

УДК 550.93

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ РАДИОГЕННОГО АРГОНА В НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛАХ

© 2003 г. А. С. Батырмурзаев, А. Г. Казбеков, А. А. Бекиева

Представлено академиком М.Ч. Залихановым 03.03.2003 г.

Поступило 20.03.2003 г.

Потери радиогенного аргона в минералах при тепловой активации обусловлены в основном двумя физическими процессами: диффузией и десорбцией [1–3]. Несмотря на существенные различия оба эти процесса возможно описать уравнениями в терминах теории абсолютных скоростей реакций [1, 5], согласно которой механизм диффузии радиогенных атомов сводится к последовательному переходу из одного равновесного положения в другое через активированное состояние [6], а для коэффициента диффузии можно использовать соотношение Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$), D_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации диффузии (ккал/моль); $R \approx 2$ ккал/град · моль – газовая постоянная; T – температура (К).

Десорбцию атомов можно рассматривать как процесс, протекающий через активированное состояние, при котором атом, связанный с адсорбционным слоем, принимает определенное положение по отношению к этому слою и приобретает энергию, необходимую для отрыва. Скорость десорбции v_d в [6] описывается выражением

$$v_d = BC_a \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где C_a – концентрация сорбционных атомов, B – множитель, по сравнению с экспонентой слабо зависящий от T .

В начальный момент при соприкосновении зерен минерала с атмосферой на их поверхности находится лишь радиогенный аргон. Происхождение его может быть различным: при растрескивании, диффузии, фазовых переходах, радиоактивной отдаче и др. С течением времени активные центры на поверхности кристаллов будут заняты молекулами атмосферных газов, в том

числе и атомами аргона с воздушным изотопным составом. Последние будут накапливаться до тех пор, пока не наступит адсорбционное равновесие, т.е. равенство скоростей адсорбции и десорбции. Это состояние носит динамический характер. Атомы радиогенного аргона $^{40}\text{Ar}_p$ и атомы атмосферного аргона становятся равноправными по вероятности удаления с адсорбционной поверхности и неравноправными из-за того, что вновь поступающий аргон имеет воздушный изотопный состав. Происходит обеднение поверхностного $^{40}\text{Ar}_p$ за счет увеличения доли воздушного.

Предположим теперь, что зерна исследуемого минерала помещены в реактор установки для измерения $^{40}\text{Ar}_p$ и вакуумированы, т.е. $C_d = 0$. Адсорбционное равновесие резко нарушается, так как остается лишь процесс десорбции, скорость которого при комнатных температурах недостаточно велика.

По-видимому, предел повышения чувствительности аргонового метода зависит не столько от масс-спектрометрической аппаратуры, сколько от фона адсорбированного аргона. Многие экспериментаторы видят выход из этого положения в предварительных тренировочных прогревах. Для корректного решения задачи следует ответить на два вопроса. Во-первых, каково должно быть максимальное суммарное термическое воздействие на минерал для наиболее полного удаления воздушного аргона с наименьшей потерей радиогенного? Во-вторых, что произойдет с поверхностной частью $^{40}\text{Ar}_p$, которая не связана прочно с кристаллической решеткой?

Десорбция как проявление молекулярных сил хорошо изучена, и принятые модели проверены экспериментально [7, 8].

Сравнивая формулы (1) и (2), можно утверждать, что скорость адсорбции (и десорбции) можно формально выразить уравнением диффузии с некоторым эффективным коэффициентом диффузии. Применение этого приема к

Таблица 1. Экспериментальные значения энергий активации десорбции и диффузии аргона в минералах

Минерал	Десорбция		Диффузия		$\frac{C_{\text{десорб}}}{C_0}$, %	Лит. источник
	E , ккал/моль	температурный интервал, °С	E , ккал/моль	температурный интервал, °С		
Паргасит, фр. (0.160–0.100 мм)	2.68 ± 0.7	300–500	64.0 ± 6.0	800–1000	23	[1]
Калиевый полевой шпат из эффузива № 2, фр. (0.100–0.063 мм)	2.20 ± 0.5	100–400	23.3 ± 3.0	600–800	25	[1]
			40.0 ± 4.0	800–900		
Микроклин из пегматита, № 3, фр. (0.100–0.063 мм)	2.20 ± 0.6	100–400	19.0 ± 2.5	500–600	33	[1]
			37.5 ± 3.5	600–700		
Мусковит из пегматита	2.57 ± 0.6	100–400	61.5 ± 5.5	600–800	500	[1]
Флогопит	2.30	150–550	43.0	600–900	20	[2]
Сильвин	2.50	100–300	18.4	300–400	10	[4]

мелкокристаллическому сорбенту привело [9] к выражению

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = K \sqrt{D_e \cdot t}, \quad (3)$$

где C_0 и C – начальное и мгновенное значения концентрации, D_e – эффективный коэффициент диффузии, t – время, K – постоянная, зависящая от геометрических параметров сорбента (минерала).

Для процесса классической диффузии можно воспользоваться первыми приближениями решений уравнений массопереноса [2, 3]: для сферического случая (при $(C_0 - C)/C_0 < 0.4$)

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = 6 \sqrt{\frac{D \cdot t}{a^2 \cdot \pi}}; \quad (4)$$

для плоского случая (при $(C_0 - C)/C_0 < 0.7$)

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = 2 \sqrt{\frac{D \cdot t}{a^2 \cdot \pi}}, \quad (5)$$

где a – радиус зерен минерала в (4) и полутолщина пластинок в (5). Если $(C_0 - C)/C_0$ превышает указанные пределы, можно пользоваться табл. 4.3, 4.5 А.В. Лыкова [10].

Уравнения (3) – (5) дают возможность провести параллельно изучение процессов десорбции и диффузии снятием серии изотерм в одной и той же системе координат ($(C_0 - C)/C_0; \sqrt{t}$), в которой они выражаются исходящими из начала координат прямыми линиями. Экспериментальные диффузионные изотермы в большинстве случаев отсекают на оси ординат некоторые отрезки, величина которых соответствует начальным значениям концентрации поверхностного аргона [1–4].

Таким образом, метод изотерм дает возможность разделить имеющийся в образце радиогенный аргон на поверхностный – “сорбционный” – и “диффузионный”.

Возможен и другой метод – метод изохрон, при котором варьируют температуру при постоянном времени прогрева. Будучи менее трудоемким, метод позволяет получить сразу полную картину десорбции и диффузии, но менее точный, так как не дает возможности точно отделить поверхностную часть аргона. Практически при детальных экспериментах используются оба метода. Энергии активации диффузии и десорбции определяются по известной формуле

$$E = R \cdot \ln \frac{D_2 T_1 \cdot T_2}{D_1 \Delta T}. \quad (6)$$

Для проведения экспериментов отобраны образцы с достаточно большим содержанием поверхностного аргона (табл. 1). Образцы измельчали и отдельные навески прогревали в вакууме в течение различного времени и при различных температурах. Определенные по относительной потере $(C_0 - C)/C_0$ и с использованием формулы (4) или (5) коэффициенты диффузии аргона D/a^2 приведены на рис. 1, а в табл. 1 – энергии активации. Перед расчетом D/a^2 строили зависимости $(C_0 - C)/C_0 = f(\sqrt{t})$ и описанным выше способом общая начальная концентрация делилась на начальные концентрации диффузионных и десорбционных зон. В дальнейшем при использовании формул (3) – (5) под C_0 подразумевалась начальная концентрация, соответствующая диффузионному или десорбционному процессу.

Из экспериментальных данных видно, что для процессов десорбции и диффузии характерны свои температурные интервалы и энергии акти-

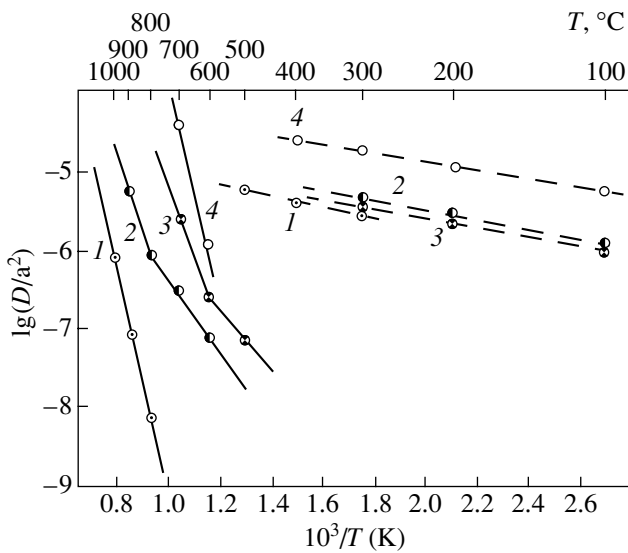


Рис. 1. Зависимость коэффициентов диффузии (сплошные линии) и десорбции (штриховые) от температуры. 1 – паргасит; 2 – полевой шпат № 2; 3 – полевой шпат № 3; 4 – мусковит.

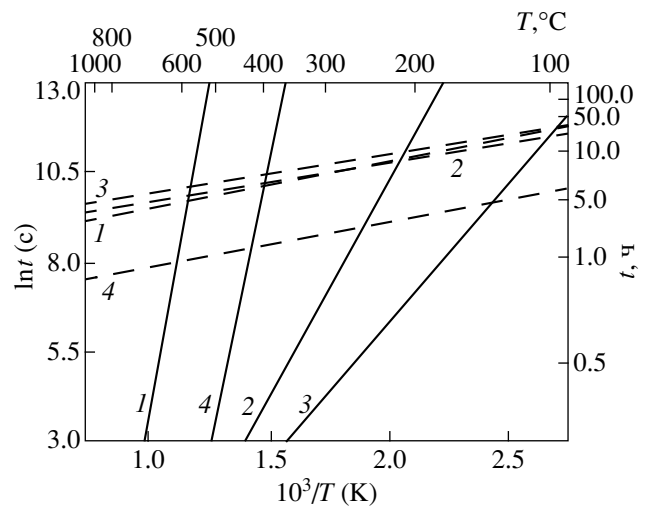


Рис. 2. Графическое решение системы уравнений (7) для определения оптимальных условий тренировочных прогревов. Обозначения те же, что и на рис. 1.

вации (табл. 1). Диффузия в лабораторных условиях наблюдается при 500–1000°C с энергией активации в десятки ккал/моль; десорбция – при 100–400°C с $E \sim 2\text{--}3$ ккал/моль. Из рис. 1 и табл. 1 видно, что энергия активации диффузии для исследованных полевых шпатов № 2 и 3 не остается постоянной. Это характерное для полевых шпатов изменение энергии активации впервые отмечено С.Б. Брандтом и др. [11] и объясняется как следствие фазовых переходов.

Оценим теперь оптимальные условия тренировочного процесса, потребовав, чтобы, например, при 80%-ном удалении сорбированного воздушного аргона потери за счет диффузии были несущественны – порядка 0.1%. Запишем критерии Фурье для диффузии и десорбции в виде

$$F_0 = \frac{D_0 t}{a^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \text{для диффузии,} \tag{7}$$

$$F'_0 = \frac{D'_0 t}{(a')^2} \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) - \text{для десорбции.}$$

Используя уравнения (3)–(5), находим $F_0 = 8.7 \cdot 10^{-6}$ и $F'_0 = 1.13 \cdot 10^{-1}$. Подставляя эти величины и соответствующие экспериментальные значения D/a^2 и E (рис. 1, табл. 1), можем решить систему уравнений (7) относительно t и T . Решение легко (и удобно) провести графически, что проиллюстрировано на графиках рис. 2.

В координатах $(\ln t - T^{-1})$ система уравнений выражается парой прямых линий (сплошные – диффузия, штриховые – десорбция). Точки пересечения соответствующих пар дают нам искомые оп-

тимальные условия прогрева. Так, например, для паргасита – 4.5 ч при 580°C, для микроклина – 28 ч при 130°C. Экстраполяция на комнатную температуру показывает, что те же самые 80% десорбируют у паргасита за 100 ч, а у микроклина за 82.5 ч. Теория этого метода рассмотрена также в работе С.В. Рассказова и др. [12].

В заключение отметим: 1) полученные расчетные уравнения напоминают по форме уравнения диффузии; энергии активации десорбции аргона в 2.2–2.7 ккал/моль хорошо согласуются с теоретическими значениями; 2) предложена методика определения оптимальных условий тренировочных прогревов, при которых происходит наиболее полное удаление сорбированного и не затрачивается радиогенный аргон; методика может быть также применена для удаления избыточного аргона из подвергнутых выветриванию слюд.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03–05–64602).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батырмурзаев А.С., Вороновский С.Н. В кн.: Актуальные вопросы современной геохронологии. М.: Наука, 1976. С. 157–168.
2. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. Радиогенный аргон в минералах и горных породах. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1960. 200 с.
3. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Батырмурзаев А.С. Физические основы калий-аргоновой геохронометрии. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1979. 170 с.

4. Брандт С.Б., Вороновский С.Н. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1964. № 11. С. 78–82.
5. Батырмурзаев А.С. // ДАН. 1988. Т. 303. № 5. С. 1214–1217.
6. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
7. Блохинцев Д.И., Шехтер Ш. // Успехи химии. 1934. Т. 3. В. 536. С. 217–238.
8. Орт В. // Успехи химии. 1941. Т. 10. В. 3. С. 250–262.
9. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 246 с.
10. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967. 599 с.
11. Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1962. № 12. С. 23–31.
12. Рассказов С.В., Логачев Н.А., Брандт С.Б. и др. Геохронология и геодинамика позднего кайнозоя. Новосибирск: Наука, 2000. 288 с.