

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА АУТИГЕННОГО УРАНА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Е.П. Чебыкин, Е.Л. Гольдберг, Н.С. Куликова, Н.А. Жученко,  
О.Г. Степанова, Ю.А. Малопевная

*Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, Россия*

Разработан простой, надежный и высокопроизводительный метод прямого определения изотопного состава аутигенного урана в силикатных озерных донных осадках. Метод основан на исследовании кинетики селективного извлечения аутигенного урана из осадков слабыми растворами гидрокарбоната аммония с последующим анализом нуклидов методом ICP-MS. Контаминация аутигенного урана терригенным отслеживалась путем одновременного измерения содержания  $^{232}\text{Th}$  и ряда других кластогенных элементов в исследуемых экстрактах. Селективность извлечения аутигенного урана из осадков, достигнутая при их обработке 1%-м раствором  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , оказалась не хуже 99 %.

Метод был применен для анализа изотопного состава аутигенного урана на нескольких ключевых горизонтах датированного ранее керна из оз. Байкал. Полученными измерениями прямо доказано, что отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в водах Байкала менялось в зависимости от климата, что противоречит принятым ранее допущениям. Измеренные в данной работе величины  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в водах Палеобайкала практически совпадают с соответствующими значениями, реконструированными из изотопных данных для суммарного урана в осадках в предположении о постоянстве уран-ториевого отношения в терригенной части осадка.

Прямое экспериментальное определение суммарных и аутигенных нуклидов в осадках расширяет возможности для реализации абсолютного  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  датирования некарбонатных озерных осадков, в том числе и оз. Байкал, на интервалах, соответствующих ледниковым периодам, осадки которых содержат большую долю терригенной компоненты.

Строгое вычленение доли терригенного и аутигенного урана открывает принципиальную возможность исследования варибельности источников поставки терригенного материала и уточнения полуконной ранее модели реконструкции влажности климата в Восточной Сибири.

*Донные отложения, аутигенный уран, палеоклимат, оз. Байкал.*

## A METHOD FOR DETERMINATION OF THE ISOTOPIC COMPOSITION OF AUTHIGENIC URANIUM IN BOTTOM SEDIMENTS OF LAKE BAIKAL

E.P. Chebykin, E.L. Gol'dberg, N.S. Kulikova, N.A. Zhuchenko, O.G. Stepanova, and Yu.A. Malopevnaya

A simple, safe, and efficient method has been elaborated for direct determination of the isotopic composition of authigenic uranium in silica lacustrine sediments. The method is based on studying the kinetics of the selective extraction of authigenic uranium from sediments by weak solutions of ammonium hydrocarbonate followed by the ICP-MS analysis of the nuclides. To estimate the contamination of authigenic uranium by terrigenous one, the contents of  $^{232}\text{Th}$  and some other clastogenic elements in the extracts were measured simultaneously. The selectivity of extraction of authigenic uranium from the sediments treated with a 1%  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  solution appeared to be no worse than 99%.

The method was applied to analysis of the isotopic composition of authigenic uranium at several key horizons of the earlier dated core from Lake Baikal. The measurements directly show that the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  values in the Baikal water varied depending on climate, which contradicts the existing hypotheses. The measured  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios in the water of paleo-Baikal match the corresponding values reconstructed from isotopic data for total uranium in the sediments on the supposition that the U/Th ratio is constant in the terrigenous portion of the sediment.

The direct experimental determination of total and authigenic nuclides in sediments enhances the potentiality of the method for absolute  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  dating of noncarbonate lacustrine sediments, including those from Lake Baikal, within the intervals corresponding to the periods of glaciation when sediments were rich in terrigenous component.

Given the portions of terrigenous and authigenic uranium are well separated, we can principally study the variability of the sources of terrigenous matter and refine the earlier model for reconstructing the climate wetness in East Siberia.

*Bottom sediments, authigenic uranium, paleoclimate, Lake Baikal*

## ВВЕДЕНИЕ

Донные осадки оз. Байкал представляют большой интерес для реконструкции внутриконтинентальных палеоклиматов. Отклик водосборного бассейна Байкала и самого озера на изменения климата фиксируется в донных отложениях в виде разнообразных сигналов: биогенных индикаторов (пыльца,

диатомовые водоросли, спикулы губок, органический углерод и т. д.), физических свойств (влажность, плотность, ряд магнитных свойств и др.) и геохимических параметров (содержание химических элементов, минералогия, изотопный состав и т. д.). Уран в этом ряду занимает особое место, поскольку не только отражает изменение климатических условий, но и позволяет проводить независимую „абсолютную“ датировку, что является одной из важных задач палеоклиматических реконструкций. Предпосылки для такого датирования были изучены ранее [Edgington et al., 1996; Гавшин и др., 1998а,б; Гольдберг, Грачев, 1998] и реализованы для нескольких кернов, отобранных на подводном Академическом хребте в оз. Байкал [Гавшин и др., 1998а,б; Гольдберг и др., 2001а, 2002; Чебыкин и др., 2004].

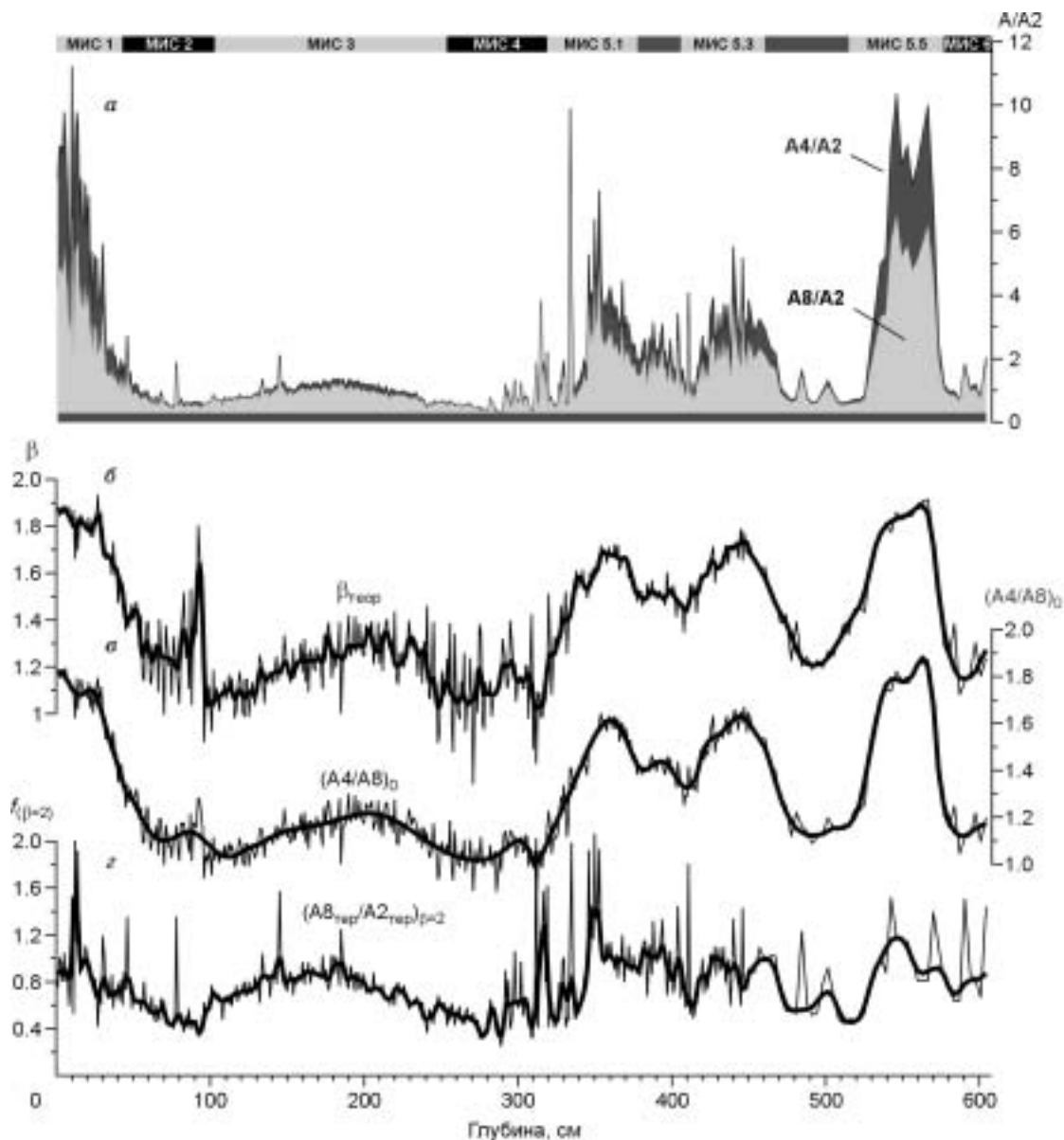
Растворенный уран в водах современного Байкала имеет избыток дочернего нуклида  $^{234}\text{U}$  по отношению к родоначальнику  $^{238}\text{U}$ . В единицах активностей современное отношение в водах озера  $A4/A8 = 2$  [Edgington et al., 1996; Чебыкин и др., 2004], в то время как в горных породах изотопы находятся в „вековом равновесии“, т. е.  $A4/A8 = 1$  [Фор, 1989; Dickin, 1995]. Аутигенный уран в осадках появляется в результате его захвата из водного тела. Через некоторое время после захоронения уран оказывается в восстановительных условиях и становится неподвижным (условие замкнутости системы). Каков бы ни был истинный механизм захвата, аутигенный уран в донных осадках должен наследовать изотопный состав урана, растворенного в водах озера на момент захоронения, если выполнено условие замкнутости системы. Таким образом, принципиально осуществимое измерение отношения изотопов аутигенного урана в осадках после его коррекции на распад позволяет найти начальное уран-урановое отношение  $\beta = (A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}})_{t=0}$  в водах озера в момент формирования осадка. И наоборот, если известно уран-урановое отношение в водах озера, то можно использовать его для вычисления начального неравновесия аутигенного урана в осадке. Величина этого отношения в осадке  $\beta = (A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}})_{t=0}$  необходима для проведения корректных уран-урановой и уран-ториевой датировок осадков [Ku, Liang, 1984; Schwarcz, Latham, 1989; Dickin, 1995]. В океанских водах это отношение постоянно за последние 500 тыс. лет из-за большого времени обновления океанских вод, и оно равно  $A4/A8 = 1.14 \pm 0.03$  [Ku et al., 1977; Edwards et al., 1987; Hamelin et al., 1991]. Д.Н. Эджингтон с соавторами [Edgington et al., 1996] по аналогии с океаном постулировали постоянство во времени этого отношения и для вод Байкала ( $\beta = \text{const} = 2$ ) вне зависимости от изменений климата.

Неопределенность значения величины  $\beta$  при ее изменении в пределах  $2.2 > \beta > 1.6$  приводит к неопределенности  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  возрастов в пределах  $\sim 2$  тыс. лет для горизонтов моложе 130 тыс. лет [Гольдберг, Грачев, 1998; Гольдберг и др., 2001а, 2002]. Использование же условия  $\beta = \text{const} = 2$  при  $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  датировании резко упрощало алгоритмы расчета абсолютных возрастов, хотя нарушение этого условия при переходе от теплых климатов к холодным было заметно из экспериментальных данных [Гавшин и др., 1998а,б; Гольдберг и др., 2001а; Чебыкин и др., 2004]. Для проведения уран-урановой ( $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$ ) датировки или для восстановления палеоводности притоков по изотопам урана в осадках [Гольдберг и др., 2005] вопрос определения абсолютных содержаний аутигенного урана в образце и(или) вычисление точных значений  $\beta$  становится принципиально важным, поскольку результаты этих реконструкций очень чувствительны даже к небольшим ее вариациям [Гольдберг, Грачев, 1998]. Точное определение содержаний изотопов аутигенного урана (или их доли) из измерения их суммарных содержаний в осадке невозможно без априорной информации. Такое разделение можно выполнить, если *a priori* известна величина  $\beta$  или *a priori* известно содержание урана в терригенной части осадка. Из первых принципов ни та, ни другая величины заранее не известны, поэтому и используются некоторые общие соображения: либо  $\beta = \text{const} = 2$  [Edgington et al., 1996], либо постоянство содержания урана (или  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th} = A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}}$ ) в терригенной части осадка [Гавшин и др., 1998а,б; Гольдберг и др., 2002; Чебыкин и др., 2004]. На рис. 1 приведены результаты расчетов  $\beta$  и  $A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}}$  по экспериментальным данным работы [Чебыкин и др., 2004], исходя из суммарных содержаний нуклидов в осадках для обоих крайних случаев. В первом случае из предположения  $\beta = \text{const} = 2$  рассчитано уран-ториевое отношение в терригенной части осадка  $A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}}$ . Во втором случае принято постоянное отношение  $f = A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}} = 0.3$  в осадках и рассчитана величина  $\beta$ . Величина  $f = 0.3$  для „фона“ выбрана по „подошве“ профилей  $A4/A2$  и  $A8/A2$  по глубине колонки (см. рис. 1). Расчет проведен по формуле уран-уранового геохронометра:

$$\beta = \frac{(A4 - A8) \times \exp(\lambda_4 t)}{A8 - A8_{\text{тер}}} + 1, \quad (1)$$

$$A8_{\text{тер}} = f \cdot A2, \quad (2)$$

где  $A4$ ,  $A8$ ,  $A2$  — удельные радиоактивности в суммарном осадке  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  соответственно  $A8_{\text{тер}}$  — удельная радиоактивность  $^{238}\text{U}$  в терригенной части;  $\lambda_4$  — постоянная распада  $^{234}\text{U}$  и  $t$  — возраст.



**Рис. 1. Результаты реконструкции исходного неравновесия  $\beta = (A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}})_{t=0}$  аутигенного урана в осадках оз. Байкал и терригенного фона  $f = A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}}$  при разных допущениях.**

$a$  — уран-ториевые отношения в суммарном осадке;  $b$  — профиль  $\beta$  при условии постоянства терригенного фона  $f = A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}} = 0.3$  (фон показан темно-серым прямоугольником на части  $a$ );  $\epsilon$  — отношение  $A4/A8$  в суммарном осадке, скорректированное на распад  $^{234}\text{U}$  [Чебыкин и др., 2004];  $z$  — терригенный фон  $f = A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}}$  при условии постоянства  $\beta = \text{const} = 2$ . Временная шкала колонки основана на линейной регрессии данных прямого U-Th датирования шести горизонтов. Отклонения измеренных возрастов от линии регрессии составляют  $\pm 5$  тыс. лет [Чебыкин и др., 2004]. Границы морских изотопных стадий даны по [Bassinot et al., 1994].

Заметим, что оба полученных результата (см. рис. 1,  $b$ ,  $z$ ) не противоречат фундаментальным законам природы, но они взаимно исключают друг друга. Вполне разумно, что в разные климатические периоды менялся источник поставки терригенного материала [Goldberg et al., 2000; Гольдберг и др., 2001б; Chebykin et al., 2002] и вместе с ним и величина  $f = A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}}$ , однако и непостоянство значений  $\beta$  в озере в разные климатические периоды тоже *a priori* нельзя исключить, поскольку время обновления его вод всего  $\sim 400$  лет. Возможно и даже наиболее вероятно, что оба крайних случая нереализуемы в реальной обстановке, и оба параметра ( $\beta$  и  $A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}}$ ) в некоторой степени переменны. Тем не менее прямой экспериментальной проверке ни одно из предположений не подвергалось.

Целью данной работы является:

- 1) разработка и оптимизация метода селективного извлечения аутигенного урана из силикатных озерных осадков;
- 2) реконструкция уран-уранового отношения ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) в водах Палеобайкала по данным прямого экспериментального определения изотопного состава аутигенного урана на ряде характерных горизонтов последнего ледниково-межледникового цикла (последние 100 тыс. лет).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Разработка метода селективного извлечения и определения изотопного состава аутигенного урана в донных осадках была выполнена на шести ключевых горизонтах датированного ранее керна VER-99-1 st2 GC, взятого на вершине подводного Академического хребта [Чебыкин и др., 2004]. Осадки на исследуемых горизонтах относятся к разным литологическим типам, характеризуются различным содержанием изотопов урана, тория и диатомовых водорослей (рис. 2, д) и аккумулярованы в разные климатические периоды: 17 см — голоценовый диатомит (МИС 1), 95 см — тонкопелитовые глины (МИС 2), 114 см — пелит с примесью алеврита (конец каргинского интерстадиала), 197 см — МИС 3 (оптимум каргинского потепления), 364 см — диатомит МИС 5.1, 415 см — граница стадий МИС 5.2/5.3.

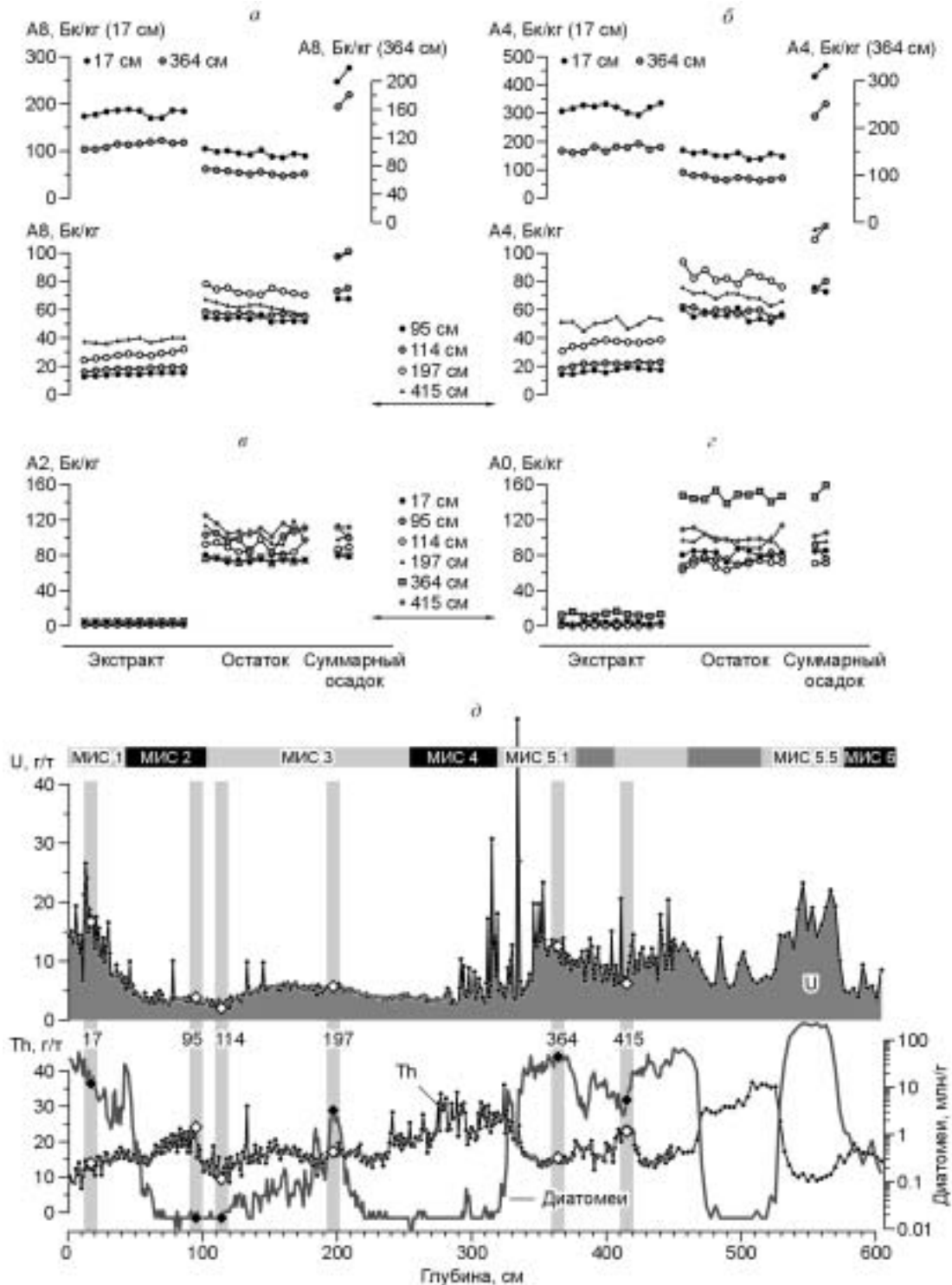
Исследование кинетики извлечения урана из осадков растворами 8-, 4- и 1%-м гидрокарбонатом аммония ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) проводили по следующим схемам.

**Экстракция 8%-м  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .** Каждый исследуемый образец был разделен на 11 частей (по 0.7 г сухого перетертого вещества), 10 из которых подвергли экстракции 10 мл 8%-го (0.7 М)  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в 15 мл полипропиленовых пробирках при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Последовательно, через каждые 30 мин, один из образцов центрифугировали, экстракт отделяли. В экстракты, остатки и валовые пробы весовым методом вносили аттестованную смесь искусственных изотопов  $^{229}\text{Th}$  и  $^{236}\text{U}$  (2 мл с концентрацией 0.5 мг/г каждого). Пробы готовили согласно методике [Чебыкин и др., 2004] и проводили измерение изотопов урана и тория методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре VG PlasmaQuad II. В этой экспериментальной серии ошибки определения изотопных отношений  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  единичных измерений составляют 1—4 %.

**Экстракция 4- и 1%-м растворами  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .** 0.5 г высушенного и перетертого образца заливали 5 мл экстрагента в полипропиленовой пробирке на 15 мл. Через определенные промежутки времени (5, 10, 15, 20, 25, 35, 60 мин, 1 сут., 2 сут.) отбирали аликвоту суспензии объемом 1 мл в пробирку Эппендорфа и немедленно центрифугировали ее в течение 2 мин, 0.5 мл полученного после центрифугирования надосадочного раствора разбавляли, соединяя с 2 мл 3%-й  $\text{HNO}_3$ . Оставшуюся часть раствора с осадком взмучивали и возвращали обратно в исходную пробирку, в которую дополнительно вносили 0.5 мл экстрагента, чтобы соотношение осадок—раствор в эксперименте было постоянным. Все операции выполнялись весовым методом. Полученные экстракты (~2.5 мл) анализировали в два этапа. На первом этапе определяли содержания  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  в разбавленных (в 50 раз) растворах экстрактов на квадрупольном ICP-MS масс-спектрометре VG PlasmaQuad II (ЦКП „Ультрамикрoанализ“, ЛИН СО РАН, г. Иркутск). Затем изотопный стандарт урана (ГСО 7521-99, УЭХК) и все исследуемые экстракты приводили к одинаковой по урану концентрации (20 мг/г) и измеряли интенсивности на 234 и 235 массах на ICP-MS масс-спектрометре с магнитным сектором сканирования ELEMENT II (ЦКП „Байкальский аналитический центр“, ИГХ СО РАН, г. Иркутск) в режиме низкого разрешения. Приведение всех измеряемых растворов к одной концентрации по урану минимизирует влияние эффектов фракционирования масс, что улучшает правильность определения  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ . Фон на соседних массах не измеряли, поскольку в данной модели масс-спектрометра он пренебрежительно мал. Время измерения каждой пробы 3 мин. При определении в пробах  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  выполнялась корректировка на изотопное фракционирование с использованием паспортного отношения этих изотопов в изотопном стандарте. Отношение  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$  определено пересчетом полученного  $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$  через известное  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$  [Фор, 1989]. Ошибка определения изотопных отношений в этой серии составляла не более 0.5 %, абсолютных содержаний изотопов урана и тория — не более 3 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из поставленной задачи, необходимо было подобрать такой экстрагент, который извлекал бы из осадков только аутигенные нуклиды урана, не затрагивая при этом терригенных. Важно заметить, что поскольку нам требуется определить только изотопные отношения, то нет необходимости извлекать весь аутигенный уран из осадка. Методы и различные реагенты, используемые для полного извлечения подвижного урана, описаны в [Кузнецов, 1976; Mann et al., 1992; Emerson, Young, 1995]. Автор работы [Кузнецов, 1976] рекомендовал использовать 0.7 М раствор  $\text{NaHCO}_3$  как селективный экстрагент, наиболее полно извлекающий аутигенный уран. Утверждается [Кузнецов, 1976], что при этом переход терригенного урана в раствор практически исключается на основании того, что бикарбонат натрия не



**Рис. 2.** Распределение нуклидов  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{230}\text{Th}$  в экстрактах, осадках и суммарных образцах исследуемых горизонтов керна VER-99-1st2 (a—c) и содержания U, Th и диатомовых водорослей в керна (d).

d — содержание урана, тория и диатомовых водорослей в осадках керна VER-99-1 st2 GC, взятого на вершине подводного Академического хребта. Прямоугольной заливкой отмечены горизонты, взятые для исследования. a—c — абсолютные содержания нуклидов  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{230}\text{Th}$  (выраженные в радиоактивностях, соответственно A8, A4, A2 и A0) в экстрактах 8%-го  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , остатках и валовых пробах в пересчете на сухой образец. Расстояние между кинетическими точками экстрактов и остатков составляет 30 мин; содержание нуклидов, измеренное в валовых пробах, отмечено символами слева, а среднее значение, определенное по суммам экстрактов и остатков, — справа. Временная шкала колонки основана на линейной регрессии данных прямого U-Th датирования шести горизонтов. Отклонения измеренных возрастов от линии регрессии составляют  $\pm 5$  тыс. лет [Чебыкин и др., 2004]. Границы морских изотопных стадий даны по [Bassinot et al., 1994].

растворяет зерен минералов и не изменяет их структуру. Аутигенный уран в донных осадках должен быть более легкодоступным для выщелачивающих агентов по сравнению с терригенным ураном, входящим в кристаллические решетки минералов. В этом случае следует ожидать, что аутигенный уран будет преимущественно извлекаться на самых начальных стадиях выщелачивания. Тогда применение кинетических методов извлечения является предпочтительным и позволяет, в принципе, подобрать оптимальные условия извлечения аутигенного урана с минимальной контаминацией терригенными компонентами. Предварительные эксперименты по селективному извлечению аутигенного урана, проведенные на стандартном образце байкальских донных отложений БИЛ-1 [Petrov et al., 1999] с использованием ряда экстрагентов: 0.05—0.1 М ЭДТА, 1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , слабых растворов (0.02—0.1 %) азотной кислоты, 1—8%-х растворов щавелевой кислоты и реактивов Тамма (буферные растворы на основе щавелевой кислоты и ее аммонийной соли), а также карбонатов и гидрокарбонатов натрия и аммония показали, что наилучшим из них для наших целей оказался гидрокарбонат аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Этот экстрагент давал высокие выходы по урану (до 80 %) и наименьшие выходы по терригенным элементам (не более 10 % по Th). Именно  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и был выбран для дальнейшей реализации и оптимизации метода.

Первая серия измерений была проведена с использованием 8%-го (0.7 М) раствора  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Результаты определения абсолютных содержаний нуклидов  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{230}\text{Th}$ , выраженные в удельных радиоактивностях (Бк/кг, соответственно А8, А4, А2 и А0) в экстрактах 8%-го раствора  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , остатках и валовых пробах в пересчете на сухой образец представлены на рис. 2, а—г, а соответствующие отношения А4/А8, степени извлечения и рассчитанная доля аутигенного урана в осадке — на рис. 3, а, б.

Оказалось, что кинетика извлечения урана 8%-м раствором  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  достаточно быстрая. Концентрация изотопов в экстрактах (и, соответственно, в остатках) выходит практически на постоянную величину менее чем за 30 мин и далее, вплоть до 5 ч, незначительно варьирует (см. рис. 2, а, б). Небольшие вариации этих величин, вероятно, связаны с погрешностями усреднения при отборе параллельных проб и неконтролируемым перемешиванием образца в пробирке. В связи с этим все кинетические точки в данном эксперименте можно рассматривать как 10 параллельных определений.

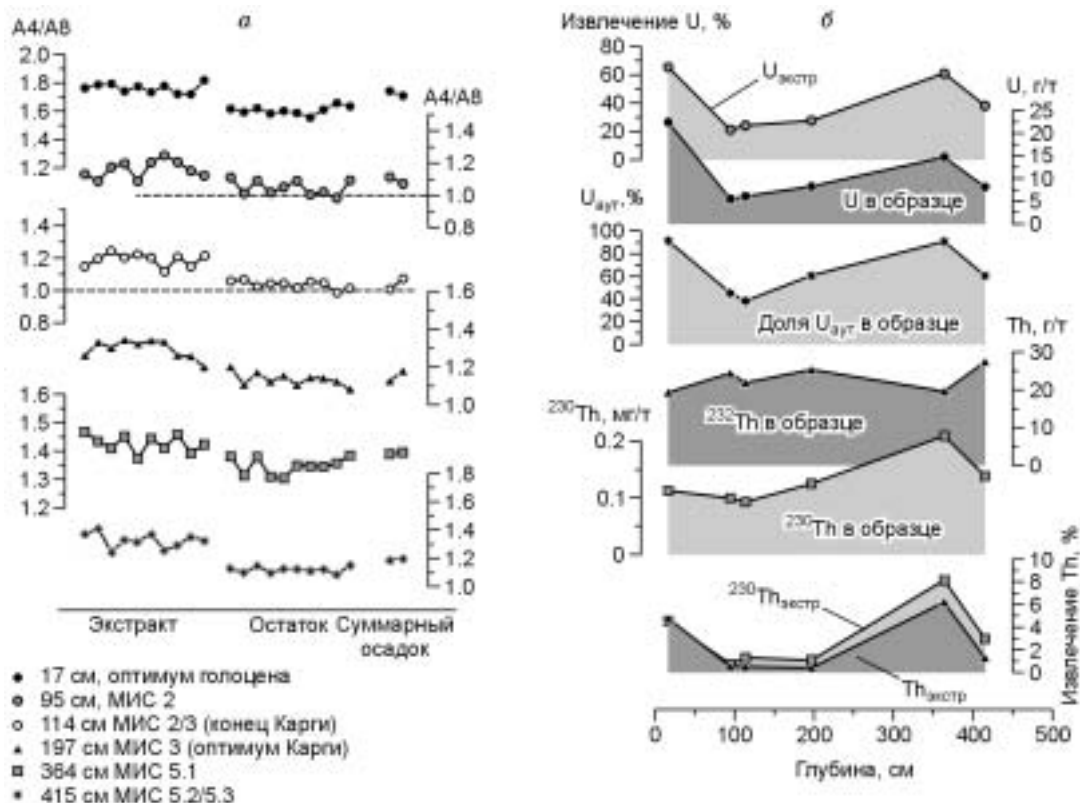


Рис. 3. а — величины изотопных отношений  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , выраженные в радиоактивностях (А4/А8) в экстрактах 8%-го  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , остатках и валовых пробах.

Для суммарных остатков символы слева — прямые определения, справа — средние величины, полученные путем суммирования А4/А8 экстрактов и остатков. Расстояние между кинетическими точками экстрактов и остатков составляет 30 мин.

б — содержание суммарного урана,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  и степень их извлечения 8%-м  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , а также рассчитанная доля аутигенного урана в осадках.

Из полученных данных (см. рис. 2, а, б; 3, б) следует, что используемый экстрагент в наибольшей степени (60—65 %) извлекает уран из межледниковых осадков с высоким содержанием урана (17 см — голоцен и 364 см — МИС 5.1). В горизонтах, соответствующих оледенениям (95 см — МИС 2), переходным периодам (114 см — МИС 2/3, 415 см — МИС 5.2/5.3) и интерстадиалам (197 см — МИС 3), где валовая концентрация урана понижена, степень извлечения его меньше (20—40 %, см. рис. 3, б). Это естественно, поскольку доля аутигенного урана в „теплых“ осадках больше, чем в „холодных“. Корректно рассчитать эту долю можно, если известны величины  $A4/A8$  в суммарном осадке и в его аутигенной части, полагая, что в терригенной части уран равновесен (т. е.  $A4_{тер}/A8_{тер} = 1$ ). Величины  $A4/A8$  в валовых пробах мы определили как прямыми измерениями, так и по суммам измеренных величин  $A4$  и  $A8$  в экстрактах и остатках. Последний способ более надежен, поскольку он предполагает 10-кратный повтор измерения суммарного отношения.

Изотопное отношение  $A4_{аут}/A8_{аут}$  аутигенного урана определяется по данным  $A4_{экстр}/A8_{экстр}$  в экстрактах (см. рис. 3, а) после корректировки на загрязнение терригенной компонентой, которую мы отслеживали по содержанию  $^{232}\text{Th}$  в экстрактах:

$$A4_{аут}/A8_{аут} = (A4_{экстр}/A8_{экстр} - \omega)/(1 - \omega), \quad (3)$$

$$\omega = (^{232}\text{Th}_{экстр}/3)/^{238}\text{U}_{экстр}, \quad (4)$$

где  $\omega$  — доля терригенного урана в экстрактах,  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = 3$  — кларковое Th/U отношение в глинах [Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Войткевич и др., 1990]. При этом мы считаем, что терригенный уран и торий извлекаются конгруэнтно.

Пересчет полученных величин  $A4_{аут}/A8_{аут}$  на момент захоронения  $\beta = (A4_{аут}/A8_{аут})_{t=0}$  определяется соотношением (1), записанным в более удобной для данного случая форме:

$$\beta = (A4_{аут}/A8_{аут})_{t=0} = (A4_{аут}/A8_{аут} - 1)/\exp(-\lambda_4 t) + 1. \quad (5)$$

Доли аутигенного урана в образцах  $(1 - \omega)$ , рассчитанные по (3), где вместо отношений  $A4_{экстр}/A8_{экстр}$  подставляются  $A4/A8$  в суммарном осадке, показаны на рис. 3, б. Как и ожидалось, в теплые климатические периоды уран в осадках в основном аутигенный (~91 %). В периоды холодных климатов резко снижается как содержание суммарного урана [Чебыкин и др., 2004], так и доля аутигенного урана, которая составляет 45 % для МИС 2 (95 см) и 38 % для переходного состояния МИС 2/3 (114 см). В полутеплый период МИС 5.2/5.3 (415 см) и каргинский интерстадиал (197 см, МИС 3) доля аутигенного урана составляет 60 %.

Степень извлечения изотопов тория мала (см. рис. 2, в, г; 3, б), что мы и ожидали получить, поскольку выбранный экстрагент не должен извлекать кластогенные элементы в больших количествах. Интересно отметить характер изменения степени извлечения  $^{232}\text{Th}$  от типа образца. В горизонтах, соответствующих теплым климатам (17, 364 см),  $^{232}\text{Th}$  извлекается заметно выше (5—6 %), чем в „холодных“ (95, 114 см — 0.5 %) и „прохладных“ (197 см — 0.4 %, 415 см — 1.3 %), несмотря на то, что общее содержание тория в образцах прямо противоположное (см. рис. 3, б). Скорее всего, это связано с изменением типа терригенных пород, поставляемых различными источниками в разные климатические периоды.  $^{230}\text{Th}$  ведет себя аналогично  $^{232}\text{Th}$ , однако в более древних горизонтах степень его извлечения относительно выше. Это не удивительно, поскольку  $^{230}\text{Th}$  образуется за счет распада  $^{234}\text{U}$ , и его содержание растет пропорционально возрасту и количеству урана в осадке (см. рис. 3, б).  $^{230}\text{Th}$ , образующийся из аутигенного урана, генетически также становится аутигенным и, следовательно, более доступен для атаки экстрагента.

Основные параметры, усредненные по 10 измерениям для каждого горизонта, и ошибки определений представлены в табл. 1. Анализируя полученные результаты (см. табл. 1 и рис. 3, а), можно заключить, что во всех случаях экстрагент (8%-й раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) работает успешно, извлекая аутигенный уран с небольшой контаминацией терригенными нуклидами, и соответствует требованиям поставленной задачи, согласно критериям, вытекающим из геохимических характеристик урана в осадках:

- 1) в экстрактах  $A4/A8$  должно быть больше  $A4/A8$  в суммарном осадке;
- 2) в остатках величина  $A4/A8$  должна быть больше единицы и меньше, чем в экстрактах, что подразумевает частичное извлечение аутигенного урана;
- 3) концентрация „чисто терригенных“ элементов в экстрактах должна быть как можно ниже, для того чтобы минимизировать поправки на заражение терригенным ураном.

Тем не менее заметное, хотя и небольшое, присутствие  $^{232}\text{Th}$  в экстрактах (степень извлечения ~5 % в межледниковых горизонтах) требовало усовершенствования методики. Оно нам виделось в снижении концентрации экстрагента и уменьшении времени контакта с осадком. Известно, что подвижный уран извлекается даже сильно разбавленными карбонатными растворами (менее 1 % [Старик и др., 1958]).

Таблица 1. Результаты изотопно-кинетических экспериментов по извлечению аутигенного урана 8%-м  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$

Параметр	Горизонт ядра VER-99-1 st2 GC, см					
	17	95	114	197	364	415
	МИС 1	МИС 2	МИС 2/3	МИС 3	МИС 5.1	МИС 5.2/5.3
Возраст, тыс. лет	5.3	22.3	26.4	44.5	80.9	92.0
Степень извлечения U, %	65.4 (1.7)	21.3 (2.2)	24.3 (18.2)	27.6 (2.6)	61.0 (1.2)	38.1 (1.5)
» $^{232}\text{Th}$ , %	4.8 (3.6)	0.5 (3.8)	0.5 (2.3)	0.4 (5.2)	6.2 (1.4)	1.3 (3.8)
» $^{230}\text{Th}$ , %	4.6 (12.1)	1.8 (3.8)	2.2 (2.7)	1.8 (30.4)	8.2 (5.1)	3.0 (15.3)
$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ((г/г)/(г/г)) в экстрактах, %	6.3 (3.7)	11.3 (2.9)	7.5 (2.6)	4.5 (5.2)	13.6 (1.5)	11.4 (2.2)
A4/A8 в экстрактах	1.76 (0.59)	1.16 (1.47)	1.19 (1.05)	1.30 (1.18)	1.43 (0.66)	1.33 (1.24)
» аутигенного урана	1.78 (0.59)	1.17 (1.47)	1.20 (1.05)	1.30 (1.18)	1.45 (0.66)	1.34 (1.24)
» в водах Байкала (β)	1.79 (0.59)	1.18 (1.47)	1.21 (1.05)	1.34 (1.18)	1.56 (0.66)	1.44 (1.24)

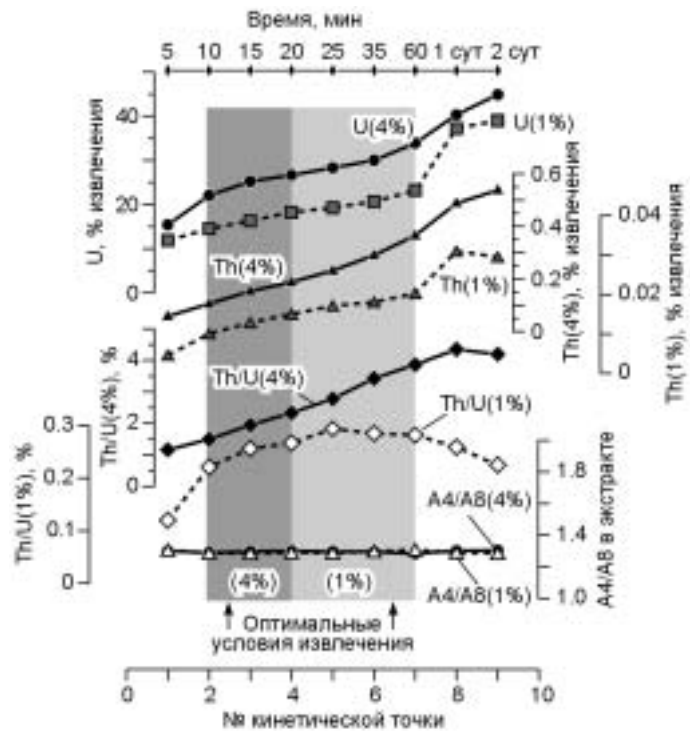
Примечание. В скобках даны относительные ошибки определения в процентах ( $1\sigma$ ) по 10 измерениям.

Поэтому мы ожидали, что при понижении концентрации  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  эффективность извлечения аутигенного урана изменится не сильно, а доля терригенных компонентов-загрязнителей заметно снизится.

Дальнейшие кинетические эксперименты и измерения изотопного состава экстрактов были проведены на высокочувствительном ICP-MS масс-спектрометре с магнитным сектором сканирования ELEMENT II, который способен надежно измерять изотопы урана в растворах с концентрацией общего урана 10 мг/т. Это позволило минимизировать масштабы эксперимента и проводить кинетику „из одной пробирки“, что мы и сделали, исследовав процесс извлечения 4- и 1%-м растворами  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (см. „Материалы и методы“). Сравнение эффективности экстракции 4- и 1%-м растворами  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в кинетическом эксперименте было выполнено на образце горизонта 197 см (каргинский интерстадиал), который по сумме параметров (см. табл. 1, рис. 2, 3) является наиболее компромиссным. Этот эксперимент показал (рис. 4), что кинетика извлечения урана, по крайней мере на самых первых стадиях, почти не зависит от концентрации  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . За первые 5 мин оба экстрагента (4- и 1%-й раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) извлекают примерно одинаковое количество урана — 15 и 12 % соответственно. Далее скорость извлечения зависит от силы раствора. На интервале 10—60 мин 4%-й раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  извлекает в среднем на 9 % урана больше, чем 1%-й. Через сутки разница в степени извлечения урана сильным и слабым реагентами сокращается — 40 и 37 % соответственно. Соответствующие профили извлечения тория подобны таковым для урана, однако их количественный выход существенно меньше. Особенно благоприятна кинетика в среде 1%-го  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , поскольку данный экстрагент в наименьшей степени извлекает торий — в среднем в 14 раз меньше, чем 4%-й раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Степень контаминации урана торием ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) в экстрактах не превышает 4.5 % для 4%-го  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и менее 0.3 % для 1%-го экстрагента (см. рис. 4). Сопоставляя степени извлечения и контаминации урана торием можно подобрать компромиссные условия экстракции аутигенного урана. При экстракции 4%-м раствором  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  оптимальное время составляет 10—20 мин, в случае 1%-го экстрагента — 20—60 мин (на рис. 4 выделено серыми прямоугольниками).

Рис. 4. Кинетические профили извлечения урана и тория из байкальских осадков (горизонт 197 см ядра VER-99-1 st2 GC) 4- и 1%-м растворами  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

Показаны профили концентрационных отношений Th/U (%) и активностей изотопов урана A4/A8 в экстрактах. Заливкой отмечены оптимальные условия извлечения аутигенного урана для каждого случая.





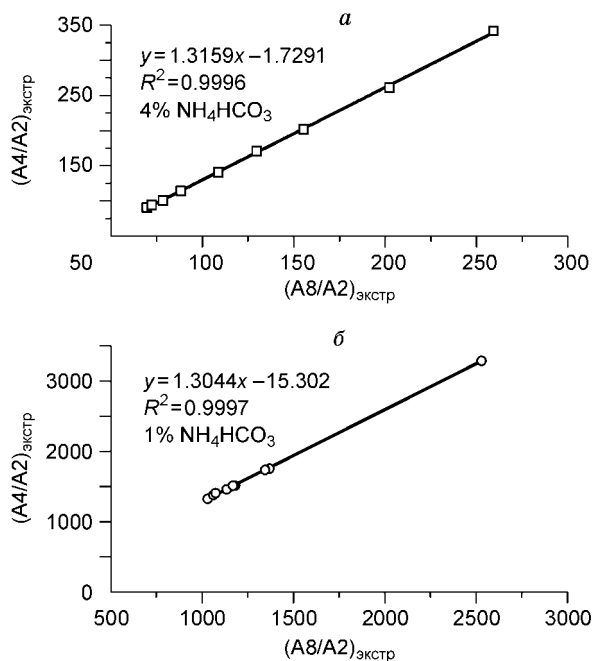


Рис. 5. Изохроны  $A4/A2$ — $A8/A2$  в серии последовательной экстракции 4%-м (а) и 1%-м (б) растворами гидрокарбоната аммония.

Контаминация растворов торием, отслеживающим загрязнение терригенным ураном, не сказывается на результирующие  $A4/A8$  отношения в экстрактах, поскольку контаминация терригенным ураном в этих экспериментах крайне низка. В обоих случаях величина  $A4/A8$  в экстрактах, в пределах точности определения, постоянная и одинаковая (см. рис. 4). В растворах 1%-го экстрагента  $A4/A8 = 1.292 \pm 0.006$  ( $2\sigma$ ), в растворах 4%-го экстрагента  $A4/A8 = 1.296 \pm 0.004$  ( $2\sigma$ ), что совпадает с найденным ранее  $A4/A8 = 1.30 \pm 0.04$  ( $2\sigma$ ) в экстрактах 0.7 М  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (см. табл. 1). Соответствующие отношения аутигенного урана ( $A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}}$ ), т. е. величины  $A4/A8$  в экстрактах, скорректированные на терригенное загрязнение по (3), имеют значения  $1.293 \pm 0.006$  ( $2\sigma$ ),  $1.299 \pm 0.004$  ( $2\sigma$ ) и  $1.30 \pm 0.04$  ( $2\sigma$ ) соответственно, что в пределах ошибок определения можно считать одина-

ковыми и равными  $A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}} = 1.30$ . Заметим, что при пониженных концентрациях  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  содержание изотопов урана в экстрактах заметно отличается в серии для 5 мин и до 2 сут. В этом случае, используя метод изохрон, мы можем отказаться от аналитической коррекции  $A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}}$  по данным  $A4_{\text{экстр}}/A8_{\text{экстр}}$  в соответствии с (3) и использования *a priori* известного значения кларка для  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ . В соответствии с методом изохрон в его кинетическом варианте реализации [Ku, Liang, 1984; Schwarcz, Latham, 1989; Dickin, 1995], зависимость  $A4/A2$  от  $A8/A2$  для серии экстрактов из одного образца должна описываться прямой линией с тангенсом наклона, равным истинному отношению  $A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}}$  в исследуемом образце. Изохроны для экстрактов 4- и 1%-го растворов  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  приведены на рис. 5. Можно видеть, что получаются прекрасные линейные зависимости ( $R^2 = 0.9997$ ), и отношение  $A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}}$  в исследуемом образце, в соответствии с методом изохрон [Ku, Liang, 1984; Schwarcz, Latham, 1989; Dickin, 1995], равно  $1.304 \pm 0.009$  (для 1%-го раствора) и  $1.316 \pm 0.010$  (для 4%-го раствора). Эти значения в пределах погрешности практически не отличаются от 1.30, полученного выше аналитическим расчетом в соответствии с (3).

Поскольку уран в наименьшей степени загрязняется торием при экстракции осадков 1%-м раствором  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ( $\text{Th}/\text{U}$  не более 0.3 %), то этот экстрагент наилучшим образом подходит для решения поставленной нами задачи и обеспечивает наименьшую систематическую ошибку измерения  $A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}}$  в исследуемом образце. Мы провели экстракцию шести исследуемых ключевых горизонтов 1%-м раствором  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , используя при этом оптимальные условия извлечения (см. выше) и уменьшив масштаб эксперимента (см. методику в разделе „Материалы и методы“). Максимальная контаминация урана торием для горизонта 17 см была 0.6 %. В экстрактах остальных горизонтов  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  не превышало 0.4 %. Полученные результаты сопоставлены с данными экстракции 8%-м раствором  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в табл. 2. Систематическое различие в определении изотопного состава урана, экстрагируемого из осадков 1- и 8%-м

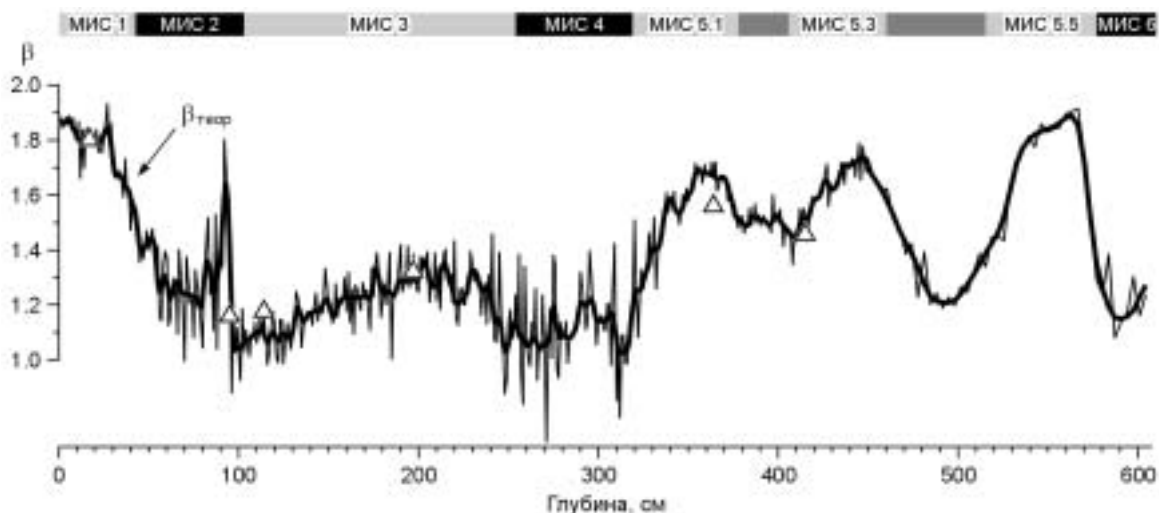
Таблица 2. Сравнение величин  $A4/A8$  и  $\beta$  аутигенного урана в осадках Байкала, экстрагируемых растворами гидрокарбоната аммония разной концентрации

Горизонт, см, МИС	$A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}}$			$\beta$		
	*8 % $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	**1 % $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	Разница, %	*8 % $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	**1 % $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	Разница, %
17, МИС 1	1.78	1.799	1.1	1.79	1.811	1.2
<b>95, МИС 2</b>	1.17	1.159	-0.9	<b>1.18</b>	<b>1.169</b>	-0.9
<b>114, МИС 2/3</b>	1.20	1.173	-2.2	<b>1.21</b>	<b>1.186</b>	-2.0
197, МИС 3	1.30	1.292 (1.304)***	-0.6 (0.3)***	1.34	1.331	-0.7
364, МИС 5.1	1.45	1.454	0.3	1.56	1.570	0.6
415, МИС 5.2/5.3	1.34	1.359	1.4	1.44	1.466	1.8

\* Данные из табл. 1.

\*\* Ошибка определения менее 0.5 % ( $1\sigma$ ), полужирным выделены ледниковые периоды.

\*\*\* Изохрона.



**Рис. 6. Сравнение теоретически реконструированного профиля  $\beta$  (при допущении постоянного терригенного фона  $f = A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}} = 0.3$ ) с экспериментальными величинами (треугольники), определенными по данным анализа изотопного состава аутигенного урана в шести горизонтах ядра VER-99-1 st2 GC (Академический хребет).**

растворами  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  не превышает  $\pm 2\%$ , что демонстрирует хорошую сходимость разных методов пробоподготовки и измерений на разных типах ICP-MS спектрометров. Тем не менее, поскольку 1%-й раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в значительно меньшей степени извлекает торий, то мы полагаем последние определения более надежными.

Таким образом, мы разработали метод селективного извлечения аутигенного урана, который гарантирует правильность определения его изотопного состава. Наилучшим экстрагентом, с точки зрения степени контаминации терригенными нуклидами, является 1%-й раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , хотя на конечном результате — величине  $A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}}$  — сила экстрагента (1–8 %) фактически не сказывается. Это говорит о надежности метода и адекватности используемых поправок на контаминацию терригенными нуклидами. Мягкие условия селективного извлечения аутигенного урана позволяют применять данный метод к донным отложениям озер различных типов, а высокая скорость и простота пробоподготовки — использовать его в массовом серийном анализе, что является необходимым условием для надежных палеоклиматических реконструкций, требующих получения высокоразрешающих летописей. На рис. 6 приведены измеренные величины  $A4/A8$  в палеоводах оз. Байкал на шести исследованных горизонтах и расчетный профиль этой величины, полученный из суммарного урана в осадках в предположении  $f = 0.3 = \text{const}$ . Можно видеть прекрасное совпадение предсказанных и измеренных величин на исследуемых горизонтах. Расхождение между расчетными и экспериментальными величинами обусловлено неточностью условия  $f = 0.3 = \text{const}$ : фон тоже изменчив, но в относительно меньшей степени, нежели величина  $\beta$ .

Итак, во-первых, величины  $\beta$ , полученные экспериментальным путем по данным прямого определения изотопного состава аутигенного урана для ключевых горизонтов байкальского ядра, однозначно доказывают непостоянство изотопного состава урана в водах Байкала в прошлом. Это в корне противоречит модели Д.Н. Эджингтона [Edgington et al., 1996], который по аналогии с океаном полагает, что величина  $\beta$  в Байкале всегда постоянная, не зависит от климата и характеризуется современным значением  $\beta = 2$ . Во-вторых, теоретический профиль  $\beta$  показывает, что изотопный состав урана в водах Байкала является чувствительным маркером климатических изменений:  $\beta$  приближалась к единице в максимумы оледенений и достигала современных высоких значений ( $\beta = 1.9 - 2.0$ ) в оптимумы межледниковий. Как можно объяснить такое поведение этой величины? На наш взгляд, вариабельность значений  $\beta$  в озере связана с изменением относительных вкладов речных палеопритоков с севера и юга в разные климатические периоды. Современные северные притоки имеют низкое уран-урановое отношение в воде ( $\sim 1.2 - 1.4$ ), в то время как южные (р. Селенга) — высокое ( $\sim 2$ ) [Edgington et al., 1996]. Кроме того, атмосферные осадки и талые ледниковые воды характеризуются  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  отношением чуть выше морского  $\sim 1.15$  [Riotte, Chabaux, 1999]. Уменьшение относительной доли южного (и, соответственно, увеличение доли северного) притока в водном балансе или разбавление озерных вод талыми ледниковыми водами в холодные периоды

могло приводить к уменьшению величины  $\beta$  в озере, поскольку время обновления его вод существенно короче продолжительности ледниковых периодов. Хотя оценки водности полного палеопритока рек показывают на его резкое уменьшение и, следовательно, на существенное увеличение времени обновления вод оз. Байкал в ледниковые периоды [Гольдберг и др., 2005], качественно эффект изменения величины  $\beta$ , на наш взгляд, объясняется верно. Кроме этого, разработанный метод прямого экспериментального определения изотопного состава аутигенного урана в байкальских осадках в комбинации с полученными ранее данными по суммарному содержанию нуклидов урана и тория в осадках открывает ряд новых возможностей для палеоклиматических реконструкций на Байкале. Во-первых, имея экспериментальные отношения  $A4/A8$  в суммарных осадках и  $A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}}$  в их аутигенных компонентах, можно строго определить долю терригенного урана и, тем самым, найти величину терригенного фона в каждом отдельном образце. В этом случае появляется возможность изучить изменчивость отношения  $(U/Th)_{\text{тер}}$  обусловленного изменениями источников поставки терригенного материала. Во-вторых, вычленение терригенного фона из суммарных содержаний нуклидов в осадках позволяет уточнить U-Th возраст датированных ранее межледниковых горизонтов. Кроме того, появляется принципиальная возможность датировать любые горизонты осадков (в том числе и „проблемные“ ледниковые интервалы, содержащие большую долю терригенной урановой компоненты) на временном интервале до 300 тыс. лет. В-третьих, датировка и определение содержания аутигенного урана в осадках как индикатора речного палеопритока позволяют корректно рассчитать поток растворенного урана из водного тела озера в осадки и уточнить модель для реконструкции влажности в регионе [Гольдберг и др., 2005].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан прямой экспериментальный метод определения изотопного состава аутигенного урана в осадках оз. Байкал, который заключается в экстракции донных отложений растворами гидрокарбоната аммония с последующим определением нуклидов методом ICP-MS. Для внесения поправок на контаминацию терригенным ураном использовался  $^{232}\text{Th}$ , который является типичным кластогенным элементом, который отслеживает травление минеральной части.

Кинетические исследования зависимости степени извлечения U и Th от силы экстрагента (1—8%-е растворы) показали, что 1%-й раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  меньше извлекает тория по отношению к урану (менее 1 %) и, следовательно, является наиболее пригодным для селективной экстракции аутигенного урана. Оптимальное время экстракции составляет 20—60 мин. В то же время эксперименты, проведенные на шести ключевых горизонтах датированного ранее керна, не выявили достоверных различий в изотопном составе аутигенного урана, извлекаемого разными по силе экстрагентами, что говорит о надежности метода и адекватности используемых поправок на контаминацию терригенными нуклидами. Высокая экспрессность метода и простота пробоподготовки позволяют использовать его для массовых серийных анализов, что является определяющим фактором для палеоклиматических реконструкций, требующих получения высокоразрешающих летописей.

Полученные величины  $A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}}$  аутигенного урана в исследуемых образцах известного возраста, скорректированные на распад  $^{234}\text{U}$ , дают исходное отношение  $\beta = (A4_{\text{аут}}/A8_{\text{аут}})_{t=0}$  в осадке в момент его захоронения и прямо доказывают, что уран-урановое отношение в водах Байкала не было постоянным, а менялось в зависимости от климата. Это в корне противоречит постулатам Д.Н. Эджингтона [Edgington et al., 1996], который по аналогии с океаном принимает величину  $\beta$  постоянной. Теоретический профиль уран-уранового отношения в водах Байкала, реконструированный по данным высокоразрешающей изотопной стратиграфии [Чебыкин и др., 2004] из предположения о постоянстве терригенного фона ( $f = A8_{\text{тер}}/A2_{\text{тер}}$ ), демонстрирует прекрасную сходимость с результатами прямых экспериментальных определений и выявляет закономерности отклика  $\beta$  на климатические изменения (см. рис. 1, 6).

Работа поддержана РФФИ (грант 04-05-64395), а также программой РАН 16.8.

#### ЛИТЕРАТУРА

**Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г.** Справочник по геохимии. М., Недра, 1990, 480 с.

**Гавшин В.М., Гольдберг Е.Л., Мельгунов М.С., Бобров В.А., Хлыстов О.М.** Состояние и перспективы прямого радиометрического датирования палеоклиматических событий верхнего плейстоцена по донным отложениям озера Байкал // Проблемы реконструкции климата и природной среды голоцена и плейстоцена Сибири / Ред. И.А. Лучинская. Новосибирск, Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, 1998а, с. 78—84.

**Гавшин В.М., Архипов С.А., Бобров В.А., Мельгунов М.С., Макарова И.В., Сухоруков Ф.В., Степин А.С., Хлыстов О.М., Киреев А.Д., Будашкина В.В.** Распределение естественных радио-

активных элементов в голоцен-плейстоценовых глубоководных отложениях озера Байкал и хронологические построения // Геология и геофизика, 1998б, т. 39 (8), с. 1045—1058.

**Гольдберг Е.Л., Грачев М.А.** Алгоритм U-Th-датировки некарбонатных осадков озера Байкал // Проблемы реконструкции климата и природной среды голоцена и плейстоцена Сибири / Ред. И.А. Лучинская. Новосибирск, Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, 1998, с. 103—109.

**Гольдберг Е.Л., Грачев М.А., Эджингтон Д.Н., Навье Ж., Андре Л., Чебыкин Е.П., Шульпяков И.О.** Прямая уран-ториевая датировка двух последних межледниковий в осадках озера Байкал // Докл. РАН, 2001а, т. 380, № 6, с. 805—808.

**Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Грачев М.А., Золотарев К.В., Хлыстов О.М.** Геохимические индикаторы изменений палеоклимата в осадках озера Байкал // Геология и геофизика, 2001б, т. 42 (1—2), с. 76—86.

**Гольдберг Е.Л., Грачев М.А., Эджингтон Д., Навье Ж., Андрэ Л., Чебыкин Е.П., Шульпяков И.О.** Уран-ториевая датировка двух последних межледниковий в осадках оз. Байкал // Основные закономерности глобальных и региональных изменений климата и природной среды в позднем кайнозое Сибири, Вып. 1 / Ред. И.А. Лучинская. Новосибирск, Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, 2002, с. 92—99.

**Гольдберг Е.Л., Чебыкин Е.П., Воробьева С.С., Грачев М.А.** Урановый сигнал влажности палеоклиматов в осадках озера Байкал // Докл. РАН, 2005, т. 400, № 1, с. 72—77.

**Кузнецов Ю.В.** Радиохронология океана. М., Атомиздат, 1976, 280 с.

**Старик Е.И., Старик Ф.Е., Аполлонова А.Н.** Адсорбция микроколичеств урана гидроокисью железа и десорбция его карбонатным методом // Журнал неорганической химии, 1958, т. 3, вып. 1, с. 121—128.

**Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.** Континентальная кора: ее свойства и эволюция. М., Мир, 1988, 384 с.

**Фор Г.** Основы изотопной геологии. М., Мир, 1989, 590 с.

**Чебыкин Е.П., Эджингтон Д.Н., Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Куликова Н.С., Железнякова Т.О., Воробьева С.С., Хлыстов О.М., Левина О.В., Зиборова Г.А., Грачев М.А.** Изотопы ряда радиоактивного распада урана 238 — сигналы палеоклиматов верхнего плейстоцена и геохронометры в осадках озера Байкал // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (5), с. 539—556.

**Bassinet F.C., Labeyrie L.D., Vincent E., Quidelleur X., Shackleton N.J., Lancelot Y.** The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal // Earth Planet. Sci. Lett., 1994, v. 126, № 1—3, p. 91—108.

**Chebykin E.P., Edgington D.N., Grachev M.A., Zheleznyakova T.O., Vorobyova S.S., Kulikova N.S., Azarova I.N., Khlystov O.M., Goldberg E.L.** Abrupt increase in precipitation and weathering of soils in East Siberia coincident with the end of the last glaciation (15 cal kyr BP) // Earth Planet. Sci. Lett., 2002, v. 200, p. 167—175.

**Dickin A.P.** Radiogenic isotope geology. Cambridge (U.K.), Cambridge University Press, 1995, 452 p.

**Edgington D.N., Robbins J.A., Colman S.M., Orlandini K.A., Gustin M.-P.** Uranium-series disequilibrium, sedimentation, diatom frustules and paleoclimate change in Lake Baikal // Earth Planet. Sci. Lett., 1996, v. 142, p. 29—42.

**Edwards R.L., Chen J.H., Wasserburg G.J.**  $^{238}\text{U}$ — $^{234}\text{U}$ — $^{230}\text{Th}$ — $^{232}\text{Th}$  systematics and the precise measurements of time over the past 500,000 years // Earth Planet. Sci. Lett., 1987, v. 81, p. 175—192.

**Emerson H.S., Young A.K.** Method development for the extraction of naturally occurring radionuclides in marine sediments // The Science of the Total Environment, 1995, v. 173/174, p. 312—332.

**Goldberg E.L., Phedorin M.A., Grachev M.A., Bobrov V.A., Dolbnya I.P., Khlystov O.M., Levina O.V., Ziborova G.A.** Geochemical signals of orbital forcing in the records of paleoclimates found in the sediments of Lake Baikal // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A., 2000, v. 448, № 1—2, p. 384—393.

**Hamelin B., Bard E., Zindler A., Fairbanks R.G.**  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mass spectrometry of corals: How accurate is the U-Th age of the last interglacial period? // Earth Planet. Sci. Lett., 1991, v. 106, p. 169—180.

**Ku T.L., Knauss K.G., Mathieu G.G.** Uranium in the open ocean: concentration and isotopic composition // Deep-Sea Res., 1977, v. 24, p. 1005—1017.

**Ku T.L., Liang Z.C.** The dating of impure carbonates with decay series isotope // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A., 1984, v. 223, p. 563—571.

**Mann D.K., Oatts T.J., Wong G.T.F.** The determination of leachable uranium in marine and lacustrine sediments by steam digestion // Talanta, 1992, v. 39, p. 1199—1203.

**Petrov L.L., Kornakov Y.N., Persikova L.A., Anchutina E.A.** Reference samples of lake Baikal bottom sediments — an essential part of regional collection of reference samples // Int. J. Environ. Anal. Chem., 1999, v. 74, № 1—4, p. 275—288.

**Riotte J., Chabaux F.**  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges, France) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, v. 63, № 9, p. 1263—1275.

**Schwarcz H.P., Latham A.G.** Dirty calcite. 1. Uranium series dating of contaminated calcite using leachates alone // *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)*, 1989, v. 80, p. 35—43.

*Рекомендована к печати 7 ноября 2006 г.  
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию  
10 января 2006 г.*