

### Вступительное слово Редактора

В последние десятилетия изотопная геология быстро развивалась, поскольку все большее число ученых-геологов использовали изотопные данные для более четкого понимания эволюции Земли и ее планетных соседей. Идеи и основные данные, которые составляют основу изотопной геологии, были представлены относительно небольшой группой ученых, многие из которых все еще живы. Поэтому уместно, что наш журнал предоставляет возможность отцам-основателям нашей науки рассказать свою историю на благо своих молодых коллег.

В этом духе я попросил профессора Э.К. Герлинга из Института геологии и геохронологии докембрия в Ленинграде написать автобиографический отчет о своей научной работе. Он любезно согласился сделать это и своевременно подготовил рукопись на русском языке. Впоследствии эта рукопись была переведена на английский язык д-ром Игорем М. Гороховым, бывшим студентом д-ра Герлинга.

Я действительно очень рад представить в качестве первой статьи в этом номере отчет д-ра Герлинга о его научной карьере, которая охватывала многие десятилетия и внесла значительный вклад в разработку изотопных геохронометров для датирования горных пород и минералов. Выступая от имени ученых-геологов мира, я выражаю наши поздравления и наилучшие пожелания д-ру Герлингу в связи с его восьмидесятилетием 23 декабря 1984 года.

Я надеюсь представить нашим читателям аналогичные материалы других пионеров изотопной геологии в будущих выпусках этого журнала.

Э.К. Герлинг  
(родился 23 декабря 1904 года, в Санкт-Петербурге, Россия).



## ВОСПОМИНАНИЯ О НЕКОТОРЫХ РАБОТАХ, СВЯЗАННЫХ С ИЗУЧЕНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ, ИХ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА И ГЕОХРОНОЛОГИИ.

Э.К. Герлинг

Институт геологии и геохронологии докембрия Академии наук СССР,

Ленинград 199164 (СССР)

(Принята к публикации 24 сентября 1984 г.)

### НАЧАЛО МОЕЙ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ И ИЗУЧЕНИЕ ГЕОХИМИИ ГЕЛИЯ

В 1922 году в возрасте 17 лет я поступил на химический факультет Петроградского государственного университета. Из-за моего материального положения при этом я еще работал химиком-аналитиком в Институте металлов. В то время профессор Н.М. Витторфф был заведующим лабораторией аналитической химии. В его лаборатории я приобрел необходимые навыки и умение проводить очень точные количественные определения микропримесей в различных металлах и сплавах. Однако через два года я почувствовал, что чистая аналитическая химия - это не мое призвание, и в 1928 году я занялся другими работами по технологии силикатов в Институте керамики. К тому времени я сдал все университетские экзамены и приступил к выполнению дипломной работы по соединениям фтора и урана под руководством В.Г. Хлопина, который тогда был доцентом. Закончил дипломную работу весной 1929 года. В 1931 году В.Г. Хлопин пригласил меня работать в Центральной научно-технической лаборатории треста «Стройгаз» в Ленинграде для разработки методики определения гелия и аргона в природных газах. В то время природные газы были изучены недостаточно. Низкий уровень информации о геохимии как гелия, так и других инертных газов был связан с отсутствием промышленного интереса к ним. Однако после Первой мировой войны, когда гелий использовался для наполнения дирижаблей, воюющие стороны начали искать сырье, наиболее подходящее для промышленного производства этого газа. Изучение содержания гелия в природных газах во многих странах привело к открытию таких газов с существенными концентрациями гелия.

В.Г.Хлопин предложил мне изучать природные газы с помощью его прибора, который был предназначен только для определения гелия. Для такого исследования необходимо было дополнить его прибор системой, содержащей металлический кальций, для адсорбции всех химически активных газов, таких как  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  и других углеводородов. Я решил проверить работу прибора с помощью определения аргона в атмосферном воздухе. Для этого измеренное количество воздуха реагировало с металлическим кальцием, нагретым до  $650^\circ C$ . Первые результаты показали повышенное содержание аргона в воздухе, которое достигало 1% и более. Спектрографическое исследование этого аргона показало наличие водорода, который не был адсорбирован кальцием. Мне удалось избавиться от водорода при следующих любопытных обстоятельствах. Во время одного из моих экспериментов электрический ток внезапно был отключен. Я подошел к распределительному щиту, чтобы выяснить причину этой аварии. Обнаружив перегоревший предохранитель, я поменял его на новый. Пока я это делал, моя печь с металлическим кальцием охладилась до  $300^\circ C$ . Последующие

спектрографические исследования аргона в печи показали практически полное отсутствие водорода. Я быстро откачал газ манометром Маклеода и измерил его количество, которое точно соответствовало его концентрации в воздухе (0,93%). Я пришел к выводу, что падение температуры кальция до 300°C также уменьшило до очень низких значений давление водорода, возникшего в результате диссоциации гидроксида кальция. Эти низкие количества водорода не влияли на точность определения количества инертных газов. Таким образом, после выяснения необходимых условий работы для адсорбции всех химически активных газов, включая водород, можно было приступить к крупномасштабным определениям содержания аргона и гелия в природных газах СССР. Моя следующая работа была выполнена совместно с г-жой Е.М. Иоффе под руководством В.Г. Хлопина, который был моим учителем. Эта работа включала изучение влияния состава газовой фазы на извлечение гелия из минералов и горных пород. В частности, нас интересовало влияние водорода и углеводородов на извлечение гелия из уранинита. Теоретически можно ожидать, что все газы, которые имеют более высокую адсорбционную способность, чем гелий, или химически реагируют с минералами и породами, будут влиять на извлечение гелия. Такие эксперименты были проведены на уранините и хлопините. Водород, метан и другие углеводороды использовались в качестве химических реагентов. В сравнительных экспериментах гелий извлекался из тех же минералов в вакууме. Эти эксперименты показали, что: (1) количество гелия, выделившегося из минералов, и скорость его выделения зависят от состава окружающей газовой фазы и (2) высвобождение гелия из минералов облегчается в присутствии как газов с более высокой адсорбционной способностью, так и газов, которые химически реагируют с минералами и тем самым нарушают их структуры. Выделение гелия из минералов особенно стимулировалось ненасыщенными углеводородами и высшими гомологами метана. После завершения этой работы я пришел к убеждению, что моя будущая жизнь будет полностью посвящена изучению инертных газов.

Как можно увидеть из дальнейшего изложения, в течение 50 лет я занимался в основном инертными газами и лишь время от времени отклонялся от этого направления, выполнив несколько исследований по изотопной геохимии свинца и стронция.

В 1933 г. я перешел в Радиевый институт в Ленинграде и начал разрабатывать метод определения гелия в породах и минералах для их изотопного датирования. Для этого необходимо было установить специальное оборудование. Из литературы я знал, что профессор Ф.Панет и его ученики в Германии создали прибор, который позволял им измерять очень небольшое количество гелия. Я взял этот прибор за основу и модифицировал его. Сначала я заменил почти все клапаны ртутными затворами. Во-вторых, я нагревал платиновый тигель с порошком породы током высокой частоты. Такой метод нагревания позволил расплавлять порошок породы либо вместе с содой, либо расплавлять его непосредственно при температуре 1300°C и выше. Метод позволил полностью выделять гелий без каких-либо потерь. Он использовался для определения U-He возраста гранитов, гнейсов, габбро-норитов и других пород Карелии и Кольского полуострова.

Все изученные породы беломорской серии Карелии дали более низкие возрастные значения по сравнению с геологическими представлениями. Эти низкие значения были обусловлены значительными потерями гелия (до 90% и более) в течение геологической истории пород. Однако данные о возрасте лопарита Хибинских гор и кнопита (пос. Африканда, Кольский п-ов) хорошо согласовались с геологическими представлениями об

их возрасте. Эти минералы содержали несколько сотых и даже десятых долей кубического сантиметра гелия на грамм и, тем не менее, сохраняли его. Ожидалось, что потеря гелия из минералов и горных пород будет зависеть от скорости его диффузии в кристаллических структурах. Диффузия гелия в некоторых минералах настолько затруднена, что вероятность переноса гелия в их межкристаллических пространствах очень мала, и гелий сохраняется в них на протяжении всей их геологической истории. Напротив, гелий очень легко диффундирует из некоторых других минералов. Было очевидно, что различия в способности минералов удерживать гелий зависят от их структурных свойств. По этому критерию все минералы можно подразделить на три группы:

*Группа I.* Минералы, в которых уран и торий участвуют в построении кристаллической решетки. К ним относятся уранинит, торианит и другие. Структура этих минералов сильно повреждена из-за радиоактивного распада урана и тория и способствует потере гелия из них.

*Группа II.* Все метамиктные минералы, например торит, циркон, алланит (ортит) и другие, которые изначально были кристаллическими, но позже были превращены в стекловидные массы. Это нарушение структуры приводит к потерям гелия до 90%.

*Группа III.* Минералы с устойчивыми (плотно упакованными) кристаллическими структурами, которые являются основным фактором, ответственным за удержание гелия, как показано в табл. 1. Чем плотнее ионная упаковка минерала, тем меньше количество потерянного гелия. Когда кристаллическое пространство минерала занято более чем на 60%, потеря гелия составляет менее 10%.

Таблица 1. Связь между упаковкой ионов в минералах и соответствующими потерями гелия

Минерал и место его отбора	Геологический возраст	U-He возраст, млн лет	Потери He*, %	Плотность упаковки, %
Альбит, США	Девон	40	83	46
Лабрадорит, США	Докембрий	101	80-90	46
Кварц, США	Девон	86	75	50
Известняк, СССР	Пермь	22-53	74-89	51
Сфен, СССР	Докембрий	409	68	54
Там же	Там же	600	60	54
Доломит, Карелия, СССР	Ранний протерозой	577	40-50	57
Монацит, СССР	Ранний протерозой	862	46	58
Самсарскит, Урал, СССР	Поздний карбон	248	10	63
Лопарит, Кольский полуостров, СССР	Поздний девон или ранний карбон	280	10	66
Там же	Тот же	266	10	66

Кнопит	Каледонский или герцинский	358	10	66
Гематит	Постэоценовый	26	-	68

\* Потеря гелия была рассчитана на основе геохронологической шкалы времени А. Холмса (1937), The Age of the Earth, Nelson, London, 263 pp.

Позднее было предложено использовать энергию активации переноса гелия в кристаллической решетке в качестве критерия удержания гелия в минералах. Экспериментально показано, что если энергия активации равна 36 ккал/моль (как и в случае липарита), гелий сохраняется в минерале на протяжении всей его геологической истории при условии, что минерал не нагревался до температуры более 100°C. Хорошо установлено, что выделение гелия из минералов соответствовало спектру значений энергии активации (табл. 2). Это явление было истолковано следующим образом.

Выход гелия из первой позиции с низкой энергией активации обусловлен диффузией, вызванной нарушениями кристаллической структуры. Количество этого гелия в минералах очень мало. Основное количество гелия находится во втором положении и удаляется путем диффузии через кристаллическую решетку. В некоторых минералах, например монаците и самарските, есть два дополнительных положения, из которых гелий выходит с еще большими энергиями активации. Этот гелий находится в отдельных ячейках кристаллической решетки.

В то же время вплоть до 1941 г. мы вместе с Г.М. Ермолиным занимались проблемой количественного отделения гелия от неона. Мы обнаружили, что неон полностью адсорбируется на древесном угле при -215°C. Такое охлаждение достигалось двумя последовательными процедурами: (1) откачкой жидкого воздуха; и (2) путем десорбции водорода с угля.

Таблица 2. Взаимосвязь между энергией активации диффузии He и удержанием He различными минералами.

Минерал или порода	Размер фракции, мм	U-He возраст, млн лет	Потери He, %	Энергия активации (ккал/г-ат. He)			
				I	II	III	IV
Липарит	1-2	280	10	-	34.3	-	-
Пойкилитовый липарит	1-2	170	40	22.3	34.0	-	-
Монацит	0.2-0.5	852	47	6.3	27.8	41.4	50.3
Монацит	< 0.1	852	47	-	28.7	40.5	-
Уранинит	0.2-0.5	48	97	9.6	15.0	-	-
Самарскит		248	10	-	59.0	71.0	81.0

## ОЦЕНКА ВОЗРАСТА ЗЕМНОЙ КОРЫ

В июле 1941 года, после начала войны, Радиевый институт был эвакуирован в Казань, где мы оставались до января 1945 года. Во время эвакуации мои сотрудники и я были не в состоянии продолжить наши исследования геохимии гелия и занимались

главным образом чтением научной литературы. В это время я прочитал статью А.О.Нира, которая была посвящена определению изотопного состава рудных образцов свинца различного возраста и происхождения. Среди проанализированных А.О.Ниром образцов был образец галенита из Гренландии, который содержал очень небольшие добавки радиогенного свинца с массовыми числами 206, 207 и 208. Этот свинец имел наиболее примитивный изотопный состав по сравнению с современным свинцом. Поэтому его можно было использовать для расчета минимального возраста земной коры.

Расчет показал, что накопление радиогенных изотопов в современном рудном свинце могло происходить на протяжении 3.5–4.0 млрд. лет. Отсюда следует, что возраст как земной коры, так и Земли в целом не может быть меньше этого расчетного значения. Несколько позднее тот же расчет по изотопным данным А.О.Нира был сделан Ф.Г.Хаутермансом в Германии.

### КАЛИЙ-АРГОНОВЫЙ МЕТОД И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗРАСТА

Просматривая зарубежные научные журналы, я наткнулся на статью Г.Ю.Сиссо, появившуюся в 1937 году, и привлекающую мое внимание. В ней были указания на возможность распада  $^{40}\text{K}$  при захвате электрона из окружающей ядро электронной оболочки с образованием  $^{40}\text{Ar}$ . Эта возможность вытекала из правила, которое гласило, что, если средний из трех изобарных атомов радиоактивен и распадается, испуская электрон, он всегда должен распадаться и путем К-захвата. Исключительно высокое содержание  $^{40}\text{Ar}$  в атмосфере Земли по сравнению с другими инертными газами стало еще одним аргументом в пользу возможности образования  $^{40}\text{Ar}$  из ядра  $^{40}\text{K}$ . Возникновение такого К-захвата в природе следовало доказать экспериментально. Однако я не мог начать это исследование до 1947 года, потому что сначала, по желанию В.Г. Хлопина, я совместно с г-жой Н.В. Барановской проводил экстренное исследование по поиску деления ксенона в урановых материалах.

Для этой работы был создан специальный аппарат, в котором уранинит растворяли в соляной кислоте (с удельным весом 1.12), из которой предварительно был удален атмосферный ксенон. Ксенон и аргон, выделяющиеся при растворении минерала, адсорбировались углем, охлаждаемым жидким воздухом, а гелий переносился в специальный газовый контейнер. Разделение смеси аргон-ксенон производилось на угле, охлажденном до  $-120^\circ\text{C}$ . При этой температуре аргон откачивался. Процедуру разделения смеси аргон-ксенон повторяли дважды. Чистота ксенона была проверена с помощью оптической спектроскопии. Среднее содержание ксенона (для двух экспериментов) в образце древнего уранинита составило  $0.77 \text{ мм}^3$  на кг минерала. Уран-ксеноновый возраст этого уранинита был равен 1.68 млрд. лет. Это значение удовлетворительно соответствовало уран-свинцовому возрасту 1.85 млрд. лет этого уранинита. Последующее развитие уран-ксенонового метода определения возраста было предпринято несколько лет спустя Ю.А.Шуколюковым, который тогда был аспирантом в Лаборатории геологии докембрия. Оно показало, что большая часть изученных минералов теряла значительные доли ксенона (и криптона) в течение своей геологической истории.

После завершения работ по извлечению ксенона из уранинита я вернулся к идее проведения эксперимента, чтобы доказать К-радиоактивность ядра  $^{40}\text{K}$ . Для достижения

этой цели необходимо было определить изотопный состав аргона, извлеченного из калийсодержащего минерала. Я провел это исследование вместе с Н.Е.Титовым. Профессор М.Г.Мещеряков предоставил нам масс-спектрометр Нира, построенный в мастерской Радиевого института. Мы столкнулись с большими трудностями при вводе этого прибора в эксплуатацию. В частности, измерение ионных токов изотопов аргона представляет собой довольно серьезную задачу. Построенный нами усилитель был нестабильным, и нам пришлось отказаться от его использования. Измерение ионных токов проводилось с помощью электрометра Лутца-Эдельмана с использованием методики зарядки. Сначала был изучен изотопный состав атмосферного аргона. Содержание  $^{36}\text{Ar}$  в атмосферном аргоне было равно 0.3% и довольно хорошо соответствовало значению, полученному Ниром. Затем мы изучили изотопный состав аргона, извлеченного из сильвина Соликамского месторождения. Масс-спектрометрический анализ показал, что в этом газе  $^{36}\text{Ar}$  отсутствовал, и в нем содержался только  $^{40}\text{Ar}$ . Аргон, извлеченный из этого сильвина, изучался пять раз, и каждый раз мы убеждались в отсутствии в нем  $^{36}\text{Ar}$ . Чтобы быть уверенными, что в газе, извлеченном из сильвита, отсутствует  $^{36}\text{Ar}$ , перед каждым экспериментом с этим минералом мы анализировали атмосферный аргон, в котором  $^{36}\text{Ar}$  всегда присутствовал. Измерения ионных токов с помощью электрометра Лутца-Эдельмана с использованием методики зарядки были очень трудоемкими и занимали много времени. Наши измерения начинались в 8 часов вечера. и продолжалось до следующего утра. После окончания этих экспериментов мы с Н.Е.Титовым убедились, что  $^{40}\text{Ar}$  в сильвине действительно образуется в результате К-захвата ядром  $^{40}\text{K}$ . Такие же результаты были получены Л.Т.Олдричем и А.О.Ниром в 1948 г.

Чтобы использовать эту новую радиоактивность для определения геологического возраста, необходимо было определить константу скорости распада при К-захвате  $^{40}\text{K}$ . С этой целью я вместе с Н.Е.Титовым и Г.М.Ермолиным провел новые исследования с использованием геохимического подхода. Мы изучали калийсодержащие минералы (нефелин, микроклин, сильвин и карналлит) из горных пород, возраст которых был определен с помощью анализа урансодержащих минералов U-Pb и U-He методами. Четыре определения дали для константы К-захвата значение  $(6.1 \pm 1.2) \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$ . Первые эксперименты с использованием радиоактивности калия для определения геологического возраста были проведены в 1951 году в Радиевом институте. Тогда аспирант Т.Г.Павлова под моим руководством определила возраст двух каменных метеоритов. Ее результаты впервые показали возможность использования радиоактивности калия для датирования не только геологических пород и минералов, но и метеоритов.

В 1951 г. я перешел в Лабораторию геологии докембрия АН СССР. Эту лабораторию организовал академик А.А.Полканов. Здесь я занимался дальнейшим развитием К-Аг метода и его применением в геологических программах. В первую очередь необходимо было уточнить значение постоянной К-захвата  $^{40}\text{K}$ , которая ранее была определена для калиевых полевых шпатов. Я использовал мусковит и другие слюды, которые лучше сохраняют аргон, чем микроклин и нефелин. Эти минералы были добыты из пегматитов Беломорского региона. Возраст сосуществующих уранинитов из пегматитов был предварительно определен U-Pb методом. Новое значение константы К-захвата  $^{40}\text{K}$  оказалось равным  $5.50 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$  и хорошо согласовалось со значением, полученным Г.В.Везериллом в США, основанным также на геохимическом подходе. Это значение использовалось для датирования калиевых минералов во многих

геохронологических лабораториях США в течение длительного периода времени. Впоследствии оно было заменено величиной, полученной физическими методами, и теперь мы используем значение, рекомендованное в 1977 году Международной подкомиссией по геохронологии.

При работе со слюдой было замечено, что в некоторых случаях аргон терялся в холодной ловушке, охлаждаемой жидким воздухом и используемой для замораживания водяных паров. Аспирантка Т.В.Кольцова отметила, что этот эффект наблюдается, если в слюде содержится большое количество фтора. При нагревании фторсодержащих слюд происходит реакция, в результате которой образуется силан ( $\text{SiH}_4$ ). Если этот газ замораживается с водяным паром, образуется кристаллогидрат силана. Аргон сокристаллизуется с кристаллогидратом, образуя твердые растворы, такие как  $x\text{Ar} \cdot y\text{SiH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Количество аргона, сокристаллизующегося с силаном, в некоторых экспериментах превышало количество последнего более чем в десять раз. Для разложения этого соединения необходимо было пропустить газ над металлическим кальцием, нагретым до  $650^\circ\text{C}$ .

Первые K-Ar результаты, полученные в Лаборатории геологии докембрия для слюд из рапакиви и других карельских гранитов, полностью противоречили существовавшим в то время геологическим оценкам возраста этих пород. Расхождение между геологическими и геохронологическими оценками составило  $\sim 1$  млрд. лет. Карельские геологи предполагали, что граниты рапакиви, являющиеся самыми молодыми породами в этом регионе, не могут быть древнее, чем 0.6 млрд. лет. Карельские граниты, в свою очередь, всеми геологами сравнивались с готскими гранитами, возраст которых составлял 0.8-1.0 млрд. лет. Однако наши K-Ar датировки для гранитов рапакиви показывали 1.6 млрд. лет, а для карельских гранитов – 1.8 млрд. лет. Надежность наших определений возраста была подтверждена хорошим согласием между K-Ar датировками слюд и U-Pb возрастными урановых минералов в беломорских гранитах. Аналогичное совпадение возрастных значений, полученных двумя методами, наблюдалось и в некоторых других регионах. Из этого следовало, что геологические оценки возраста гранита не были достоверными. Однако геологи Лаборатории геологии докембрия не согласились с моими выводами и полагали, что я переоценил достоверность полученных мною возрастных данных. Поскольку я не получил поддержки от геологов, которые работали в Карелии, я решил обратиться к украинским геологам с предложением определить K-Ar методом возраст Коростенского гранита рапакиви. После получения образцов слюды из этого гранита я и мои коллеги начали работу. Тем не менее, возраст 1.7 млрд. лет, который мы получили, не устраивал и украинских геологов. Они думали, что эти слюды содержат избыток аргона, что привело к завышению возраста до значения, превышающего 1 млрд. лет.

Исход этого обсуждения был неожиданным. Осенью 1954 года молодой ученый Г.В. Везерилл из США посетил мою лабораторию во время своего визита в Финляндию. Он сообщил мне о возрастных оценках, которые получены в США финским геохронологом О. Коувом для минералов из Выборгского гранита рапакиви U-Pb и Rb-Sr методами. Эти значения хорошо согласовались с нашими K-Ar данными. Аналогичное согласие было получено для карельских гранитов. Этот факт убедил меня в том, что в споре между геологами и геохронологами последние были правы. Вскоре после этого я проинформировал Ученый совет Лаборатории о наших последних данных и об информации, которую я получил от Г.В. Везерилла. Я завершил свою речь словами:



«Нереалистично, что три метода, основанные на радиоактивном распаде трех различных материнских элементов, таких как уран, рубидий и калий, могли дать согласованные значения возраста, которые были бы завышены по сравнению с геологическим возрастом породы. Единственное возможное заключение, которое из этого сравнения следует, что геологическая оценка значения возраста является ошибочной».

Через три дня директор лаборатории академик А.А.Полканов пригласил меня в свой кабинет и объяснил суть ошибки геологов. Он сказал, что согласно более ранним геологическим представлениям Советская Карелия содержала все геологические формации с возрастом от позднего кембрия до архея. Оказалось, что в действительности это не так, и породы моложе 1.6 млрд. лет следует искать на территории Финляндии, Швеции и Норвегии.

А.А.Полканов связался с норвежскими, шведскими и финскими геологами, и вскоре после этого моей лабораторией были получены многочисленные образцы слюд из Скандинавии. Действительно, именно там были найдены недостающие возрастные значения в диапазоне 0.4-1.6 млрд. лет. В то время я работал с большим энтузиазмом. Мы с А.А.Полкановым нанесли измеренные значения возраста на геологические карты, которые нам прислали скандинавские геологи. Мы обсуждали результаты с большим воодушевлением. Это был для меня самый интересный и счастливый период. Мы решили, что для получения более полной возрастной модели для Карелии, Кольского полуострова и других регионов СССР необходимо также использовать Rb-Sr и U-Pb методы. Rb-Sr метод был поставлен в моей лаборатории, когда А.А. Полканов был еще жив. М.Л.Яценко и И.М.Горохов внесли неоценимый вклад в развитие этого метода. U-Pb метод был поставлен нами позднее.

Полученные нами геохронологические результаты были изложены в нескольких статьях А.А. Полканова и моих. Мы сделали следующие выводы. Четыре основных цикла седиментации и метаморфизма произошли в восточной части Балтийского щита, включая Кольский полуостров, Карелию и Финляндию, 3.5-1.6 млрд. лет назад. Два докембрийских цикла были выявлены в Швеции и Норвегии, первый (свекофенский) с возрастом 1.6-1.2 млрд. лет и второй (готско-карельский) с возрастом ~ 0.9-1.0 лет. Кроме того, на Кольском полуострове, в Карелии и в Норвегии были обнаружены возрастные значения 0.23-0.52 млрд. лет, связанные с герцинскими и каледонскими орогенениями. Таким образом, весь временной интервал 3.5-0.2 млрд. лет от катархея до палеозоя был заполнен значениями изотопного возраста. Подобные же исследования были выполнены мной совместно с А.М.Папом для слюд из докембрийских пород Белоруссии. В этом регионе мы получили много значений K-Ar возраста в диапазоне 1.2-1.6 млрд. лет, как это было в случае норвежских и шведских пород. Такие возрастные значения были обнаружены не только для слюд, но и для амфиболов, которые, как было показано, лучше сохраняют радиогенный аргон, чем слюды. Таким образом, свекофенский цикл седиментации и метаморфизма был обнаружен на территории СССР, но не в том регионе, где геологи предполагали его существование.

Многочисленные значения K-Ar возраста слюд из Беломорского региона находились в интервале 1.6-1.9 млрд. лет. Однако в том же районе некоторые биотиты дали K-Ar возрасты ~2.0 и даже 2.4 млрд. лет. Разумно предположить, что беломорские породы, подвергшиеся повторному метаморфизму и гранитизации, древнее 1.6-1.9 млрд. лет. Это согласуется с мнением многих геологов, работающих в этом регионе. Еще более древние значения были получены позднее - U-Pb датировки 2.8 млрд. лет для цирконов из гранита, расположенного к северу от Кандалакшского залива. Эти определения возраста

были сделаны в Институте геохимии и аналитической химии АН СССР им. В.И.Вернадского. Окончательное подтверждение архейского возраста беломорских пород было дано в 1970-х годах в моем институте И.М.Гороховым и его сотрудниками, которые использовали Rb-Sr изохронный метод по образцам породы в целом и также получили значение 2.8 млрд. лет. Таким образом, второе метаморфическое событие в этом регионе с возрастом ~1.8 млрд лет привело к потере радиогенного аргона из древней слюды и формированию новых слюд. Существование такого «омоложения» слюд было продемонстрировано К.О.Кратцем, С.Б.Лобач-Жученко и мной, и широко распространено как в Карелии, так и на Кольском полуострове.

Этот факт заставил меня искать другие природные объекты, которые были бы более устойчивыми к «омоложению», чем биотит. Наш выбор в конечном итоге пал на амфиболы и основные породы, содержащие небольшое количество калия. Определения энергии активации аргона, выделяющегося из разных минералов, дали нам возможность судить об удержании аргона в них при повторном нагреве. Эти результаты приведены в табл. 3.

Видно, что амфиболы имеют гораздо большую энергию активации по сравнению со слюдами, и поэтому они должны лучше удерживать радиогенный аргон, чем слюды. Этот вывод впоследствии был подтвержден многочисленными экспериментальными данными, полученными мной и моими коллегами: Т.В.Кольцовой, И.М.Морозовой, И.И.Матвеевой, С.З.Яковлевой, В.Д.Спринцзон, Ю.Д.Пушкаревым и Б.В. Петровым. Исследованные образцы основных пород включали несколько кернов из буровых скважин на Кольском полуострове (в Монче-Тундре и соседних районах).

Таблица 3. Энергия активации выделения аргона из силикатных минералов

Минерал	Биотит	Флогопит	Мусковит	Амфиболиты			Парагасит
				Северное Приладожье	Карелия		
					Южная	Северная	
Энергия активации, ккал/моль	57	67	92	140	135	172	200

Исследование этих образцов было выполнено совместно с Ю.А.Шуколюковым, В.А.Маслениковым, Т.В.Кольцовой, И.И.Матвеевой и С.З.Яковлевой в начале 1960-х гг. Основная масса значений К-Аг возраста для этих основных пород находилась в пределах 2.5-3.6 млрд. лет. Еще более высокие значения были получены для пироксенитов и линзовидных тел перидотитов и включенных в них оливинитов (ксенолитов?). Сначала я предположил, что они соответствовали возрасту мантийного материала, перенесенного на верхние уровни Земли. Однако появлялось все больше доказательств, подтверждающих, что большая часть значений К-Аг возраста для таких ксенолитов находилась в диапазоне 3.8-10.0 млрд. лет, т.е. значительно превышала возраст Земли (4.5 млрд. лет). В породах наверняка присутствовал избыток радиогенного аргона. Примечательно, что в 1950-х годах избыток аргона не был обнаружен в валовых пробах каменных метеоритов, которые также содержали минералы, аналогичные минералам основных и ультраосновных пород. К-Аг возрасты валовых проб этих метеоритов, полученные г-жой К.Г. Рик и мною, доходили до ~4 млрд. лет, но не превышали принятый возраст Земли. В то же время я

вместе с Л.К.Левским обнаружил в метеорите Старое Песьяное первичные инертные газы (гелий, неон и аргон), которые были адсорбированы в ходе образования метеорита.

Наличие избытка  $^{40}\text{Ar}$  в древних основных породах не было большой неожиданностью, поскольку избыток  $^{40}\text{Ar}$  ранее был обнаружен в 1948 г. в бериллах Л.Т. Олдричем и А.О. Ниром (L.T.Aldrich, A.O. Nier Argon 40 in potassium minerals. Phys. Rev, 1948, **74**: 876-877). и в 1958 г. в кордиеритах П.Е. Деймоном и Дж.Л. Калпом (P.E. Damon, J.L.Kulp, Excess helium and argon in beryl and other minerals. Amer. Mineral., 1958, **43**: 433-457). Впоследствии мы обнаружили избыток  $^{40}\text{Ar}$  в хлорите (1967 г.) и сульфидах (1972 г.). В 1972 году К.К.Жиров в Геологическом институте в Апатитах (Кольский филиал АН СССР) также обнаружил избыток  $^{40}\text{Ar}$  в сульфидах Кольского полуострова. Все эти минералы включали также избыток гелия. Можно было ожидать, что эти минералы поглощали гелий и аргон из окружающей среды в процессе кристаллизации магмы. Чтобы проверить эту гипотезу, Н.В. Котов и Ю.Д. Пушкарев в Ленинградском государственном университете изучали сорбцию аргона слюдой. Слюды нагревали в автоклаве под давлением аргона, превышавшим сто стандартных атмосфер. Только при таком высоком давлении слюда поглощала количество аргона ( $10^{-10}$  см<sup>3</sup>/г), равное количеству, найденному в древних бериллах. Однако такое давление представляется нереальным по своей природе. Дж.В. Смит и В.Шрейер в 1962 г., а также С.Н.И.Рама и С.Р. Харт и Е. Рёддер в 1965 г. определили содержание радиогенного аргона в газо-жидкостных включениях некоторых минералов. Основываясь на количестве жидкой воды и аргона во включениях, я оценил парциальное давление аргона в них. Как видно из табл. 4, это давление невелико и не превышает нескольких сотых стандартной атмосферы. Аналогичные данные для кварца в пегматите были получены Э.М. Прасоловым во Всесоюзном нефтяном научно-исследовательском институте в Ленинграде. Из приведенных выше данных следует, что парциальное давление аргона в магме невелико, а кристаллы, выделяющиеся из этой магмы, могут поглощать лишь незначительное количество аргона. Эта гипотеза также не была способна объяснить зависимость количества избыточного аргона и гелия от возраста минералов, что впервые было отмечено для бериллов Р.Ю.Страттом в 1933 г. и позже наблюдалось для кордиеритов, полевых шпатов и сульфидов.

Таблица 4. Парциальное давление аргона в минералах, содержащих избыточный радиогенный  $^{40}\text{Ar}$

Образец и место его отбора	Возраст, млрд лет	Содержание воды, мг/г	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ , $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	Избыточный $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ , $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	Парциальное давление $^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$ , атм.
Кварц, Бетезда, Мэриленд, США.	0.3-0.5	0.5	12	12	0.024
Кварц, Волта Бала, Минас-Жерайс, Бразилия	1-2.6	0.1	0.07	0.006	0.0007
Кварц, Крид, Колорадо, США	0.01	1.4	<0.007	-	0.000005
Флюорит, Хилл Майн, Иллинойс,	0.1-0.3	0.2	0.2	0.02	0.0001

США					
Кварц, Хилл Майн, Иллинойс, США	0.1-0.3	0.4	0.05	$\geq 0.035$	0.00015

Данные S.N.I.Rama, S.R.Hart, E.Roedder (1965). Excess radiogenic argon in fluid inclusions. J.Geophys.Res., 70: 509-511.

## НЕКОТОРЫЕ ГИПОТЕЗЫ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ИЗБЫТОЧНОГО РАДИОГЕННОГО АРГОНА В МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Трудности, возникающие при попытке объяснить вышеприведенные наблюдения гипотезой импрегнации, заставили меня выдвинуть другую, в которой рассматривались избыток  $^{40}\text{Ar}$  и  $^4\text{He}$  в продуктах тройного деления и альфа-распада сверхтяжелых ядер. Эти ядра с атомными номерами от 110 до 126 и атомными массами, превышающими 300, были предсказаны теоретической физикой. Элементы с атомными номерами 110 (EsPt), 114 (EsPb) и 120 (EsRa) должны были быть наиболее подходящими. Вот почему мне пришлось подробно рассмотреть химические особенности минералов, содержащих избыток аргона и гелия, чтобы изучить возможность образования этих газов в ходе деления трех упомянутых сверхтяжелых ядер. С этой целью минералы с избытком гелия и аргона были разделены на три химические группы:

*Первая группа.* В эту группу входят такие минералы, как кальцит, канкринит, сфен и плагиоклаз, в которых кальций является одним из основных элементов, и минералы, в которых кальций входит в состав изоморфной примеси (1% и более), например, берилл, кордиерит, турмалин и хлорит. Сверхтяжелый элемент с атомным номером 120, имеющий щелочноземельные свойства, должен быть включен в кальцийсодержащие минералы, кристаллизующиеся из магмы.

*Вторая группа.* Избыток гелия и аргона в сульфидах может быть обусловлен распадом сверхтяжелого ядра с атомным номером 110, обладающего свойствами металлов платиновой группы. По мнению болгарских авторов И.Бончева и С.Пенева, а также по правилу Власова, 110-й элемент с атомным весом 294 и магическим числом нейтронов должен кристаллизоваться с  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в сульфидах.

*Третья группа.* В эту группу входят галенит и природный висмут. Избыток гелия в этих минералах может быть связан с распадом EsPb и EsBi с атомными номерами 114 и 115.

Основным аргументом в пользу радиогенного происхождения избыточного  $^{40}\text{Ar}$  в указанных группах минералов является, на мой взгляд, зависимость содержания избыточного  $^{40}\text{Ar}$  от возраста образцов. Если она является следствием накопления радиогенного аргона в результате распада (тройного деления) гипотетических сверхтяжелых элементов, можно попытаться оценить их периоды полураспада. Отдельные данные для кордиеритов, плагиоклазов и сульфидов приводят к значениям порядка 0.3-0.4 млрд. лет.

Если предполагать, что избыток  $^{40}\text{Ar}$  в ряде минералов является следствием тройного деления, можно ожидать накопления  $^3\text{He}$  в тех же минералах. Я думаю, что такой вывод можно сделать из данных, полученных в моей лаборатории для берилла и амфибола Т.В.Кольцовой, А.Н.Комаровым, С.З.Яковлевой и И.Н.Толстихиным, при этом содержание или избыток  $^3\text{He}$ , по-видимому, качественно связаны с избытком  $^{40}\text{Ar}$ .

Данные некоторых американских исследователей по метеоритам подтверждают гипотезу возникновения сверхтяжелых элементов, которые распадаются в процессе тройного деления.

Е.Андерс и его сотрудники показали, что первичные инертные газы в углистых метеоритах содержатся в минерале, называемом минералом Q, содержание которого в метеоритах составляет несколько десятков частей на миллион. Этот минерал содержит, кроме первичных инертных газов, также заметные количества как  $^{40}\text{Ar}$  неясного генезиса, так и ксенона с изотопным составом, отличным от состава ксенона, который возникает при делении урана, плутония, калифорния и кюрия. Я заметил, что концентрации ксенона и избыточного  $^{40}\text{Ar}$  связаны друг с другом. Поскольку минерал Q содержит несколько процентов сульфидов, эту взаимосвязь можно объяснить распадом сверхтяжелого элемента с атомным номером 110 (EsPt?). Кроме того, количество  $^{136}\text{Xe}$  варьирует с возрастом согласно уравнению радиоактивного распада. Я рассчитал возраст образцов на основе концентраций в них радиогенного  $^{129}\text{Xe}$ , а затем период полураспада гипотетического элемента, который оказался равным порядку 10 Ма. Ясно, что этот элемент не мог быть сохранен до настоящего времени и существенно распался.

Тройное деление сверхтяжелых элементов может объяснять изотопную гетерогенность таких легких элементов, как кальций, титан и стронций, которые были обнаружены в белых E-1-4-1 включениях метеорита Альенде Дж. Вассербургом и его коллегами. Эти аномалии характерны только для изотопов, которые не маскируются стабильными изобарами, а также для очень распространенных изотопов. По словам Е.К.Джессбергера, эти же включения содержат много избыточного  $^{40}\text{Ar}$ . Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования необходимы для проверки гипотезы о естественном происхождении фрагментов тройного деления сверхтяжелых элементов.

В некоторых случаях, чаще всего для минералов основных и ультраосновных пород, K-Ar метод давал очень высокие возрастные значения, которые не могли быть объяснены гипотезой деления сверхтяжелых элементов. В частности, в моей лаборатории И.М.Морозова получила для пироксенитов и перидотитов Монче-плутона (Кольский полуостров) положительную корреляцию на графике K –  $^{40}\text{Ar}$ , что соответствует возрасту ~10 млрд. лет. Аналогичное соотношение для образцов из того же плутона было получено в Институте Макса Планка в Федеративной Республике Германия. Эти данные заставили меня усомниться в постоянстве константы распада  $^{40}\text{K}$ . Возможность изменения констант радиоактивного распада вытекает из теории Дирака об изменении мировых констант, в том числе гравитационной постоянной, в ходе эволюции Вселенной. Зависящее от времени изменение гравитационной постоянной должно повлечь за собой изменения скоростей радиоактивного распада элементов, причем эти изменения должны сильно зависеть от режима радиоактивного распада. Чтобы распознать эти изменения, я и Г.В.Овчинникова в конце 1960-х годов рассмотрели значения возраста для земных и лунных пород и метеоритов, полученные K-Ar методом (K-захват), U-Pb (альфа-распад) и Rb-Sr (бета-распад) методами. Обнаруженные расхождения были объяснены временными изменениями скорости радиоактивного распада.

На мой взгляд, непостоянство скоростей радиоактивного распада может объяснить K-Ar возрасты биотитов (до 4-5 млрд. лет), полученные К.К.Жировым в Геологическом институте Кольского филиала АН СССР в Апатитах. Эти значения были получены для древних гранитов Кольского полуострова у Больших Порогов р. Воронья. Породы имели сложную геологическую историю, и U-Pb возраст цирконов из этих пород составляет 2.7-

2.8 млрд. лет. В результате дифференциального нагрева этих биотитов после нейтронного облучения Б.М. Гороховский в моей лаборатории получил плато  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  для широкого диапазона температур, и расчетные значения возраста не отличались от данных обычного К-Аг метода. Представление данных дифференциального нагрева в координатах  $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  –  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ , предложенных в 1981 г. Дж.Вассербургом, привело к такому же результату. Как правило, платообразные картины не наблюдаются для минералов, содержащих избыточный аргон, таких как плагиоклаз, хлорит, эпидот и др., поэтому можно сделать вывод, что в биотитах Больших Порогов р. Воронья содержится только два вида аргона: воздушный аргон и радиогенный аргон. Решение вопроса о постоянстве скорости радиоактивного распада имеет большое значение не только для геохронологии, но и для геологии в целом.

## ДРУГИЕ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЗАВЕРШЕННЫЕ ПОД МОИМ РУКОВОДСТВОМ В ИНСТИТУТЕ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ В ТЕЧЕНИЕ ПОСЛЕДНИХ 30 ЛЕТ

Из вышесказанного видно, что в течение примерно пятидесяти лет я в основном занимался исследованием инертных газов. Сейчас в моем институте есть два масс-спектрометра, которые используются для изотопного анализа газов в геологических материалах, и четыре твердофазных масс-спектрометра.

Один из газовых масс-спектрометров был использован для определения возраста Хе-Хе методом, предложенным в 1970-х годах Ю.А.Шуколюковым, который работал в то время в моей лаборатории. Он работал вместе с Г.Ш.Ашкинадзе, прекрасным экспериментатором с ясным и творческим умом, который, к сожалению, безвременно скончался. Теперь оба газовых масс-спектрометра оснащены компьютерами и используются главным образом для изотопного анализа аргона.

В моей лаборатории был проведен ряд геохронологических исследований U-Pb, Rb-Sr и K-Ca методами с использованием масс-спектрометров с твердофазным источником.

*U-Pb метод.* В начале 1960-х годов мы вместе с Ю.А.Шуколюковым опубликовали статью, посвященную расчету возраста урановых минералов с существенным содержанием общего свинца. Позднее работа с применением U-Pb метода велась моими аспирантами. В первую очередь, хотелось бы отметить работы покойного Г.И. Шестакова, впервые определившего энергию активации диффузии свинца в урановых минералах в начале 1970-х годов. В то же время А.Д.Искандерова во Всесоюзном геологическом институте в Ленинграде изучала под моим руководством эволюцию изотопного состава свинца в древних морских карбонатах и показала, что он изменяется во времени так же, как свинец в земной коре. В конце 1970-х годов А.Ф.Лобиков изучал U-Pb системы в некоторых карельских гранитах. Он показал, что возраст становления гранита может быть установлен после удаления подвижных форм урана и свинца из валовых образцов породы с помощью лабораторного кислотного выщелачивания. В настоящее время исследования U-Pb в моем институте проводятся под руководством О.А.Левченкова.

*Rb - Sr метод.* Ранние определения возраста Rb-Sr по слюдам проводились в моей лаборатории в середине 1950-х годов под руководством М.Л.Ященко, а затем мы приступили к использованию изохронного метода, основанного на анализе валовых проб пород. Обзор результатов, касающихся докембрийских пород Балтийского щита, был

опубликован мной и И. М. Гороховым в 1974 году.

В 1961 году М.Л.Яценко и Э.С.Варшавская обнаружили, что некоторые минералы из пегматитовых жил, в частности вторичный альбит, имеют аномально высокий Rb-Sr возраст. Они предложили метод расчета возраста образования вторичных минералов на основе значений их первичных отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . В конце 1970-х мы вместе с Э.С. Варшавской и М.Е. Салье возобновили эту работу и получили новые данные по турмалинам из пегматитов Кольского полуострова и Урала. Считаю, что эти данные позволяют оценить продолжительность образования пегматита в этих районах как 40-100 млн лет. Мы собираемся провести исследование Rb-Sr систем в пегматитовых минералах на основе тщательного отбора различных минеральных генераций.

*К-Са метод.* Определения возраста этим методом сопряжены с большими трудностями в связи с необходимостью измерения изотопного состава кальция. О.А.Левченков и Г.В.Овчинникова в середине 1970-х годов изучали под моим наблюдением ряд слюд из пород Балтийского щита с возрастом  $\sim 2,7$  млрд. лет. В этих слюдах содержались значительные количества радиогенного  $^{40}\text{Ca}$ . Его содержание составляло в биотитах  $\sim 5\%$  и  $7\%$  от общего содержания кальция; в лепидолите -  $11\%$ ; а в мусковите -  $14\%$ . Позднее при участии А.Н.Костоянова была предпринята попытка определить К-Са возраст биотитов Кольского полуострова, К-Аг возраст которых аномально высок ( $\sim 5$  млрд лет). Значения К-Са возраста этих слюд оказались значительно ниже, чем их К-Аг возраст.

В настоящее время я занимаюсь поиском ксенона, образовавшегося в природных объектах при делении  $^{244}\text{Pu}$ . Такой ксенон был обнаружен в лунных породах, метеоритах и земной атмосфере. Признаки наличия этого газа были также обнаружены в некоторых земных материалах. Данных пока недостаточно для какого-либо надежного заключения. Необходима попытка найти продукты распада  $^{244}\text{Pu}$  в древних породах Земли. Не исключено, что ксенон образуется при делении  $^{244}\text{Pu}$  и может быть использован для определения возраста как древних земных пород, так и метеоритов.

#### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ (в хронологическом порядке)

- (1) Хлопин В.Г., Герлинг Э.К., Иоффе Е.М., 1934. Об извлечении гелия из минералов и горных пород. Докл. Акад. наук СССР, 3: 121—127.
- (2) Герлинг Э.К., 1939. Прибор для определения малых количеств гелия в породах. Тр. Радиевого института АН СССР, 4: 322-330.
- (3) Герлинг Э.К., 1939. Различные положения в плотной упаковке кристаллов при диффузии гелия. Докл. Акад. наук СССР, 24: 274-277.
- (4) Gerling E.K. 1939. Diffusionswärme des Heliums als Kriterium für die Brauchbarkeit von Mineralien für Altersbestimmungen nach der Heliummethode. C.R. (Dokl.) Acad. Sci. U.R.S.S., 24: 570-573.
- (5) Герлинг Э.К., Ермолин Г.М., 1941. Методика отделения гелия от неона. Докл. Акад. наук СССР, 32: 640-643.
- (6) Герлинг Э.К., 1942. О возрасте Земли по радиоактивным данным, Докл. Акад. наук СССР, 34: 259-261.
- (7) Полканов А.А., Герлинг Э.К., 1946. Шкала абсолютного возраста в геологической истории Земли. Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 2, 29-38.
- (8) Хлопин В.Г., Герлинг Э.К., Барановская Н.В., 1947. О распространенности в природе некоторых продуктов спонтанного деления урана. Изв. Акад. наук СССР, отд.

хим. наук, № 6, 599-604.

(9) Герлинг Э.К., Титов Н.Е., 1949. О К-распаде калия. Изв. Акад. наук СССР, сер. хим., № 2, 128-133.

(10) Герлинг Э.К., Титов Н.Е., Ермолин Г.М., 1949. Определение константы К-захвата  $^{40}\text{K}$ . Докл. Акад. наук СССР, 68: 553-556.

(11) Герлинг Э.К., Павлова Т.Г., 1951. О возрасте двух каменных метеоритов. Докл. Акад. наук СССР, 77: 85-86.

(12) Герлинг Э.К., Рик К.Г., 1952. Возраст каменных метеоритов согласно данным аргонового метода. Метеоритика, 10: 37-41.

(13) Герлинг Э.К., 1957. Миграция гелия из минералов и горных пород. Тр. Радиового института АН СССР, 6: 64-87.

(14) Герлинг Э.К., Полканов А.А., 1958. Проблема абсолютного возраста докембрия Балтийского щита. Геохимия, № 8, 695-716.

(15) Герлинг Э.К., Левский Л.К., 1958. О происхождении инертных газов в каменных метеоритах. Метеоритика, 16: 24-29.

(16) Герлинг Э.К., Яценко М.Л., Левский Л.К., Овчинникова Г.В., 1958. Определение возраста некоторых слюд рубидий-стронциевым методом. Геохимия, № 6, 535-544.

(17) Полканов А.А., Герлинг Э.К., 1960. Проблема абсолютного возраста докембрия Балтийского щита. Тр. Лаборатории геологии докембрия АН СССР, 9: 14-45.

(18) Герлинг Э.К., 1961. Современное состояние калий-аргонового метода и его применение в геологии. Л.: Изд. АН СССР, 131 с.

(19) Герлинг Э.К., Шуколюков Ю.А., Кольцова Т.В., Матвеева И.И., Яковлева С. З., 1962. Определение возраста основных пород К-Аг методом. Геохимия, № 11, 931-938.

(20) Герлинг Э.К., Шуколюков Ю.А., 1962. Об определении Pb/U возраста радиоактивных минералов, содержащих обычный свинец. Геохимия, № 2, 403-410.

(21) Герлинг Э.К., Кольцова Т.В., 1963. Совместная кристаллизация кристаллогидрата аргона с кристаллогидратами силана и метана. Радиохимия, № 3, 277-283.

(22) Герлинг Э.К., Кольцова Т.В., Яковлева С.З., 1964. Сравнительное изучение возраста слюд, амфиболов и пироксенов аргоновым методом. Тр. Лаборатории геологии докембрия, 19: 204-219.

(23) Герлинг Э.К., Пушкарев Ю.Д., Котов Н.В., 1965. Поведение некоторых минералов при нагревании под повышенным давлением аргона. Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 11, 3-13.

(24) Герлинг Э.К., Пап А.М., Морозова И.М., Борковская В.М., 1967. Новые данные об абсолютной геохронологии докембрия Белоруссии. В кн.: Г.Д. Афанасьев, ред., Вопросы датировки древнейших (катархейских) геологических образований и основных пород. М.: Наука, 19-23.

(25) Герлинг Э.К., Маслеников В.А., Морозова И.М., 1968. Древнейшие породы Балтийского щита. В кн. : К.О. Кратц, ред., Международный геологический конгресс, XXIII сессия, Докл. сов. геологов, Проблема 4. Л.: Наука, 136-141.

(26) Герлинг Э.К., Яценко М.Л., Варшавская Э.С., 1968. Связь между первичным изотопным составом стронция и возрастом пород гранитного состава. Геохимия, № 1, 71-76.

(27) Герлинг Э.К., Морозова И.М., 1969. Современные проблемы калий-аргоновой геохронологии. В кн.: Г.Д. Афанасьев, ред., Тр. 15 сессии Ком. по опред. абс. возр. геол. формаций, М.: Наука, 325-339.

(28) Герлинг Э.К., Овчинникова Г.В., 1970. О постоянстве скорости радиоактивного распада. Геохимия, № 8, 891-902.

(29) Герлинг Э.К., Мамырин В.А., Толстихин И.Н., Яковлева С.З., 1971. Изотопный состав гелия в некоторых породах. Геохимия, № 10, 1200-1217.

(30) Герлинг Э.К., Лобач-Жученко С.Б., Горохов И.М., Кольцова Т.В., 1972. Изотопный возраст докембрийских пород Балтийского щита. В кн. : К.О. Кратц (ред.),



Геохронологические рубежи и геологическая эволюция балтийского щита. Л.: Наука, 76-159.

(31) Герлинг Э.К., Морозова И.М., Никитин Ю.В., Овчинникова Г.В., Спринцсон В.Д., 1972. Радиологическая интерпретация аномальных значений возраста для наземных и лунных образований. В кн.: А.И.Тугаринов, ред. Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 429-440.

(32) Герлинг Э.К., Спринцсон В.Д., Морозова И.М., 1972. О избыточном  $^{40}\text{Ar}$  в минералах щелочных интрузий. Геохимия, № 9, 1095-1101.

(33) Герлинг Э.К., Овчинникова Г.В., 1973. О проблеме постоянства констант радиоактивного распада. В кн. : Г.Д. Афанасьев, ред., Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 13-24.

(34) Герлинг Э.К., Искандерова А.Д., 1973. Об эволюции изотопного состава свинца в древних морских бассейнах. Геохимия, № 1, 116-120.

(35) Герлинг Э.К., Ашкинадзе Г.Ш., Спринцсон В.Д., 1974. О возможном природном существовании продуктов радиоактивного распада сверхтяжелых элементов. Геохимия, № 5, 673-687.

(36) Горохов И.М., Герлинг Э.К., 1974. Геология и Rb-Sr возраст пород восточной части Балтийского щита. В кн. : Г.Д. Афанасьев, ред., Актуальные вопросы современной петрографии. М.: Наука, 353-411.

(37) Герлинг Э.К., Левченков О.А., Овчинникова Г. В., 1976. Измерение изотопного состава кальция. В кн.: Ю.А.Шуколюков и И.М.Морозова, ред., Развитие и применение методов ядерной геохронологии. Л.: Наука, 47-59.

(38) Герлинг Э.К., Овчинникова Г.В., 1977. Постоянна ли скорость радиоактивного распада? Радиохимия, 19: 106-120.

(39) Герлинг Э.К., Кольцова Т.В., Комаров А.Н., 1979. О избыточном содержании  $^4\text{He}$ ,  $^3\text{He}$  и  $^{40}\text{Ar}$  в природных минералах. Радиохимия, 21: 758-766.

(40) Герлинг Э.К., Гороховский Б.М., Кольцова Т.В., 1980. О радиогенном происхождении избыточного аргона в минералах. Радиохимия, 22: 554-560.

(41) Герлинг Э.К., Овчинникова Г.В., Яковлева С.З., Костоянов А.И., Левченков О.А., Варшавская Э.С., Кутявин Э.П., 1980. Датирование слюд из докембрийских образований К-Са методом. Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 12, 14-21.

(42) Герлинг Э.К., 1981. О радиогенном происхождении изотопов избыточного  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{136}\text{Xe}$  и  $^{134}\text{Xe}$  в фазах карбонатных и L-L хондритов, растворимых в азотной кислоте. Радиохимия, 23: 908-915.

(43) Герлинг Э.К., Лобиков А.Ф., 1981. Изотопно-геохимическое изучение карташевских гранитов, Центральная Карелия. Геохимия, № 4, 562-570.

(44) Герлинг Э.К., 1982. О радиогенном происхождении ксенона-X в углеродистых и L-L-хондритах. Радиохимия, 24:120-121.

(45) Герлинг Э.К., Гороховский Б.М., 1982. О происхождении избыточного аргона в древних вулканитах и других объектах. В кн.: Н.П. Щербак, ред. Проблемы изотопного датирования процессов вулканизма и осадкообразования. Киев: Наукова думка, 28.

{46} Герлинг Э.К., Кольцова Т.В., Дук Г.Г., 1982. Аномальное содержание радиогенных изотопов аргона и гелия в минералах пород Печенгского комплекса, Кольский полуостров. В кн.: Э.К.Герлинг и О.А.Левченков, ред. Методические проблемы ядерной геологии. Л.: Наука, 3-21.

(47) Герлинг Э.К., Варшавская Э.С., Кутявин Э.П., Салье М.Е., Кольцова Т.В., Никитин Ю.В., 1983. О длительности формирования пегматитов по радиологическим данным. В кн.: Ю.М.Соколов и М.Е.Салье, ред. Геология и генезис пегматитов. Л.: Наука, 102-112.