

УДК 549.08:53+549.514.51

ВРЕМЯ ЖИЗНИ Тi-ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2003 г. Д. Г. Коцуг, А. Г. Гурбанов, Р. В. Шабалин, Ю. П. Соловьев

Представлено академиком В.С. Урусовым 02.06.2003 г.

Поступило 09.07.2003 г.

Быстрое развитие во второй половине прошлого века методов геохронологии обеспечило потребности определения возраста практически во всем геологическом интервале времени. В то же время для интервала времени примерно от 50 до 200 тыс. лет пока не разработаны надежные инструментальные методы геохронологии. Для этого интервала наиболее часто применяются методы термолюминесцентного (ТЛ) датирования и датирования с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Оба метода основаны на одном физическом принципе – образовании и накоплении в минералах под воздействием ионизирующего излучения дефектных радиационных центров. Концентрация радиационных центров возрастает с течением времени и является показателем возраста минерала. Методы термолюминесценции и ЭПР-спектроскопии применяются для измерения концентрации радиационных центров.

Радиационные центры в минералах метастабильны и в результате внешнего воздействия (например термического) разрушаются. В природных условиях в минералах одновременно протекают два конкурирующих процесса – образование и разрушение центров. Если скорость разрушения центров достаточно велика, то потерю центров необходимо учитывать. В противном случае этот процесс будет вносить ошибку в определение возраста. Для корректного учета нужны рекомбинационные параметры центров: энергия активации E_a и предэкспоненциальный множитель (частотный фактор) K_0 , который характеризует вероятность рекомбинации центров при бесконечно высокой температуре.

Традиционно процессы рекомбинации центров изучаются в ходе лабораторных отжигов при нескольких температурах, что позволяет рассчитать рекомбинационные параметры. Однако, как указывалось в ряде публикаций [5, 6, 8, 13], воз-

можно отличие процессов рекомбинации электронов и дырок в лабораторных экспериментах и в природных условиях. Во-первых, процесс облучения минералов в природных системах проходит при низком радиационном фоне, в то время как лабораторное облучение проводится при высоких интенсивностях ионизирующего излучения. В последнем случае могут возникать дополнительные неравновесные дефекты. Во-вторых, отжиг в природных условиях протекает при низкой температуре в течение длительного времени. Лабораторный отжиг при более высоких температурах может приводить к механизмам рекомбинации центров, отличающимся от таковых в природных условиях. В-третьих, в лабораторных условиях облучение и отжиг разделены во времени, в то время как в природных условиях они протекают одновременно. Единичные результаты измерения рекомбинационных параметров Тi-центров в кварце приведены в табл. 1. Большинство результатов получено с помощью лабораторных отжигов.

В настоящей работе представлены результаты измерения рекомбинационных параметров Тi-центров в кварце в условиях природной остывающей системы. Разработанная методика измерения рекомбинационных параметров использована впервые. Процесс накопления радиационных центров в минерале в природной системе, в которой одновременно протекают процессы образования и

Таблица 1. Рекомбинационные параметры Тi-центров в кварце

Порядок реакции	E_a , эВ	K_0 , с ⁻¹	Источник
I*	1.1	$2.6 \cdot 10^4$	[9]
I*	1.0	$2.9 \cdot 10^7$	[11]
I*	1.1	$5.3 \cdot 10^3$	[12]
II**	1.7	$4.1 \cdot 10^{11}$ ***	[14]

* Уравнение (1); ** уравнение $dy/dt = \lambda(1-y) - k_i(T_i)y^2$; *** данные требуют уточнения, так как ЭПР-спектрометр не был прокалиброван.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

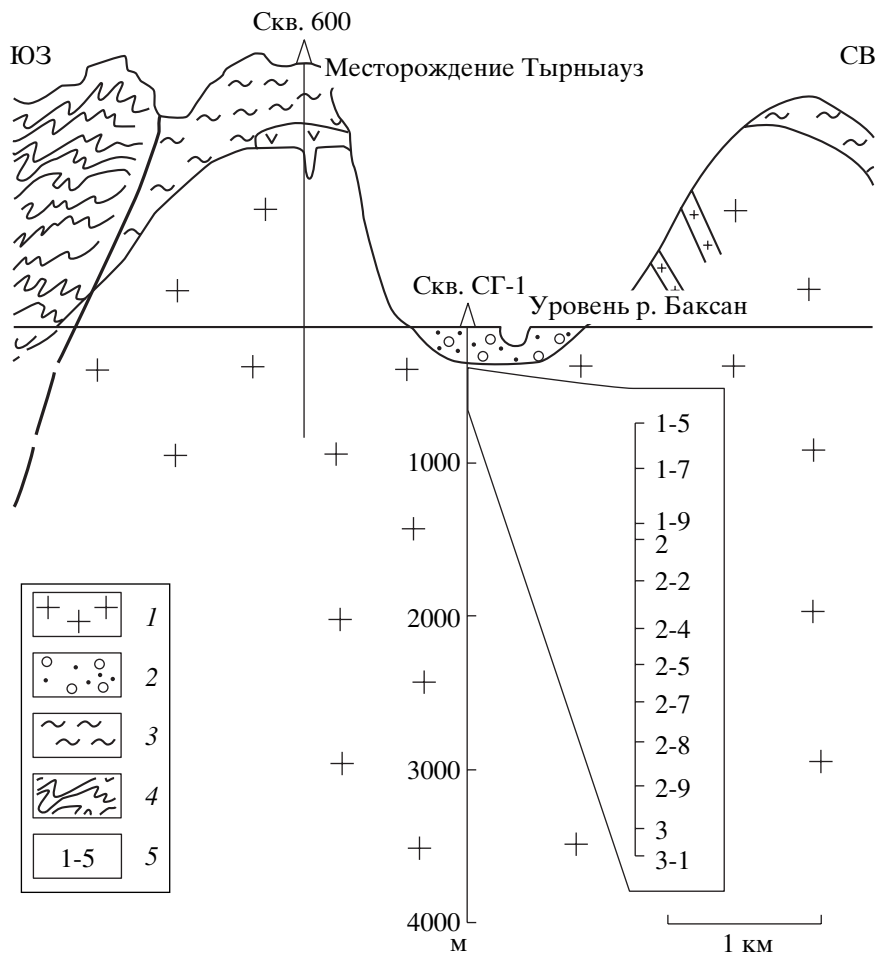


Рис. 1. Вертикальное сечение Эльджуртинского гранитного массива с указанием места отбора проб. 1 – гранит; 2 – аллювий; 3 – биотитовый сланец; 4 – мигматит; 5 – номер пробы.

разрушения центров по реакции I порядка, описывается уравнением

$$\frac{dy}{dt} = \lambda(1 - y) - k_i(T_i)y, \tag{1}$$

где y – относительная концентрация центров; $k_i(T_i)$ – вероятность рекомбинации центров при температуре T_i ; t – время; $\lambda = \frac{f \cdot p}{C_p}$ – эффективность образования центров; f – радиационная чувствительность; p – радиационный фон; C_p – концентрация предцентров (в данном случае концентрация структурной примеси T_i в кварце). Вероятность рекомбинации $k_i(T_i)$ зависит от температуры в соответствии с соотношением Аррениуса:

$$k_i(T_i) = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_i}\right), \tag{2}$$

где k_B – постоянная Больцмана.

Чтобы применить уравнение (1) к остывающей системе, необходимо перейти от производной по времени к производной по температуре:

$$\frac{dydT}{dt dt} = \lambda(1 - y) - k_i(T_i)y. \tag{3}$$

Для определения значений рекомбинационных параметров E_a и K_0 с использованием системы уравнений (2) необходимо для одного образца измерить ряд значений $k_i(T_i)$ из уравнения (3), т.е. измерить скорость рекомбинации центров при разных температурах на разных этапах остывания системы. В природной системе рассчитать значение $k_i(T_i)$ по одной временной точке и соответствующей нынешней температуре T_i невозможно. Рассчитать значения параметров E_a и K_0 в условиях природной системы можно на основе значений $k_i(T_i)$, полученных для ряда образцов, обладающих разной температурой в настоящий момент времени (например, находятся на разной

глубине). В этом случае необходимо сделать предположение, что все исследованные образцы характеризуются одинаковым механизмом накопления центров и прошли одинаковый режим остывания, но остыли до разных температур.

В данной работе в качестве природной системы выбран Эльджуртинский гранитный массив на Центральном Кавказе, детально описанный в [1, 2, 4]. Схема вертикального разреза Эльджуртинского массива приведена на рис. 1.

Режим остывания был оценен на основе данных о температуре кристаллизации пород, температуре пород в настоящий момент времени и их возрасте. По данным [1, 10] температура образования пород составляет 750–800°C. Современная температура пород была измерена в ходе геофизических исследований [7] и приведена на рис. 2. Возраст массива измерен различными методами радиоизотопного датирования. Наиболее надежной датировкой можно считать полученное по 19 зернам циркона $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -методом значение 2.04 ± 0.03 млн. лет [12]. В качестве режимов остывания в данной работе рассмотрены линейный ($T_i = T_0 - at$), экспоненциальный ($T_i = T_0 \cdot e^{-bt}$) и гиперболический ($T_i = T_0(1 + ct)^{-1}$) законы. Скорость линейного остывания рассчитана как производная к экспоненциальной зависимости на последних этапах остывания (около 0.1 млн. лет назад) и составила около 200°C/млн. лет. Параметры экспоненциального и гиперболического законов остывания равны: $b = 5.8 \cdot 10^{-7}$ лет $^{-1}$; $c = 1.1 \cdot 10^{-6}$ лет $^{-1}$.

ЭПР-исследования проводились для образцов, отобранных с глубин 311–579 м от устья скважины, где режим остывания не подвержен современному охлаждающему действию р. Баксан (рис. 2). Образцы кварца выделены из проб пород после дробления методами флотации, разделения в тяжелых жидкостях и электромагнитной сепарации.

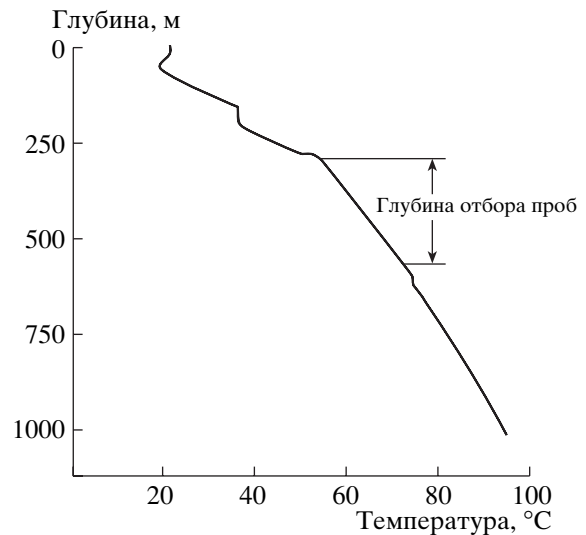


Рис. 2. Современное распределение температуры в скважине СГ-1 (по данным [7]).

Для ЭПР-исследований отобрана фракция 0.15–0.25 мм. ЭПР-спектры регистрировались с помощью спектрометра “Varian E-line” на частоте 9.3 Гц при температуре жидкого азота. Измерение концентрации центров проводилось с помощью эталонного образца в соответствии с инструкцией [3].

Для расчета эффективности образования центров были измерены мощность радиационного фона p , концентрация Ti предцентров C_p и радиационная чувствительность f в большой серии проб. Для расчетов использовано среднее значение эффективности образования радиационных Ti-центров в кварце

$$\lambda = \frac{f \cdot p}{C_p} = 4.9 \cdot 10^{-14} \pm 7.0 \cdot 10^{-15} \text{ с}^{-1}.$$

Таблица 2. Значения $k_i(T_i)$ (с^{-1}) для разных законов остывания

№ обр.	Усредненная глубина образцов, м	$T_{\text{ср}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$k_i(T_i)$ для различных законов остывания		
			линейный	экспоненциальный	гиперболический
1-5-1-7	325	49	$1.7 \cdot 10^{-13}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$	$3.8 \cdot 10^{-13}$
1-7-1-9	357	52	$2.8 \cdot 10^{-13}$	$3.1 \cdot 10^{-13}$	$4.9 \cdot 10^{-13}$
1-9-2	380	53	$3.7 \cdot 10^{-13}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$	$5.7 \cdot 10^{-13}$
2-2-2	398	54	$4.5 \cdot 10^{-13}$	$4.8 \cdot 10^{-13}$	$6.5 \cdot 10^{-13}$
2-2-2-4	425	56	$5.4 \cdot 10^{-13}$	$5.6 \cdot 10^{-13}$	$7.4 \cdot 10^{-13}$
2-4-2-5	450	57	$6.3 \cdot 10^{-13}$	$6.5 \cdot 10^{-13}$	$8.3 \cdot 10^{-13}$
2-5-2-7	472	58	$7.3 \cdot 10^{-13}$	$7.5 \cdot 10^{-13}$	$9.2 \cdot 10^{-13}$
2-7-2-8	497	59	$8.3 \cdot 10^{-13}$	$8.5 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$
2-8-2-9	523	60	$9.5 \cdot 10^{-13}$	$9.7 \cdot 10^{-13}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
2-9-3	549	62	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$
3-3-1	570	63	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$

Таблица 3. Рекомбинационные параметры Ti-центров в кварце

Закон остывания, константа остывания	E_a , эВ	K_0 , с ⁻¹
$T_i = T_0 - at$, $a = 2 \cdot 10^{-4}$ град/год	1.3	$7.1 \cdot 10^7$
$T_i = T_0 \cdot e^{-bt}$, $b = 5.8 \cdot 10^{-7}$ лет ⁻¹	1.2	$3.0 \cdot 10^6$
$T_i = T_0(1 + ct)^{-1}$, $c = 1.1 \cdot 10^{-6}$ лет ⁻¹	0.9	61

Вероятность рекомбинации при данной температуре $k_i(T_i)$ легко получить по формуле (3), если известна величина dy/dT , которая была рассчитана как отношение изменения относительной концентрации центров и температуры между парами образцов, расположенных на разных глубинах. Значения параметров $k_i(T_i)$, рассчитанные для трех режимов остывания массива – линейного, экспоненциального и гиперболического, приведены в табл. 2.

По соотношению Аррениуса (2) на основании данных табл. 2 получены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для Ti-центров в кварце (табл. 3).

З а к л ю ч е н и е. Измеренные значения рекомбинационных параметров позволяют рассчитать время жизни центров при некоторой температуре и определить временной интервал, на котором данный тип центров может быть использован для определения возраста минерала. Для Ti-центров в кварце время жизни при температуре 10°C составляет около 60 млн. лет, а при 50°C оно не превышает 100 тыс. лет. Таким образом, при возрасте пород несколько сотен тысяч лет следует учитывать потерю радиационных центров даже при низкой температуре.

Следует отметить, что ряд параметров системы требуют уточнения. Режим остывания Эльджуртинского массива является одним из наиболее неопределенных параметров использованной модели природной системы. Дальнейшее уточнение значений рекомбинационных параметров предусматривает более глубокое изучение режимов охлаждения природной системы, рассмотрение квадратичной скорости рекомбинации радиацион-

ных центров, а также учет ряда менее важных факторов, таких, как индивидуальная радиационная чувствительность образцов кварца, режим остывания отдельных образцов, изменение интенсивности радиационного фона в разных образцах пород.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 01-05-65393, 03-05-64215, 03-05-96744) и программы “Университеты России” (грант УР.09.03.006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богина М.М.* Петрология плиоценовых гранитоидов коллизионного типа Большого Кавказа: Автореферат дис. канд. геол.-минерал. наук. М., 1994.
2. *Гурбанов А.Г., Бершов Л.В., Сперанский А.В. и др.* // Геохимия. 1994. № 8/9. С. 1239–1254.
3. Концентрационные измерения электронно-дырочных центров в кварце методом ЭПР. Инструкция. М.: М-во геологии СССР; ВИМС, 1986, 23 с.
4. *Ляхович В.В., Гурбанов А.Г.* // Геохимия. 1992. № 6. С. 800–812.
5. *Мельников П.В., Моисеев Б.М., Шехватов Д.Б.* // Геохимия. 1989. № 7. С. 1015–1020.
6. *Моисеев Б.М.* Природные радиационные процессы в минералах. М.: Недра, 1985. 175 с.
7. Отчет о результатах бурения Тырнаузской опорной скважины / Под ред. Г.К. Будукова. ГНПП: Ярославль: Недра, 1990. 35 с.
8. *Раков Л.Т.* // Геохимия. 1991. № 6. С. 814–821.
9. *Раков Л.Т., Миловидова Н.Д.* // Геохимия. 1992. № 7. С. 1064–1068.
10. *Хитаров Н.И., Сендеров Э.Э., Бычков А.М. и др.* Особенности условий становления Эльджуртинского гранитного массива. М.: Наука, 1980. 117 с.
11. *Fukuchi T.* // J. Geol. Soc. London. 1992. V. 149. P. 265–272.
12. *Grun R., Tani A., Gurbanov A. et al.* // J. Geophys. Res. 1999. V. 104. P. 17531–17549.
13. *Porat N., Schwarcz H.P.* // Radiat. Measurements. 1995. V. 24. P. 161–167.
14. *Toyoda S., Ikeya M.* // Geochem. J. 1991. V. 25. P. 437–445.