

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. Пащенко, 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, использующейся 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  $\alpha$ -распаде (образование микроканалов), а также прямой выброс дочерних элементов в воду с поверхности породы при  $\alpha$ -распаде.

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

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

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

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

**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  $^{222}\text{Rn}$ . Принимая во внимание различие коэффициентов диффузии радона в твердом теле (породе) и в воде ( $D_{\text{Rn} - \text{rock}}$  и  $D_{\text{Rn} - \text{water}}$ ), 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

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