

*На правах рукописи*

**ГАННИБАЛ Мария Андреевна**

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ И МИГРАЦИЯ  
БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В СИСТЕМЕ ВОДА –  
ПОРОДА**

Специальность: 25.00.09. – “Геохимия, геохимические  
методы поисков полезных ископаемых ”

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Москва  
2012

Работа выполнена в Геологическом Институте КНЦ РАН, г. Апатиты

**Научный руководитель:** доктор химических наук И.Н.Толстихин

**Официальные оппоненты:** доктор геолого-минералогических наук,  
Ю.А. Костицын (ГЕОХИ РАН, г. Москва)

доктор геолого-минералогических наук  
Б. Г. Поляк (ГИН РАН, г. Москва)

**Ведущая организация:** ИГЕМ РАН (г. Москва)

Защита состоится « » 2012 г. на заседании диссертационного совета Д  
002.109.02 при Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.  
Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва В-334, ул.  
Косыгина 19, факс (495) 938-20-54

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН

Автореферат разослан « » г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.109.02,  
канд. геол.-мин наук

А.П. Жидикова

**Актуальность исследований.** В последние годы в мировой научной литературе наблюдается устойчивое повышение интереса к использованию уран-гелиевой изотопной системы в качестве геохронометра. Одной из перспективных областей ее применения является датирование древних подземных вод. Настоящая работа посвящена, в основном, разработке нового метода реконструкции концентраций гелия в застойных подземных водах, основанного на равновесии концентраций гелия в воде и газовой жидких включениях некоторых минералов (кварц, плагиоклаз). Ключевым вопросом применимости этого метода является характерное время достижения такого равновесия, в связи с чем в работе затронут также вопрос о подвижности благородных газов в минералах, который и сам по себе важен для осмысления и корректного применения экспериментальных данных о распространенности и изотопном составе благородных газов в природных минералах и водах.

**Объект исследования.** В качестве полигона для отработки нового метода реконструкции концентраций гелия в воде была выбрана пермокарбонатовая осадочная толща (северная Швейцария). Методика реконструкции концентраций гелия в воде включает подробное исследование концентрата кварца, выделенного из песчаников пермокарбонатовой толщи. Были изучены также другие породы и минералы разреза, обуславливающие высокие концентрации изотопов гелия в подземных водах толщи и в кварце песчаников. Кроме того, к объектам исследования следует отнести и сам геологический разрез, для которого была построена модель миграции гелия.

Дополнительно выполнен ряд методологических исследований, с кварцем разного происхождения. Объединяющим признаком этих образцов является возможное участие подземной воды (флюида) в формировании наблюдаемых концентраций гелия и его изотопного состава. Для предварительных опытов был использован кварц из редкометальных пегматитов (Кольский п-ов, Россия). Опыты с этим кварцем, а также с кварцем из жил и пегматитов разреза Кольской сверхглубокой скважины позволили наложить важные ограничения на область применения метода.

**Предмет исследования.** В настоящей работе исследовались концентрации изотопов гелия и аргона в образцах пород и минералов. Для идентификации источников изотопов гелия в породах, минералах и воде швейцарской пермокарбонатовой осадочной толщи привлекались также данные о содержании родительских элементов (урана, тория и лития). Результаты изотермического и ступенчатого отжига образцов кварца использовались для оценки подвижности гелия в системе минерал – вода. Насыщение образцов гелием в контролируемых условиях позволяет оценить эффективный внутренний объем образца, доступный для гелия (здесь и далее, внутренний объем).

**Цели работы.**

(1) Выяснение происхождения изотопов гелия и аргона в системе «вода–порода» и путей миграции гелия в этой системе на примере пермо-карбоновой осадочной толщи (северная Швейцария).

(2) Исследование природного кварца как среды миграции гелия и поведения гелия в этой среде. Выявление закономерностей и особенностей диффузии благородных газов (прежде всего, гелия) в кварце и моделирование их поведения в системе порода – вода.

(3) Разработка метода реконструкции концентраций гелия в поровой воде, основанного на равновесии концентраций гелия в воде и в эффективном внутреннем доступном для гелия объеме в кварце.

**Задачи работы.** В рамках достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

(1) Выявить источники изотопов гелия в породах и подземных водах пермо-карбоновой осадочной толщи (северная Швейцария).

(2) Выявить основные места пребывания гелия (аргона) в природном кварце.

(3) Выяснить, могут ли благородные газы в минерале (кварце) рассматриваться как идеальные газы.

(4) Выполнить методологические эксперименты, направленные на проверку и корректировку соответствия предложенной модели миграции в системе кварц – вода реальным физическим процессам.

(5) На основании данных эксперимента и адекватной диффузионной модели вычислить параметры миграции гелия в кварце и сделать заключение о наличии или отсутствии равновесия концентраций гелия в системе кварц – вода.

(6) Вычислить внутренний объем образцов по гелию, парциальное давление гелия в нем и содержание гелия в поровой воде при условии равновесия концентраций гелия в системе кварц – вода. Сопоставить полученные концентрации гелия в поровой воде с имеющимися результатами прямых измерений в водах водоносных слоев.

(7) Построить модель миграции гелия в разрезе пермо-карбонового осадочной толщи (северная Швейцария), используя полученные экспериментальные результаты (в том числе, концентрации гелия в поровых водах разреза, измеренные новым методом) с привлечением опубликованных данных о строении и вещественном составе разреза, а также о возрасте его основных литологических составляющих.

**Фактический материал и методы исследования.** Фактический материал диссертационной работы составляли три группы образцов. Фрагменты керна из скважины Вайах были предоставлены швейцарскими коллегами из университета г. Берн. Остальные две группы геологического материала составляли образцы с Кольского полуострова: кварц из редкометальных пегматитов, а также кварц из пегматитов и жильных образований разреза Кольской сверхглубокой скважины. Данные о

возрасте и геологическом строении мест отбора образцов, а также данные о литологическом составе и гидрогеологии швейцарского пермо-карбонового бассейна взяты из литературных источников.

В работе использовались следующие методы: насыщение образцов гелием в контролируемых Р-Т условиях; насыщение навесок кварца при атмосферном давлении и при фиксированной температуре; экстракция газов из пород и минералов посредством их дробления в вакууме, ступенчатого и изотермического отжига и плавления. Масс-спектрометрический анализ содержаний и изотопного состава благородных газов в твердых образцах выполнялся на статических масс-спектрометрах МИ-1201, оснащенных газовыми источниками и умножителями вторичных электронов. Всего около 60 навесок насыщено гелием; выполнено более 200 масс-спектрометрических анализов концентраций и изотопного состава гелия и аргона.

**Научная новизна и теоретическая значимость.** Миграции благородных газов в природных (несовершенных) минералах посвящено значительное количество работ; однако традиционно эти исследования были связаны с оценкой степени сохранности либо дочерних продуктов К-Аг и U-Не геохронометрических систем, либо захваченных благородных газов. Использование минералов, которые заведомо не обеспечивают хорошей сохранности газов (прежде всего, гелия) в качестве детекторов концентраций гелия в воде представляет собой принципиально новый подход. При этом радиогенный гелий, потерянный породами (сланцы) и мигрировавший из воды в минерал (песчаники), имеет первостепенное значение, поскольку он определяет баланс изотопов гелия в системе вода – порода и временные параметры миграции, что позволяет решить фундаментальный вопрос о подвижности вод.

**Практическая значимость исследований и предполагаемые формы внедрения.** Рациональное использование водных ресурсов определяется, как правило, наличием верной количественной модели формирования подвижных вод, учитывающей роль водоупоров. Кроме того, при захоронении радиоактивных и токсичных отходов первоочередной задачей является оценка подвижности воды в слабопроницаемых и водоупорных осадочных толщах.

Метод реконструкции концентраций гелия в поровой воде, разработанный в рамках данной работы существенно расширяет область применения U - Th – Не трассера в качестве инструмента датирования наиболее застойных, древних вод, так как он позволяет обойтись без отбора воды, заменив его сепарацией кварцевого концентрата из пород керна. Этот метод, безусловно, упрощает и удешевляет процедуру такого рода исследований, а в некоторых случаях просто позволяет ее осуществление, которое иначе было бы невозможным.

### **Основные защищаемые положения.**

*1. В результате исследования баланса изотопов гелия и родительских элементов в породах, минералах и воде пермо-карбоновой осадочной толщи (северная Швейцария) установлено, что источником гелия в зернах кварца, выделенных из песчаников этой толщи является окружающая их поровая вода.*

*2. Основным местом нахождения атомов гелия, мигрирующих в природный кварц из окружающих поровых и подземных вод, являются газово-жидкие включения, внутри которых гелий ведет себя как идеальный газ.*

*3. Кварц, отобранный из породы, может служить детектором концентраций гелия в подземной воде, если: (а) эффективный внутренний объем образцов доступный для гелия не претерпевает в ходе опытов (импрегнации образцов гелием и его изотермической экстракции) существенных изменений; (б) время пребывания подземных вод в исследуемом разрезе достаточно для установления равновесия концентраций гелия между водой и внутренним объемом кварца.*

*4. Для разреза пермо-карбоновой толщи швейцарского осадочного бассейна с применением данных, полученных новым методом, определено среднее время пребывания гелия, составившее для большинства водоупорных пород  $\geq 10$  млн. лет; время пребывания гелия, определенное для водоносных слоев составило 6 000 .. 180 000 лет.*

**Апробация работы.** Основные выводы диссертации докладывались на XVI симпозиуме по геохимии изотопов им. академика А.П. Виноградова (Москва, 2001 г.), на конференциях им. В. Гольдшмидта (Копенгаген, 2004; Кельн, 2007).

Всего автор принимала участие в подготовке 15 статей, опубликованных в центральных и зарубежных рецензируемых журналах. Основные выводы диссертации изложены в 6 из этих статей, одна из которых является авторской. Материалы исследования приведены также в научно-исследовательских отчетах Геологического Института КНЦ РАН, отчетах по гранту РФФИ - № 04-05-64096-а, по гранту для молодых ученых INTAS YS Fellowship № 03-55-1606, и по грантам SCOPE Швейцарского национального фонда фундаментальной науки № 7SUPJ062127 “Helium migration in subsurface environment”, и № 7SUPJ048649 “Helium migration into quartz crystals”.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. В работе 20 рисунков и 7 таблиц.

Первая глава представляет собой краткий обзор опубликованных работ, посвященных подвижности инертных газов в природных минералах, а также использованию гелия в качестве гидрогеологического трассера.

Вторая глава посвящена технике и методике экспериментов.

В третьей главе рассмотрена природа внутреннего объема образцов, в основном, на примере образцов кварца из редкометальных пегматитов.

В четвертой главе обсуждено происхождение и миграция изотопов гелия в системе порода – вода пермо-карбонной осадочной толщи (северная Швейцария); на образцах этого геологического объекта разработана методика реконструкции концентраций гелия в подземной воде.

В пятой главе данные, полученные новым методом, использованы для построения модели миграции гелия в разрезе пермо-карбонной толщи (северная Швейцария).

Общий объем работы составляет 124 машинописных страницы. Список литературы состоит из 92 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность швейцарским коллегам за предоставленные образцы, Б.З. Певзнеру, И.Л. Каменскому и С.В. Икорскому за помощь в подготовке и выполнении экспериментов. Особую благодарность автор выражает И.Н. Толстихину за общее научное руководство работой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ - № 04-05-64096-а, гранта для молодых ученых INTAS YS Fellowship Nr 03-55-1606, и грантов SCOPE Швейцарского национального фонда фундаментальной науки № 7SUPJ062127 “Helium migration in subsurface environment”, и № 7SUPJ048649 “Helium migration into quartz crystals”

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

(По защищаемым положениям)

***1. В результате исследования баланса изотопов гелия и родительских элементов в породах, минералах и воде пермо-карбонной осадочной толщи (северная Швейцария) установлено, что источником гелия в зернах кварца, выделенных из песчаников этой толщи, является окружающая их поровая вода.***

Благородные газы в природных минералах можно разделить на генерированные *in situ* – «на месте» в ходе радиоактивного распада, спонтанного деления и разнообразных ядерных реакций, и захваченные, то есть не имеющие генетического отношения к родительским элементам, присутствующим в минерале. Принято считать, что захваченные благородные газы так или иначе отражают их изотопный и элементный состав в минералообразующей среде и/или метаморфогенном флюиде, то есть, что они захватываются непосредственно при образовании первичных или вторичных флюидных включений. Радиогенные газы образуются в

минерале на протяжении всего времени его существования, при этом также частично попадая во включения и смешиваясь с захваченными.

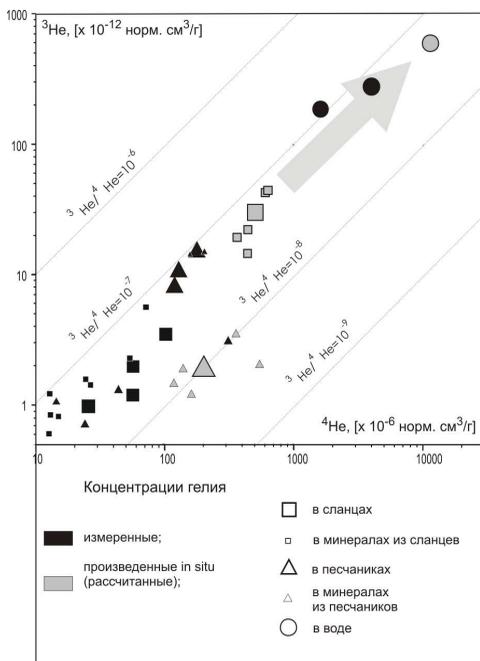
Имеющиеся модели формирования элементного и изотопного состава благородных газов также обычно учитывают элементное и/или изотопное фракционирование в ходе таких процессов, как кристаллизационная дифференциация, частичная дегазация расплавов и вод, и т.д. (Верховский и Шуколюков, 1991).

Во многих случаях такое происхождение благородных газов в минерале соответствует действительности. Однако, существует еще одна возможность попадания атомов газа в минерал, которой в ходе изучения изотопов благородных газов в минералах практически пренебрегли. Это возможность проникновения газов в уже сформировавшийся минерал, не связанная с преобразованием самого минерала, то есть с образованием новой генерации флюидных включений.

То обстоятельство, что подобные процессы попали в фокус изотопных исследований сравнительно недавно (Baxter, 2003, Lehmann et al., 2003), имеет, как минимум, две причины. Во-первых, для реализации таких процессов необходимо, чтобы концентрация газа во внутреннем объеме минерала была ниже его концентрации в окружающей среде, что в случае с высокоподвижным гелием возможно лишь в специфических геологических условиях.

Кроме того, объектом изотопных исследований традиционно становились минералы, способные хорошо сохранять газы – как радиогенные (геохронометрия) так и захваченные (геохимическое моделирование). Если предположить, что механизм проникновения атомов инертных газов в минералы аналогичен механизму миграции газов из минерала, то для минералов, хорошо сохраняющих захваченные и радиогенные газы, следует ожидать также хорошей устойчивости к проникновению газов из внешней среды.

При изучении распределения изотопов гелия в разрезе скважины Вайах было замечено, что в образцах кварца и плагиоклаза, отобранных из песчаников, присутствует избыточный гелий, то есть больше гелия, чем могло бы образоваться из урана и тория за все время существования этих пород (Tolstikhin et al., 1996). Содержания изотопов гелия в песчаниках и глинистых сланцах, минералах из этих пород и подземных водах швейцарской пермо-карбоновой осадочной толщи представлены на рисунке 1. Здесь, помимо непосредственно измеренных концентраций изотопов гелия, приведены также расчетные концентрации. Известно, что  ${}^4\text{He}^*$  образуется, главным образом, за счет распада радиоактивных изотопов U и Th, поэтому концентрации  ${}^4\text{He}^*$  для замкнутой системы были рассчитаны из концентраций U и Th и возраста пород. Нуклеогенный  ${}^3\text{He}$  в земных породах образуется, главным образом, в ходе реакции  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H} \rightarrow \beta^- \rightarrow {}^3\text{He}$ . Следовательно, валовая концентрация,  ${}^3\text{He}$ , может быть



**Рис. 1.** Баланс изотопов гелия в породах, минералах и подземных водах пермокарбонатного осадочно – вулканогенного бассейна (Северная Швейцария)

Концентрации изотопов гелия в воде рассчитывались в предположении, что весь гелий, произведенный в данной породе, мигрировал в содержащуюся в ней воду и был сохранен в ней.

Измеренные содержания родительских элементов в валовых образцах сланцев и в минералах из них заметно выше, чем в песчаниках. Так, среднее, содержание  ${}^4\text{He}$  в сланцах, рассчитанное для замкнутой системы, составляет  $500 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ . При этом отношение измеренного содержания  ${}^4\text{He}$  к рассчитанному (здесь и далее коэффициент L) в этих породах крайне низкое, в среднем 0.13, так что почти весь  ${}^4\text{He}$ , произведенный в этих породах, потерян. Особенно низкие коэффициенты L( ${}^4\text{He}$ ), 0.03, характерны для минералов обогащенных U и Th. В песчаниках образуется два раза меньше  ${}^4\text{He}$ , чем в сланцах, в среднем  $260 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ . Сравнение измеренных и вычисленных значений подчеркивает различие между сланцами и песчаниками: в образцах песчаника измеренные

вычислена как произведение среднего нейтронного потока, сечения ядерной реакции ( ${}^6\text{Li}$  барн), распространенности  ${}^6\text{Li}$  и возраста породы. Распространенность  ${}^6\text{Li}$  составляет 0.075 [Li]. Нейтронный поток в породе порождается главным образом реакциями ( $\alpha, n$ ) и может быть вычислен из содержания U и Th в породе, химического состава породы (Matter et al., 1988), и содержания некоторых редких элементов, как например, Be, B, и Gd. Метод вычисления отношения  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  в радиогенном гелии первоначально был предложен Моррисоном и Пайном (Morrison and Pine, 1955). По оценке Горшкова (Горшков и др., 1966), точность таких вычислений - порядка 30 .. 50%.

концентрации  $^4\text{He}$  зачастую превышают рассчитанные, то есть, эти образцы определенно содержат избыточный  $^4\text{He}$ .

Согласно распространенности родительских элементов, в сланцах образовалось примерно в 10 раз больше  $^3\text{He}$ , чем в песчаниках; особенно продуктивны глинистые и карбонатные цементы, а также слюды. Однако, как и в случае с  $^4\text{He}$ , сланцы и их минералы потеряли почти весь генерированный в них  $^3\text{He}$ . Средний коэффициент  $L(^3\text{He})$  для сланцев около 0.05. Таким образом,  $^3\text{He}$  из сланцев теряется в большей степени по сравнению с  $^4\text{He}$ . В песчаниках образуется значительно меньше  $^3\text{He}$  чем в сланцах, однако концентрации этого нуклида в образцах песчаников и коэффициенты  $L(^3\text{He})$  высоки, что указывает на присутствие избыточного  $^3\text{He}$ , особенно в концентрате кварца и плагиоклаза: в них коэффициент  $L(^3\text{He})$  достигает 27.

Сравнение измеренных и вычисленных отношений  $^3\text{He}/^4\text{He}$  проливает свет на эволюцию изотопов гелия в породах пермо-карбоневой толщи. Среднее рассчитанное отношение  $^3\text{He}/^4\text{He}$  для сланцев,  $^3\text{He} / ^4\text{He}_{\text{SH,CAL}} = 7.7 \times 10^{-8}$ , - заметно выше измеренного отношения,  $3 \times 10^{-8}$ , что отражает преимущественные потери  $^3\text{He}$  из этих пород. При этом, в воде из водоносного слоя Pm1, отношение  $^3\text{He}/^4\text{He}$  составляет  $9.1 \times 10^{-8}$  (Pearson et al., 1991), что очень близко к производственному отношению в сланцах.

Кроме того, такое отношение также наблюдалось в песчаниках пермо-карбоневой толщи, где среднее значение составляет  $7.7 \times 10^{-8}$ , что значительно больше рассчитанного производственного отношения для этих пород,  $1.7 \times 10^{-8}$ . Следует отметить, что различие между измеренным и рассчитанным отношениями значительно больше ошибки расчета  $^3\text{He}$ .

Таким образом, изучение распределения изотопов гелия в породах и минералах пермо-карбоневой толщи показывает, что (1) оба изотопа гелия образовались, главным образом, в богатых U, Th, и Li минералах сланцев (слюды, цементы); (2) эти минералы потеряли почти весь возникший в них гелий; (3) содержания гелия в образцах воды высокие, а изотопный состав близок к рассчитанному для глинистых сланцев; (4) некоторые минералы песчаников (кварц, плагиоклаз), содержат существенное количество избыточного гелия; кроме того, отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  измеренные в песчаниках и воде пермо-карбоневой толщи неотличимы от производственного отношения сланцев, и существенно превышают общепринятое среднекоровое значение  $2 \times 10^{-8}$  (Mamyrin and Tolstikhin, 1984). Такое положение вещей позволяет предположить, что источником избыточного гелия в песчаниках этого разреза являются сланцы.

В принципе, избыток  $^3\text{He}$  в осадочных породах может происходить из трех других источников: межпланетные пылевые частицы (IDP), реакции спалляции во время нахождения пород на дневной поверхности и перенос летучих из мантийных магм и/или молодых магматических пород.

Относительно первого источника, Ballentine and Burnard (2002) оценили, что даже если бы все IDP, выпавшие на континенты за последние 70 Млн.лет были сохранены, сумма  $^3\text{He}$  содержащаяся в IDPs составила бы лишь 1% от  $^3\text{He}$  генерированного в континентальной коре в ходе реакций  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H} \rightarrow \beta^- \rightarrow ^3\text{He}$ . Реакции спалляции в период нахождения пород на дневной поверхности также могут быть источником  $^3\text{He}$  в минералах (см. напр. Trull et al., 1991). Степень сохранности спаллогенного  $^3\text{He}_{\text{СПАЛ}}$  в кварцевых зернах является предметом дискуссии. Niedermann (2002) пришел к заключению, что  $^3\text{He}_{\text{СПАЛ}}$  может сохраниться в кварце более или менее полностью лишь при благоприятных условиях – в кристаллах с малым количеством нарушений кристаллической решетки. В нашем случае речь идет о кластическом кварце, который после появления на дневной поверхности подвергался процессам выветривания, переноса, погружения и диагенеза. Время пребывания гелия в зернах кварца, как будет показано ниже, составляет около 6500 лет, а время его пребывания в воде пермо-карбоновой толщи – около 10 млн. лет, то есть, за время существования пород (285 млн. лет) гелий, имевшийся в кварце до седиментации, должен был мигрировать за пределы системы вода – порода.

Избыток  $^3\text{He}$  поддержанный избытком  $^4\text{He}$  в породах, минералах и подземных водах обычно интерпретируют как вклад мантийных источников. Однако, данные о концентрациях гелия и изотопном составе аргона для образцов воды из водоносных слоев, пересеченных скважиной Вайах (Pearson et al., 1990), не допускают такой интерпретации: концентрации гелия в воде выше- и нижележащих водоносных слоев ниже, чем во внутренних частях пермо- карбоновой толщи (в «ядре» осадочного бассейна), поэтому приток гелия извне можно исключить. Аналогичный вывод может быть сделан на основании изотопного состава аргона: отношения  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  в ядре бассейна существенно выше, чем в его краевых частях, что указывает на внутрибассейновую генерацию радиогенного аргона. Таким образом, ни один из этих трех источников не мог существенно повлиять на распределение изотопов гелия в песчаниках пермо-карбоновой толщи.

Концентрация гелия в воде, рассчитанная из среднего содержания U и Th в сланцах,  $9.3 \times 10^{-3} \text{ см}^3 \text{ г (H}_2\text{O)}^{-1}$ , лишь ~ в 2 раза выше величины действительно измеренной в воде (Рис. 1). Это обстоятельство говорит о хорошей сохранности гелия и, следовательно, о длительном времени пребывания атомов гелия и застойности воды в системе вода - порода. Концентрация  $^4\text{He}$ , рассчитанная аналогичным образом для поровой воды песчаников, составляет  $4.8 \times 10^{-3}$ . Таким образом, налицо градиент концентраций гелия между поровыми водами сланцев и песчаников. Попадая в воду, атомы гелия перемещаются вдоль градиента концентраций. На небольшой шкале (от метров до десятков метров) это перемещение происходит от продуктивных сланцев к менее продуктивным

песчаникам, где гелий проникает в некоторые породообразующие минералы, в частности, кварц и плагиоклаз. В большем масштабе (несколько сот метров), атомы  $^4\text{He}$  и  $^{40}\text{Ar}^*$  перемещаются в ближайший водоносный слой с более низкими концентрациями этих нуклидов, а затем водный поток выносит их из данной системы вода - порода.

Раз источником гелия в минерале (кварце) в действительности является окружающая поровая вода, значит из измеренного в минерале содержания гелия можно попытаться восстановить его содержание в воде. Такой метод реконструкции концентраций гелия в воде с использованием кварца из обводненной породы предполагает, что внутри зерен природного кварца есть некоторый эффективный объем, доступный для насыщения гелием. При условии достаточного длительного контакта таких минеральных зерен с поровыми водами, концентрации гелия в воде и внутреннем объеме минерала приходят в равновесие. Тогда, располагая информацией о концентрации гелия в образцах можно рассчитать его давление во внутреннем объеме кварца, на основании которого могут быть рассчитаны и его концентрации в окружающей воде.

***2. Основным местом нахождения атомов гелия, мигрирующих в природный кварц из окружающих поровых и подземных вод, являются газово-жидкие включения, внутри которых гелий ведет себя как идеальный газ.***

Новый метод реконструкции концентраций благородных газов в воде основан на предположении, что в пределах зерен природного кварца имеется некоторый внутренний объем, доступный для проникновения гелия (а возможно, и других газов). В рамках такого предположения структуру реального природного кварца можно представить в упрощенном виде, выделив в ней следующие компоненты:

(а) непроницаемая для гелия кристаллическая решетка. Практически, заключение о непроницаемости бездефектной кристаллической решетки кварца было сделано на основании исследований поведения гелия в образцах искусственного кварца (Аргунова и др., 2003). Теоретическая возможность прохождения атома гелия по структурным каналам кварцевой решетки рассмотрена в статье (Kalashnikov et al., 2003), где говорится, что атом гелия может передвигаться в структуре кварца, лишь находясь в одном из возбужденных метастабильных состояний ( $2^3S_1$ ).

(б) включения микроскопического и субмикроскопического размера, содержащие жидкость, газ, другие минералы или разупорядоченный кварц (стекло); наиболее крупные флюидные включения наблюдались в исследованных образцах под микроскопом.

(в) линейные и/или плоскостные дефекты, или проницаемые протяженные зоны какой-либо другой фазы (например, стекла) по которым осуществляется миграция гелия между включениями и поверхностью зерна

(или диффузионного домена). Об этой составляющей структуры кварца известно менее всего, ее существование, однако, доказывается фактом миграции гелия в структуре природного кварца.

Таким образом, эффективный внутренний объем минерала, доступный для гелия состоит из следующих фаз: газа и жидкости - в составе флюидных включений, стекла и минералов, отличных от кварца, - в составе каналов проводящих гелий и твердых включений. При условии равновесного состояния внутреннего объема образца, отношение концентрации гелия в какой-либо фазе кроме газовой к концентрации гелия в газовой фазе соответствует растворимости (постоянной Генри) в этой фазе. Поэтому количество гелия во внутреннем объеме образца может быть описано следующим выражением:

$$N_{\Sigma} = C_{Ж}V_{Ж} + C_{СТ}V_{СТ} + C_{КР}V_{КР} + C_{Г}V_{Г} = \\ = (H_{Ж}V_{Ж} + H_{СТ}V_{СТ} + H_{КР}V_{КР} + V_{Г}) \times C_{Г} \equiv V_{ДГО}C_{Г}$$

где  $N_{\Sigma}$  – суммарное количество гелия,  $C$  – его концентрация на единице объема,  $V$  - объем,  $H$  – постоянная Генри. Индекс  $Ж$  соответствует жидкости,  $Г$  - газу,  $КР$  – кристаллическим включениям (другим минералам) и  $СТ$  - стеклу.  $ДГО$  – эффективный внутренний объем образца, доступный для гелия. Таким образом, объем жидкости, стекла и минеральных включений входит в валовой внутренний объем со статистическим весом, численно равным постоянной Генри для каждой из этих компонент. Растворимость гелия пресной воде около 0,01, в рассолах и силикатных стеклах она снижается до 0,001 (см. например, Jambon and Shelby, 1980), для кристаллических веществ этот параметр, как правило, еще меньше (Broadhurst et al., 1992), следовательно, наибольший вклад в эффективный внутренний объем образца вносит газовая компонента флюидных включений.

Для экспериментальной проверки этого предположения были использованы три образца кварца из гранитных пегматитов редкометального типа (Кольский полуостров). Ранее для них был выполнен хроматографический анализ газов из включений (извлеченных методом дробления) и установлено, что преобладающим компонентом во включениях является  $CO_2$  (>95%). Под микроскопом в кварце наблюдались однофазные включения  $CO_2$  размером до 8 - 10 мкм. (Икорский и Волошин, 1982).

Исходя из этого за условную меру содержания (объем) включений было принято количество  $CO_2$  извлекаемое при дроблении кварца. Для экспериментов были взяты образцы с возрастающим содержанием  $CO_2$  ( $см^3/г \times 10^{-2}$ ) – (2,6), (6,1) и (20,0). Минимальный физический объем этих включений, рассчитанный в предположении, что вся углекислота находится в жидком состоянии, составил ( $см^3/г \times 10^{-4}$ ) – (0,66), (1,55) и

(5,10), соответственно. Содержание He в исходных образцах незначительно и не превышает  $4 \times 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/г.

Были проведены следующие опыты: сначала образцы импрегнировались гелием при температуре  $208 \pm 5$  °С и давлении гелия 58 кгс/см<sup>2</sup>. Температура выбиралась, исходя из данных термовакуумной декрепитации, с таким расчетом, чтобы прогрев в атмосфере гелия не привел к разрушению включений. Для опытов из каждого образца кварца было приготовлено по 2 навески, одна из которых выдерживалась при указанных условиях 120 ч, а вторая – 598 ч. Затем газы из образцов извлекались дроблением, и количество гелия измерялось на масс-спектрометре.

Результаты экспериментов показали, что в образцы кварца мигрировали значительные количества гелия, которые на 5 порядков превышают содержания гелия в образцах до опытов. Количество внедренного гелия находится в прямой корреляции с содержанием СО<sub>2</sub> в кварце, условно принимаемом за суммарный объем включений, и со временем насыщения.

Суммарное количество гелия, извлеченное при ступенчатом отжиге ( $8.37 \text{ см}^3/\text{г} \times 10^{-3}$ ) образца 7-136, практически совпадает с количеством гелия, полученным при измельчении этого образца после его насыщения гелием при аналогичных условиях. Подобное совпадение указывает на то, что большая часть внедренного гелия размещается в относительно крупных включениях, вскрываемых при измельчении.

Чтобы проверить, можно ли рассматривать гелий во включениях как идеальный газ и пренебречь его взаимодействием с кристаллической матрицей мы воспользовались образцами кварцевого концентрата из песчаника пермо-карбоновой толщи бассейна Молассе (см. положение 3). Для образцов 1290 и 1369 было выполнено насыщение гелием серий навесок при одной и той же температуре, но разном давлении гелия. Эти опыты показали, что количество гелия, внедренного в образец, прямо пропорционально давлению гелия в тигле при насыщении, разброс измеренных значений относительно линии регрессии при этом не превышает суммарной ошибки опыта. Это говорит о соответствии поведения гелия, мигрировавшего в образцы, уравнению Менделеева – Клапейрона для идеального газа. Соответственно, распределение гелия в системе минерал – вода должно контролироваться законом Генри.

***3. Кварц, отобранный из породы, может служить детектором концентраций гелия в подземной воде, если: (а) эффективный внутренний объем образцов доступный для гелия не претерпевает в ходе опытов (импрегнации образцов гелием и его изотермической экстракции) существенных изменений; (б) время пребывания***

***подземных вод в исследуемом разрезе достаточно для установления равновесия концентраций гелия между водой и внутренним объемом кварца.***

В качестве полигона для разработки нового метода реконструкции концентраций гелия в подземных водах была выбрана осадочная толща бассейна Молассе в северной Швейцарии, где был обнаружен избыточный гелий в зернах кварца, отобранного из песчаника. Этот участок был детально изучен в рамках Швейцарской программы захоронения радиоактивных отходов. В ходе выполнения этой программы было пробурено несколько исследовательских скважин, исследован литологический состав разреза, выполнено опробование подземных вод, в том числе определены концентрации изотопов гелия и аргона в них.

Основные элементы геологической структуры Северной Швейцарии (Pearson et al., 1991) – это поднятие кристаллического основания в районе Шварцвальда, складчатая и пластовая формации юрских осадочных пород и северная часть осадочного бассейна Молассе. Падение поверхности кристаллического основания и мезозойских осадков южное, однако в Альпах они опять выходят на дневную поверхность (Массив Аре). За последние 50 лет в предгорьях Альп было обнаружено несколько верхнепалеозойских впадин. Одна из них северошвейцарская пермокарбоновая впадина расположена немного севернее складчатой юрской формации. Ее глубина составляет несколько километров, а протяженность от 10 до 12 км.

Образцы для настоящего исследования были отобраны из скважины Вайах с глубины от 1130 до 2012 м. Эта часть разреза относится к нижнепермскому и верхнекарбонному периодам и представляет собой ритмичную толщу терригенных осадков состоящих из брекчий, темно-серых косослоистых песчаников, алевролитов и битуминозных аргиллитов. В пределах толщи присутствуют многочисленные прослойки каменного угля и несколько пластов туфового пепла. На породах верхнего карбона несогласно залегают лакустринская свита пород раннепермского возраста, сложенная конгломератами, песчаниками, алевролитами и битуминозными сланцами. Выше по разрезу расположены серокаменная и, далее, краснокаменная циклические свиты, состоящие из пачек последовательно залегающих брекчий, песчаников, алевролитов, аргиллитов и сланцев.

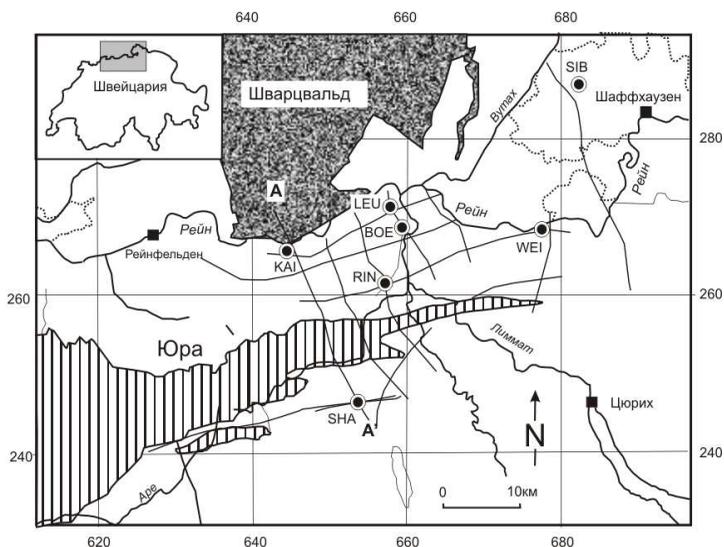


Рис. 2 Карта участка (север Швейцарии). Латинскими аббревиатурами обозначены скважины, пробуренные на данном участке, в частности WEI – скважина Вайах, из которой были извлечены образцы для этой работы.

Скважина вскрыла несколько водоносных слоев, для образцов воды из них есть данные прямых измерений концентраций гелия и изотопного состава аргона (Pearson et al, 1991).

Образцы песчаников и сланцев были отобраны из керна скважины по всему разрезу пермо-карбоневой толщи. Для реконструкции концентраций гелия в поровой воде разреза из песчаников был выделен концентрат кварца содержащий не более 1% примесей других минералов. Песчаники состоят, в основном, из кварца (~50 %, средний размер зерна  $0.22 \pm 0.15$  мм), К-полевого шпата (~20 %), плагиоклаза (~10 %), и минерального цемента (~20 %). Номер образца соответствует глубине отбора исходного фрагмента керна.

В основе нового метода определения концентраций гелия в подземной воде лежит идея внутреннего объема минерала: при длительном контакте некоторых минералов с водой гелий из воды проникает в этот объем, и в системе минерал – вода может установиться равновесие концентраций гелия. В этом случае содержание гелия в поровой воде будет функционально связано с его содержанием во внутреннем объеме этого образца.

Оценка внутреннего объема осуществлялась при помощи импрегнации образцов гелием в контролируемых условиях с последующим измерением количества внедренного гелия. Поэтому, прежде всего, была подобрана

оптимальная температура опытов, достаточно низкая, чтобы обеспечить сохранность газовой-жидких включений в образце, и вместе с тем достаточно высокая, чтобы длительность опытов была приемлемой. Также была оценена степень воздействия длительного прогрева на внутренний объем образца при такой температуре.

Ступенчатый отжиг образца 1409.83 показал, что выделение гелия, в основном, приурочено, к температуре  $\alpha - \beta$  перехода ( $573^{\circ}\text{C}$ ). Из осторожности в качестве основной для изотермического отжига была выбрана температура  $350^{\circ}\text{C}$ , при которой за 100..150 часов из образцов выделяется более 99% гелия. Импрегнация образцов гелием происходила при еще более низких температурах (преимущественно  $290^{\circ}\text{C}$ ). Для того чтобы установить, действительно ли внутренний объем образца не испытывает критических изменений при длительном прогреве, был выполнен контрольный опыт: одну навеску образца 1389,67 дважды подвергали насыщению гелием и трижды – изотермическому отжигу. Кривые выхода гелия из образца совпали во всех трех случаях, и количества гелия, дважды последовательно внедренные в одну и ту же навеску, приведенные к одинаковым условиям насыщения также совпали в пределах аналитической ошибки. Поэтому был сделан вывод о постоянстве внутреннего объема образцов, использованных в данной работе, даже при длительном прогреве при температуре  $350 - 400^{\circ}\text{C}$ . В связи с этим, методика изотермической низкотемпературной экстракции была признана оптимальной, так как она позволяет использовать одну и ту же навеску для последовательного определения концентраций гелия в исходном образце и в образце, насыщенном гелием и, тем самым, исключить ошибку, связанную с возможной неравномерностью распределения включений в образце.

Следует отметить, что газовой-жидкие включения в кварце могут оказаться менее устойчивыми к температурному воздействию, чем кварц из пермо-карбоновой толщи бассейна Молассе. Так при прогреве образца кварца из керна Кольской сверхглубокой скважины максимум газоотделения был смещен в сторону более низких температур и приходился на  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ . В этом случае высвобождение гелия, по всей видимости, обусловлено декрепитацией флюидных включений; о сохранности внутреннего объема образца в таком случае говорить не приходится. Таким образом, основным критерием возможности оценивать эффективный внутренний объем образца предложенным способом является сохранность этого объема при прогреве в ходе опытов.

Время достижения равновесия между внутренним объемом кварца и окружающей поровой водой контролируется подвижностью гелия в кварце в условиях естественного залегания. Оценка скорости миграции гелия в образцах пермо-карбоновой толщи была выполнена на основании серии опытов изотермического отжига образца 1389, 67 при температурах 250,

300, 350, 400 и 450<sup>0</sup>С, с периодическим определением количества выделившегося гелия. Численная модель включает трехмерное уравнение диффузии для шара с нулевыми граничными условиями. Решение этого уравнения позволяет связать временной интервал, соответствующий значению  $\tau = L^2/D$ , где  $L$  – средний радиус диффузии, а  $D$  - коэффициент диффузии гелия и долю гелия, выделившегося в течение этого временного интервала. Полученные значения времени полного выделения гелия для каждого опыта были нанесены на график Аррениуса в координатах  $\ln \tau$  [лет] –  $1/T$  [K<sup>-1</sup>]. Экстраполяция линии регрессии к температуре, измеренной в скважине для пород пермо-карбоновой толщи (70<sup>0</sup>С), соответствует времени выравнивания концентраций порядка 6500 лет, причем 95-процентное насыщение образцов достигается всего за 1600 лет. Приближенная оценка времени пребывания гелия в толще, полученная как отношение суммарной концентрации гелия в породе и поровой воде к скорости генерации гелия при распаде урана и тория, на несколько порядков превышает время выравнивания концентраций в системе кварц – вода, следовательно, система находится в равновесии.

Результаты измерения концентраций гелия в импрегнированных образцах были использованы для определения их внутреннего объема. В соответствии с уравнением Менделеева – Клапейрона

$$P_{ИМП} V = nkT_{ИМП},$$

где  $V$  – внутренний объем образца, доступный для гелия,  $n$  – концентрация внедренного гелия (норм. см<sup>3</sup>/ см<sup>3</sup> образца),  $k$  – постоянная Больцмана [см<sup>3</sup> атм / К],  $P_{ИМП}$  и  $T_{ИМП}$  давление гелия [атм] и температура [К] в автоклаве при насыщении.

Результаты расчета отношения внутреннего объема к объему всего образца варьируют в пределах  $(6...12) \times 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Используя найденные значения внутреннего объема можно найти парциальное давление гелия в исходных образцах при температуре естественного залегания пород пермо - карбоновой толщи, которая известна из термокаротажа скважины:

$$P_{He.ИСХ} = \frac{P_{ИМП} \times N_{ИСХ} \times T_{ИСХ}}{N_{ИМП} \times T_{ИМП}},$$

где  $P_{He.ИСХ}$  – давление гелия во внутреннем объеме исходных образцов (индекс  $ИСХ$  соответствует условиям естественного залегания пород)  $N$  – концентрация гелия.

Среднее значение парциального давления гелия в образцах кварца из пермо-карбоновой формации составило  $0.49 \pm 0.21$  атм.

Концентрации гелия в воде, равновесные с давлением гелия в газовой фазе, находятся из уравнения (закон Генри):

$$C_B = H(S, T) \times P_{\text{He, ИСХ}},$$

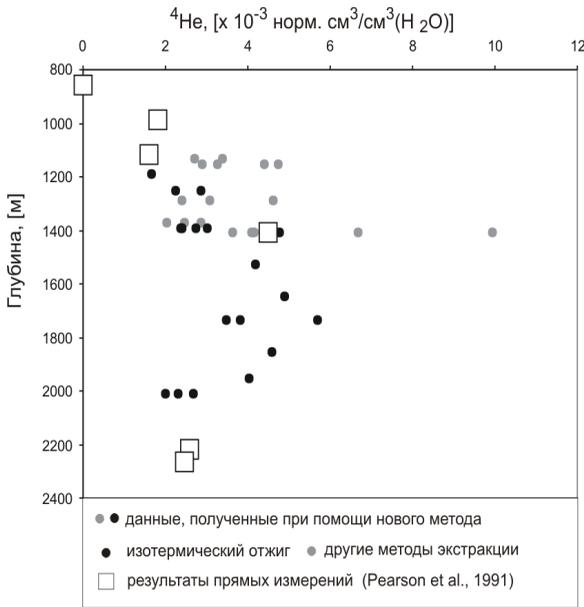


Рис. 3. Концентрации гелия в воде: прямые измерения и реконструкции

$(7,35) \times 10^{-3}$  норм. см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> (H<sub>2</sub>O).

В ходе бурения скважины Вайах было вскрыто несколько водоносных слоев, из которых были отобраны образцы подземной воды (Pearson et al., 1991). На рисунке 3 наряду с концентрациями гелия, рассчитанными новым методом, показаны результаты прямых измерений концентраций гелия в этих образцах. Между измеренными и рассчитанными концентрациями гелия нет большой разницы, что подтверждает работоспособность нового метода определения концентраций гелия в воде и, следовательно, соответствие этих концентраций, в пределах 10 – 15%, реальным значениям.

**4. Для разреза пермо-карбоневой толщи швейцарского осадочного бассейна с применением данных, полученных новым методом, определено среднее время пребывания гелия, составившее для большинства водоупорных пород  $\geq 10$  млн. лет; время пребывания гелия, определенное для водоносных слоев составило 6 000 .. 180 000 лет.**

где  $C_B$  – концентрация гелия в воде,  $H$  – постоянная Генри,  $S$  – соленость воды,  $T$  – температура воды.

Постоянная Генри, соответствующая температуре (343 К) и солености (40 – 100 г/л) воды в породах пермокарбоневой осадочной толщи, вскрытой скважиной Вайах, была взята из литературы (Weiss, 1971) и составила  $(6,7...8) \times 10^{-3}$  норм. см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> (H<sub>2</sub>O) при давлении гелия 1 атм. Для расчетов было использовано среднее значение

Для датирования воды необходимо вычислить суммарное содержание гелия в образце обводненной породы и скорость радиогенного производства гелия при распаде урана и тория. Частное этих параметров – среднее время пребывания атома гелия в исследуемой породе. Результаты такого расчета для песчаников и сланцев составили 280 и 100 млн. лет, соответственно. Усредненная оценка времени пребывания гелия для валового состава пород всей пермо-карбоновой толщи, 180 млн. лет. Однако следует отметить, что эти оценки основаны на балансе гелия в отдельном образце и не учитывают миграцию гелия во всей толще пород. Поэтому времена, полученные в рамках диффузионной модели, следует считать лучшим приближением к реальной ситуации.

Моделирование процесса переноса гелия в толще, позволяет оценить такие ключевые параметры, как например, коэффициент диффузии гелия в породах и время его пребывания в подземных водах. Для создания модели и ограничения ее решений были использованы следующие данные: (1) измеренные концентрации родительских элементов, U, Th, K и Li, а также концентрации радиоактивных изотопов, полученные методом гамма-каротажа скважины – для оценки радиогенной генерации изотопов He и Ar; (2) измеренные содержания изотопов He и Ar в породах, породообразующих минералах и подземных водах пермо-карбоновой формации; (3) концентрации гелия в поровых водах (полученные из исследования кварцевых зерен выделенных из песчаников). (4) Стратиграфический и гидрогеологический разрез скважины Вайах вместе с соответствующей хронологической привязкой (Pearson et al., 1991), определяет специфические слои, предусмотренные моделью, и времена их образования.

Начальные и граничные условия:

(1) Последовательное образование Кристаллического фундамента (315 млн. лет тому назад), пермо-карбонового (285 млн. лет) стратиграфического горизонта и свиты Мушелькалк (240 млн. лет); каждый

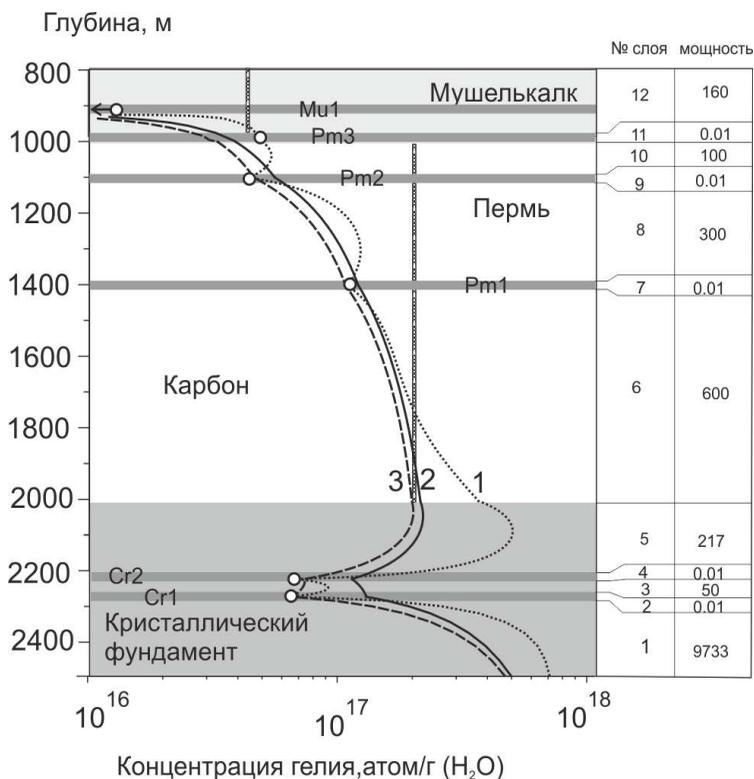


Рис. 4 Результаты моделирования:

Параметры кривых: (время пребывания гелия  $-\tau_i = 1.4 / \theta_i$ ):

(1)  $D_{1-5} = 3.3E-5$ ;  $D_{6-11} = 1.0E-4$ ;  $D_{12} = 1.0E-4$ ;  $\theta_2 = 3.57E-4$ ,  $\theta_4 = 3.03E-4$ ,  $\theta_7 = 4.35E-5$ ,  $\theta_9 = 1.67E-4$ ,  $\theta_{11} = 7.69E-6$ .

(2)  $D_{1-5} = 3.3E-4$ ;  $D_{6-11} = 1.0E-3$ ;  $D_{12} = 1.0E-3$ ;  $\theta_2 = 3.57E-4$ ,  $\theta_4 = 3.03E-4$ ,  $\theta_7 = 4.35E-5$ ,  $\theta_9 = 1.67E-4$ ,  $\theta_{11} = 7.69E-6$ .

(3)  $D_{1-5} = 3.3E-4$ ;  $D_{6-11} = 1.0E-3$ ;  $D_{12} = 1.0E-3$ ;  $\theta_2 = 1.00E-3$ ,  $\theta_4 = 4.00E-4$ ,  $\theta_7 = 6.67E-5$ ,  $\theta_9 = 2.50E-4$ ,  $\theta_{11} = 0$

из их включает водоносные слои, выделяемые в рамках модели обособленно.

(2) Длительность образования каждого слоя  $\Delta t_i$  и начальное содержание гелия в нем нулевые,  $\Delta t_i \equiv 0$ ,  $C_i(t = t_{i0}) \equiv 0$ . Время  $t$  изменяется с 315 млн. лет тому назад до настоящего.

(3) Глубина нижней границы кристаллического фундамента  $\rightarrow \infty$ .

(4) Скорость производства гелия в каждом стратиграфическом слое зависит от концентраций U и Th в этом слое и постоянна со времени образования слоя. Система вода - порода способна терять гелий посредством либо диффузии вдоль градиентов концентрации в водоносные слои и к поверхности (водоносный слой Мушелькалк) где концентрации гелия крайне малы и, поэтому, приняты нулевыми, либо посредством выноса потоком подземной воды (в пределах водоносных слоев). Коэффициент диффузии гелия  $D_i$  предполагается постоянным в пределах каждого стратиграфического слоя с момента его образования. Концентрация гелия на открытой поверхности верхнего слоя  $C_{SURF}$  считается нулевой,  $C_{SURF} \equiv 0$ .

Принимая во внимание вышеуказанные начальные и граничные условия, концентрации  ${}^4\text{He}$  в пределах  $i$ -го стратиграфического слоя можно выразить как:

$$\partial_t C_i = \partial_z (D_i \partial_z C_i) + P_i - \theta_i C_i$$

где  $P_i$  – генерация радиогенного гелия, а  $\theta$  – скорость выноса гелия водным потоком (отлична от нуля только в водоносных горизонтах). На границах между смежными слоями мы полагаем равенство концентрации и потока He с обеих сторон границы:

$$C_i|_{-} = C_{i+1}|_{+}, \quad -D_i \partial_z C|_{-} = -D_{i+1} \partial_z C_{i+1}|_{+}$$

где подписи "минус/плюс" обозначают нижнюю/верхнюю поверхность границы, соответственно.

На рис. 4 представлены результаты моделирования. Если применить самый простой сценарий, то есть, один и тот же коэффициент диффузии для всех пермо-карбонных пород, приемлемое соответствие между рассчитанными концентрациями и концентрациями, измеренными в водоносных горизонтах и в поровых водах разреза достигается в диапазоне коэффициентов диффузии  $1 \times 10^{-4} \leq D \leq 1 \times 10^{-2} \text{ м}^2 \text{ год}^{-1}$ , лучше всего подходит значение  $1 \times 10^{-3} \text{ м}^2 \text{ год}^{-1}$ , при котором рассчитанные и измеренные концентрации гелия отличаются не более чем в два раза (сплошная кривая на Рис. 4). Это оптимальное значение соответствует полученному Рубелем с соавторами (Rübel et al., 2002) для глинистой формации Опалинус в Монт Терри (Швейцария). Подставляя оптимальное значение коэффициента диффузии через Пермские песчано-глинистые породы,  $1 \times 10^{-3} \text{ м}^2 \text{ год}^{-1}$ , в выражение для радиуса диффузии  $R = (D \times t)^{1/2}$  получим  $R \sim 100 \text{ м}$  в течение  $t \sim 10 \text{ млн. лет}$ .

Механизм выноса гелия водным потоком в пределах водоносных пластов ( $\theta_i > 0$  для  $i = \text{Cr1}, \text{Cr2}, \dots$ , см. Рис. 4). был привлечен для согласования модели с наблюдаемыми концентрациями гелия в водоносных пластах Cr1 и Cr2 кристаллического фундамента. Время

пребывания атома гелия в Пермских водоносных слоях варьирует от 6000 до 180 000 лет.

Эти оценки определенно показывают, что подземная вода в пермо-карбоновой толще пород является в значительной степени застойной: время пребывания крайне подвижного гелия в большей части пород разреза превышает 10 млн. лет.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение содержания родительских элементов (U, Th, Li) и изотопов Не в породах, минералах, поровых и подземных водах пермо-карбоновой осадочной толщи бассейна Молассе в Северной Швейцарии, показало, что наблюдаемое распределение изотопов гелия обусловлено радиогенной генерацией гелия в породах (преимущественно, в сланцах), миграцией в окружающую воду, где он перемещается вдоль градиента концентраций, выносом гелия из системы водными потоками и, наконец, диффузией гелия в некоторые порообразующие минералы, такие как кварц и плагиоклаз. По этой причине в кварце, выделенном из песчаников пермо-карбоновой толщи, наблюдаются повышенные концентрации изотопов гелия.

Было показано, что внутренний объем образцов, в который мигрирует гелий из внешней среды, составляет, главным образом, газообразная компонента флюидных включений, где гелий ведет себя как идеальный газ. На основании этих выводов разработан метод реконструкции концентраций гелия в древних подземных водах. Специально поставленные опыты позволили выбрать наилучший метод извлечения газа из образцов, подобрать оптимальные температуру и длительность импрегнации и изотермического отжига образцов. На применимость метода наложены важные ограничения. В частности, установлено, что кварц, отобранный из породы, может служить детектором концентраций гелия в подземной воде только в том случае, если эффективный внутренний объем образцов не претерпевает существенных изменений в ходе опытов, а время пребывания подземных вод в исследуемом разрезе достаточно велико для установления равновесия концентраций гелия между водой и внутренним объемом кварца.

Для ряда образцов пермо-карбоновой осадочной толщи бассейна Молассе было вычислено парциальное давление гелия во внутреннем объеме образцов и концентрация гелия в воде, соответствующая этому давлению. Результаты этих расчетов хорошо соответствуют измеренным концентрациям гелия в воде из водоносных горизонтов вскрытых скважиной Вайах, что подтверждает работоспособность этого метода.

На основании полученных экспериментальных результатов с привлечением опубликованных данных о строении и вещественном составе разреза, а также о возрасте его основных литологических составляющих

построена гидрогеологическая модель миграции гелия в разрезе осадочного бассейна в северной Швейцарии. В соответствии с этой моделью среднее время пребывания крайне подвижного гелия в подземной воде пермокарбоновой толщи пород составляет около 10 млн. лет.

Выполненная работа открывает широкие перспективы для дальнейших исследований. Вот некоторые направления, которые было бы интересно развить с целью расширения границ применимости метода.

(1) Использование других минералов, пригодных для реконструкции концентраций гелия, как в современных подземных водах, так и во флюиде, действовавшем в системе пород какое-то время назад – но при более высокой температуре.

(2) Совершенствование численной модели диффузии гелия в минеральных зернах для более точного соответствия ее реальным объектам и процессам.

(3) Разработка методики, позволяющей избирательно использовать только ту часть флюидных включений, которая не разрушается при температурах опыта и имеет стабильный эффективный внутренний объем.

(4) Исследование поведения разных газов в одном и том же минерале.

#### Список работ по теме диссертации в рецензируемых журналах

1. Ганнибал М.А. Равновесное распределение гелия в системе вода – порода: новые возможности датирования древних подземных вод // *Геохимия*, 2012 N1, с.1-12

2. Икорский С. В., Ганнибал М. А., Аведисян А. А. Импрегнирование гелия во флюидные включения в минералах при высоких температурах (по экспериментальным данным на примере кварца и нефелина) // ДАН 2006 Т. 411, №1, С.106-110.

3. Икорский С. В., Каменский И. Л., Певзнер Б. З., Ганнибал М. А., Экспериментальное моделирование миграции гелия в кристаллы природного кварца // ДАН. 2003. Т. 389 №4. С. 524-527.

4. Lehmann B., Waber N., Tolstikhin I., Kamensky I., Gannibal M., Kalashnikov E., and Pevzner B. Helium in solubility equilibrium with quartz and porefluids in rocks: A new approach in hydrology. // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V.30. N.3. P.1128(1-3).

5. Tolstikhin I.N., Gannibal M., Tarakanov S., Pevzner B., Lehmann B.E., Ihly B., Waber H.N. Helium transfer from water into quartz crystals: A new approach for porewater dating. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V.238, P.31-41.

6. I. Tolstikhin, I. Kamensky, H.N.Waber, H.H.Loosly, V.Skiba, M. Gannibal (2011) Production and redistribution of helium and argon isotopes in a thick sedimentary aquitard-aquifer system, Molasse Basin, Switzerland. // *Chem. Geol.*, V. 286 pp 48 – 58.