер $r_{crit} \approx 2,5$ нм [16]. Расчеты показывают, что если принять содержания U во вмещающих породах, соответствующие таковым в туфах горы Яка, концентрации атомов Pb_{Rn} в воде будут весьма низкими ($n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^2$ см $^{-3}$). В то же время оценки концентрации мицелл оксида кремния в той же воде дают значения ($n \cdot 10^8 - n \cdot 10^{10}$ см $^{-3}$). Поэтому, даже если все атомы Pb_{Rn} , образовавшиеся в полости за характерное время водообмена (1—10 дней), адсорбируются мицеллами, то только одна из $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^5$ мицелл будет нести на себе атом Pb_{Rn} . Несмотря на это, средняя весовая концентрация радиогенного свинца в кремнеземе индивидуальных мицелл ($Pb/SiO_2_{micelle}$) может достигать $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^2$ мг/т.

В связи с дискретным распределением атомов Pb на мицеллах, вместо аналитических уравнений Смолуховского предпочтительно использовать стохастические алгоритмы [17, 18]. Расчеты проводились на основании асимптотических решений уравнений Смолуховского, полученных с использованием алгоритма ОФО [8]. На рис. 5 показаны результаты для двух начальных концентраций $^{206}Pb_{Rn}$ (1 и 100 ат. · см $^{-3}$) в воде полости. Различные начальные концентрации выбраны потому, что модель предсказывает сильно неоднородное распределение концентраций $^{206}Pb_{Rn}$ и $^{210}Pb_{Rn}$ в полости (см. рис. 4). В случае $^{207}Pb_{Rn}$ расчеты проводились для концентрации 0,05 ат. · см $^{-3}$; в случае ^{204}Pb — для 0,1 ат. · см $^{-3}$. Эти расчетные концентрации соответствуют однородному распределению изотопов, показанному на рис. 3. Горизонтальные штриховые линии соответствуют верхней и нижней границам концентраций атомов соответствующих изотопов свинца в природных опалах горы Яка [2, 3]. Пересечение этих линий с расчетными кривыми дает размеры мицелл (r), из которых, согласно модели, могут образоваться опалы с такими концентрациями свинца. На графике Γ показаны расчетные размеры мицелл кремнезема, из которых, согласно модели, могут образоваться опалы, содержащие количества изотопов Pb, соответствующие таковым, измеренным в образцах горы Яка [3]. Вертикальная штриховая линия показывает критический размер мицелл $r = 2,5$ нм, по достижению которого начинается их коагуляция [16]. Для $^{206}Pb_{Rn}$ приведены размеры, рассчитанные для минимальных и максимальных концентраций в полости (соответствуют a и b на графике A). Модельное время водообмена в полости — 10 дней.

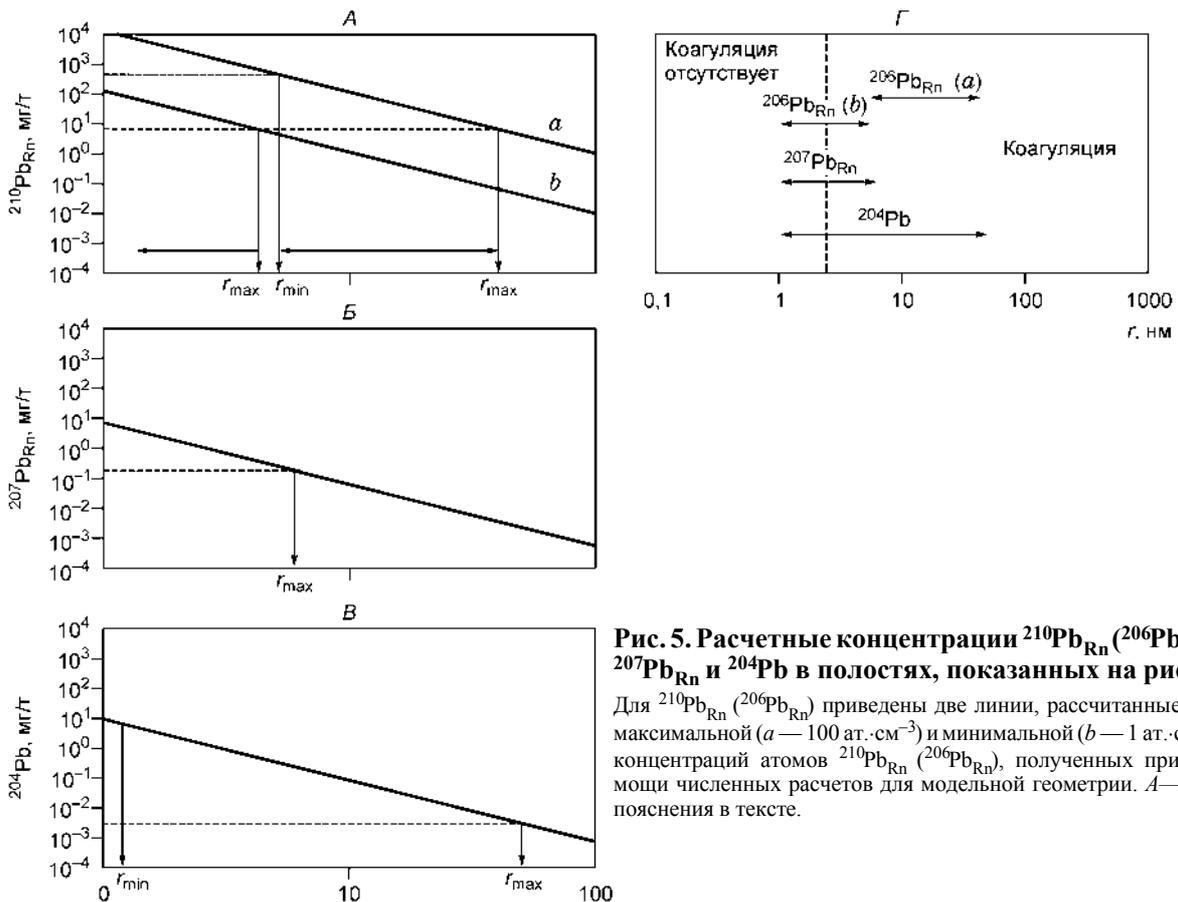
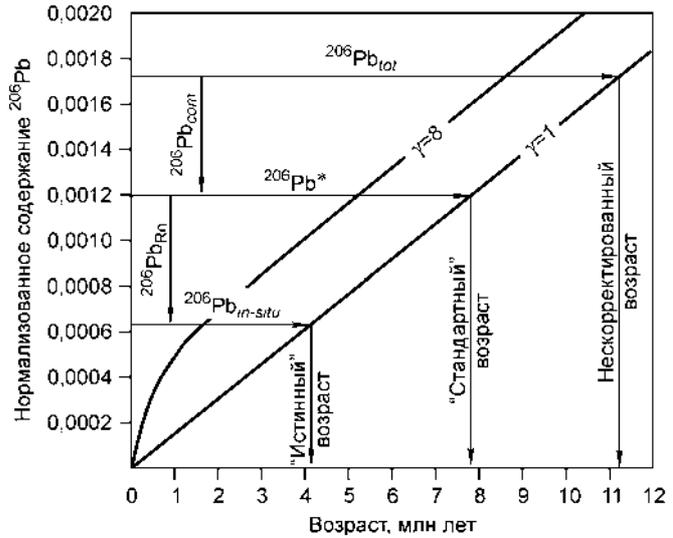


Рис. 5. Расчетные концентрации $^{210}Pb_{Rn}$ ($^{206}Pb_{Rn}$), $^{207}Pb_{Rn}$ и ^{204}Pb в полостях, показанных на рис. 4.
 Для $^{210}Pb_{Rn}$ ($^{206}Pb_{Rn}$) приведены две линии, рассчитанные для максимальной ($a - 100$ ат. · см $^{-3}$) и минимальной ($b - 1$ ат. · см $^{-3}$) концентраций атомов $^{210}Pb_{Rn}$ ($^{206}Pb_{Rn}$), полученных при помощи численных расчетов для модельной геометрии. $A - \Gamma$ — пояснения в тексте.

Рис. 6. Влияние поправок на „общий“ Pb ($^{206}\text{Pb}_{com}$) и Pb_{Rn} на расчетный ^{206}Pb - ^{238}U возраст минерала (схема).

Величины $^{206}\text{Pb}_{com}$ и $^{206}\text{Pb}_{Rn}$ (на рисунке взяты произвольно) вычитаются из общего содержания радиогенного изотопа ($^{206}\text{Pb}_{tot}$), измеряемого масс-спектрометрически. γ — начальные отношения активностей [^{234}U] и [^{238}U].



Рассчитанные размеры мицелл (см. рис. 5) достаточно схожи для всех изотопов Pb. Важно отметить, что эти рассчитанные размеры близки или превышают критический размер, по достижении которого начинается коагуляция мицелл кремнезема ($r_{crit} \approx 2,5$ нм; [16]).

ЭВОЛЮЦИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА Pb, ЗАХВАЧЕННОГО ОПАЛОМ, ВО ВРЕМЕНИ

Рассмотрим накопление изотопов Pb в процессе образования опала. Процесс можно подразделить на две стадии. *Стадия 1* продолжается в течение времени $t_{-1} - t_0$ до тех пор, пока мицелла не станет частью стяжения опала. За это время Pb и U адсорбционно аккумулируются на мицеллах. После этого опал „закрывается“ в отношении миграции U и Pb. *Стадия 2* соответствует интервалу времени с момента, когда опал перестает расти (t_0), и до настоящего времени (t). На этой стадии накопление ^{206}Pb и ^{207}Pb идет только за счет *in situ* распада ^{238}U и ^{235}U . Процесс накопления радиогенного Pb может быть описан системой дифференциальных уравнений для всех членов цепочек распада U. Один из важных источников неопределенности для цепочки $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ связан с часто имеющей место в природных водах изотопной неравновесностью между ^{238}U и его дочерним ^{234}U ($[\text{U}^{234}]/[\text{U}^{238}] > 1$, где квадратные скобки обозначают активность).

На рис. 6 показаны кривые накопления ^{206}Pb для различных начальных соотношений активностей [^{234}U]/[^{238}U] (все значения нормализованы на [^{238}U] = 1). Отметим, что тогда как для оценки величины поправки Pb_{com} существуют геологически обоснованные методы, достоверно оценить величины поправки Pb_{Rn} практически невозможно. Поправки, аналогичные рассмотренным на рис. 6, приложимы также к $^{207}\text{Pb} \rightarrow ^{235}\text{U}$ и $^{208}\text{Pb} \rightarrow ^{232}\text{Th}$ системам. Определим нормализованную концентрацию ^{206}Pb как $F_{^{206}\text{Pb}}(t, \gamma_0)$, где γ_0 — начальное отношение активностей [^{234}U]/[^{238}U]. Величина накопления радиогенного ^{206}Pb , связанного с распадом ^{238}U и ^{234}U , может быть записана как

$$^{206}\text{Pb}_U = F_{^{206}\text{Pb}}(t, \gamma_0) \cdot ^{238}\text{U}. \quad (31)$$

Общее количество ^{206}Pb , накопившегося на мицеллах ко времени t , составит

$$^{206}\text{Pb}_{tot} = F_{^{206}\text{Pb}}(t, \gamma_0) \cdot ^{238}\text{U} + \int_{t_{-1}}^{t_0} 4\pi D_{\text{Pb}} r (^{206}\text{Pb}_{com - water} + ^{210}\text{Pb}_{^{222}\text{Rn} - water}) dt, \quad (32)$$

где t_{-1} обозначает время начала коагуляции. Для нерадиогенного ^{204}Pb

$$^{204}\text{Pb}_{tot} = \int_{t_{-1}}^{t_0} 4\pi D_{\text{Pb}} \cdot r(t) \cdot ^{204}\text{Pb}_{\infty - water}(t) dt. \quad (33)$$

Pb_{Rn} И ПРОБЛЕМЫ U-Pb ДАТИРОВАНИЯ

Для того чтобы получить истинный возраст минерала (например при помощи ^{206}Pb - ^{238}U метода), в расчете следует учитывать только радиогенный свинец, образовавшийся за счет *in situ* распада ^{238}U и ^{234}U . Для этого из общего содержания $^{206}\text{Pb}_{tot}$ следует вычесть так называемый „общий свинец“ $^{206}\text{Pb}_{com}$ (привнесенный в растворенном виде минералообразующим раствором), а также $^{206}\text{Pb}_{Rn}$. Поправка на „общий свинец“ рассчитывается по уравнению

$$^{206}\text{Pb}_{\text{com}} = \int_{t_{-1}}^{t_0} 4\pi D_{\text{Pb}} \cdot r \cdot (t) \cdot A^{206,204}\text{Pb}_{\infty - \text{water}}(t) dt, \quad (34)$$

где для условий горы Яка коэффициент $A^{206} = 18,83 \pm 0,82$ [3]. Для расчета поправки на Pb_{Rn} очевидных алгоритмов не существует.

Из рис. 5 видно, что количества Pb_{Rn} , захватываемые опалом, сильно зависят от размеров мицелл. Следует ожидать, что в химически- и температурно-эволюционирующих средах распределение размеров мицелл также должно изменяться. В растворах, из которых отлагались эпигенетические минералы на горе Яка, химические и температурные параметры изменялись однонаправленно: температура снижалась от 65—85 °C на ранних стадиях минералообразования до <35—50 °C на поздних; характер водного флюида изменялся от восстановительного к окислительному и т. п. [19, 20]. В таких условиях можно ожидать однонаправленного изменения размеров мицелл и, как следствие, монотонного изменения концентраций Pb_{Rn} в образующемся опале. Поскольку накопление U в ураноносном опале также связывается с адсорбцией на коллоидных частицах кремнезема [1], можно ожидать, что между количествами адсорбированных U и Pb_{Rn} может существовать корреляция.

В публикации [3] приведены „традиционные“ расчеты радиометрических ^{235}U - ^{207}Pb возрастов, полученные для различных частей минеральных корок из полостей в риолитовых туфах горы Яка. Вполне возможно, что общая вариабельность данных, а также кажущийся тренд „уменьшения“ радиометрических возрастов от основания к внешним частям корок отражают вариабельность и систематическое возрастание содержаний Pb_{Rn} в процессе минералообразования, связанные с геохимической эволюцией минералообразующего раствора.

Наши расчеты показывают, что количества Pb_{Rn} , которые могут накапливаться на мицеллах кремнезема в условиях, схожих с условиями горы Яка, сравнимы по порядку величины с общими содержаниями изотопов радиогенного Pb, измеренными в образцах опала [3]. Другими словами, большая часть радиогенных изотопов Pb может быть связана с механизмом поставки за счет распада Rn, тогда как доля радиогенного Pb, образовавшегося в опале *in situ* за счет распада U, может быть незначительной. В таких условиях, U-Pb возраст, рассчитанный „традиционным“ методом, не дает представления о реальном возрасте образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлена теоретическая модель, описывающая роль радона и коллоидов в накоплении дополнительного радиогенного Pb в опале при полостном минералообразовании. Этот свинец является дополнительным к тому, который образуется *in situ* за счет распада U, находящегося в опале; как следствие, его присутствие может приводить к значительному искажению возрастов, рассчитанных с использованием „традиционных“ уравнений U-Pb датирования. Наиболее важные результаты можно сформулировать следующим образом.

1. Распределение различных изотопов Pb_{Rn} в полости зависит от ее размера. Для случая полости, заполненной неподвижной водой, профили концентрации изотопов Pb_{Rn} имеют максимумы, положение которых зависит от периода полураспада родительского изотопа Rn.

2. Движение воды приводит к более сложному распределению изотопов Pb_{Rn} в полости. Тем не менее в тонком слое воды вблизи стенки полости (~1 см) сохраняются распределения, полученные для модели полости, заполненной неподвижной водой.

3. Растущий опал может захватывать Pb_{Rn} посредством двух механизмов: а) прямого диффузионного потока на поверхность опала и б) адсорбционного захвата Pb_{Rn} на мицеллах кремнезема с последующей коагуляцией и седиментацией последних. Численные расчеты показывают, что механизм с участием коллоидной фазы имеет на порядки более высокую эффективность.

4. Разработана модель, описывающая накопление Pb_{Rn} на мицеллах в процессе роста последних до критического размера в 5—10 нм, а также в процессе последующей коагуляции. Для мицелл с размерами 5—50 нм расчетные концентрации Pb_{Rn} дают хорошее соответствие с содержаниями Pb, измеренными в опалах горы Яка [3].

5. Полученные оценки показывают, что опалы горы Яка, образовываясь за счет коагуляции и седиментации коллоидов кремнезема, могли накапливать значительные количества Pb_{Rn} за время порядка тысяч лет. Накопление достаточных количеств Pb_{Rn} по механизму чистой диффузии потребовало бы на порядки большего времени.

6. Минералы, образующиеся из коллоидных растворов посредством роста, коагуляции и седиментации мицелл в открытых полостях кислых вулканических пород (содержания U в породе 4—5 г/т), должны захватывать значительные количества Pb_{Rn} . Если к таким опалам применить „традиционные“ уравнения U-Pb датирования, расчетный возраст будет существенно „старше“ реального возраста опала. Так, опал, образовавшийся за время порядка 1000 лет, может дать „традиционный“ (но неверный) возраст в несколько миллионов лет.

7. Описанный в статье механизм может привести к существенному искажению U-Pb возраста только для геологически молодых минералов (возраст менее ≈ 30 млн лет). С увеличением возраста минерала, доля радиогенных изотопов Pb, образовавшихся *in situ*, возрастает, в связи с чем поправка на Pb_{Rn} становится пренебрежимо малой.

На основании изложенного в этой статье мы заключаем, что „традиционный“ метод U-Pb датирования может быть непригодным для датирования геологических материалов, которые: а) геологически молоды (миоцен и моложе), б) образовались в открытых полостях, в) образовались с участием коллоидной фазы.

Авторы признательны А.В. Травину и Ю.А. Шуколюкову за детальную рецензию статьи и критические замечания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-05-64548.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zielinski R.A. Uraniferous opal, Virgin Valley, Nevada: conditions of formation and implications for uranium exploration // J. Geochem. Exp., 1982, v. 16, p. 197—216.
2. Neymark L.A., Amelin Y.V., Paces J.B. ^{206}Pb — ^{230}Th — ^{234}U — ^{238}U and ^{207}Pb — ^{235}U geochronology of Quaternary opal, Yucca Mountain, Nevada // Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, v. 64, № 17, p. 2913—2928.
3. Neymark L.A., Amelin Y.V., Paces J.B., Peterman Z.E. U-Pb ages of secondary silica at Yucca Mountain, Nevada: implications for the paleohydrology of the unsaturated zone // Appl. Geochem., 2002, v. 17, № 6, p. 709—734.
4. Nemchin A.A., Neymark L.A. U-Pb SHRIMP dating of opals // Geochim. Cosmochim. Acta, 2002, Spec. suppl., p. A550.
5. Neymark L.A., Amelin Y.V. Extreme U-Th-Pb fractionation among hydrogenic fracture-coating minerals in felsic tuffs at Yucca Mountain, Nevada, USA: implications for geochronology // Ibid., p. A552.
6. Pashenko S.E., Dublyansky Y.V. The role of radon and colloids in distorting the U-Pb age dates of geologically young minerals deposited in open cavities // Ibid., p. A581.
7. Nevada Bureau of Mines. Geochemical anomalies at Yucca Mountain and implications for metallic mineral potential. Report by Nevada Bureau of Mines and Geology, University of Nevada Reno to TRW Environmental Safety Systems Inc. 1999, TDR-NBSGS-000001, 34 p.
8. Пашенко С.Э., Сабельфельд К.К. Атмосферный и техногенный аэрозоль (кинетические, электронно-зондовые и численные методы исследования), Ч. I и II. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 1993, 310 с.
9. Pashenko S., Vlasenko A., Ankilov A. et al. A study of emission sources at Novosibirsk // J. Aerosol Sci., 1996, v. 27, Suppl. 1, p. S129—S130.
10. Лифшиц Е.М., Ландау Л.П. Физическая кинетика. М., Наука, 1979, 528 с.
11. Химичева Н.В., Плюснина И.И., Исирикян Ф.Ф. Сорбционные свойства минералов ряда опал—кварц // Зап. Моск. ун-та, Сер. 4. Геология, 1991, № 1, с. 33—44.
12. Смолуховский М. Три доклада о диффузии, броуновском движении и коагуляции коллоидных частиц // Броуновское движение. М., 1936, с. 332—415.
13. Смирнов В.И. Скорость коагуляции и конденсационного роста аэрозольных частиц. М., Гидрометеиздат, 1969, 119 с.
14. Smirnov S.Z., Dublyansky Y.V. Ontogenetic mineralogy of secondary minerals at Yucca Mountain, Nevada // Proc. 9th Intern. Conf. on High-Level Radioactive Waste Management. Las Vegas, Nevada, April 29—May 3, Amer. Nucl. Soc., 2001, CD ROM.
15. Калинин Д.В., Восель С.В., Сердобинцева В.В. Новая интерпретация структуры благородного опала и энергетический анализ взаимодействия сферических частиц кремнезема при его образовании // Геология и геофизика, 1998, т. 39, № 7, с. 1013—1016.
16. Восель С.В., Калинин Д.В. Термодинамический анализ образования кристаллоподобных структур благородного опала // Геология и геофизика, 1999, т. 40, № 4, с. 606—614.
17. Marcus A.H. Stochastic coalescence // Technometrics, 1968, v. 10, № 1, p. 133—148.
18. Лушников А.А. О некоторых новых аспектах теории коагуляции // Зап. АН СССР, Сер. ФАО, 1978, т. 14, № 10, с. 1048—1055.
19. Dublyansky Y., Ford D., Reutski V. Traces of epigenetic hydrothermal activity at Yucca Mountain, Nevada: preliminary data on the fluid inclusion and stable isotope evidence // Chem. Geol., 2001, v. 173, p. 125—149.
20. Dublyansky Y.V., Smirnov S.Z., Pashenko S.E. Identification of the deep-seated component in paleo fluids circulated through a potential nuclear waste disposal site: Yucca Mountain, Nevada, USA // J. Geochem. Explor., 2003, v. 78—79, p. 39—43.