МЕСТА НАХОЖДЕНИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ В МИНЕРАЛЕ И ЕГО СТРОЕНИЕ (НА ПРИМЕРЕ АМФИБОЛА)

Гудков А.В.¹, Каменский И.Л.¹, Колобов В.В.², Тараканов С.В.³, Толстихин И.Н.¹

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Анапты, Gantoris@rambler.ru

² Центр физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН, Анапты

³ Лаборатория свойств стекла, Санкт-Петербург

Введение

Анализ U-Th-Li-4He-3He изотопной системы в амфиболах, выделенных из щелочных гранитов Понойского массива, показал, что в этих минералах содержатся преимущественно радиогенные изотопы гелия. Предполагая, что время накопления 4He соответствует возрасту Свекофенского метаморфизма (1802 млн. лет), сохранность 4He в двух образцах амфибола, для которых были определены концентрации U и Th, составляет $L4 \equiv 4\text{HeИЗМ}/4\text{HeРАС} \approx 0.15$. Аналогичное сопоставление измеренных и рассчитанных концентраций нуклеогенного 3He привело к значительно большему коэффициенту сохранности, $L3 \equiv 3\text{HeИЗМ}/3\text{HeРАС} \approx 0.35$ [1]. При прочих равных условиях (в гомогенных материалах) диффузия 4He должна быть медленнее, чем 3He, так что лучшая сохранность легкого изотопа не является тривиальным результатом и нуждается в объяснении.

Оба радиогенных изотопа He возникают в экзотермических ядерных процессах, протекающих с образованием радиационного трека. Различие в поведении родительских изотопов может стимулировать большую подвижность атомов 4He, которые: (1) могут мигрировать по нарушенным доменам зерна, и поэтому характеризуются более высокой подвижностью; (2) могут мигрировать на более короткие расстояния. Обе эти возможности рассмотрены ниже: модель 1 предполагает разные скорости диффузии 3He и 4He, а модель 2 – разные размеры диффузионных доменов для атомов 3He и 4He при близких диффузионных параметрах. Следует отметить, что модели 1 и 2 не являются взаимоисключающими и в принципе могут быть реализованы совместно.

Моделирование миграции обоих изотопов He, имеющих одинаковое происхождение (оба возникли в радиационных треках) но характеризующихся разной подвижностью, может оказаться полезным для понимания особенностей материала, определяющих миграцию атомов He, и для решения вопроса об возможности использования полученных результатов для описания миграции атомов He из минерала в прошлом.

Миграция атомов 3He и 4He из амфибола при его нагреве в вакууме

Рис. 1. Результаты выделения изотопов He из амфибола (образец 23/90) при его ступенчатом нагреве в вакууме.

Подвижность атомов, сохранившихся в минерале, может быть экспериментально исследована и использована для количественного моделирования. Полученные ранее [1] результаты измерений изотопного состава He в температурных фракциях газа, выделившегося при ступенчатом нагреве амфибола (образец 24/90, Понойский массив, коллекция В.Р. Ветрина), показали, что при температурах менее 600 °C выделялась несколько больше 4He чем 3He, в качественном соответствии с коэффициентами сохранности изотопов. В дальнейшем аналогичный эксперимент был выполнен с другим образцом (23/90) из того же массива (рис. 1).

Изменение температуры с течением времени описывается ступенчатой зависимостью, согласно которой некоторое заданное значение температуры устанавливается мгновенно и остается таковым в течение 100 минут. Затем, также мгновенно, устанавли-

ливается новая температура и следует новая 100 минутная выдержка и т.д. Всего выделилось $4\text{He} = 3.4 \times 10^{-9}$ моль, $3\text{He} = 2.1 \times 10^{-15}$ моль.

Как следует из рисунка 1, оба изотопа выделяются в интервале температур от 400 до 800 °С, причем при температурах меньше 600 °С 4He выделяется несколько более интенсивно, чем 3He , - в соответствии с полученными ранее результатами.

Математическая модель миграции атомов He

Предполагается, что происходит выход атомов газа из зерен материала с радиусом $R = 0.5$ мм и с концентрацией газа $C(t)$ при заданной функции нагревания образца $T(t)$. Механизм миграции – объемная диффузия. Так что имеем следующую задачу:

$$\partial_t C = \frac{D(T)}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r C). \quad (1)$$

Предполагается, что газ в окружающем пространстве отсутствует, и граничное условие на поверхности зерна задается как:

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

Начальное условие соответствует равномерное распределение газа в грануле:

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

Здесь t – время; r – радиальная координата; D – коэффициент диффузии; T – температура (известная функция времени); C – концентрация газа.

При исследовании миграции радиогенных атомов гелия начальная концентрация не является константой. Однако, как будет показано ниже, процессы, обеспечившие разную сохранность изотопов He, оперировали на заметно более коротких временных шкалах, чем период полураспада урана-235, и предположение о постоянной начальной концентрации гелия может быть принято.

Из (3) следует, что начальное количество газа в зерне составляет $M_0 = \frac{4}{3} \pi R^3$, а текущее количество газа в грануле определяется следующим интегралом по ее объему:

$$M = 4\pi \int_0^R r^2 C dr. \text{ Далее будем рассматривать относительную величину:}$$

$$m(t) = \frac{M(t)}{M_0} = \frac{4\pi \int_0^R r^2 C dr}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 C(r, t) dr, \quad (4)$$

представляющую количество газа в грануле в момент времени t , нормированное на единицу. Соответственно, выход газа характеризуется функцией:

$$g(t) = 1 - m(t), \quad (5)$$

Из уравнения (4) для относительной скорости выхода газа из зерна получаем:

$$d_t m = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \partial_t C(r, t) dr = \frac{3D(T)}{R} \partial_r C|_{r=R}. \quad (6)$$

Принимаем следующую зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{R_A T}\right) \quad (7)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; $R_A = 8/31 \text{ J/mol}$ – универсальная газовая постоянная.

Из уравнения (6) следует, что нормированная масса газа, сохранившегося в зерне (коэффициент сохранности), зависит от двух параметров: $D(T)$ и R . Для построения модели 1 требуется подобрать такие оптимальные значения коэффициента диффузии (путем варьирования параметров D_0 и E), чтобы расчетная кривая $g(t) = 1 - m(t)$ максимально соответствовала экспериментально измеренной кривой выхода. Степень близости (или отклонения) данных расчета и эксперимента можно характеризовать, например, следующей функцией:

$$\delta(D_0, E) = \sum_i [g_{calc}(D_0, E, t_i) - g_{measur}(t_i)]^2, \quad (8)$$

где суммирование проводится по всем моментам времени, для которых значения функции $g(t)$ были измерены. Задачей является определение комбинации значений D_0 и E , при которых ошибка $\delta(D_0, E)$ минимальна. Для этого была разработана программа, в которой для минимизации ошибки $\delta(D_0, E)$ был использован градиентный метод. Для построения модели 2 требуется выполнить аналогичные процедуры, принимая D_0 и E для ^3He и ^4He близкими, $R_3 = 0.5$ мм как в модели 1, и варьируя R_4 .

Результаты расчетов и обсуждение

Рассмотрим сначала результаты, полученные для модели 1: диффузионные параметры для ^3He и ^4He находятся из результатов эксперимента в предположении о равенства радиуса диффузии обоих изотопов. Рисунок 1 показывает, что рассчитанные диффузионные потери изотопов ^3He и ^4He хорошо соответствуют измеренным при ступенчатом нагреве зерен образца в вакууме, – для всех температурных фракций кроме одной (рис. 1, 2). Согласованные с экспериментальными данными модельные параметры, энергия активации E и частотный фактор D_0 , показаны на рисунке 2; радиус диффузии обоих изотопов предполагался равным $R_{3,4} = 0.5$ мм. Эти параметры близки к полученным для амфиболов ранее (см. табл.) [1].

Следующей задачей является определение условий, при которых происходила миграция He из минерала в прошлом, а именно – температуры и длительности интервала ее действия, которые могли бы обеспечить наблюдаемые коэффициенты сохранности изотопов He .

Рис. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для модели 1 при радиусе диффузии 0.5 мм. Линии – расчет, точки – эксперимент. Черный цвет – ^4He , красный – ^3He .

Результаты совместного решения уравнения (6) для приведенных значений (рис. 2) диффузионных параметров ^3He и ^4He в зависимости от температуры (определяющей значение коэффициента диффузии, уравнение (7) и времени выдержки при этой температуре, представлены на рисунке 3.

Как следует из рисунка 3, наблюдаемые коэффициенты сохранности, $M(^4\text{He}) \leq 0.25$, $M(^3\text{He})/M(^4\text{He}) \approx 2$ могут быть получены при нагреве образца до $\approx 400^\circ\text{C}$ в течение $\approx 3 \times 10^3$ минут. Такие параметры недостижимы в природных условиях; поэтому диффузионный процесс не может адекватно описать потери изотопов гелия из амфибола в ходе его геологической эволюции, приведшие к измеренным коэффициентам сохранности. Более того, зависимость коэффициентов диффузии ^3He и ^4He от температуры (рис. 3) приводит к выводу о невозможности описать потери изотопов гелия в «реальных» условиях и для других более близких коэффициентов сохранности, вплоть до $M(^3\text{He}) \equiv M(^4\text{He})$: температуры и длительности процесса миграции He из минерала несовместимы с природными условиями.

Моделирование процесса миграции атомов гелия из амфибола согласно модели 2, – близость энергии активации и частотного фактора для ^3He и ^4He при различных значениях радиуса диффузии, – так же позволяет согласовать наблюдаемые (рис. 1) и рассчитанные потери изотопов, как это было сделано для модели 1 (рис. 2); соответствующие диффузионные параметры приведены в таблице.

Таблица. Диффузионные параметры для модели 2.

	E, J/mol	D_0 , m ² /s	R, mm
³ He	1.145E5	3.4651E-5	0.5
⁴ He	1.145E5	3.0008E-5	0.386

Рис. 3. Коэффициенты сохранности изотопов ³He и ⁴He в амфиболе (образец 23/90) в зависимости от температуры и времени экспозиции для модели 1.

Рис. 4. Коэффициенты сохранности изотопов ³He и ⁴He в амфиболе (образец 23/90) в зависимости от температуры и времени экспозиции для модели 2.

Зависимости коэффициентов сохранности от температуры и длительности экспозиции для модели 2 (рис. 4) свидетельствуют о возможности использовать эту модель для описания потерь изотопов гелия в прошлом. Наблюдаемые коэффициенты сохранности соответствуют рассчитанным при низких температурах (около 100 °C) и значительных длительностях экспозиции, порядка 3×10^{11} мин. (около 0.6 млн. лет).

Работа выполнена в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН № 0231-2015-0012.

Литература

1. Tolstikhin I.N., Verchovsky A.B., Kamensky I.L., Skiba V.I., Gannibal M.A., Vetrin V.R. and Tarakanov S.V. 2016. Amphibole: a major carrier of helium isotopes in crustal rocks. Chemical Geology. V. 444. P. 187-198.