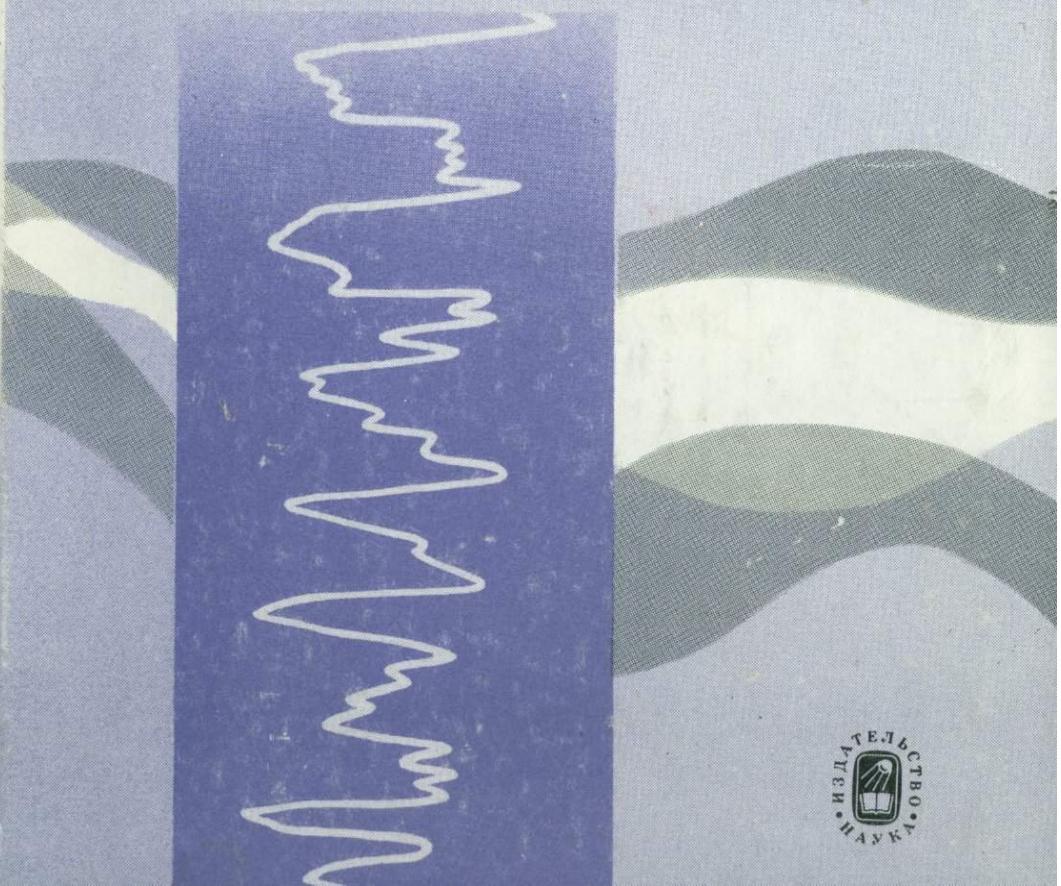


**МЕТОДЫ В. М. Кунцов
ХРОНОЛОГИИ
четвертичных
отложений
океанов и морей**



ИЗДАТЕЛЬСТВО
НАУКИ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ им. П.П. ШИРШОВА

В.М. Купцов

МЕТОДЫ ХРОНОЛОГИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОКЕАНОВ И МОРЕЙ

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР
А.П. ЛИСИЦЫН



МОСКВА "НАУКА"
1989



5157

Методы хронологии четвертичных отложений океанов и морей /
В.М. Купцов. М.: Наука, 1989. — 288 с. — ISBN 5-02-003309-X

В монографии рассматривается современное состояние физико-химических и литологических методов четвертичной геохронологии донных отложений океанов и морей. Особое внимание уделено обоснованности предположений каждого метода и приведены многочисленные примеры получения практических результатов при решении широкого круга проблем палеоокеанологии.

Монография представляет интерес для стратиграфов, литологов, географов, палеонтологов, океанологов широкого профиля.

Ил. 86. Табл. 59. Библиогр. 282 назв.

Рецензенты: Ю.А. Богданов, В.И. Виноградов

Редактор Л.Г. Васютинская

Method of chronology of marine Quaternary deposits/V.M. Kuptsov:
M.: Nauka, 1989 — ISBN 5-02-003309-X

Exposed is the present-day status of physico-chemical and lithological methods of Quaternary geochronology of marine bottom deposits. Special consideration is given to analysing substantiations of major postulates for each method. Adduced are numerous examples of obtaining practical results in solving a wide variety of paleoceanological problems.

The monograph may be of interest for stratigraphers, lithologists, geographers, paleontologists and oceanographers in general.

Figs. 86. Tables 59. Ref. 282

Reviewers: Y.A. Bogdanov, W.I. Winogradov

Editor L.G. Wasjutinskaja

К 1804040000-262
055 (02)-89 297-89, кн. 2

© Издательство "Наука", 1989 г.

ISBN 5-02-003309-X

ВВЕДЕНИЕ

Четвертичный период, или плейстоцен, был определен как подразделение геологической шкалы, включающее современные отложения. С. Лайель еще в 1839 г. выделил эти отложения количественно как содержащие 70% ныне живущих моллюсков. Характерной чертой четвертичного периода является изменчивость и суровость его климата. За последний миллион лет 90% времени большие пространства суши были покрыты ледниками, которые периодически отступали во времена потеплений.

Изучение изотопного состава кислорода в кернах глубоководного бурения позволило достаточно детально воспроизвести историю последнего ледникового времени. Постоянный ледниковый щит в Антарктиде появился в среднем миоцене (около 13–11,5 млн лет). В позднем миоцене (11,5–5 млн лет) фиксируются значительные изменения размеров этого щита и температур придонных вод. Ранний плиоцен (5–3 млн лет) характеризуется относительной стабильностью объема ледников и температур придонных вод, колебания уровня океана не превышали ± 26 м. В Северном полушарии ледники появились около 3 млн лет назад. В позднем плиоцене (3–1,8 млн лет) фиксируется одно мощное оледенение в интервале 2,1–2,3 млн лет. Начиная с 1,8 млн лет Земля непрерывно находится под воздействием мощных климатических колебаний, частота которых увеличилась за последние 0,9 млн лет (Shackleton, Opdyke, 1977; Keigwin, 1979; Pisias, Moore, 1981; Никифорова, 1982).

Длительное время положение границы между плейстоценом и плиоценом являлось вопросом острых дискуссий. Его длительность, по данным разных авторов, оценивалась от 0,7 до 4 млн лет. Положение верхней границы отстаивалось сторонниками рассмотрения плейстоцена как чисто ледникового периода. Со временем возрастную границу сильно снизили после прекращения попыток использовать эти два понятия (плейстоцен и ледниковый период) как синонимы. Ледниковые щиты появились не сразу, и по климатическим параметрам трудно точно определить положение границы. Нижний предел обычно отстаивают исследователи, связывающие границу плейстоцена с эпохой современной положительной полярности магнитного поля Земли. В этом случае граница приобретает единый для всех регионов Земли геохронологический смысл, учитывая глобальность этого явления.

Впервые границу четвертичного периода для донных осадков Мирового океана определил в 1952 г. Г. Аррениус. В колонках из Тихого океана он проводил границу по первому резкому увеличению содержания карбоната

кальция, связывая его с оледенениями на континентах. В 1963 г. Д. Эриксон с соавторами определили положение границы по комплексу признако-ков, связанных с эволюцией планктонных фораминифер: первому появлению *Globorotalia truncatulinoides*, изменению направления завертывания раковин *Globorotalia menardii* и исчезновению *Globigerinoides sacculifer fistulosa* в колонках из Атлантического океана. В 1965 г. Ж. Хейс выделил в осадках Атлантического океана четыре зоны по радиоляриям, на границе между двумя нижними зонами происходили значительное изменение фауны и смена состава осадков. Эта граница хорошо сопоставлялась с границей, выделенной Д. Эриксоном и его соавторами по фораминиферам.

В 1966 г. Н. Опдейк и соавторы его работы показали, что граница шлейстоцена, выведенная на основании радиоляриевых зон Ж. Хейса, соответствует палеомагнитному эпизоду Олдувай. В 1967 г. В. Берггрен с соавторами показали то же самое и для границы, выделенной по результатам фораминиферового анализа, проведенного Д. Эриксоном с соавторами.

Международный геологический конгресс в 1968 г. постановил считать нижней границей морского шлейстоцена основание калабрийского яруса, стратотип которого находится в южной Италии. В этом разрезе *Globorotalia truncatulinoides* также появляется впервые, но этот вид редок и является плохим стратиграфическим репером. Более успешно расчленение осадков в стратотипе Ле-Кастелла в южной Италии было успешно проведено по известковому наннопланктону. Эти исследования показали, что граница стратотипа совпадает с концом события Олдувай, возраст которого 1,72 млн лет. В настоящее время большинством исследователей это значение и принято за возрастную границу между шлейстоценом и плиоценом. Событие Олдувай в палеомагнитной эпохе Матуяма является глобальным, зафиксированным в осадках всех океанов, длительность его (200 тыс. лет) вполне достаточна для надежного выделения даже в сравнительно медленно накапливающихся красных глубоководных глинах.

Наиболее выдающееся событие четвертичного периода — появление человека. Остатки древнейшего обезьяноподобного человека *Homo habilis* (человек умелый) первоначально были найдены в ущелье Олдувай в Африке и датировались возрастом 1,8 млн лет, несколько позднее на востоке оз. Рудольф были найдены остатки *Homo* с возрастом до 2,6 млн лет, представляющего еще более раннюю эволюционную стадию; 1,5 млн лет назад в ходе эволюционного развития появился *Homo erectus* (человек прямостоящий). Его остатки находили на большей части территории Африки, на Яве, в Китае и Европе. Дальнейшее развитие привело 200–300 тыс. лет назад к появлению *Homo sapiens* (человек разумный).

Развитие цивилизации и активное вмешательство *Homo sapiens* в ход естественных природных процессов резко обострило экологическую обстановку и стало оказывать влияние на климат. Развитие науки подготовило проведение тщательных и детальных исследований закономерностей и причинных связей, обусловливающих поступление и перераспределение тепла и влаги на планете. Ключевую роль в этих исследованиях играют палеоокеанологические реконструкции климата. Другим важным обстоятельством, благоприятствующим развитию и усовершенствованию геохронологических исследований в океане, являются в ёё возрастающие потребности цивилизации в минеральном сырье, значительные запасы которого

открыты на океанском дне (железомарганцевые конкреции и корки, фосфаты, сульфидные руды срединно-океанских хребтов).

Летопись океанов прошлого записана в составе донных осадков. Несмотря на технические трудности исследований в океанах, удается получать непрерывные разрезы осадочной толщи с помощью ударных и поршневых трубок и глубоководного бурения, что позволяет проводить детальные палеоокеанологические реконструкции. Исследования облегчаются тем, что из-за малой длительности четвертичного периода очертания материков и основные закономерности атмосферной циркуляции остаются неизменными.

В течение четвертичного периода произошли лишь ограниченные таксономические и морфологические изменения животного и растительного мира океана, поэтому четвертичная биостратиграфия носит скорее палеоэкологический характер. Прогресс в изучении четвертичного периода был обусловлен в значительной степени широким внедрением изотопных методов датирования. Радиоуглеродный метод позволил выявить удивительную по детальности картину последнего, самого мощного оледенения, которое привело к понижению уровня океана практически на 100 м и меридиональному смещению климатических зон на 20–30° по широте.

Анализ изотопного состава кислорода карбонатных скелетов организмов позволил получить непрерывную информацию об изменении глобального климата на Земле, в четвертичном периоде выделено 17 циклов оледенений, имеющих надежную геохронологическую привязку. Это открытие явилось основой для глобальной корреляции региональных событий и это же позволяет отнести его к одному из выдающихся открытий XX в., в результате которого геохронологическая шкала четвертичного периода подверглась коренной перестройке.

Изотопные методы геохронологии изложены автором в монографии "Абсолютная геохронология донных осадков океанов и морей" (Купцов, 1986). Кроме изотопных, широкое распространение в четвертичной геологии получили и другие методы, геохронологическая основа которых обусловлена протеканием различных физико-химических или климатических процессов или эволюционным развитием животного и растительного мира. Как правило, все эти методы корректируют свои геохронологические шкалы с помощью изотопных методов, но вместе с ними они образуют единый комплекс методов, успешное использование которого обусловлено правильной стратегией их комплексирования, учитывающей характерные особенности решаемой проблемы, слабые и сильные стороны каждого метода, их возрастной диапазон, трудоемкость, производительность и региональные особенности исследуемого района.

В монографии рассмотрен комплекс физико-химических и литологических методов геохронологии. Автор не претендует на полноту изложения, основное внимание уделялось рассмотрению по возможности более широкого круга задач, решаемых тем или иным методом.

Работа является составной частью комплексных исследований закономерностей осадкообразования в морях и океанах, проводимых в Институте океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР под руководством А.П. Лисицына. Автор признателен своим товарищам по работе Ю.А. Богданову и М.С. Барашу, Л.И. Бартеневой и Т.Ю. Зелениной.

Часть I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Глава 1. ГЕОХРОНОЛОГИЯ, ОСНОВАННАЯ НА ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ БИОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ

§ 1. ПАЛЕОТЕМПЕРАТУРЫ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА

1. Введение

В 1947 г. Х. Юри предложил по температурной зависимости коэффициента изотопного фракционирования между жидкой и твердой фазами определять температуры геологического прошлого. Формирование изотопного состава осадка в момент отложения должно происходить в условиях объемного равновесия и в последующем он не должен меняться с течением времени. Наиболее удобен для целей палеотермометрии кислород, он широко распространен в природе и образует устойчивые соединения, почти не меняющиеся за геологическое время. Широко палеотемпературный метод применяется для исследования карбонатной системы (CO_3^{2-} — H_2O); системы сульфат—вода (SO_4^{2-} — H_2O), фосфат—вода (PO_4^{2-} — H_2O), кремнезем—вода (SiO_2 — H_2O) практически по разным причинам, не используются.

Природный кислород состоит из смеси трех изотопов с массовыми числами 16, 17 и 18, относительная распространенность которых в воздухе соответственно составляет — 99,759, 0,0374 и 0,2039% (Войткевич и др., 1970). Химические свойства, определяемые зарядом ядра, одинаковые для всех трех изотопов, но небольшие отличия в массах приводят к их незначительному, но вполне измеримому современнymi средствами мас-спектрометрии разделению в различных физико-химических процессах, таких, как испарение, диффузия и т.д. Наибольшее фракционирование происходит в химических реакциях и биологических процессах.

Разность масс изотопов ^{18}O и ^{16}O вдвое превышает разность масс изотопов ^{17}O и ^{16}O , и эффект фракционирования в первом приближении для первой пары изотопов в 2 раза больше по величине. Учитывая сравнительно небольшие вариации изотопного состава в природе и большую относительную распространенность изотопа ^{18}O по сравнению с ^{17}O , фракционирование изотопов кислорода изучают по величине отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

В геохимии результаты изотопного анализа образца количественно выражаются в виде отклонения от стандарта (δ) в промилле

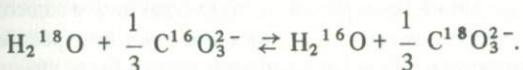
$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{обр}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ст}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ст}}} \right] \times 1000^{\circ}/\text{o o}.$$

Самым распространенным является стандарт PDB, приготовленный из белемнита меловой формации Пи Ди в Южной Каролине, США. Для этого стандарта величина $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ составляет $2067,08 \cdot 10^{-6}$. В современных лабораториях величина изотопного отклонения измеряется в среднем с точностью $\pm 0,05\%$.

При определении изотопного состава кислорода воды, снега и льда используется стандарт *SMOW* океанской воды, разработанный Международным агентством по атомной энергии. При отсутствии этого стандарта обычно используют океанские воды с глубин 500–2000 м вне зон влияния талых вод и континентального стока. Изотопный состав таких вод по акватории океана изменяется незначительно и в пределах методической точности соответствует *SMOW*. Этalon *PDB* относительно *SMOW* составляет $+2^{\circ}/\text{o}$. Для перехода от одного значения эталона к другому можно воспользоваться соотношением (Blattner, Hulston, 1978)

$$\delta^{18}\text{O}_{PDB} = 0,9703 \delta^{18}\text{O}_{SMOW} - 29,69.$$

Карбонат кальция морской воды обогащается изотопом ^{18}O относительно воды по обменной реакции



Обогащение характеризуется коэффициентом K , зависящим от температуры

$$K = \frac{(\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}/\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-})^{1/3}}{\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}}.$$

Теоретические оценки дают большой разброс значений K – при 0°C от 1,018 до 1,025, а при 25°C от 1,014 до 1,021, поэтому практически обычно используют чисто эмпирические соотношения, полученные в экспериментах, близких к природным условиям.

Для определения палеотемператур необходимо знать изотопный состав воды океанов прошлого и измерить изотопный состав кислорода осадочного карбоната. Первые же эксперименты с моллюсками, выращиваемыми в аквариумах при определенных температурах и определенном изотопном составе вод, позволили получить соотношение, связывающее температуру, изотопный состав воды и изотопный состав карбоната кальция, осаждающегося из этой воды:

$$T = a + b(\delta_c - \delta_w) + c(\delta_c - \delta_w)^2,$$

где δ_c – изотопный состав карбоната раковин; δ_w – отклонение изотопного состава воды, в которой образовалась раковина от *SMOW*; a , b , c – эмпирические константы, которые с течением времени уточнялись. Первоначально С. Эпштейн и др. в 1953 г. привели значения 16,5; 4,3 и 0,14; в 1957 г. Х. Крейгом были рекомендованы значения 16,9; 4,2; 0,13; в 1967 г. Н. Шеклтон на основе исследования бентосных фораминифер предложил для низких температур использовать значения 16,9; 4,38 и 0,10; в 1972 г. Д. Хорибе и Т. Оба предложили значения 17,4; 4,34 и 0,16 соответственно.

Практическое использование метода натолкнулось на ряд трудноразрешимых проблем, преодолеть которые не удается вплоть до настоящего времени. Кроме знания изотопного состава вод океанов прошлого, необходимо выполнение ряда дополнительных предпосылок, связанных с условиями формирования изотопного состава кислорода раковин планктонных организмов и с постседиментационными процессами, нарушающими первоначальное распределение изотопного состава. Организмы должны выделять карбонат кальция в изотопном равновесии с водой, в которой они обитают; при интерпретации результатов необходимо учитывать: температурную стратификацию вод и глубину обитания организмов; сезонность жизненного цикла и постседиментационные изменения, проявляющиеся в избирательном растворении и перемешивании верхнего слоя осадков бентическими организмами.

2. Изотопный состав океанских вод

Изотопный состав океанских вод меняется в четвертичное время в пространстве и времени. Пространственные вариации обусловливаются рядом факторов, таких, как соотношение испарения и выпадающих осадков, изотопный состав водяного пара и осадков, поставка пресных вод реками и тающими ледниками. Эти пространственные вариации могут быть учтены измерением изотопного состава кислорода современных фораминифер. Однако доказать, что интенсивность процессов, формирующих локальный изотопный состав в прошлом, была такой же, как и сейчас, трудно, и эта неопределенность снижает достоверность результатов.

Временные вариации изотопного состава воды в четвертичное время обусловлены изменениями объема ледников. Ледники аккумулируют воду с низким изотопным составом, так как при испарении происходит преимущественное удаление более легкого изотопа, а океанская вода обогащается тяжелым изотопом.

Первые исследования Ц. Эмилиани по фораминиферам глубоководных донных осадков, начатые в 1954 г., показали, что их изотопный состав в четвертичное время действительно меняется от 1,5 до $1,8^{\circ}/\text{oo}$. Для выделения температурной компоненты Ц. Эмилиани попытался оценить изменение изотопного состава воды (водный фон), исходя из двух предположений: 1) изменение объема ледников 58 млн km^3 соответствует изменению уровня океана примерно 100 м, что многократно зафиксировано радиометрическими методами, являющимися наиболее надежными и достоверными; 2) средний изотопный состав воды ледниковых щитов близок к изотопному составу снега (порядка $15^{\circ}/\text{oo}$). По этим оценкам, поправка на водный фон составила $0,4^{\circ}/\text{oo}$, остальной сигнал $1,2-1,4^{\circ}/\text{oo}$ соответствовал изменению температуры $\sim 6^{\circ}\text{C}$ для Карибского бассейна.

В 1961 г. Х. Крейг, приняв неоправданно большим изменение объема ледников (практически в 2 раза выше оценки Ц. Эмилиани) при величине изотопного состава кислорода $-17^{\circ}/\text{oo}$, получил изменение изотопного состава водного фона $1,5^{\circ}/\text{oo}$ и сделал вывод о том, что изменение изотопного состава фораминифер обусловлено практически лишь глобальным изменением объема ледников.

В 1965 г. Е. Олауссон усомнился в возможности высоких изменений

температуры, полученных Ц. Эмилиани и, проанализировав более тщательно изотопный состав снега, принял для изотопного состава воды ледников значение $-35^{\circ}/\text{oo}$ при изменении их объема на 65 млн км³ и определил величину изотопного сдвига, обусловленного таянием ледников, в $1,7^{\circ}/\text{oo}$, т.е. оказалось, что практически весь наблюдаемый экспериментально сдвиг изотопного состава зависит от изменения объема ледников.

В 1967 г. Н. Шеклтон предположил, что температура придонных вод менялась незначительно и в целом она определяется температурой придонных вод Антарктики. В этом случае изотопный состав бентосных фораминифер отражает только изменение изотопного состава воды. Полученные Н. Шеклтоном результаты показывают, что изменение изотопного состава воды составляет от 1,1 до $1,7^{\circ}/\text{oo}$, т.е. практически значительная часть наблюдаемого эффекта обусловлена изменением водного фона. Однако предположение Н. Шеклтона все же не бесспорно, видовое изменение бентосных фораминифер в различные климатические фазы надежно фиксируется, что свидетельствует об изменении температуры, хотя и очевидно: большим оно быть не может, так как современные температуры придонных вод обычно составляют около $1,3^{\circ}\text{C}$. По оценке Н. Шеклтона, изотопный состав воды, поступающей при таянии ледников, должен составлять $-30^{\circ}/\text{oo}$.

Результаты измерения изотопного состава в кернах бурения ледниковых щитов показали, что он меняется от $-20^{\circ}/\text{oo}$ в пределах краев Гренландского щита до $-50^{\circ}/\text{oo}$ в центре Антарктиды. В 1969 г. В. Дансгард и Х. Таубер на основании этих результатов, приняв величину изменения объема ледников 47 млн км³ и величину изотопного состава кислорода $^{18}\text{O} = -30^{\circ}/\text{oo}$, получили величину изменения изотопного состава водного фона $1,2^{\circ}/\text{oo}$, т.е. около 1/3 изменения изотопного состава, по их результатам, обусловлено температурным эффектом, а 2/3 – изменением водного фона.

В 1970 г. Ц. Эмилиани оценил изменение температур при переходе от ледниковых эпох к межледниковым для низких широт на основании изменения положения снеговой линии, результатов споропильцевого анализа и изменения видового состава фораминифер. По его расчетам, изменения температуры достигали $7-8^{\circ}\text{C}$ для Карибского бассейна, $5-6^{\circ}\text{C}$ для экваториальной Атлантики и $3-4^{\circ}\text{C}$ для экваториальной части Тихого океана. По этим результатам, изменение состава планктонных фораминифер, обусловленное изменением водного фона, составило $0,5^{\circ}/\text{oo}$, что близко к полученному результату 1954 г.

Таким образом, мнения ученых о величине водного фона разделились, ситуация не прояснилась вплоть до настоящего времени. Относительно изменения объемов воды при переходе от межледниковых периодов к ледниковым сомнений нет; объем воды надежно определяется по изменению уровня океана, достаточно хорошо установленному в четвертичное время. Разногласия возникают при оценке изотопного состава ледников. Если принять величину изотопного состава водяного пара, находящегося в изотопном равновесии с поверхностными водами субтропиков ($-11^{\circ}/\text{oo}$), изменение изотопного состава водного фона составит $0,4^{\circ}/\text{oo}$, а если принять значение $-50^{\circ}/\text{oo}$, как это установлено для центра Антарктиды, поправка на водный фон составит $1,6^{\circ}/\text{oo}$, т.е. практически это вся вели-

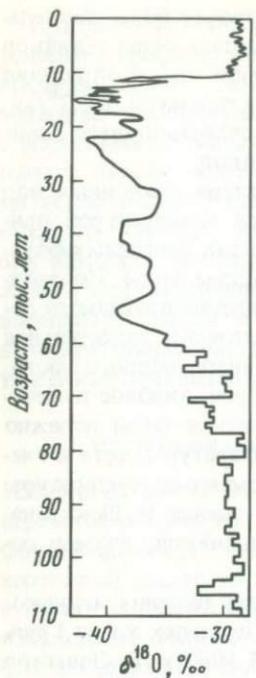


Рис. 1. Изменение изотопного состава кислорода за последние 110 тыс. лет по результатам бурения скважины в леднике Кемп Сенчери, Гренландия (Dansgaard et al., 1969)

чины наблюдаемого эффекта. Истинное значение изменения изотопного состава водного фона лежит между этими предельными значениями.

Трудности определения среднего изотопного состава воды, поступающей при таянии ледников, хорошо иллюстрирует рис. 1, на котором представлено изменение $\delta^{18}\text{O}$ за последние 110 тыс. лет, полученное по результатам бурения скважины в Кемп-Сенчери (Гренландия). Общий характер изменения изотопного состава определяется глобальным изменением климата, но амплитуды колебаний отражают температуры конкретных водных масс, из которых образуется пар, и имеют, безусловно, региональные отличия. Средний изотопный состав воды, поступающей из подобного ледника, определяется глубиной проплавления.

С 1973 г. начали широко использоваться и методы определения палеотемператур по изменению сообществ планктонных фораминифер в связи с изменением климата. Сравнение микрофаунистических

температурных кривых с изотопно-кислородными показало, что вариации $\delta^{18}\text{O}$ в раковинах планктонных фораминифер в значительной степени связаны с температурными изменениями.

3. Температурная стратификация вод и глубина обитания планктонных фораминифер

Исключительно важное значение для понимания результатов палеотемпературного анализа имеет знание распределения температур в глубинах океана. Основную долю солнечной радиации получают низкие широты земли. Теплая тропическая вода в океане занимает сравнительно тонкий слой, отделенный от нижележащих холодных вод зоной повышенного значения градиента температуры, называемого термоклином. Глубина термоцилина в меридиональном направлении меняется, в летнее время в тропиках она может достигать глубин несколько более 100 м, в субтропиках термоцилин простирается до 900 м, в умеренных широтах он выходит на поверхность.

Сезонные колебания температуры не проникают глубже 200–400 м, за исключением некоторых внутренних морей и полярных водоемов, где они могут проникать и до дна. Наибольшие перепады годовых температур для поверхностного слоя достигаются в интервале широт 20–50° с максимумами 40° в Северном полушарии и 35° в Южном.

Практически во всех районах Мирового океана проявляется верхний однородный слой, в пределах которого температура практически не ме-



Рис. 2. Палеотемпературные кривые для различных видов планктонных фораминифер (Emiliani, 1955)

а – *Globigerinoides rubra*, б – *G. sacculifera*, в – *G. dubia*, г – *G. menardii*

няется; ниже, до границы термоклина, простирается слой скачка температуры. В летнее время существование однородного слоя обусловлено ветровым волнением, а в тропиках еще и охлаждением верхнего слоя вследствие испарения. В умеренных и полярных областях летом однородный слой составляет несколько десятков метров, в тропиках и субтропиках может быть даже больше 100 м.

Максимальные температуры в Северном полушарии фиксируются в августе-сентябре, в южном – в феврале-марте. В это же время в термоклине достигается максимальный перепад температур $-10-15^{\circ}\text{C}$. В осенне-зимний период вследствие охлаждения развивается процесс конвекционного перемешивания, он и определяет значительно большую протяженность однородного слоя в это время, который в субтропиках достигает 150–250 м; в умеренной и субполярной зонах – 300–400 м.

В экваториальных зонах Атлантического и Тихого океанов шириной $10-15^{\circ}$ и 35° в Индийском океане колебания температуры между сезонами практически не проявляются.

Распределение температуры в глубинных слоях океана в основном определяется особенностями перемещения и смешивания Антарктической донной воды из моря Уэдделла с юга с глубинной водой североатлантического происхождения с севера (Бурков и др., 1978).

Еще в 1955 г. Ц. Эмилиани показал, что результаты определения температур, получаемые по разным видам планктонных фораминифер, значительно различаются. На рис. 2 приведены полученные им для 4 различных видов фораминифер графики изменения температур по длине колонки, отобранный в Карибском море. Отличия обусловлены различной глубиной обитания отдельных видов, наращивающих свои карбонатные скелеты в различных температурных условиях.

4. Витальный эффект

Температуры придонных вод в различные климатические циклы менялись незначительно, однако анализ изотопного состава кислорода донных фораминифер показал, что при сохранении общих закономерностей, отражающих изменение глобального климата, имеются и значительные межвидовые вариации. Эти вариации обусловлены витальным эффектом – отдельные виды фораминифер извлекают кислород не в изотопном равновесии

с водой (Dyplessy, 1970). Широко распространенный вид *Uvigerina* sp. отлагает карбонат кальция в изотопном равновесии с водой и именно он широко используется при изучении закономерностей формирования изотопного состава придонных вод. Если этот вид в осадках отсутствует, то, как показали Н. Шеклтон и Н. Опдейк (Shackleton, Opdyke, 1977), вполне можно проводить исследования и по виду *Globocassidulina subglobosa*.

Биологическое фракционирование было выявлено и среди отдельных видов планктонных фораминифер (*Globigerinoides sacculifera*, *Globigerinoides rubra* и др.) — температуры, определенные по современным и голоценовым осадкам, оказались отличными от температуры воды, в которой эти осадки сформировались (Боузн, 1981).

В последние годы появились указания на то, что величина изотопного эффекта зависит от размера раковин одного и того же вида, поэтому для анализа обычно стараются отбирать раковины определенного размера.

Практически не пригодны для палеотемпературного анализа организмы, которые при жизни имеют контакт с кислородом воздуха, животные, дышащие воздухом и обитающие в приливно-отливной зоне. Не в равновесии с водой отлагают карбонат известковые водоросли, кораллы, мелководные бентосные фораминиферы, иглокожие (Николаев, 1981).

В целом, большая часть планктонных фораминифер, серпулиды, брахиоподы, практически все моллюски отлагают карбонат кальция в изотопном равновесии с водой; в равновесии отлагается и хемогенный карбонат кальция.

5. Сезонность жизненного цикла

Фораминиферы живут от двух недель до 1–2 мес., поэтому температуры, определяемые по отдельным видам, отражают сезонность жизненного цикла. В районах с значительным изменением годовой температуры наблюдается сезонная смена видов планктонных фораминифер. Таким образом, в осадке фиксируется смесь карбонатных скелетов, изотопный состав которой отражает некоторую осредненную величину температуры. Сезонные ловы в Северной Атлантике показали, что *Globigerinoides rubra* живет в теплые месяцы, а *Globigerina bulloides* — в холодные. Для наиболее широко используемого для анализа вида *Globigerinoides sacculifera*, живущего в поверхностном горизонте и отлагающего карбонат кальция в изотопном равновесии с водой, максимум жизненного цикла приходится на конец августа — начало сентября. *Neogloboquadrina pachyderma dextral* (правозавитая) наращивает скелет в летнее время при температурах 4–23°C, а *Neogloboquadrina pachyderma sinistral* (левозавитая) — ранней весной при $-1\div8$ °C (Scott et al., 1986).

Нарашивание раковин у пелеципод происходит преимущественно в теплое время года; гастropоды наращивают раковину круглый год, но несколько интенсивнее в теплое время, поэтому результаты дают несколько завышенные значения относительно среднегодовых температур.

6. Изменение изотопного состава кислорода в постседиментационных процессах

Изменение изотопного состава кислорода в постседиментационных процессах может происходить при изотопном обмене с поровыми водами, диффузионных процессах, перекристаллизации карбонатов, избирательном растворении и при перемешивании осадков бентическими организмами.

А. Изотопный обмен с поровыми водами может явиться причиной изменения изотопного состава карбонатов. Эксперименты по изотопному обмену, проведенные А. Трофимовым еще в 1954 г., показали, что даже мел, являющийся мелкодисперсным и пористым, практически не обменивается кислородом с водными растворами. Изменение изотопного состава во фракции мела размером менее 0,25 мм за 10^6 лет при 20°C составляет лишь 4,5% от первоначального количества образца.

Б. В процессе диффузии поровые воды могут проникать в кристаллические структуры карбонатов и отлагать вторичный карбонат кальция иного изотопного состава. Расчеты диффузии, проведенные Р. Тейс в 1954 г., показали, что этот процесс замедлен и не играет никакой роли в изменении изотопного состава во временном интервале до 10^{10} лет. Однако большое значение для сохранности изотопного состава имеет наличие пор, трещин, по которым может проникать вода и отлагать вторичный кальцит. Этот кальцит легко образуется в раковинах устриц и в других двухстворках, в пористых скелетах иглокожих, в трещинах, ходах сверлильщиков, пустотах раковин. Поэтому наиболее надежны для изотопных определений растиры белемнитов, раковины пелеципод и гастропод и фораминиферы.

В. Перекристаллизация карбонатов в присутствии воды иного изотопного состава может значительно изменить исходный изотопный состав. Карбонатные скелеты организмов встречаются обычно в двух минеральных разновидностях: кальцита (высоко- или низкомагнезиального) и арагонита. В табл. 1 приведен минеральный состав биогенных карбонатов. Высокомагнезиальный кальцит и арагонит могут со временем перекристаллизоваться в стабильный низкомагнезиальный кальцит. Распределение минерального состава биогенных карбонатов определяется двумя типами зональности: вертикальной и климатической (Лисицын, 1978).

По вертикали прослеживаются три уровня: 1) верхний (шельф до глубины 200 м) с максимальным разнообразием карбонатных минералов; 2) средний (глубины 0,2–3,5 км) – нестойкие карбонатные минералы (аргонит и магнезиальный кальцит) растворяются частично или полностью; 3) нижний (пелагический с глубинами 3,5 км) – господствует один минерал – кальцит. Для арагонита и магнезиального кальцита верхняя граница распространения увеличивается от полярных областей к экватору. На экваторе нестойкие минералы наиболее глубоко проникают в пелагиаль. В ледовых и холодных частях умеренных зон арагонит и магнезиальный кальцит не сохраняются даже на шельфе, так как критическая глубина их проникновения выходит на поверхность. При наличии в осадках разнообразных форм минералов определения проводятся по менее стойким (не испытавшим перекристаллизации) – арагониту и магнезиальному кальциту.

Г. Избирательное растворение. По отношению к карбонату кальция пересыщен лишь поверхностный слой океана в пределах нескольких сот метров,

Таблица 1. Минеральный состав карбонатных скелетов организмов (Лисицын, 1978)

Организмы	Минеральный состав		
	арagonит	кальцит	магнезиальный кальцит
Фораминиферы			
бентические	P	—	O
планктонные	—	O	—
Губки	—	—	O
Кораллы			
альционарии	P	—	O
мадрепоровые	O	—	—
Мшанки	O	—	P
Брахиоподы	—	O	P
Иглокожие	—	—	O
Моллюски			
гастроподы	O	O	—
пелециподы	O	O	—
цефалоиды	O	—	P
Аннелиды	O	—	O
Артроподы (членистоногие)			
остракоды	—	O	P
усоногие раки (балаяусы)	—	O	P
Водоросли			
бентические	O	—	O
планктонные	—	O	—

Примечание: P – редко, O – обычно.

ниже морская вода недонасыщена на всех глубинах. По мере отмирания карбонатные скелеты в составе биогенных пеллетов достаточно быстро (~ 40 дней) опускаются на дно. Скорость растворения увеличивается с глубиной, но, поскольку время опускания мало, основной цикл растворения происходит на границе осадок–дно. Растворение усиливается с уменьшением содержания карбонатного иона, с понижением температуры и повышением давления. Резкое увеличение скорости растворения наблюдается на глубинах около 3700 м. Глубина, на которой теряется около 80% фораминифер по весу, называется фораминферовым лизоклином. Лизоклин разделяет области хорошей и плохой сохранности раковин. Самый глубокий лизоклин наблюдается в Северной Атлантике, самый мелководный – в северной части Тихого океана. Считается, что положение лизоклина определяется содержанием карбоната-иона (Кеннетт, 1987). Самым важным фактором сохранности является толщина стенки раковин фораминифер, менее важным – размер и форма. Растворение носит селективный характер, в первую очередь растворяются более крупные поверхностные виды, и это приводит к понижению температуры, определяемой комплексу видов.

Различные группы организмов растворяются с разной скоростью, поэтому введены понятия "литероподовый", "кокколитовый" лизоклины. Кок-

колиты более устойчивы к растворению, поэтому кокколитовый лизоклин лежит на несколько сот метров ниже фораминиферового. Раковины птеропод состоят из более легко растворимого арагонита, поэтому птероподовый лизоклин находится обычно на несколько сот метров выше фораминиферового.

Д. Перемешивание верхнего слоя осадков бентическими организмами. Наиболее мощным, практически повсеместно развитым постседиментационным процессом в океане является перемешивание верхнего слоя осадков бентическими организмами. В колонках донных осадков часто обнаруживали следы их жизнедеятельности, однако истинные масштабы этого явления сильно недооценивались. Причиной этого являлось отсутствие количественных критериев оценки этих процессов и низкое разрешение методов геохронологии. Широкое внедрение радиоуглеродного метода для осадков пелагиали океана и метода неравновесного ^{210}Pb для осадков шельфа позволило выявить истинные масштабы перемешивания и его решающее влияние на протекание целого ряда процессов, происходящих на границе раздела вода—осадок.

Перемешивание осадков нарушает последовательность отложения осадочного материала и ограничивает возможности разрешения геологических событий, в том числе и палеотемпературных. В настоящее время перемешивание рассматривается как диффузионный процесс и для его описания используется уравнение одномерной диффузии. Интенсивность перемешивания характеризуется коэффициентом диффузии D , отличным от нуля лишь в слое жизнедеятельности d . Концентрация C какого-либо биологического вида с определенным изотопным составом в слое d определяется уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - S \frac{\partial C}{\partial z},$$

где S — скорость седиментации.

Начальные условия задаются зависящим в общем случае от времени потоком через границу вода—осадки $f(t)$; на границе слоя перемешивания диффузионный поток равен нулю, так как ниже слоя d перемешивание отсутствует

$$SC - D \frac{\partial C}{\partial t} = f(t) \quad \text{при } z = 0,$$

$$D \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \text{при } z = d.$$

Величину коэффициента D можно определить по распределению достаточно короткоживущего радиоактивного изотопа (для пелагиали это обычно ^{210}Pb или ^{14}C , для осадков шельфа ^{234}Th , ^{7}Be , ^{32}Si) (Купцов, 1985). Если известно изменение во времени температурного сигнала (в виде изменения величины изотопного состава), можно количественно рассчитать, как перемешивание искажает (сглаживает) этот временной сигнал. Однако практически приходится решать обратную задачу — по распределению организмов с различным изотопным составом по длине колонки

требуется восстановить форму первоначального распределения, т.е. истинное изменение температуры во времени.

На рис. 3 приведены результаты восстановления первоначальной формы кривой изменения изотопного состава кислорода для колонки, отобранный в Карибском море, для глубины слоя перемешивания 8 см (Berger, 1978). Амплитуды изменения изотопного состава вследствие бентического перемешивания уменьшились практически на порядок. Грубо временное разрешение можно оценить по глубине слоя перемешивания и скорости

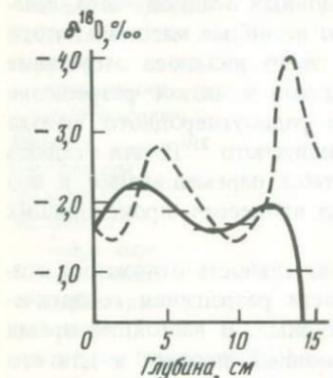


Рис. 3. Результаты восстановления первоначальной формы кривой изменения изотопного состава кислорода фораминифер *Globigerinoides seculifer*, слаженной бентическим перемешиванием для колонки, отобранный в Карибском море при глубине слоя перемешивания 8 см (Berger, 1978)

Пунктир — восстановленная кривая

седиментации при условии полного перемешивания ($\Delta t = d/S$). Для пелагиали океана глубины слоя перемешивания меняются в сравнительно небольших пределах 5–20 см, при среднем значении около 10 см (Куницов, 1985). Если осадки накапливаются со скоростью приблизительно 0,5 см/тыс. лет, в слое жизнедеятельности современные осадки будут перемешаны с осадками, соответствующими максимуму оледенения 18 тыс. лет назад. Перемешивание фиксируется практически на всех участках дна Мирового океана, за исключением бескислородных зон, его интенсивность меняется в широких пределах, наиболее активно оно на шельфе и достигает глубины одного метра. Наименее интенсивно — в областях накопления красных глубоководных глин аридных зон Мирового океана.

7. Заключение

Трудности, возникшие при попытках определения палеотемператур по величине изотопного состава кислорода, оказались столь значительными, что в настоящее время редкий исследователь рискнет назвать результаты надежными, чаще всего они носят полукачественный характер. Трудно преодолимыми в настоящее время являются попытки определения "водного фона", за его величину обычно принимается изменение изотопного состава бентосных фораминифер при малоубедительных попытках обоснования неизменности придонных температур или просто постулирования этого факта.

Много неприятностей доставляет необходимость учета постседиментационных изменений, особенно избирательного растворения, а для медленно накапливающихся осадков и перемешивание верхнего слоя, где происходит усреднение изотопного состава за время накопления этого слоя.

Еще не до конца выяснены условия формирования изотопного состава отдельных видов фораминифер (равновесность отложения карбоната, глубина обитания, сезонность). Изменения видового состава по различным климатическим зонам и региональные особенности чаще всего не дают возможности проводить сравнительный межрегиональный анализ с использованием одного какого-либо вида.

В 1969 г. М.С. Бараш и Т.С. Громова предложили определять изотопный состав кислорода по всему комплексу планктонных фораминифер. При сезонной смене видов комплекс отражает некоторую среднюю температуру среды обитания; при исследовании по разрезам отдельные виды могут исчезать, а комплексы преемственны, упрощается и микропалеонтологическая подготовка образцов. Однако очевидно, что подобный подход является достаточно грубым приближением и не реализует возможностей метода.

Сравнительные неудачи с попытками определения палеотемператур не снизили интереса к изучению изотопного состава кислорода карбонатных скелетов. То обстоятельство, что вариации изотопного состава в большей мере обусловлены изменением объема ледников, дало в руки ученых мощный инструмент изучения изменений глобального климата на Земле по объему ее ледникового покрова, позволило выявить причины климатических изменений и создало основу для разработки стратиграфии высокого разрешения плейстоцена.

§2. ПРИЧИНЫ КЛИМАТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ

Успешному проведению геохронологических исследований по выделению и обоснованию глобальных климатических циклов способствовало выявление причин колебаний климата в четвертичное время и установление количественных параметров, характеризующих эту цикличность.

Изменения климата могут быть вызваны различными причинами, главными из которых являются (Тарлинг, 1980):

Космические. При прохождении Солнечной системы через галактические пылевые облака уменьшалось количество солнечной радиации, достигающей Земли.

Вулканизм. Усиление вулканической деятельности приводило, с одной стороны, к увеличению выделения CO_2 , с другой — к увеличению запыленности атмосферы. В целом усиление вулканической активности связано с понижением температуры. Главным регулирующим фактором вулканической активности является скорость спрединга.

Образование гор в зонах субдукции может привести к образованию ледниковых щитов выше снежной линии, которые могут оказывать влияние на климат.

Изостатические колебания, возникающие после таяния ледникового щита, могут вновь вернуть континентальный блок в положение выше снежной линии.

Движение континентов влияет на атмосферную и океаническую циркуляцию, что приводит к изменению климата.

Положение полюсов вращения. Для развития оледенений необходимо, чтобы точка полюса располагалась на континентальном блоке. Мелководные континентальные моря, разделяющие континентальный блок в высо-

коширотной части, обеспечивают влагой и создают благоприятные условия для развития оледенений.

Изменение содержания CO_2 в атмосфере, создающее оранжерейный эффект, могут вызываться изменениями биологической массы (Будыко, 1984).

Наиболее разработанной к настоящему времени является астрономическая теория (Миланковича) колебаний климата (Broecker, van Donk,

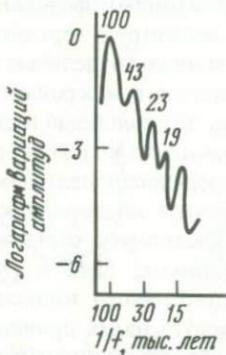


Рис. 4. Спектр климатических вариаций $\delta^{18}\text{O}$ для колонки V28=23, отобранной на плато Соломон в Тихом океане (Morley, Hays, 1981)

1970; Berger, 1977; Rooth et al., 1978; Вулис, Монин, 1978, 1979; Pissias, Moore, 1981; Imbrie, 1982). Количество солнечной радиации, поступающей в каждую конкретную точку на поверхности Земли, определяется константой S_0 , величиной большой полуоси орбиты a , периодом обращения вокруг Солнца (T) и тремя параметрами, характеризующими геометрию орбиты: эксцентриситетом (e), наклоном экватора к эклиптике (ϵ), долготой перигелия орбиты планеты (Π). Величины S_0 , a , T меняются незначительно и их изменениями обычно пренебрегают. Для расчета тепловых потоков методом последовательных приближений решается задача движения двух тел, на которое накладывается возмущение вследствие взаимодействия с другими планетами.

Наибольшие колебания между ледниками и межледниковыми периодами в плейстоцене имели место в умеренных широтах, поэтому практически все авторы рассматривают изменения инсоляции и других климатических факторов для широты 65° с.ш.

Климат как физическая система состоит из четырех основных частей: атмосферы, океана, криосферы и континентов. Взаимодействие этих составных частей и их отклик на изменение внешних воздействий носят столь сложный характер, что в общем виде задача решается лишь при крайних упрощениях, либо используется косвенный метод изучения частотных характеристик функции отклика климатической системы на изменение внешних воздействий.

Для параметра e основным является период около 41 тыс. лет, для $e \sin \Pi$ основными являются периоды 19 и 23 тыс. лет, для $e - 100$ тыс. лет. В целом для инсоляции на широте 65° выделяются периоды 19, 23 и 41 тыс. лет.

Изучение спектральных характеристик временного распределения изотопного состава кислорода донных фораминифер явилось бы хорошей проверкой для астрономической теории климата, и подобные исследования

были проведены, как только были получены непрерывные последовательности донных отложений для всего четвертичного периода или значительной его части. Для анализа использовались длинные (до 20 м) колонки, отобранные в районах с высоким (~ 5 см/тыс. лет и выше) скоростями седиментации, что обеспечивало высокое временное разрешение. Спектральный анализ изотопных кривых с высокой степенью надежности выявил амплитуды с периодами 19, 23, 41 и 100 тыс. лет, что вносит весомый вклад в обоснование астрономической теории колебаний климата (Kominz et al., 1979; Morley, Hays, 1981). На рис. 4 в качестве примера приведены результаты спектральной обработки изменения изотопного состава для колонки V28-238, отобранной на плато Соломон в Тихом океане на глубине более 3120 м. В хорошем согласии с астрономическими параметрами оказались и результаты, полученные по колонкам глубоководного бурения (скважины DSDP 504 и 517); для этих колонок в ряде изотопных стадий пики выделяются более четко и имеют даже несколько большие амплитуды.

Таким образом, астрономические вариации играют важную роль в определении времени основных изменений объема льда, это обстоятельство привело ученых к попыткам переведения изотопно-кислородной стратиграфии в точную геохронологию.

§ 3. ИЗОТОПНО-КИСЛОРОДНАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКАЯ ШКАЛА

Еще в 1955 г. Ц. Эмилиани выделил последовательность изотопных стадий по колебаниям изотопного состава кислорода амплитудой более $1^{\circ}/\text{oo}$. Отклонения с пониженным содержанием ^{18}O (межледниково) обозначались нечетными цифрами, а отклонения с повышенным ^{18}O (ледниково время) — четными. Современный теплый период обозначен цифрой 1, далее нумерация шла последовательно с увеличением возраста. Всего Ц. Эмилиани выделил 16 стадий. В 1973 г. Н. Шеклтон и Н. Опдейк (Shackleton, Opdyke, 1973) дополнительно выделили еще 6 стадий, доведя их общее количество до 22.

В работе над созданием единой геохронологической шкалы четвертичного периода достаточно условно можно выделить три направления: 1) геохронологическая привязка выделенных шкал; 2) детализация изотопно-кислородных циклов; 3) привязка изотопно-кислородной шкалы к региональным континентальным шкалам. Работа по всем этим направлениям, начатая около 20 лет назад, продолжается и пока еще не завершена.

1. Геохронологическая привязка изотопных стадий

Временная привязка выделенных изотопных стадий проводилась с использованием небольшого количества методов, результаты которых внушают доверие. Прежде всего это радиоуглеродный метод, один из наиболее надежных и достоверных (однако его временной интервал ограничен 40–50 тыс. лет) и позволяет определять границы лишь между тремя первыми стадиями. Метод неравновесного ^{230}Th широко используется в пелагиали океана для определения средних скоростей седиментации в интервале до 300 тыс. лет. Надежные результаты получаются для равномерно накапли-

вающихся осадков, в этом случае фиксируется экспоненциальный спад активности ^{230}Th по длине колонки, а степень отклонения от равномерности накопления характеризуется погрешностью, определяемой отклонением экспериментального распределения ^{230}Th от закона радиоактивного распада (Купцов, 1986). Палеомагнитный метод в четвертичный период позволяет фиксировать три отчетливых геохронологических репера: границу зон Брюнес–Матуяма (0,73 млн лет) и два эпизода в зоне обратной полярности: Харамильо (0,92–0,97 млн лет) и Олдувай (1,67–1,87 млн лет). Конец последнего эпизода (1,67 млн лет), по мнению многих исследователей, как указывалось ранее, следует считать границей морского плейстоцена. Уровень высокого стояния вод Мирового океана 125 тысяч лет назад надежно зафиксирован по положению береговой линии $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методом, дающим надежные результаты при датировании по кораллам. Этот возраст приписывается максимальному пику пятой стадии (пик 5,5). Спектральные характеристики астрономических параметров, вариации которых определяют изменение климатических условий, используются как вспомогательные для корректировки границ стадий.

Успешное датирование 22 изотопных стадий столь небольшим набором методов предъявляет высокие требования к колонкам донных осадков. Для проведения исследований необходимы осадки из различных частей океанов, накапливающиеся с высокими (~ 5 и более см/тысячелет) и постоянными скоростями, без перерывов и нарушений, охватывающие весь четвертичный период или его значительную часть. Изотопный состав кислорода должен быть измерен с максимально возможной детальностью по бентосным фораминиферам (для исключения температурного эффекта), желательно по виду *Uvigerina*, отлагающему карбонатный скелет в изотопном равновесии с водой. Детальность исследований ограничивается глубиной слоя перемешивания верхнего слоя осадков бентическими организмами. Среднее значение этой глубины для пелагиали океана, как указывалось ранее, ~ 10 см, поэтому все исследования выполнены с поинтервальными определениями $\delta^{18}\text{O}$ через 10 см и более детальные исследования малоэффективны.

Колонок донных осадков, удовлетворяющих вышеперечисленным требованиям, насчитывается не более полутора десятков и их количество практически не увеличивается, так как весьма незначительное появление новых колонок компенсируется отбраковкой старых по мере детализации исследований. Отобрать колонку в океане длиной 15–20 м задача непростая, а интенсивность глубоководного бурения в океане пока еще незначительна. Обычно первым признаком пригодности колонки является наличие в ней 19 изотопных стадий в пределах эпохи положительной полярности магнитного поля (Брюнес).

За последние 15 лет различными авторами предложено несколько вариантов возрастной шкалы, отличающихся методическим подходом, однако авторы не скрывают трудностей, возникающих при разработке шкал, и не считают свои результаты окончательными, поправки будут, безусловно, вводиться. Это обстоятельство обусловлено не только несовершенством методом геохронологии, но в большей мере сложным получением непрерывных, ненарушенных последовательностей донных отложений.

Таблица 2. Возраст границ изотопных стадий, тыс. лет

Граница стадий	По моделям разных авторов						
	Shackleton, Opdyke, 1973	Emiliani, 1978	Kominz et al., 1979			Morley, Hays, 1981	Зубаков, Борзенкова, 1983
			^{230}Th	Al	Спектральная		
1–2	13	15	11,2	11,3	11	11	—
2–3	32	23	36,3	34,3	29	27	—
3–4	64	68	69,0	67,7	61	58	—
4–5	75	72	81,6	80,4	73	72	73
5–6	128	130	144,7	138	127	128	128
6–7	195	153	208,1	209	190	188	190
7–8	251	268	259,6	266	247	244	245
8–9	297	275	301,6	307	276	279	280
9–10	347	340	347,9	348	336	334	335
10–11	367	353	361,9	370	352	347	350
11–12	440	435	—	436	453	421	425
12–13	472	451	—	465	480	475	475
13–14	502	530	—	502	500	505	505
14–15	542	538	—	540	558	587	525
15–16	592	595	—	585	619	579	585
16–17	627	601	—	619	649	608	620
17–18	637	650	—	640	662	671	670
18–19	688	654	—	677	712	724	720
19–20	706	~715	—	693	~750	744	745
20–21	729	—	—	—	—	—	770
21–22	782	—	—	—	—	—	830

Критерии выделения отдельных стадий по морфологии и амплитуде изотопного состава кислорода вряд ли будут выявлены из-за особенностей формирования изотопного состава карбонатных скелетов, специфики накопления и постседиментационных изменений донных осадков, рассмотренных ранее. Поэтому последовательность стадий может быть выявлена лишь для непрерывно накапливающихся осадков либо (в случае перерывов накопления) прямым датированием. Ниже мы рассмотрим, как создавались основные геохронологические шкалы, приведенные в табл. 2.

Первая геохронологическая шкала была создана Н. Шеклтоном и Н. Опдейком (Shackleton, Opdyke, 1973) в 1973 г. Колонку V 28–238, отобранную на плато Соломон в экваториальной части Тихого океана на глубине 3120 м, эти авторы предложили считать эталоном для позднего плейстоцена. В колонке длиной 16 м граница геомагнитных эпох Брюнес и Матуяма проходит на глубине 12 м. В предположении постоянной скорости седиментации, оцененной по методу неравновесного ^{230}Th и положению границы геомагнитных эпох, были продатированы 22 изотопные стадии (см. табл. 2).

В 1978 г. Ц. Эмилиани (Emiliani, 1978) попытался создать шкалу на основе анализа 7 колонок донных осадков, отобранных в Карибском море.

Во всех колонках были выделены изотопные стадии, одна из колонок *P* 6408-9 длиной 17 м имела 20 изотопных стадий. Толщины прослоев, соответствующие каждой стадии, были вычислены, и по среднему значению этих толщин для каждой стадии была составлена стандартная Карибская колонка. В этой колонке по двум геохронологическим реперам (геомагнитная граница Брюнес–Матуяма – 0,73 млн лет и высокий уровень стояния вод Мирового океана 125 тыс. лет назад – стадия 5) были рассчитаны границы стадии, которые затем были сравнены с результатами Н. Шеклтона и Н. Опдейка по колонке *V* 28-238. Сравнение показало, что результаты сходятся лишь до стадии 6. В значительной части колонок из Карибского бассейна ниже стадии 6 действительно были обнаружены постседиментационные изменения, а в наиболее длинной колонке *P* 6408-9 в секции, соответствующей стадиям 1–4, были обнаружены перерывы. Чтобы построить стандартную изотопную кривую, Ц. Эмилиани проанализировал большое количество колонок из Карибского бассейна, тропической и субтропической Атлантики. В результате были выбраны 4 колонки, каждая из которых характеризовала лишь определенные стадии – соответственно 1–4, 4–6, 6–8 и 8–20. Последний интервал представлен вышеупомянутой колонкой *P* 6408-9. Граница перехода от четных стадий к нечетным (от ледниковых периодов к межледниковым) легко выявляется по средней точке, выделение границ перехода от нечетных стадий к четным довольно затруднительно, этот временной интервал занимает до 90% времени полного цикла и выражен ломаной кривой, имеющей сложный профиль.

В 1979 г. серия возрастных границ была предложена группой авторов (Kominz et al., 1979) по колонке Н. Шеклтона и Н. Опдейка *V* 28-239, но с несколько иным методическим подходом. Более детальные исследования этой колонки выявили вариации растворения CaCO_3 и незакономерное изменение концентрации ^{230}Th по длине колонки. Поэтому авторы применили несколько отличный вариант метода неравновесного ^{230}Th . В предположении постоянного потока ^{230}Th на дно были рассчитаны границы 10 стадий (см. табл. 2). Колонка отобрана достаточно далеко от источников терригенного материала, поэтому было предположено, что поток Al (индикатора терригенного материала) в колонке постоянен, а вариации содержания Al обусловлены лишь разбавлением биогенным веществом. По имеющимся в пределах 10 стадий датировкам методом нелинейной регрессии найдено соотношение, связывающее содержание Al в каком-либо интервале с временем накопления этого интервала, и по концентрации Al шкала была аппроксимирована до 20-й стадии. Эти же авторы для корректировки границ использовали спектральные характеристики изменения климата и, применив технику автокорреляции с сглаживанием и последующим Фурье-анализом автокорреляционных функций, получили шкалу, приведенную в табл. 2. Используя практически такую же спектральную технику, Ж. Морли и Ж. Хейс (Morley, Hays, 1981) получили временную шкалу с использованием результатов анализа изотопного состава кислорода по 3 колонкам из Южной Атлантики.

Несмотря на некоторое расхождение возрастных границ, полученных по различным моделям, попытки построения геохронологических шкал следует признать удачными. В колонках из различных частей Мирового океана с использованием ограниченного количества методов и геохронологи-

ческих реперов при различном методическом подходе удается выделить и отхронометрировать в позднем плейстоцене 22 изотопные стадии.

На первых этапах исследований имелось всего несколько колонок, охватывающих весь четвертичный период, среди них наиболее известны две колонки: *V* 28-239, отобранныя рядом с колонкой *V* 28-238, и *V* 16-25, отобранныя в Атлантическом океане ($15^{\circ}24'$ с.ш., $43^{\circ}24'$ з.д.). Эта колонка была проанализирована Ван Донном (Investigation..., 1976), который выделил в ней 40 стадий. Однако кривые изменения изотопного состава кислорода в обеих колонках ниже геомагнитного эпизода Харамильо (0,92–0,97 млн лет) плохо коррелируют друг с другом. В последние годы детальные определения изотопного состава кислорода проводятся и по кернам глубоководного бурения DSDP (скв. 397, 504 и др.). Однако общепризнанного разделения на изотопные стадии ниже 22-й пока не произведено.

В заключение хотелось бы сделать несколько замечаний.

1. Как указывалось выше, выделение изотопных пиков лучше проводить по бентосным фораминиферам, желательно по виду *Uvigerina*, формирующему изотопный состав в равновесии с водой. В этом случае значительно снижается температурный эффект, а результаты практически полностью отражают изменение объема ледников. В работе (Scott et al., 1986) показано, что при проведении исследований по планктонным фораминиферам на выделение изотопных стадий существенное влияние оказала сезонность жизненного цикла. Авторы исследовали изотопный состав планктонных фораминифер *Neogloboquadrina pachyderma* двух разновидностей – правово- и левозавитых одной размерной фракции. Использование одного вида минимизировало витальный эффект, а использование одной размерности позволяло избежать ее влияния на изотопный эффект. Правозавитая форма живет в теплое время, а левозавитая – в холодное. Как показали исследования, при смене климатических эпох зимние и летние температуры меняются по различному закону, и это вносит искажение при выявлении изотопных циклов. Так, для колонки со скоростью седиментации 8 см/тыс. лет пики подстадии 5,5 при определении по разным формам сдвинуты на 38 см, т.е. практически на 5 тыс. лет. Такие же результаты получились и для температурного максимума стадии 1. При разработке температурных шкал Ц. Эмилиани использовал изотопные кривые, полученные по планктонным фораминиферам *Globigerinoides sacculifera*, по этому же виду анализировался и изотопный состав колонки Ван Донна *V* 16-205. Н. Шеклтон и Н. Опдейк определяли изотопный состав кислорода по бентосным фораминиферам вида *Uvigerina*. Определение границ изотопных стадий (см. табл. 2) проводилось для колонок, отобранных в приэкваториальных областях с минимальными сезонными изменениями температуры. Поэтому этот эффект, видимо, незначителен, однако его следует учитывать при проведении исследований на средних и высоких широтах, как это показали вышеупомянутые авторы для колонки, отобранный в системе Срединно-Атлантического хребта на 45° с.ш. на глубине 2631 м.

2. Изотопный эффект, измеренный по бентосным фораминиферам, после введения поправки на изменение придонных температур обусловлен изменением объема ледников, но величина этого эффекта не отражает изменения объема ледников (Mix, Ruddiman, 1984). Причина этого заключается в том, что средний изотопный состав кислорода ледников меняется во времени.

3. В 1977 г. Комиссией по геохронологии были рекомендованы новые константы распада радиоактивных элементов (Steiger, Jager, 1977). Изменение констант привело к пересмотру положения границ геомагнитных зон и эпизодов, которые использовались при определении возраста кислородных стадий. При практическом использовании результатов, приведенных в табл. 2 по авторским данным, это обстоятельство следует учитывать.

4. Выделение изотопно-кислородных стадий в колонках донных осадков предполагает их непрерывную последовательность. Морфологические признаки отдельных стадий в настоящее время не выделены, принимая во внимание большое количество факторов, влияющих на величину изотопного состава. Маловероятно, что они вообще будут выявлены. Поэтому выделение изотопных стадий обязательно должно контролироваться определениями возраста. Особенно это важно для осадков, накапливающихся с небольшими скоростями, так как перемешивание верхнего слоя осадков сильно искажает (сглаживает) форму изотопных кривых, и некоторые изотопные стадии вообще могут не проявиться.

5. Выделенные изотопные стадии отражают глобальные процессы изменения объема ледников, их временное разрешение определяется временем перемешивания вод Мирового океана (~ 1 тыс. лет).

2. Детализация изотопных стадий

Другим важным направлением изучения вариаций изотопного состава кислорода является детализация изотопных стадий, выделение более дробной градации. Сложная структура изотопных стадий была отмечена уже на первых этапах исследований. Так, в стадии 5 было выделено 5 подстадий. Подстадии 5,1; 5,3; 5,5 отражали теплые периоды, им соответствовали уровни высокого стояния вод Мирового океана, хорошо датированные радиометрическими методами по положению береговых линий соответственно 82, 105 и 125 тысяч лет назад.

Группа авторов (Pisias et al., 1984), отобрав 7 наиболее детально изученных колонок из различных частей океана методами графической и инверсной корреляции, выделили в первых 8 стадиях несколько десятков подстадий (событий). В 1986 г. эта же группа авторов в несколько измененном составе (Prell et al., 1986) проанализировали дополнительно 6 колонок (всего 13). Коротко рассмотрим основные результаты, полученные этими авторами. В табл. 3 приведены основные характеристики исследованных колонок, а на рис. 5 приведены кривые изменения $\delta^{18}\text{O}$ по их длине.

К сожалению, изотопные определения в большей части колонок выполнены по планктонным фораминиферам и вариации изотопного состава отражают два эффекта (температурный и изменение объема ледников). Локальные температурные изменения искажают сигнал, характеризующий изменение объема ледников, но колонки отобраны в различных частях Мирового океана с отличающимися амплитудами температурных изменений; на этом фоне выделение глобальных процессов вполне возможно. Из 13 колонок границу геомагнитных эпох Брюнес—Матуяма пересекли 5 колонок. Первоначально на всех изотопных кривых были выделены стадии, каждая стадия во всех колонках была проанализирована на возможность выделения согласованных событий. События выделялись как локальные максимумы

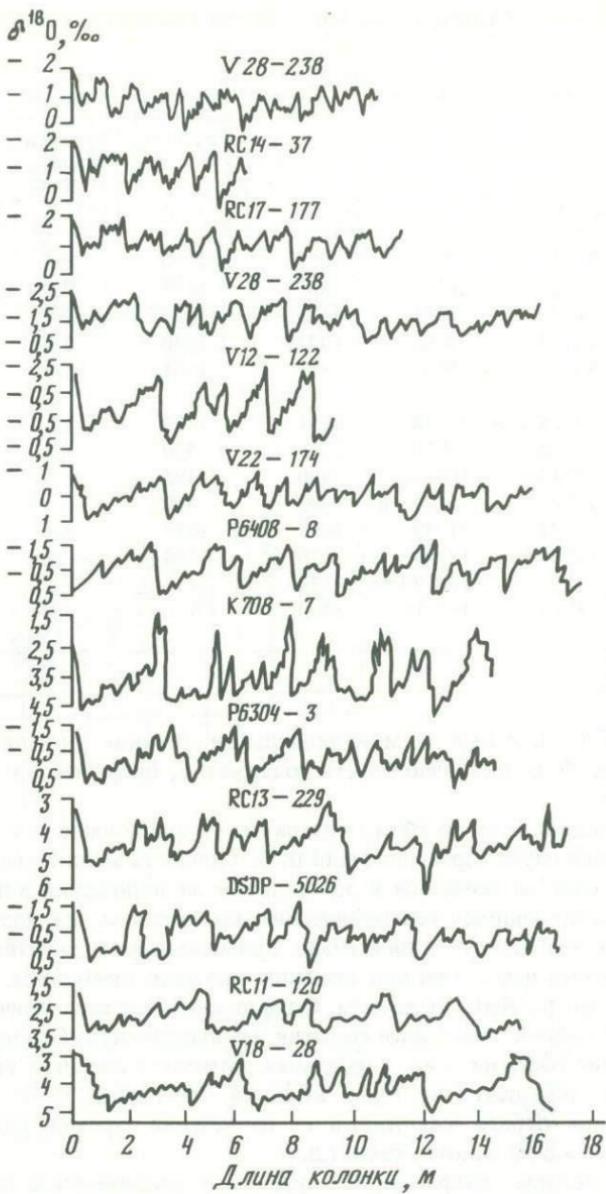


Рис. 5. Изменение изотопного состава кислорода по длине для колонок, изученных в работе (Prahl et al., 1986)

мы или минимумы $\delta^{18}\text{O}$, или быстрые переходы от максимумов к минимумам, или наоборот. Номер изотопного события содержал целую часть, соответствующую номеру стадии, а собственно номер события соответствовал десятичному числу. Например, 5,1 означает первое событие в стадии 5. Четные десятичные цифры означают гляциальные события (высокие зна-

Таблица 3. Основные характеристики колонок, используемых для выделения изотопных событий

Индекс колонки	Широта, с.ш.	Долгота	Глубина океана, м	Используемая длина колонки, см	Средняя скорость седиментации, см/тыс. лет	Интервал опробования, см
DSDP 502-6	11° 30	79° 23 в.д.	3051	1650	2,2	10
K 708-7	54° 56	24° 05	3502	1435	2,2	10
P 6304-9	14° 57	68° 55	4126	1429	2,3	10
P 6408-9	14° 55	69° 05	4098	1730	2,1	10
RC 11-120/ 48-18	43° 31	79° 52 з.д.	3193	1508	3,2	10
RC 13-229	25° 29 ю.ш.	11° 18	4191	1632	2,2	10
RC 14-37	1° 28	90° 10	2226	590	1,2	10
RC 17-177	1° 45	159° 27	2600	1105	1,2	10
V 12-122	17° 00	74° 23 в.д.	2800	890	1,9	10
V 19-28	2° 22	84° 39	1458	1618	3,8	10/20
V 22-174	10° 04 ю.ш.	12° 49	2030	1550	1,7	10
V 82-238	1° 01	150° 29 з.д.	3120	1470	1,7	10
V 28-239	3° 15	157° 11	3490	730	0,9	5

чения $\delta^{18}\text{O}$), нечетные — межгляциальные (низкие значения $\delta^{18}\text{O}$). Границы стадий в десятичной части содержат 0, например 5,0 — граница стадий 5 и 4.

Событие выделялось по трем критериям: а) оно должно содержать максимум или минимум, превышающий 0,1% (точность аналитического метода); б) должно наблюдаться в одном и том же положении в нескольких колонках, отличающихся географическим положением; в) должно иметь характерную амплитуду относительно примыкающего события. Локальные температуры изменения при градации по этим критериям, по мнению авторов, не могут быть выделены. Однако они являются причиной того, что в ряде колонок некоторые события не выделяются. Основной критерий выделения события — его глобальная встречаемость. Всех выделенных событий не содержит ни одна колонка. Причины этого различны: нарушения при отборе колонки и ее извлечении, эрозия, биотурбация, изменение скоростей накопления и т.д.

Сущность метода графической корреляции заключается в следующем: из имеющихся колонок выделяется стандартная, в которой, по мнению авторов, наиболее полно и детально представлены изотопные события, а осадки накапливались достаточно равномерно. В работе (Pisias et al., 1984) в качестве стандартной рассматривалась колонка V 19-29, в более поздней (Prell et al., 1986) — колонка Н. Шеклтона и Н. Опдейка V 28-238. Для каждой колонки строился график, по оси абсцисс которого (0 справа) откладывалась длина стандартной колонки, а по оси ординат — длина исследуемой колонки. На обеих колонках нанесены и выделены границы

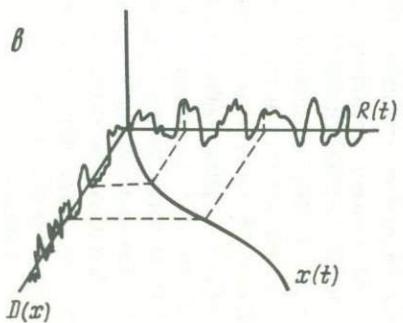
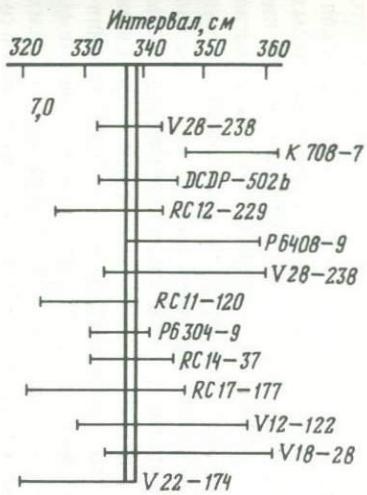
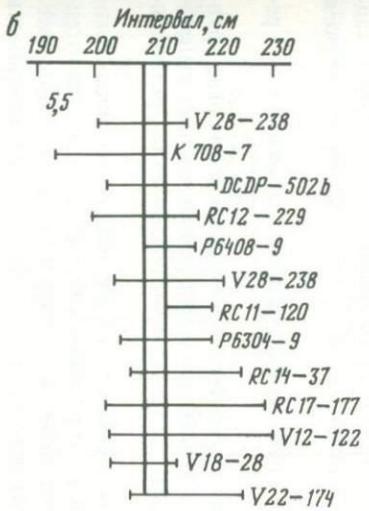
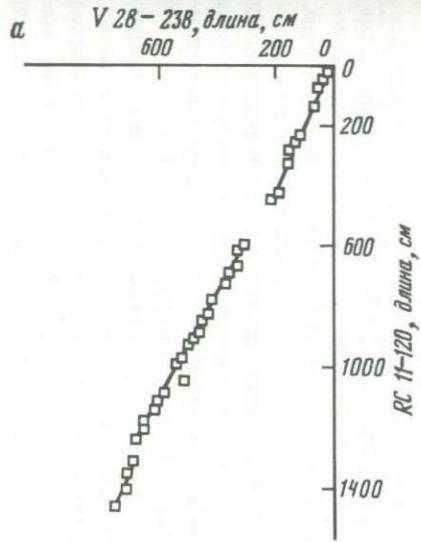


Рис. 6. Основные графические элементы детализации изотопно-кислородных данных

а – линия корреляции стандартной колонки V 28=238, и колонки RC 11=120; *б* – выделение протяженности события 5,5 и границы изотопных стадий 6 и 7 (7,0); *в* – построение корреляционной кривой методом инверсной корреляции: $R(t)$ и $D(x)$ – изменение изотопного состава кислорода по длинам

изотопных стадий и событий. Корреляционная кривая проводится по серии квадратиков, сторона квадрата по вертикали соответствует протяженности события в исследуемой колонке, а по горизонтали — протяженности того же события в стандартной колонке (рис. 6, а). Каждый квадрат представляет область, в которой должно лежать истинное событие. Серия выделенных корреляционных квадратов определяет форму линии корреляции. Эта линия должна проходить через все выделенные квадраты, так как события считаются глобальными и надежно идентифицированными. Для выделения линии корреляции авторы использовали следующий прием; первоначально проводились по возможности наиболее длинные линейные участки, затем остающиеся события пытались аппроксимировать отдельными короткими линейными участками с тем же наклоном; остающиеся события соединяли дополнительными линейными участками, но уже с другим наклоном. Линейные участки означают равномерные скорости седиментации в обеих колонках, изменение наклона свидетельствует об изменении скорости седиментации в одной из колонок, разрыв линии корреляции отражает перерыв накопления или область кратковременного лавинного накопления осадков (турбидиты), имеющийся пробел означает, что событие не узано в этом интервале.

Построенные для 12 колонок линии корреляции использовались при решении нескольких задач.

В стандартной колонке выделялись события, которые в ней явно не проявились из-за многочисленных мешающих факторов, по их четкому выделению в других полученных колонках с трансформацией через корреляционную кривую.

Уточнение положения события в стандартной колонке проводилось сравнением трансформированных через корреляционную линию отрезков, отражающих зафиксированные длины событий в каждой конкретной колонке. Область перекрытия (рис. 6, б) принималась за истинную протяженность события по длине стандартной колонки.

Корреляционные кривые были использованы для построения эталонной колонки (Standart Composite Unit) выделением событий, по амплитуде и форме наиболее полно отражающих результаты анализа отдельных событий во всех проанализированных колонках (рис. 7).

Визуальное сравнение колонок лучше проводить, если вариации изотопного состава отложены в единой стандартной форме. Приведение к стандартной форме позволяет быстро и наглядно оценивать качество колонок, их полноту и пригодность для проведения детальных исследований. На рис. 8 приведены вариации изотопного состава кислорода колонок, изученных в работе (Prell et al., 1986) и приведенных к единой стандартной форме. По сравнению с обычным изображением этих же колонок (см. рис. 5) четко видна синхронность изменения изотопного состава, но проявляются и отдельные характерные особенности каждой колонки.

Для выделения детальных изотопных событий, кроме техники графической корреляции, использовался и математический инверсионный метод коррелирования двух последовательностей (рис. 6, в). Для двух последовательностей ($R(t)$ — стандартная колонка и $D(x)$ — исследуемая колонка) определялась корреляционная функция $x(t)$ из условия достижения максимального значения коэффициента корреляции между двумя последо-

Глубина стандартной колонки, см

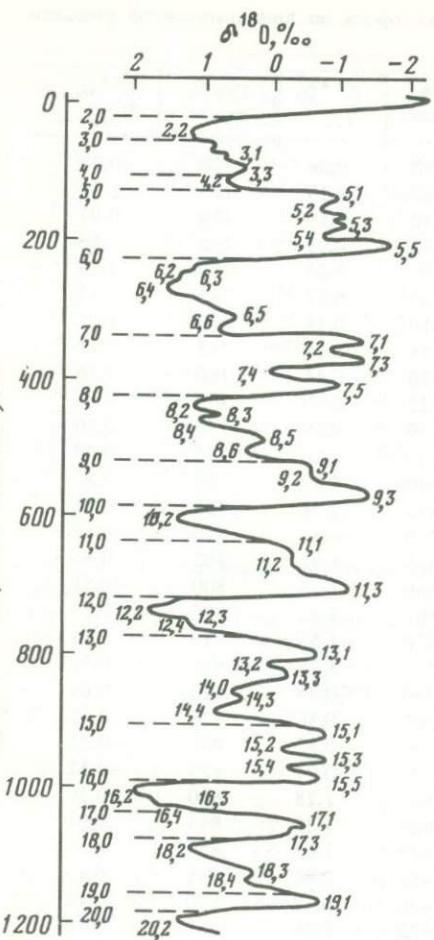
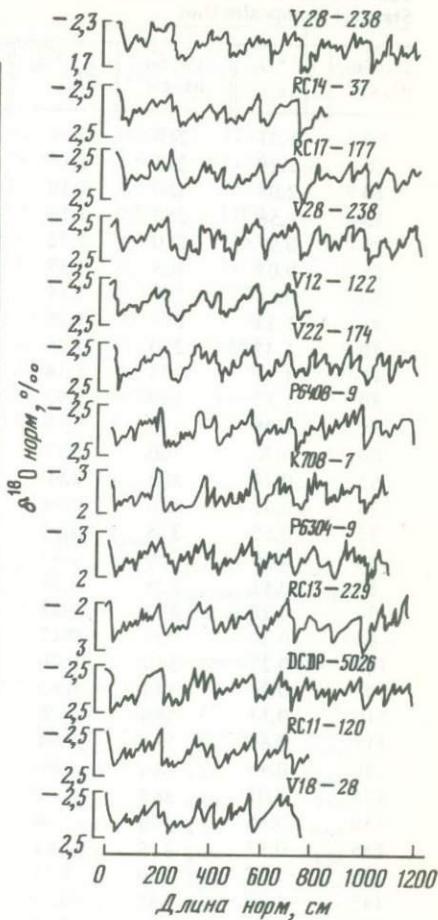


Рис. 7. Изменение изотопного состава кислорода по длине эталонной колонки (Prell et al., 1986)

Рис. 8. Изменение изотопного состава кислорода в колонках, изображенных на рис. 5, приведенное к длине стандартной колонки V 28=238



вательностями. Сравнение результатов, полученных обоими методами, показало их высокую сходимость.

Важность проделанных этими авторами (Pisias et al., 1984; Prell et al., 1986) исследований трудно переоценить. В пределах позднего плейстоцена (палеомагнитной эпохи Брюнес) ими выделено 74 (вместе с границами стадий) события, имеющих глобальный характер, и таким образом заложен фундамент стратиграфии высокого разрешения, основой которого является эталонная колонка; параметры ее для практического использования приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4. Изменение изотопного состава кислорода по длине эталонной колонки
Standart Composite Unit

Глуби-на, см	$\delta^{18}\text{O}$, ‰						
0	-1,91	240	0,99	480	0,34	720	-0,79
5	-2,20	245	1,18	485	0,19	725	-0,00
10	-2,08	250	1,19	490	0,10	730	0,94
15	-1,56	255	1,18	495	0,03	735	1,46
20	-0,97	260	1,22	500	0,23	740	1,69
25	-0,07	265	1,39	505	0,27	745	1,55
30	0,64	270	1,44	510	0,18	750	1,27
35	1,25	275	1,36	515	-0,16	755	1,11
40	1,42	280	1,20	520	-0,44	760	1,16
45	1,36	285	1,14	525	-0,59	765	0,98
50	1,32	290	0,93	530	-0,69	770	0,70
55	1,08	295	0,79	535	-0,70	775	0,48
60	0,76	300	0,73	540	-0,69	780	0,22
65	0,74	305	0,60	545	-0,74	785	-0,18
70	0,61	310	0,44	550	-0,86	790	-0,45
75	0,55	315	0,34	555	-1,03	795	-0,59
80	0,46	320	0,37	560	-1,21	800	-0,81
85	0,41	325	0,55	565	-1,55	805	-0,75
90	0,28	330	0,52	570	-1,55	810	-0,54
95	0,26	335	0,12	575	-1,29	815	-0,28
100	0,27	340	-0,40	580	-0,83	820	-0,01
105	0,34	345	-0,80	585	-0,30	825	-0,11
110	0,53	350	-1,26	590	0,37	830	-0,28
115	0,64	355	-1,04	595	0,91	835	-0,32
120	0,49	360	-0,88	600	1,28	840	-0,36
125	0,03	365	-1,02	605	1,25	845	0,01
130	-0,35	370	-1,34	610	1,05	850	0,27
135	-0,93	375	-1,44	615	0,86	855	0,42
140	-1,02	380	-1,31	620	0,67	860	0,42
145	-1,08	385	-0,89	625	0,46	865	0,40
150	-0,93	390	-0,25	630	0,21	870	0,33
155	-0,80	395	-0,05	635	0,01	875	0,32
160	-0,87	400	-0,09	640	-0,18	880	0,44
165	-1,07	405	-0,40	645	-0,38	885	0,64
170	-1,16	410	-0,74	650	-0,42	890	0,75
175	-1,14	415	-1,00	655	-0,42	895	0,65
180	-1,27	420	-1,00	660	-0,45	900	0,28
185	-1,17	425	-0,47	665	-0,49	905	0,02
190	-0,96	430	0,18	670	-0,43	910	-0,28
195	-0,77	435	0,69	675	-0,42	915	-0,63
200	-1,05	440	0,98	680	-0,57	920	-0,83
205	-1,44	445	1,08	685	-0,84	925	-0,87
210	-1,80	450	0,84	690	-1,00	930	-0,84
215	-1,70	455	0,64	695	-1,15	935	-0,46
220	-1,15	460	0,79	700	-1,27	940	-0,18
225	-0,43	465	0,94	705	-1,35	945	-0,33
230	0,15	470	0,95	710	-1,30	950	-0,78
235	0,60	475	0,69	715	-1,17	955	-0,93

Таблица 4 (окончание)

Глуби-на, см	$\delta^{18}\text{O}$, ‰						
960	-0,70	1025	1,19	1085	0,50	1145	0,14
965	-0,44	1030	1,00	1090	1,06	1150	-0,09
970	-0,30	1035	0,83	1095	0,99	1155	-0,31
975	-0,75	1040	0,73	1100	0,83	1160	-0,64
980	-0,73	1045	0,31	1105	0,58	1165	-0,95
985	-0,32	1050	-0,12	1110	0,35	1170	-0,78
990	0,51	1055	-0,55	1115	0,05	1175	-0,53
995	1,33	1060	-0,66	1120	0,08	1180	-0,16
1000	1,97	1065	-0,38	1125	0,12	1185	0,34
1005	1,93	1070	-0,29	1130	0,19	1190	0,76
1010	1,83	1075	-0,17	1135	0,31	1195	1,09
1015	1,76	1080	0,22	1140	0,19	1200	1,02
1020	1,57				—	—	—

Таблица 5. Положение изотопных событий в эталонной колонке

Ста-дия	Со-бытие	Границы событий в колонке, см		Ста-дия	Со-бытие	Границы событий в колонке, см	
		нижняя	верхняя			нижняя	верхняя
1	2	3	4	1	2	3	4
1	1,1	12	7	8	8,0	432	430
2	2,0	27	22		8,2	443	440
3	3,0	59	55		8,3	458	450
	3,1	65	63		8,4	471	465
	3,2	98	94		8,5	495	488
4	4,0	110	107	9	9,0	509	504
	4,2	115	112		9,6	520	513
5	5,0	129	124		9,1	540	537
	5,1	144	141		9,2	552	540
	5,2	160	158		9,3	571	564
	5,3	178	179	10	10,0	592	585
	5,4	199	193		10,2	606	596
	5,5	211	208	11	11,0	641	632
6	6,0	230	227		11,1	651	648
	6,2	247	240		11,2	677	663
	6,3	258	254		11,3	711	707
	6,4	274	271	12	12,0	729	725
	6,5	317	311		12,2	743	739
	6,6	332	324		12,3	754	750
7	7,0	339	338		12,4	764	763
	7,1	352	345	13	13,2	821	817
	7,2	367	356		13,3	840	828
	7,3	380	369	14	14,2	861	858
	7,4	400	392		14,3	880	870
	7,5	422	416		14,4	896	887

Таблица 5 (окончание)

1	2	3	4			2	3	4
15	15,0	911	906			17,1	1062	1060
	15,1	928	925			17,2	1070	1069
	15,2	945	938			17,3	1075	1074
	15,3	958	951	18		18,0	1080	1075
	15,4	971	963			18,2	1091	1086
	15,5	974	978			18,3	1119	1115
16	16,0	990	987			18,4	1135	1126
	16,2	1009	999	19		19,0	1160	1152
	16,3	1031	1028			19,1	1177	1165
	16,4	1037	1036	20		20,0	1184	1180
17	17,0	1044	1042			20,2	1197	1191

3. Корреляция изотопно-кислородной и континентальных шкал

Важным направлением изучения изотопно-кислородной геохронологической шкалы является ее корреляция с климатическими событиями на континентах. Это исследование, начавшееся практически сразу же после разработки изотопно-кислородной шкалы, еще далеко от завершения. Проблемы, возникающие здесь, достаточно полно освещены в крупных научных обобщениях (Kukla, 1977; Боузн, 1981; Зубаков и Борзенкова, 1983; Зубаков, 1986) и в настоящей монографии не рассматриваются.

Г л а в а 2. ПАЛЕОМАГНИТНЫЙ МЕТОД

§ 1. ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Земля обладает собственным магнитным полем, называемым геомагнитным. Основными характеристиками геомагнитного поля являются: напряженность, степень дипольности, частота инверсий и спектр вековых вариаций.

Магнитное поле является вектором, для его характеристики выделяются три направления: истинный север, восток и вертикальное вниз (соответственно X , Y , Z компоненты), однако чаще используются другие параметры: D — склонение, угол между истинным севером и горизонтальной компонентой поля, который отсчитывается от направления на север по часовой стрелке, I — наклонение, угол между направлением поля и горизонтальной плоскостью, отсчитываемый по направлению вниз от горизонтали, H — горизонтальная проекция вектора, T — полная напряженность (амплитуда векторного поля) (рис. 9). Можно использовать и различные сочетания трех из вышеприведенных параметров: H, D, Z — для цилиндрических координат, T, I, D — для сферических. Все вышеприведенные па-

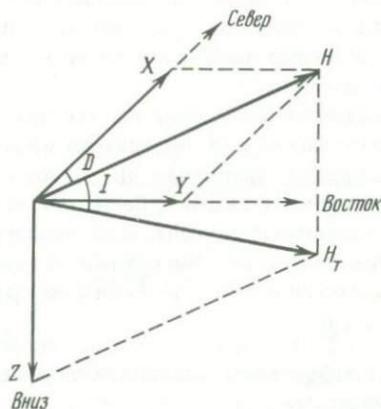
метры связаны простыми тригонометрическими соотношениями

$$\operatorname{tg} D = Y/X, \quad \sin D = Y/H, \quad H = \sqrt{X^2 + Y^2},$$

$$\operatorname{tg} I = Z/H, \quad \sin I = Z/T, \quad T = H^2 + Z^2 = X^2 + Y^2 + Z^2.$$

Причиной существования магнитного поля согласно общепризнанной теории являются токи, текущие в глубинах Земли, возбуждаемые динамомеханизмом, вращение Земли также играет существенную роль в генерации геомагнитного поля.

Рис. 9. Основные компоненты магнитного поля (объяснение в тексте)



Наилучшей аппроксимацией магнитного поля Земли является поле диполя, расположенного на расстоянии 490 км от центра Земли в направлении точки с координатами 21° с.ш., 147° в.д., наклоненного на 11° к оси вращения. Пересечения от диполя с поверхностью Земли называются геомагнитными полюсами; по состоянию на 1980 г. северный геомагнитный полюс имеет координаты 78,8° с.ш. и 70,9° з.д. Интенсивность современного геомагнитного поля составляет ~ 50000 нТл (Паркинсон, 1986). Геомагнитное поле Земли, усредненное за достаточно большой интервал, всегда было преимущественно дипольным.

Ось дипольного поля, его направление и момент можно определить по напряженности поля в данной точке. Диполь и полюса, определенные таким образом, называют виртуальными. Виртуальные полюса, определенные по измерениям в различных точках Земли, группируются вокруг современного геомагнитного полюса.

Вследствие вековых вариаций магнитный полюс перемещается внутри узкой области таким образом, что палеомагнитные полюса, усредненные по временному интервалу $\sim 10^5$ лет за последние 20 млн лет, группируются вокруг географического полюса.

Поле, возбуждаемое работой динамомеханизма, обычно называют главным геомагнитным полем. На поверхности Земли на него накладываются поля, обусловленные другими источниками (поле горных пород при температурах выше точки Кюри, поле магнитных бурь, поля, обусловленные суточными вариациями ионосферы, пульсациями магнитосферы и т.д.). Изменения поля в целом носят сложный характер, но временные вариации плавно меняются от точки к точке, а пространственные слабо зависят от

времени. Интенсивность поля, генерируемого дополнительными источниками, обычно невелика ($\sim 1\%$ от интенсивности главного поля), но в короткие промежутки времени и на локальных участках она может достигать значительных величин. Поэтому главное геомагнитное поле обычно определяют усреднением по временному интервалу не менее года и площади $> 10^6 \text{ км}^2$.

Главным и основным для геохронологии донных осадков является свойство магнитного поля менять свое направление и испытывать вековые вариации — изменения, различающиеся по характерным временам на четыре порядка, имеющие различную природу и специфические особенности, объединенные лишь единственным свойством — они носят колебательный характер.

Магнитное поле описывается двумя векторами: \bar{H} (напряженность магнитного поля) и \bar{B} (магнитная индукция). Вектор \bar{H} характеризует поле, создаваемое внешними по отношению к рассматриваемому веществу источниками (токами). Вещество, помещенное в магнитное поле, приобретает магнитный момент, характеризующий поле, созданное источниками внутри вещества. Магнитный момент единицы объема (\bar{J}) называется намагниченностью. \bar{J} и H связаны простым соотношением

$$\bar{J} = \kappa \bar{H},$$

где коэффициент пропорциональности κ называется магнитной восприимчивостью.

Вектор магнитной индукции \bar{B} описывает суммарное поле, создаваемое внешними и внутренними источниками:

$$\bar{B} = \mu_0 (\bar{H} + \bar{J}),$$

где коэффициент пропорциональности μ_0 называют магнитной проницаемостью вакуума.

Для веществ, в которых \bar{J} и \bar{H} параллельны,

$$\bar{B} = \mu_0 (1 + \kappa) \bar{H} = \mu \bar{H},$$

где коэффициент пропорциональности μ называется магнитной проницаемостью вещества.

По магнитным свойствам все вещества можно разделить на три группы:

1) диамагнетики (κ отрицательное и $< 10^{-5}$ ед. СГС), магнитный момент направлен противоположно внешнему магнитному полю (инертные газы, вода, кварц, полевые шпаты, кальций, медь, серебро);

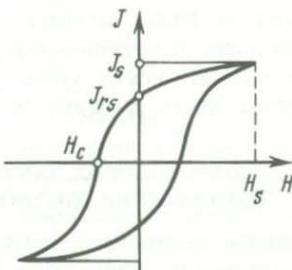
2) парамагнетики (κ положительное и $< 10^{-4}$ ед. СГС), магнитный момент направлен по полю (алюминий, кислород, сидерит, пирит, ильменит, хлорит и др.);

3) ферромагнетики (κ превышает иногда 10^3 ед. СГС) — железо,cobальт, никель. Зависимость от внешнего поля для ферромагнетиков носит более сложный характер (рис. 10), их намагниченность зависит не только от внешнего поля и от "предыстории" самого вещества. Основными характеристиками ферромагнетиков являются: поле насыщения (H_s), при этом достигается намагниченность насыщения J_s , при снижении поля от величины H_s до 0 ферромагнетик обладает остаточной намагниченностью J_{rs} . Чтобы уменьшить эту намагниченность до 0, необходимо приложить поле

H_c обратного направления, называемое коэрцитивной силой. Отношение остаточной намагниченности к индуцированной в геомагнитном поле называется соотношением Кенигсбергера. Ферромагнитные свойства теряются при нагреве до температуры Кюри (T_c), ферромагнетик при этой температуре становится парамагнетиком.

В основном ферромагнитные свойства осадочных пород определяются окислами железа: магнетитом (Fe_3O_4), магнетитом ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) и гематитом ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), для изверженных пород важную роль играют титаномагнетиты.

Рис. 10. Изменение намагниченности с изменением внешнего магнитного поля для ферромагнетиков и основные их параметры



Естественная остаточная намагниченность горных пород (NRM – natural remanent magnetization) может быть обусловлена различными причинами. Практически важными для геохронологии являются: термоостаточная, седиментационная (ориентационная), химическая и вязкая намагниченности.

Термоостаточная намагниченность (TRM – thermal remanent magnetization) возникает в изверженных породах при их застывании. При прохождении через точку Кюри возникает спонтанная намагниченность, которая при дальнейшем остывании как бы "вмораживается" в породу в направлении внешнего поля.

Зерна магнитных минералов при осаждении на дно стремятся ориентироваться по внешнему полю, после консолидации осадок приобретает седиментационную намагниченность (DRM – detrital remanent magnetization) в направлении действующего в этот момент поля. Последующие переориентировки поля уже не меняют первоначального направления.

Химическая остаточная намагниченность (CRM – chemical remanent magnetization) возникает, если в породе происходит образование магнитного минерала из немагнитного, либо один магнитный минерал преобразуется в другой магнитный минерал, либо происходит выделение магнитного минерала из раствора. Этот вид намагниченности является геохронологическим индикатором для генетических преобразований в исследуемых осадках. Направление намагниченности соответствует направлению поля в момент протекания диагенетических преобразований и может не соответствовать направлению поля в момент формирования породы в целом.

Вязкая намагниченность (VRM – viscous remanent magnetization) присутствует практически во всех породах, обычно она искажает направление первичной намагниченности, ее образование связано с протеканием термофлуктуационных и диффузионных процессов, связанных с упорядочением энергетического состояния системы.

Использование палеомагнитного метода в геохронологии основано на экспериментально установленном факте изменения магнитного поля Земли достаточно сложного ритмического характера. Параметры этого поля зафиксированы в изверженных и осадочных породах, намагничающихся по направлению магнитного поля. Наиболее четко фиксируются изменения направления магнитного поля. Большие затруднения возникают при попытках использования вековых вариаций, практически в зачаточном состоянии находятся исследования, связанные с попытками проведения геохронологических исследований по накоплению вязкой намагниченности. В последние годы начинают развиваться методы климатохронологии, использующие изменение состава магнитных минералов, связанное со сменой климатических условий, особенно большое значение приобрели эти исследования в связи с разработкой изотопно-кислородной шкалы.

§ 2. ГЕОХРОНОЛОГИЯ, ОСНОВАННАЯ НА СМЕНЕ НАПРАВЛЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Современное направление магнитного поля принято называть нормальным, противоположное – обратным. Изучение инверсий магнитного поля важно с точки зрения понимания механизма формирования геомагнитного поля, однако многочисленные и детальные исследования переходных зон полностью картину не прояснили. Известно, что время изменения полярности меньше 5 тыс. лет. Первоначально наблюдается понижение напряженности магнитного поля в 6–10 раз, отсюда предполагается, что поле снижается до 0 с последующим восстановлением напряженности до нормального значения. Считается, что во время инверсии поле не было дипольным. Объяснение механизма инверсии основано на работе гидромагнитного динамо. Появление турбулентности приводит к образованию областей с противоположным полем, когда влияние этих областей становится доминирующим, происходит инверсия магнитного поля (Паркинсон, 1986).

Еще в 1967 г. А. Храмовым и Л. Шолто был предложен первый вариант палеомагнитной шкалы для фанерозоя. В дальнейшем эта шкала совершенствовалась и уточнялась (Храмов и др., 1981). Смена эпох нормальной и обратной полярности длительностью ~1 млн лет происходила вплоть до позднего мела, но весь фанерозой она не захватила, часто фиксируются длительные интервалы, во время которых изменения полярности не происходило. В мезозое в целом преобладала нормальная полярность, в палеозое – обратная, в фанерозойской шкале выделено 10 крупных подразделений длительностью от 30 до 80 млн лет, обладающих специфическими чертами строения. Шкала построена как стратиграфическая, она получена при палеомагнитном изучении стратотипических разрезов.

1. ШКАЛА МОРСКИХ МАГНИТНЫХ АНОМАЛИЙ

На дне океана параллельно активным срединно-океанским хребтам выявлена система линейных магнитных аномалий. Эта система аномалий возникает при формировании новой коры в срединно-океанских хребтах. Расплавленная мagma, поднимаясь из мантии при охлаждении и прохождении через точку Кюри, приобретает термоостаточную намагниченность в направле-

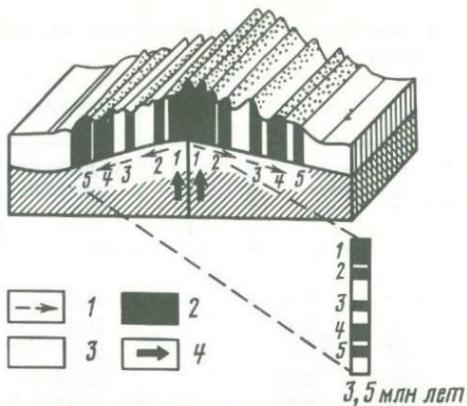


Рис. 11. Схема возникновения линейных магнитных аномалий и ее связь с данными магнитной съемки и палеомагнитной шкалой (Лисицын, 1980)

1 – направление расширения, 2 – нормальная намагниченность, соответствующая современной, 3 – обратная намагниченность, 4 – направление движения глубинного вещества

нии действующего в этот момент поля (гипотеза Вайна–Метьюза). Как следствие этой гипотезы последовательность аномалий должна определяться интервалами между инверсиями и быть симметричной относительно срединно-океанского хребта, т.е. возраст парных аномалий должен быть одинаковым, что в действительности и наблюдается. Центральная аномалия под хребтом должна иметь нормальную полярность (рис. 11).

Аномалии легко картируются при магнитной съемке буксируемыми за судами протонными магнитометрами. Амплитуда аномалий меняется от нескольких сотен до тысячи нанотесл и легко выделяется при измерениях с поверхности океана. Магнитные аномалии связаны с содержанием магнитных минералов в базальтовой магме, изливающейся в срединно-океанских хребтах на поверхность и образующей 2-й и 3-й слои океанской коры. В условиях высокого температурного градиента на глубинах 2 км при температурах $\sim 300^{\circ}\text{C}$ происходит зеленокаменное перерождение, а на больших глубинах – амфиболитизация базальтов. Эти процессы приводят к уничтожению магнитных минералов, поэтому основной вклад в величину магнитных аномалий вносят породы 2-го слоя океанской коры. В верхней мантии магнитны только серпентинизированные разности, но серпентинизация происходит лишь при температурах ниже 500°C , т.е. вдали от рифтовой зоны. Поэтому связь магнитных аномалий с породами 3-го слоя маловероятна.

По мере удаления от хребтов амплитуда аномалий падает, это падение связано с низкотемпературным преобразованием первичного титаномагнетита в титаномагнетит. В Атлантическом океане амплитуды аномалий падают в 7 раз, в Тихом океане в 2 раза. Эти отличия связаны с различными скоростями преобразования первичного титаномагнетита, обусловленными особенностями спрединга и в первую очередь с его скоростью, различающейся для этих океанов в несколько раз. В магнитных аномалиях с возрастом 30–40 млн лет амплитуды вновь возрастают. Это

Таблица 6. Интервал полярности кайнозойской системы магнитных аномалий (Харленд и др., 1985), упрощенно

№ аномалии	Интервалы границ, млн лет			№ аномалии	Интервалы границ, млн лет							
	Нормальная полярность	Обратная полярность			Нормальная полярность	Обратная полярность						
1	2	3	4	5	6							
1	0,00	—	0,73	—	0,92	—	20,95	—	21,22	—	21,45	
	0,92	—	0,97	—	1,67	—	21,45	—	21,78	—	21,97	
2	1,67	—	1,87	—	2,01	—	21,97	—	22,14	—	22,34	
	2,01	—	2,04	—	2,12	—	22,34	—	22,43	—	22,65	
	2,12	—	2,14	—	2,48	—	22,65	—	23,06	—	23,37	
2A	2,48	—	2,92	—	3,01	—	23,37	—	23,54	—	23,76	
	3,01	—	3,05	—	3,15	—	23,76	—	23,90	—	24,15	
	3,15	—	3,40	—	3,86	—	24,15	—	24,32	—	25,75	
3	3,86	—	3,98	—	4,12	—	7	25,75	—	25,88	—	25,94
	4,12	—	4,26	—	4,41	—		25,94	—	26,27	—	26,74
	4,41	—	4,49	—	4,59	—	7A	26,74	—	26,95	—	27,27
	4,59	—	4,79	—	5,41	—	8	27,27	—	27,36	—	27,44
3A	5,41	—	5,70	—	5,78	—		27,44	—	28,27	—	28,73
	5,78	—	6,07	—	6,42	—	9	28,73	—	29,39	—	29,45
3B	6,42	—	6,55	—	6,77	—		29,45	—	29,91	—	30,48
4	6,77	—	6,86	—	6,94	—	10	30,48	—	30,84	—	30,90
	6,94	—	7,34	—	7,39	—		30,90	—	31,17	—	32,19
	7,39	—	7,44	—	7,81	—	11	32,19	—	32,58	—	32,65
4A	7,81	—	8,18	—	8,40	—		32,65	—	33,11	—	33,57
	8,40	—	8,49	—	8,80	—	12	33,57	—	34,06	—	36,73
	8,80	—	8,87	—	8,98	—	13	36,73	—	36,95	—	37,02
5	8,98	—	9,13	—	9,17	—		37,02	—	37,40	—	38,64
	9,17	—	9,47	—	9,48	—	15	38,64	—	38,80	—	38,83
	9,48	—	9,75	—	9,78	—		38,83	—	38,98	—	39,30
	9,78	—	10,03	—	10,05	—	15A	39,30	—	39,48	—	39,60
	10,05	—	10,30	—	10,43	—	16	39,60	—	39,82	—	39,86
	10,43	—	10,48	—	10,91	—		39,86	—	40,17	—	40,39
	10,91	—	10,99	—	11,47	—	17	40,39	—	41,07	—	41,13
5A	11,47	—	11,63	—	11,77	—		41,13	—	41,29	—	41,34
	11,77	—	12,03	—	12,36	—		41,34	—	41,60	—	41,74
	12,36	—	12,41	—	12,49	—	18	41,74	—	42,08	—	42,14
	12,49	—	12,54	—	12,76	—		42,14	—	42,47	—	42,51
	12,76	—	12,94	—	13,15	—		42,51	—	42,84	—	43,52
	13,15	—	13,41	—	13,65	—	19	43,52	—	43,87	—	44,31
	13,65	—	14,04	—	14,16	—	20	44,31	—	45,49	—	47,46
	14,16	—	14,63	—	14,82	—	21	47,46	—	48,69	—	49,91
5B	14,82	—	14,93	—	15,09	—	22	49,91	—	50,43	—	51,39
	15,09	—	15,23	—	16,20	—	23	51,39	—	51,57	—	51,60
5C	16,20	—	16,50	—	16,54	—		51,60	—	52,02	—	52,22
	16,54	—	16,72	—	16,79	—		52,22	—	52,26	—	52,36
	16,79	—	16,98	—	17,58	—		52,36	—	52,55	—	52,77
5	17,58	—	17,91	—	18,13	—		52,77	—	53,13	—	55,60
	18,13	—	18,15	—	18,59	—	25	55,60	—	56,33	—	57,52

Таблица 6 (окончание)

1	2	3	4	5	6
5	18,59	- 19,12	- 19,41	26	57,52 - 58,19 - 61,00
6	19,41	- 20,50	- 20,95	27	61,00 - 61,62 - 62,55
28	62,55	- 63,57	- 64,03	32	69,48 - 69,72 - 69,96
29	64,03	- 64,86	- 65,39		69,96 - 71,40 - 71,76
30	65,39	- 66,88	- 66,97		71,76 - 71,81 - 72,06
31	66,97	- 67,74	- 69,48	33	72,06 - 78,53 - 82,93

увеличение коррелирует с возрастанием содержания железа и титана и резким усилением частоты инверсий (Карасик и др., 1983).

В рамках тектоники литосферных плит постоянно нарастающееся дно должно хранить в себе запись истории магнитного поля, т.е. появляется возможность создания геохронологической шкалы морских магнитных аномалий. В настоящее время выделены две системы магнитных аномалий: кайнозойская и позднемезозойская.

Кайнозойская система магнитных аномалий (0–83 млн лет) насчитывает 33 аномалии. Первая аномалия соответствует современной нормальной полярности магнитного поля, каждая последующая аномалия отражает увеличивающуюся со временем зону смены полярности (табл. 6). Геохронологическое обеспечение шкалы морских аномалий осуществлялось прежде всего прямым радиометрическим датированием базальтов, поднятых при морском глубоководном бурении (DSDP), или определением возраста прилегающих осадков биостратиграфическими методами. Мощности зон варьируют, и по последовательности этих мощностей их можно опознавать и выделять в различных частях океана. В некоторых случаях использовалось допущение о постоянстве скорости спрединга. Постоянно нарастающее количество информации, получаемой при глубоководном бурении, позволяет контролировать правильность геохронологической шкалы. На рис. 12 приведены результаты подобного сравнения, свидетельствующие о ее высокой достоверности.

Позднемезозойская шкала магнитных аномалий насчитывает 22 аномалии с номерами от M0 до M29 (119–165 млн лет). Важнейшими M-аномалиями в Тихом океане являются Японская, Гавайская и Феникс, в Атлантическом океане – аномалии Кетли западнее Бермудских островов. В табл. 7 приведены возрастные границы аномалий для этой шкалы.

Дно океана, образовавшееся во временном интервале между выше-приведенными шкалами (83–119 млн лет), носит название "спокойной зоны мела". Считается, что в это время полярность магнитного поля была нормальной, за исключением нескольких (< 0,03 млн лет) коротких интервалов обратного поля.

Работа по выявлению магнитных аномалий на дне океана еще не завершена. Кроме обширных магнитоспокойных зон, отражающих периоды постоянного магнитного поля, есть участки дна с вторичными изменениями или проникновением силлов в осадочную толщу уже после формирования коры (островные гряды, горячие точки и т.д.) Аномалии отсутствуют и на склонах и шельфах с корой континентального или переходного типа. Выяв-

Таблица 7. Интервалы полярности позднемезозойской шкалы магнитных аномалий (Харленд и др., 1985), упрощенно

№ аномалии	Интервалы границ, млн лет		
	Нормальная полярность	Обратная полярность	
M0	—	118,21	—
M1	119,00	—	122,46
M2, M3	122,96	—	123,83
M4, M5	126,42	—	127,64
M6	128,31	—	128,49
M7	128,63	—	128,83
M8	129,33	—	129,73
M9	130,03	—	130,38
M10	130,96	—	131,39
	131,80	—	132,24
	132,29	—	132,71
	132,73	—	133,11
M11	133,43	—	134,42
	134,98	—	135,03
	135,49	—	136,39
M12	136,52	—	136,89
	137,79	—	137,91
	138,15	—	138,55
M13	138,69	—	138,99
M14	139,51	—	139,84
M15	140,85	—	141,64
M16	142,28	—	144,08
M17	144,81	—	145,27
M18	146,94	—	147,57
M19	148,04	—	148,18
	148,27	—	149,41
M20	149,93	—	150,27
	150,34	—	151,07
M21	152,03	—	153,24
M22	153,77	—	155,51
	155,57	—	155,63
	155,69	—	155,77
	156,71	—	156,86
M23	157,06	—	157,47
	157,79	—	157,81
M24	158,51	—	158,89
	159,30	—	159,33
	159,56	—	159,70
	160,00	—	160,40
M25	160,58	—	160,90
	161,19	—	161,36
	161,45	—	161,56
	161,65	—	161,80
M26	161,92	—	162,03
	162,12	—	162,20
	162,29	—	162,38
	162,43	—	162,65
M27	162,82	—	162,05
M28	163,22	—	163,35
M29	163,78	—	164,82

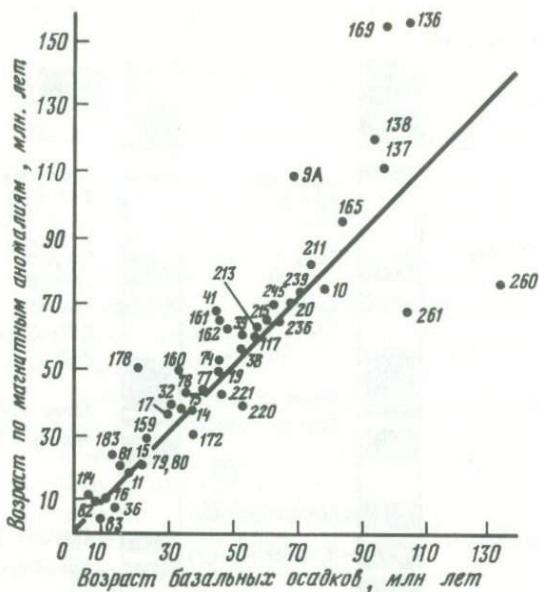


Рис. 12. Сопоставление возраста базальтового фундамента (ложа океана) и возраста, определенного по магнитным аномалиям по данным глубоководного бурения (Лисицын, 1980)

ление магнитных аномалий на отдельных участках осложняется изменением положения оси спрединга с течением времени.

Тем не менее шкала морских магнитных аномалий является в настоящее время наиболее точной единой шкалой геологического времени за последние 165 млн лет. Эта точность обусловлена непрерывностью протекания процессов образования новой коры в спрединговых хребтах, имеющих глобальный характер для всей Земли в целом.

Шкала морских магнитных аномалий активно использовалась при изучении глобальных закономерностей строения осадочной толщи Мирового океана (Лисицын, 1974, 1978). По результатам магнитной съемки буксируемыми за судном протонными магнетометрами определялся возраст фундамента осадочной толщи, мощность которой фиксировалась непрерывным сейсмическим зондированием, осуществлявшимся также на ходу судна.

2. Палеомагнитная шкала верхнего плиоцена и четвертичной системы

Первый вариант магнитохронологической шкалы был предложен А. Коксом с сотр. в 1963 г. В этой шкале было выделено четыре эпохи смены полярности, которые нумеровались последовательно от современности. Геохронологическое обоснование было проведено по 3 датировкам лавовых потоков Италии, выполненным еще в 1959 г. М. Руттеном, и 6 датировкам лавовых потоков Калифорнии. В 1964 г. этим же автором предложен новый вариант шкалы: эпохи магнитной полярности Земли названы

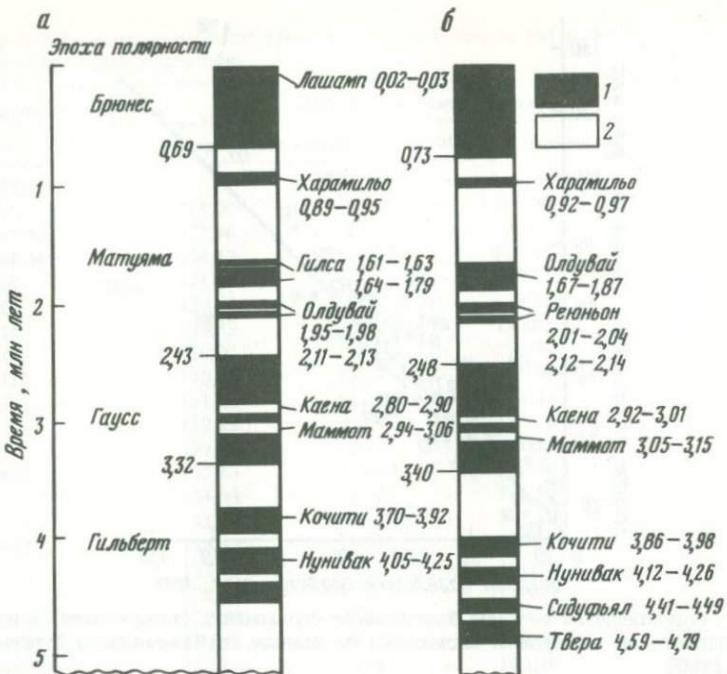


Рис. 13. Палеомагнитные шкалы верхнего плиоцена и четвертичной системы: а – шкала А. Кокса 1969 г.; б – шкалы У. Харленда, А. Кокса и др. 1985 г.

1 – положительная полярность; 2 – отрицательная полярность

собственными именами – Брюнес, Матуяма, Гаусс, Гильберт и было выделено два кратковременных эпизода – Олдувай и Маммут. Последующими многочисленными исследованиями других авторов выделены эпизоды – Харамильо, Гилса, Каена. По эффузивам о-ва Нунивак на Аляске А. Кокс и др. в 1967 г. выделили эпизоды Кочити и Нунивак.

В 1968 г. А. Коксом, Р. Доэллом и Г. Далримплом построена шкала, в основу которой было положено уже 130 определений абсолютного возраста, при этом датировки были отобраны с низкими экспериментальными погрешностями. Возраст соответствующих границ эпох составил 0,69; 2,43 и 3,32 млн лет. Возраст нижней границы эпохи Гильберт определен не был. Эпоха обратной полярности Матуяма содержала три эпизода положительной полярности: Харамильо, Гилса и Олдувай, эпоха прямой полярности Гаусс – два эпизода обратной полярности: Каена и Маммут, а в эпохе обратной полярности Гильберт выделено два эпизода прямой полярности Кочити и Нунивак.

Увеличение количества радиометрических датировок приводило к уточнению границ эпох, но чрезвычайно запутывало ситуацию с эпизодами. С увеличением количества датировок расширялась область возможного существования эпизодов, но одновременно внутри этих областей увеличивалось количество определений с полярностью противоположной полярности эпизода. При помощи набора дискретных датировок трудно выделить не только продолжительность, но и количество эпизодов.

В 1969 г. А. Кокс использовал результаты, полученные при разработке шкалы морских магнитных аномалий для определения границ эпизодов Харамильо, Олдувай, Каена, Маммот и границу эпох Гаусс и Матуяма. Шкала А. Кокса 1969 г. приведена на рис. 13,а (она широко использовалась при определении возраста донных отложений в течение длительного периода).

В 1985 г. группа авторов (Харланд и др., 1985) (в число авторов входил и А. Кокс) составила новый вариант шкалы на последние 5 млн лет, геохронологическая привязка обеспечивалась 354 К-Аг датировками изверженных пород из разных районов мира (рис. 13,б). В новой шкале уточнены границы эпох, введены поправки на новые константы распада, отсутствуют эпизоды Лашамп в эпохе Брюнес и Гилса в эпохе Матуяма. В эпохе Гильберт введены два новых эпизода Сидуфьял и Твера.

Шкалу верхнего плиоценена и четвертичной системы можно использовать для геохронологических исследований лишь непрерывных последовательностей осадков. Эта непрерывность может быть выявлена лишь в процессе исследований, поэтому практически палеомагнитный метод может быть эффективен лишь в паре с другими методами (обычно радиометрический или биостратиграфический), с помощью которых можно сопоставлять экспериментальное распределение направлений магнитного поля в колонке донных осадков с теоретической шкалой.

Работы по расширению временного интервала шкалы постоянно продолжаются. В настоящее время некоторые исследователи выделяют 5-ю и 6-ю эпоху магнитной полярности с границами соответственно 5,3; 5,8 и 6,6 млн лет, но эти границы еще нуждаются в уточнении, как и количество, и возраст, и продолжительность эпизодов всех эпох магнитной полярности (Певзнер, 1982).

3. Эпизоды и экскурсы эпохи Брюнес

Эпизод (ивент). Это короткий временной интервал ($\sim 10^5$ лет) между двумя инверсиями. Экскурс – кратковременное ($\sim 10^4$ лет) отклонение геомагнитного поля на угол $60\text{--}120^\circ$ с последующим возвращением в исходное состояние. В некоторых случаях направление поля может измениться на обратное, но в отличие от эпизода это происходит в течение короткого промежутка времени. Четкого разграничения между этими понятиями не существует и часто их бывает трудно различать.

Единого мнения по структуре палеомагнитной шкалы эпохи Брюнес не существует. В настоящее время выделено 13–16 разновозрастных экскурсов (Морген, 1986; Гурарий и др., 1983). В табл. 8 приведена сводка результатов. Подробный анализ каждого выделенного экскурса приведен в монографии В.А. Зубакова (1986).

Эпизод или экскурс могут считаться достоверно установленными, если они имеют точный возраст, выявлены в разрезах, расположенных достаточно далеко один от другого, и если не вызывает сомнений первичная намагниченность анализируемых образцов (Певзнер, 1982). К сожалению, ни одно из выделенных событий этому требованию не удовлетворяет, в последнем варианте палеомагнитной шкалы верхнего плиоценена и четвертичной системы (см. рис. 13) эпоха Брюнес выделена как эпоха только

Таблица 8. Основные характеристики эпизодов (экскурсов) эпохи Брюнес (Гурарий и др., 1983)

№	Возраст, тысяч лет	Количество		Название
		мест	разрезов	
1	11–13,5	36	105	Гетенбург
2	23–25	22	43	Моно (Лашамп)
3	40–47	17	31	Каргалово
4	105–120	30	59	Блейк
5	176–186	9	14	Бива I
6	200–215	8	26	Ямайка
7	266 ± 30	13	19	Чаган
8	292–298	17	26	Бива II
9	350–367	11	23	Бива III
10	400	8	16	Эмперор
	430–435	—	—	?
11	470	5	9	Елунино V
12	560	9	13	Елунино VI
13	620	8	13	Елунино VII

нормального направления магнитного поля. Существующие точки зрения можно свести к трем принципиальным позициям (Поспелова и др., 1986):

1) экскурсы проявляются в локальных участках в разное время и представляют собой вариации локального недипольного поля;

2) экскурсы представляют вековые вариации с аномально большой амплитудой;

3) часть экскурсов глобальна и одновременна для Земли в целом.

В решении Всесоюзного семинара рабочих групп "Магнитная стратиграфия" и "Тонкая структура геомагнитного поля" Научного совета по геомагнетизму при Президиуме АН СССР (г. Саратов, 1983 г.) отмечалось, что имеются две взаимоисключающие точки зрения на структуру геомагнитного поля эпохи Брюнес. Согласно одной из них фиксируемые отклонения от устойчивого нормального положения поля обусловлены чисто геологическими и техническими причинами. К сожалению, ситуация в настоящее время такова, что сторонники каждой из этих позиций находят серьезные аргументы для обоснования своих взглядов.

Закономерности возникновения эпизодов и экскурсов пока еще не выявлены. Неясно, являются ли экскурсы незавершенными инверсиями или представляют крупноамплитудные вариации. Или какое поле — дипольное или недипольное — ответственно за их возникновение. Основным недостатком позиции исследователей, отстаивающих глобальность эпизодов и экскурсов эпохи Брюнес, заключается в том, что построенные авторами шкалы основаны на суммировании результатов по отдельным разрезам, в каждом из которых, как правило, выделяется 1–2 аномальные зоны. Данные по морфологии эпизодов и экскурсов противоречивы. Так, событие Гетенбург фиксируется либо в виде полного обращения поля, либо в виде горизонтов с обратной намагниченностью, в некоторых случаях в виде однополярной магнитной аномалии (Третяк и др., 1986б), и часто

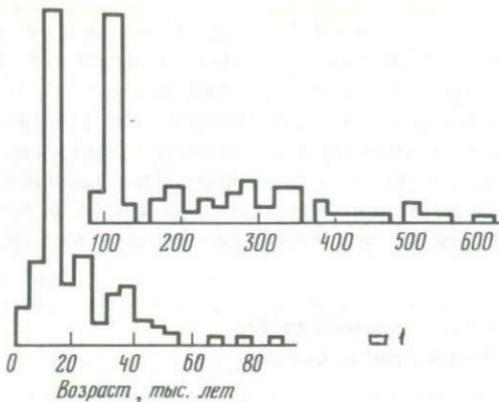


Рис. 14. Гистограмма распределения во времени выделяемых аномалий геомагнитного поля (Писаревский, 1984)

все эти вариации проявляются в одном районе. Временной интервал 10–45 тыс. лет авторы работы (Третяк и др., 1986а) считают вообще единым "интервалом возмущенного поля", во время которого происходят многочисленные экскурсы, фиксируемые в виде палеомагнитных аномалий, имеющих лишь региональный характер.

Неодинаковые результаты часто появляются даже по одному стратиграфическому горизонту. Так, С.С. Фаустов и др. (1986) приводят пример изучения разреза Хаджимус тремя исследователями: М.А. Певзнером, Г.А. Поспеловой и А.Н. Третяком. Выделенный Г. Поспеловой экскурс в дофиновском горизонте не подтвержден детальными исследованиями А.Н. Третяка. Экскурсы, выделенные А.Н. Третяком в зоне обратной полярности, не отмечены М.А. Певзнером, а по данным Г.А. Поспеловой они занимают меньшую мощность.

Тем не менее наличие аномалий магнитного поля, проявляемых в виде эпизодов или экскурсов во многих районах, сомнений не вызывает. Особенно хорошее геохронологическое обеспечение имеют события в интервале радиоуглеродного метода датирования: Гетенбург, Моно, Каргополово. Они обнаружены в разных точках земного шара по большому числу разрезов (Гурарий и др., 1983). То же можно сказать и об эпизоде Блейк. Остальные события плохо обеспечены датировками, и их положение на геохронологической шкале сомнительно.

С.А. Писаревским (1984) проанализированы результаты более 1000 исследований, выявивших палеомагнитные аномалии. Построенная гистограмма (рис. 14) надежно выделяет лишь три наиболее молодых события (Гетенбург, Моно, Каргополово). Если фиксируемые события представляют вековые вариации с аномально большой амплитудой, т.е. отражают локальные особенности мелкомасштабной турбулентности, "размазанная" временная картина является вполне обоснованной, так как выбросы в разных районах земной поверхности могут появляться последовательно во времени, отражая движение какой-либо интенсивной мелкомасштабной ячейки в ядре, возмущающей конвективное движение (Гурарий, Петрова, 1981).

Причину столь неопределенной ситуации большая часть авторов видит не в пространственных особенностях изменения магнитного поля во время экскурса, а в том, как эти изменения зафиксировались в горных породах (перерывы накопления осадков, переотложения, биотурбация, погрешности отбора, надежность выделения первичной намагниченности и т.д.). В настоящее время не представляется возможным индентифицировать каждый эпизод или экскурс по магнитным характеристикам, а это означает, что их использование для целей геохронологии сомнительно и прежде всего.

4. Ориентационная намагниченность и геохронология донных осадков

4.1. Механизм формирования ориентационной намагниченности

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических исследований, ясность в понимании процесса формирования ориентационной намагниченности донных осадков в настоящее время отсутствует.

Изучение ориентационной намагниченности было начато в 1940-е гг. нашего столетия, и уже на первых этапах исследований удалось выявить ряд общих закономерностей (Храмов, 1968):

- 1) при слабом поле намагниченность пропорциональна его величине, при дальнейшем увеличении поля она достигает насыщения;
- 2) такую же зависимость намагниченность обнаруживает от высоты падения частиц и времени осаждения;
- 3) намагниченность осадка пропорциональна концентрации ферромагнитных частиц;
- 4) для частиц правильной симметричной формы направление намагниченности совпадает с направлением поля H , для асимметричных частиц имеет место занижение угла наклонения в пределах 5–30°. Намагниченность осадков образуется последовательно в три различных этапа: оседание в водной толще, процессы на границе вода–осадок, постседиментационные процессы. Рассмотрим эти этапы. При изложении мы будем использовать материалы обзора К. Верозуба (Verosub, 1977), составленного по результатам исследований за предшествующие 40 лет.

Водная толща. В соответствии с простейшей моделью Т. Нагаты при осаждении частиц в водной толще возникает первичная намагниченность при взаимодействии магнитных моментов частиц с магнитным полем Земли. Характерное время поворота магнитного момента в направлении поля H определяется выражением (Черноус, Щербаков, 1980)

$$t = \frac{8\pi\eta}{mH} \approx \frac{0,1}{Jr^3},$$

где η – коэффициент внутреннего трения жидкости [для воды $\eta = 10^{-2}$ (см²·с)], r – радиус частиц, J – намагниченность частиц, Гс. Остаточная намагниченность даже крупных частиц ≥ 1 Гс, при $H = 1$ э частицы поворачиваются по полю за доли секунды, т.е. намагниченность в земном поле должна достигать насыщения. Однако, как отмечалось выше, уже в ранних

лабораторных экспериментах было обнаружено, что наклонение, измеренное в осадках, не совпадает с наклонением внешнего магнитного поля. Р.Кингом в 1955 г. было выведено эмпирическое соотношение, связывающее оба наклонения $\operatorname{tg} I_0 = f \tan I_1$, где I_0 — наклонение, наблюдаемое в осадках, I_1 — наклонение приложенного поля, f — константа (для исследованных осадков она составляла величину 0,4). Р.Кинг предположил, что изменение наклонения обусловлено отличием частиц от сферической формы. Несферические частицы могут при осаждении вращаться, и это вращение (свойство пропеллерности) и обуславливает изменение наклонения. При такой трактовке f можно рассматривать как долю сферических частиц в осадке.

М.Черноус и В. Щербаков (1980) рассмотрели влияние тепловых флюктуаций и асимметрии формы частиц на величину наклонения. Намагниченность осадка с учетом тепловых флюктуаций описывается формулой Ланжевена

$$J = mn \left(\operatorname{cth} \frac{mH}{kT} - \frac{kT}{mH} \right).$$

В соответствии с этим соотношением область значительного влияния случайных вращений на ориентацию частиц можно найти из неравенства (при $H = 0,5$ э)

$$\frac{mH}{kT} \approx \frac{Jr^3}{8 \cdot 10^{-14}} \leq 1.$$

По оценкам М. Черноуса и В. Щербакова, для однодоменных частиц магнетита ($J \approx 500$ Гс) тепловое движение разориентирует частицы с размерами $\sim 0,06$ мкм, для многодоменных ($J \approx 1$ Гс) — $< 0,5$ мкм. Для гематитовых частиц значения увеличиваются на порядок. В целом, учет тепловых функций приводит к разориентировке лишь частицы самой мелкодисперсной фракции.

Анализ гидродинамического движения частиц в магнитном поле, проведенный М. Черноусом и В. Щербаковым (1980), показал, что частицы правильной формы размерами до 50 мкм при оседании в спокойной воде не испытывают гидродинамических сил, для них справедлива модель Т. Нагаты. Частицы асимметричной формы вращаются в магнитном поле, и наклонение вектора намагниченности при слабом поле выше наклонения внешнего поля, в сильном поле намагниченность достигает насыщения. Анализ полученных авторами соотношений показывает, что существенной разориентировке за счет гидродинамических сил подвержены частицы в диапазоне 0,5–10 мкм в зависимости от асимметрии формы. Учет гидродинамических сил приводит к завышению наклонения, в то время как в осадках наблюдается занижение значений этого угла. Эти результаты косвенно свидетельствуют о том, что процессы в водной толще не играют главной роли в формировании намагниченности осадка, основные процессы происходят в момент касания дна и в постседиментационный период.

Процессы на границе вода—осадок. Изменение наклонения намагниченности в момент касания дна может быть объяснено тремя различными процессами.

1. В 1960 г. Д. Гриффитс экспериментально показал, что при осаждении

в водной толще изменение наклонения практически не зависит от размера частиц и что в экспериментах Р. Кинга доля сферических частиц была выше, чем 0,4. Д. Гриффитс предложил свое альтернативное объяснение занижения наклонения. Это занижение образуется в момент касания дна, когда намагниченная частица скатывается в ближайшую депрессию. Угол поворота при скатывании определяет величину изменения наклонения

$$\tan I_0 = 2 \cos \psi / (I + \cos \psi) \tan I_1,$$

где ψ – средний угол, на который поворачивается частица при скатывании. Для зарегистрированной в экспериментах Р. Кинга величины $I = 0,4$ значение угла ψ составляет 70° .

2. В 1955 г. Р. Кинг в лабораторных экспериментах обнаружил эффект изменения наклонения при отложении осадка на склонах. Величина отклонения соответствует наклону поверхности осадка. Изменение наклонения обусловлено тем обстоятельством, что частица, катящаяся в депрессию вниз по склону, поворачивается на угол $\psi + \alpha$ (α – угол наклона склона), а если она попадет в депрессию с противоположной стороны, угол поворота составит $\psi - \alpha$. Различие этих углов и приводит к изменению наклонения.

3. Р. Кинг в 1955 г. показал, что при осаждении в горизонтально движущемся потоке на частицу действует усилие, вращающее ее относительно горизонтальной оси, перпендикулярной направлению потока. Это усилие развивается в непосредственной близости дна в области максимального градиента скорости потока жидкости. Это вращение приводит к изменению и наклонения, и склонения. В одном из экспериментов ошибка наклонения составила 30° для потока, направленного под углом 145° к приложенному полю.

Таким образом, все три вышеперечисленных процесса вполне объясняют наблюдаемое экспериментально изменение наклонения.

Постседиментационная намагниченность. В 1964 г. Е. Ирвинг и А. Майор поставили лабораторный эксперимент на искусственной смеси осадка, состоящего из кварца и магнетита. Первоначально сухой осадок увлажнялся и помещался в магнитное поле, вода затем удалялась и в этом же поле осадок высушивался. В диапазоне изменения наклонения приложенного поля от 3 до 90° не было обнаружено никаких отличий между направлением приложенного поля и направлением намагниченности в осадке (рис. 15). Отсюда следует неизбежный вывод: носители намагниченности способны менять свое направление в водонасыщенном осадке, и окончательная намагниченность в конечном итоге определяется в постседиментационном процессе. Этому выводу благоприятствует и то обстоятельство, что эксперименты в лабораторных условиях, в которых зафиксировано изменение наклонения, проводятся в условиях, мало напоминающих естественные, прежде всего по скоростям накопления осадков.

В лабораторных экспериментах осадки накапливаются со скоростями несколько миллиметров в день, в природных условиях скорости накопления меняются в широком интервале значений от года до миллиона лет. Большая часть лабораторных экспериментов проводилась с материалом гляциальных варв, это довольно специфический материал. Изменения наклонения фиксируются достаточно надежно и в природных образованиях

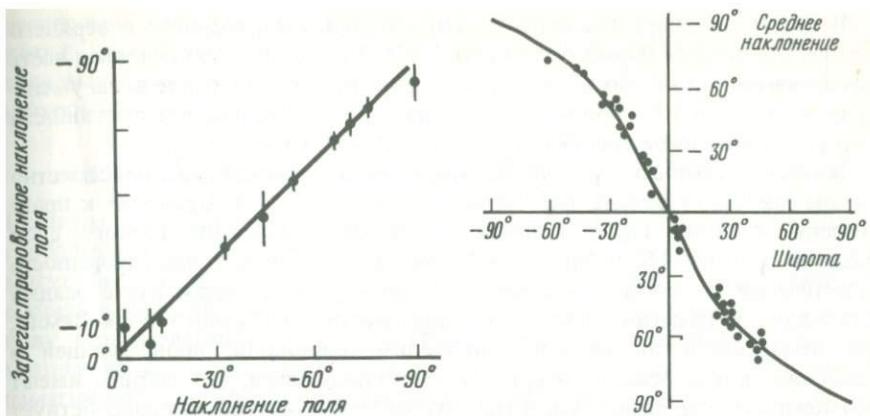


Рис. 15. Постседиментационная намагниченность искусственных осадков в экспериментах Е. Ирвинга и А. Майора (по: Verosub, 1977)

Рис. 16. Теоретическое (сплошная линия) изменение наклонения с широтой для поля аксиального диполя и экспериментальные результаты (точки), представляющие усредненные по 700000-летним интервалам значения наклонения, зарегистрированные Н. Опдейком и К. Генри в 52 колонках из всех океанов (по: Verosub, 1977)

глациальных варв, образующих послойные годовые последовательности, а эти отклонения лежат вне возможных пределов вековых вариаций (Verosub, 1977). Во всяком случае, в экспериментах с осадками небольшого озера в Миннесоте (США), проведенных в 1975 г. С. Леви и С. Банерджи, изменения наклонения не было зафиксировано, осадки намагничивались по направлению приложенного поля.

Первые детальные исследования намагниченности донных осадков, проведенные М. Кеном в 1963 г., позволили ему сделать три важных вывода:

- наклонение в осадках соответствует наклонению земного поля, т.е. описывается уравнением $\tan I = 2 \cos \theta$, где I — наклонение, θ — географическая широта;
- биотурбация нарушает намагниченность осадков, поступающих на границу вода—осадок;
- переотложенный или деформированный осадок может приобрести постседиментационную намагниченность.

В 1966 г. С. Харрисон на основе изучения 38 колонок, отобранных в диапазоне широт, перекрывающих почти 90° , показал, что наклонение соответствует полю аксиального диполя, но в каждой колонке им анализировалось не более 6–16 образцов. В 1969 г. Н. Опдейк и К. Генри показали, что наклонение соответствует полю аксиального диполя (рис. 16), но в каждой колонке для эпохи Брюнес этими авторами анализировалось не менее 100 образцов. Таким образом, измерения наклонения в глубоководных осадках показывают, что ошибка наклонения, возникающая при отложении в водной толще и на границе вода—осадок и обусловленная протеканием фундаментальных физических процессов, в глубоководных осадках не фиксируется. Отсюда еще раз следует неизбежный вывод — после отложения осадки перемагничиваются в направлении земного поля.

В опытах по переосаждению красноцветных глин среднего и верхнего карбона и нижней перми А.Н. Храмов (1968) показал, что основная часть намагниченности возникает в самом осадке, когда содержание воды уменьшается от 70 до 30%, при влажности ниже 30% изменения намагниченности осадка с изменением внешнего поля уже не происходило.

Жизнедеятельность придонных организмов, фиксируемая повсеместно на дне Мирового океана (кроме бескислородных зон), приводит к практически полному перемешиванию верхнего 5–20-сантиметрового слоя осадков (на шельфе часто до 60–150 см), первичная намагниченность практически полностью исчезает, а поскольку в конечном итоге осадки оказываются намагниченными по направлению магнитного поля Земли, эта намагниченность является постседиментационной, происходящей в условиях, когда осадки содержат еще столько влаги, что частицы имеют возможность поворачиваться в магнитном поле. Биотурбация способствует увлажнению осадка в слое жизнедеятельности, поэтому биотурбированные осадки практически всегда намагниченены по внешнему полю, в отличие от гляциальных варв, откладывающихся как раз в условиях отсутствия перемешивания.

Тем не менее в последующих экспериментах это, казалось бы, логичное и достаточно убедительное объяснение не подтвердилось. Оказалось, что осадок даже при влажности 80–90% может сохранять стабильную намагниченность. Теория, объясняющая это явление, базируется на изучении физико-химических процессов в растворах глинистых частиц. Придонные слои осадка и представляют собой концентрированную суспензию глинистых и песчаных частиц в водной среде. Сцепление частиц в этих суспензиях обусловлено силами Ван-дер-Ваальса или для заряженных частиц – электрическими силами. Поэтому осадок в водной среде обладает одновременно упругостью, вязкостью и пластичностью. Механизм образования постседиментационной намагниченности с учетом этих процессов рассмотрен В. Шербаковым и В.Шербаковой (1986). Согласно данным этих авторов, образование намагниченности может быть связано лишь с развитием пластических и вязких процессов. Фиксирование намагниченности начинается с развитием необратимых пластических деформаций при напряжении сдвига, превышающего предел текучести. Характерное время этого процесса 10^5 – 10^{12} с. Дальнейшее образование намагниченности связано с развитием вязкого течения, характерное время ориентации для этого процесса – 100 суток – 10^5 лет; это время резко возрастает с уменьшением влажности и может достигать и даже превышать возраст Земли.

В соответствии с новой теорией верхний полужидкий слой осадков находится в гелеобразном состоянии, способствующем сохранению первоначальной намагниченности, и лишь биотурбация, встряхивание осадка при землетрясениях и тектонических подвижках, переотложения способны нарушить эту первоначальную ориентацию. Последующее ориентирование по внешнему полю обусловлено пластическими деформациями и вязким течением (Шербаков, 1983).

Теоретическое обоснование постседиментационного намагничивания донных осадков в направлении земного магнитного поля еще далеко от завершения, однако огромное количество экспериментальных данных свидетельствует о соответствии намагниченности донных осадков полю

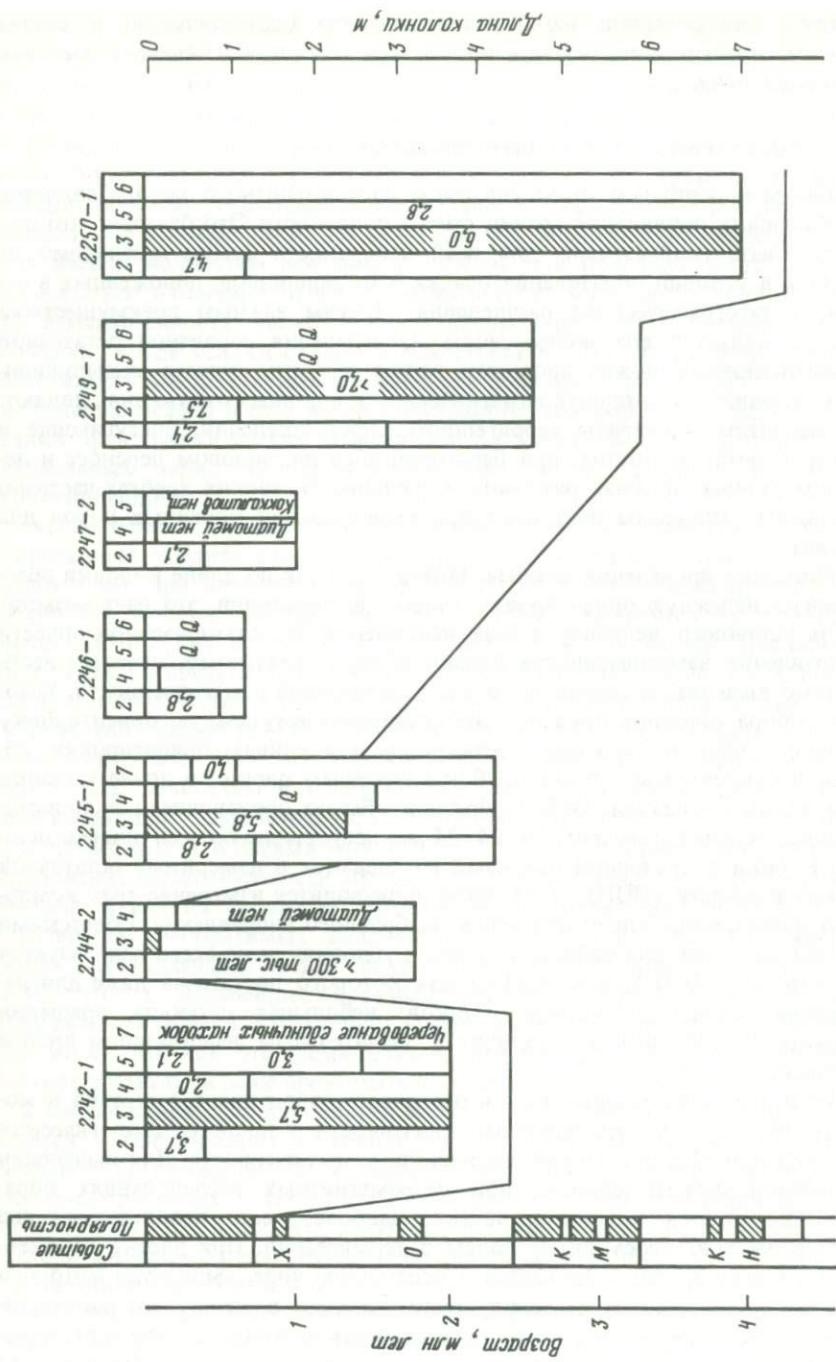
центрального диполя и о длительном, сравнимом с возрастом Земли сохранении приобретенной намагниченности. Это обстоятельство и ставит палеомагнитный метод в ряд наиболее надежных и обоснованных методов геохронологии.

4.2. Геохронология донных отложений

Главным и основным преимуществом палеомагнитного метода является глобальность проявления границ смены полярности. Это означает, что они могут быть использованы для всей поверхности Земли независимо от состава и условий образования осадка и от принципов, положенных в основу стратиграфического расчленения. Другим важным преимуществом метода является его экспрессность. Определения первичной остаточной намагниченности можно проводить прямо на борту судна в экспедиционных условиях. Носителями намагниченности в донных отложениях являются магнитные минералы терригенного происхождения, поступающие в океан с речным стоком, при береговой абразии, золовом переносе и ледовом разносе. В зонах разломов и срединно-океанских хребтах частично магнитные минералы поступают при выветривании коренных пород дна океана.

Методика проведения анализа. Отбор образцов по длине колонки обеспечивает надежную ориентировку только по вертикали, это дает возможность установить величину и знак наклонения. В экваториальной области направление намагниченности близко к горизонтальному, поэтому необходимо выделять и склонение вектора остаточной намагниченности. Условия отбора образцов пока не обеспечивают азимутальную ориентировку пробоотборников, поэтому устанавливается единая ориентировка образцов относительно стенки трубок нанесением риски по длине колонки при ее выталкивании. Отбор образцов обычно производится в полистироловые кубики размером 24×24×24 мм непрерывно по всей длине колонки. Кубики с влажными осадками помещаются в измеритель остаточной намагниченности (ИОН), в котором производится измерение трех компонент намагниченности относительно выбранного направления. Советскими исследователями для работы в судовых условиях чаще всего используется магнитометр ИОН-1, чувствительность которого достаточна даже для измерения сильнокарбонатных осадков, небольшая скорость вращения образца (50 об/мин) не приводит к значительным деформациям проб в кубиках.

Большая часть изверженных и осадочных пород после фиксации в момент образования первичной намагниченности в процессе геологической истории приобретают вторичную вязкую намагниченность. Для выделения первичной намагниченности при палеомагнитных исследованиях образец подвергается магнитной чистке. Наиболее часто используются два метода чистки: переменным полем и термическая. При чистке переменным полем образец помещается в переменное поле, амплитуда которого плавно понижается от значения, превышающего величину коэрцитивной силы до нуля, при этом должно отсутствовать постоянное поле, а переменное поле должно изменяться по синусоидальному закону. Компенсация постоянного поля обычно производится кольцами Гельмгольца. Практи-



чески чистку приходится проводить в несколько этапов с постепенным увеличением поля, так как четкой границы, при которой снимается вязкая намагниченность, нет. После каждого этапа проводятся измерения направления намагниченности. Вязкая намагниченность распределена по направлениям случайно, критерием ее отсутствия после очередного этапа является минимальный разброс направлений фиксируемой намагниченности при измерении серии образцов одной колонки либо, если измеряется один образец, фиксируется этап, начиная с которого направление намагниченности не меняется.

Более распространена термическая чистка, образцы нагреваются в тройном пермаллоевом экране до определенной температуры (обычно 100°С) и охлаждаются, после этого в них измеряется намагниченность. Следующий цикл уже проводится с увеличением температуры. Температуру увеличивают до тех пор, пока не будет удалена вязкая намагниченность. Критерий здесь те же, что и при чистке переменным полем.

Интерпретация палеомагнитных данных по глубоководным отложениям осуществляется сопоставлением выделяемых зон прямой и обратной полярности с геохронологической шкалой верхнего плиоцена и четвертичной системы. С 1969 г. широко использовалась упоминаемая раньше шкала А. Кокса (см. рис. 13, а). Однако в многочисленных исследованиях сотен колонок из разных океанов, выполненных советскими и зарубежными исследователями, событие Блейк фиксировалось в единичных случаях, поэтому обычно использовалась скорректированная шкала, по которой в пределах четвертичной системы в эпохе Матуяма рассматривалось лишь два события: Харамильо и Олдувай (Линькова, 1976). В модифицированной шкале 1985 г. (Харланд и др. 1985) событие Блейк отсутствует.

Прямое сравнение выделенных эпох и событий с палеомагнитной шкалой возможно лишь в случае непрерывных последовательностей осадков с изменениями скоростей седиментации в небольших пределах, поэтому обычно палеомагнитный метод используется в комплексе с другими методами: радиоуглеродным, неравновесного ^{230}Th и методами биостратиграфии. Исследование комплексом методов явилось исключительно плодотворным, так как недостатки одного из методов полностью компенсировались достоинствами другого, и в целом геохронологические исследования в этом случае проводятся в широком временном интервале с высокой детальностью и надежностью. Исследования комплексом методов обычно проводятся прямо в рейсе и результаты в послерейсовых отчетах представляются в единой, принятой в Институте океанологии АН СССР им. П.П. Ширшова форме, приведенной на рис. 17. Результаты определения скоростей седиментации и стратиграфического расчленения колонки даются в наиболее полном виде по 7 различным методам (радиоуглеродный, неравновесного ^{230}Th , палеомагнитный и биостратиграфические методы:

Рис. 17. Результаты определения скоростей седиментации донных осадков юго-восточной части Тихого океана методами изотопной геохронологии, палеомагнитным методом и методами биостратиграфии

1 — радиоуглеродный метод; 2 — метод неравновесного ^{230}Th ; 3 — палеомагнитный метод; 4 — диатомовый анализ; 5 — кокколитовый анализ; 6 — фораминиферовый анализ; 7 — радиоларийный анализ. Цифры в колонках — скорости седиментации, мм/тыс. лет

фораминиферовый, кокколитовый, диатомовый и радиоляриевый). Черной отделяется граница, для которой определена средняя скорость седиментации. Для каждого вида анализа приводится шкала геологического времени, стратиграфические зоны или датировочные уровни.

Временное разрешение палеомагнитного метода прежде всего определяется размерами кубика, в который отбирается образец, и скоростью накопления осадка. Детальность отбора при длине кубика 24 мм позволяет надежно фиксировать такие события, как Харамильо и Олдувай в палеомагнитной эпохе Матуяма даже для красных глубоководных глин, накапливающихся со скоростями ~ 1 мм/тыс. лет. Однако в большей степени временное разрешение зависит от правильного учета биотурбации. При перемешивании осадков происходит перенос границы смены зон полярности в глубь осадка на интервал, соответствующий глубине слоя перемешивания. Глубина этого слоя в пелагиали океана зависит от видового состава донного населения и меняется в интервале 5–20 см при среднем значении ~ 10 см. Какова была глубина слоя перемешивания и интенсивности перемешивания в прошлые эпохи, мы не знаем, и эта неопределенность оказывается довольно значительной для медленно накапливающихся осадков.

Проблемы с выделением событий и экскурсов в палеомагнитной эпохе Брюнес для осадков океана практически те же, что и для всего палеомагнитного метода в целом. Большая часть советских ученых, занимающихся морскими палеомагнитными исследованиями: Т.И. Линькова, Д.М. Печерский, С.С. Фаустов, Е.Л. Демиденко, не выделяют событий и экскурсов в палеомагнитную эпоху Брюнес, считая, что для этого нет достаточных оснований, учитывая крайне примитивную технику отбора осадков, в процессе которого происходят сильные деформации, особенно на границах отдельных секций, и трудности выделения первичной остаточной намагниченности (Дмитренко и др., 1979; Линькова, 1984; Фаустов и др., 1986). Отсутствуют эпизоды и экскурсы в последней шкале верхнего плиоценена и четвертичной системы (Харланд и др., 1985). Много событий и эпизодов в анализируемых колонках выделяет А.Н. Третяк: Гётенбург, Лашами, Блейк, Днепр (Третяк, 1983; Третяк и др. 1986а, б). Однако чаще всего геохронологическое обеспечение проанализированных этим автором колонок бывает недостаточным, и выделяемые события и экскурсы не имеют надежной геохронологической привязки.

В ряде работ (Smith, Foster, 1969; Wollin et al., 1971; Denham, 1976; Denham et al., 1977) достаточно надежно в 12 колонках выделено событие Блейк, 9 колонок отобрано в северной части Атлантического океана. Для этой части океана разработана стратиграфическая шкала Эриксона (см. табл. 58), основанная на изменении содержания планктонных фораминифер вида *Globorotalia menardii* и карбоната кальция. Выделенные зоны (*Z*, *Y*, *X*, *W*, *V*, *U*) хорошо отхронометрированы. Событие Блейк, зафиксированное в колонках, соответствует зоне *X*, имеющей границы 75–128 тыс. лет. На рис. 18 приведены результаты, полученные авторами работы (Denham et al., 1977) по трем колонкам, отобранным в районе Антильской гряды. Совпадение выделенных зон обратной полярности с зоной *X* хорошее. Однако обращает на себя внимание тот факт, что другие эпизоды и экскурсы, имеющие более молодой возраст, — Гетенбург, Моно, Каргаполово —

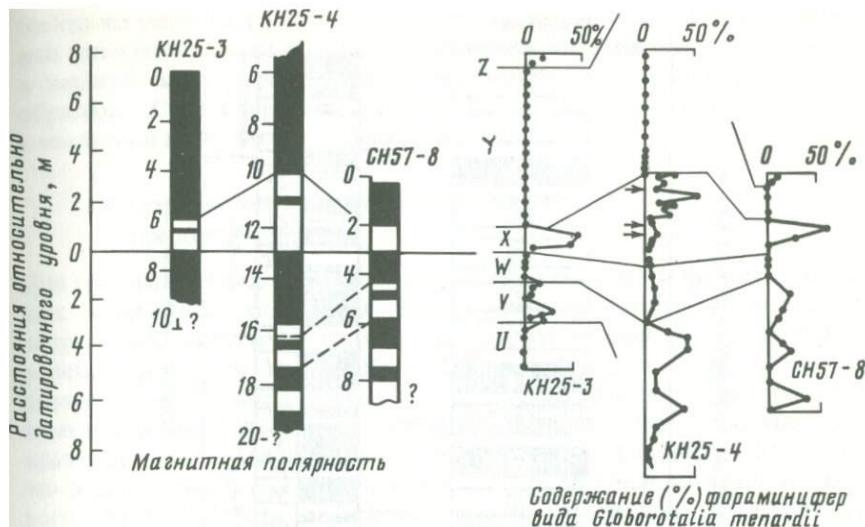


Рис. 18. Палеомагнитная и фаунальная стратиграфия трех колонок, отобранных в районе Большой Антильской гряды (Denham et al., 1977). Нормальная полярность – черная, обратная – белая, Z, Y, X, W, V, U – биостратиграфические зоны Эриксона Стрелки – горизонты встречаемости кокколитофорид вида *Emiliania huxleyi*

в этих колонках не проявились, нет их и в 7 колонках, детально проанализированных в работе (Smith, Foster, 1969), несмотря на высокие скорости накопления осадков, благоприятствующих хорошему временному разрешению. В колонках KN 25-4 и CH57-8 (см. рис. 18) ниже эпизода Блейк зафиксирована серия эпизодов обратной полярности, однако авторы не дали однозначной интерпретации происхождения этой серии.

С сожалением еще раз можно констатировать, что для использования эпизодов и экскурсов эпохи Брюнес в качестве геохронологических реперов в настоящее время нет никаких оснований.

4.3. Железомарганцевые конкреции

Природную остаточную намагниченность (NRM) железомарганцевых конкреций начали изучать в 1973 г. Е. Крекелиус и др. (Crecelius et al., 1973). Как показали эти авторы, намагниченность конкреций была стабильной и изотропной. Магнитные инверсии были обнаружены в четырех из семи изучавшихся конкреций, измеряемые образцы имели толщины от 2 до 8 мм. Конкреции накапливаются со скоростью несколько миллиметров в миллион лет, поэтому в каждом изучавшемся этими авторами прослое за время его накопления сменилось несколько эпох магнитной полярности и идентифицировать эти эпохи оказалось затруднительным. Возможные перемещения конкреций за время их образования и даже их переворачивание на 180° в процессе роста (Hu, Ku, 1984) еще более усложняют интерпретацию.

В 1985 г. Л. Кхан и др. (Chan et al., 1985) предприняли попытку определения скорости накопления массивной железомарганцевой корки, под-

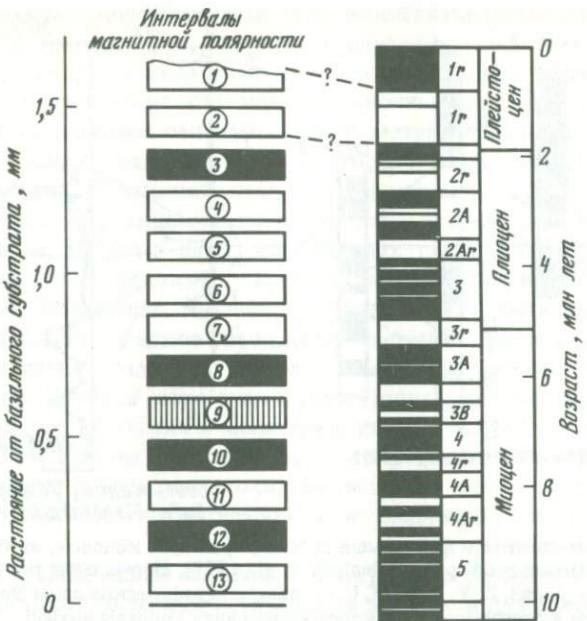


Рис. 19. Интервалы магнитной полярности в железомарганцевой корке. Справа — шкала морских магнитных аномалий за последние 10 млн лет. В образце 9 направление палеополя не определено

нятой драгой в северной части Тихого океана (30° с.ш., 140° в.д.). Определение скорости накопления корки по ^{10}Be (Ku et al., 1982) показало, что возраст этой корки ~ 10 млн лет. Корка облегала мощный базальтовый субстрат с четко фиксируемым положением относительно дна, со стороны которого накопление корки не происходило. Во время накопления корки субстрат, без сомнения, не перемещался относительно дна. Содержание железа в корке достигало 22,7%, марганца 19,4%. Высокое содержание железа благоприятствовало проведению исследований, а плоская поверхность позволяла провести послойное расчленение при толщине отдельного образца 1 мм. Образцы отрезались низкоскоростным алмазным диском, имеющим толщину всего 0,3 мм.

Было отобрано две серии образцов с целью определения скорости накопления с разных направлений: первая (13 обр.) с верхней поверхности корки, параллельной дну, вторая (12 обр.) с боковой части, плоскость которой практически перпендикулярна поверхности. Измерения намагниченности проводились на сверхпроводящем криогенном магнитометре. Результаты определения направления намагниченности после чистки для первой серии приведены на рис. 19, для сравнения приведена шкала морских магнитных аномалий за последние 10 млн лет (Харланд и др., 1985).

Верхний образец имеет обратную полярность поля, это свидетельствует, по мнению авторов, о крайне низких скоростях накопления корок, при которых во временной интервал накопления каждого отдельного образца укладывается несколько полярных эпох с различным направлением поля.

На это же указывает косвенно и отсутствие корреляции величины остаточной палеомагнитности с содержанием железа. Всего выделено для разреза в верхней части корки три интервала нормальной полярности и четыре обратной. Скоррелировать полученные экспериментальные результаты с магнитной хронологической шкалой не удалось.

4.4. Определение времени диагенетических преобразований

При диагенетических преобразованиях возможно появление новых магнитных минералов, химическая намагниченность которых соответствует направлению магнитного поля во время протекания диагенеза. В кембрийской формации Морган Крик (Morgan Creek) в Техасе (США) при поверхностном выветривании железистых доломитов образуется гетит, химическая остаточная намагниченность которого имеет нормальное направление поля. Авторы исследования (Loucks, Elmore, 1986) считают, что выделение гетита произошло в эпоху современной полярности магнитного поля, так как положение полюса химической намагниченности (88° с.ш., 96° з.д., $K = 67$, $\alpha_{95}^0 = 2,7$) близко к полюсу современного магнитного поля.

4.5. Наклонение вектора остаточной намагниченности глубоководных осадков и тектоника плит

На основе огромного фактического материала по глубоководным осадкам вектор остаточной намагниченности, как отмечалось ранее, устанавливается по направлению внешнего магнитного поля. Тем не менее небольшие изменения наклонения могут быть использованы для выявления перемещения литосферных плит. С. Хаммонд и др. (Hammond et al., 1974) изучили несколько колонок в центральной части Тихого океана и зафиксировали отличия между наклонением поля аксиального диполя на широте, где были отобраны колонки, и наклонением в образцах донных осадков. Отмечено постепенное увеличение отличия с глубиной колонки, которое было интерпретировано авторами как движение тихоокеанской плиты в северном направлении.

§ 3. ВЕКОВЫЕ ВАРИАЦИИ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ГЕОХРОНОЛОГИИ

Вековые вариации — это периодические или квазипериодические колебания магнитного поля, обусловленные процессами, происходящими внутри Земли. Механизм их возникновения связан с изменением трех параметров недипольного поля, дипольного момента и ориентации диполя. Регулярные наблюдения за изменением магнитного поля начались с конца XVI в. Изменения, происходившие в течение последних нескольких тысяч лет, изучаются по остаточной намагниченности предметов древней культуры (археомагнетизм), более древние вариации изучаются в основном по озерным осадкам и пещерным отложениям.

Единой точки зрения при интерпретации экспериментальных результатов

не существует. Еще в XVII в. Галлей высказал предположение, что ход вековых вариаций может быть объяснен западным дрейфом геомагнитного поля, длительное время эта теория пользовалась большой популярностью.

Мак-Элхани и Меррил предложили модель вековых вариаций, по которой основной вклад дают изменения недипольного поля и колебания ("качания") основного поля с амплитудой 9° . Напряженность геомагнитного поля достигала максимального значения около 2000 лет назад, а 2000 лет до нашей эры ее значение было такое же, как в настоящее время, на 30% меньше максимального значения (Паркинсон, 1986).

Анализ всей совокупности экспериментальных результатов показал, что спектр вековых вариаций вполне дискретен и состоит из сравнительно небольшого набора значений: 11,4 – 20 – 60 – 360 – 600 – 900 – 1200 – 1800 – 3000 – 8000 – 30 000 – 150 000 лет и 250–300 тыс. лет. Сложность получения экспериментальных данных обуславливает и большую погрешность в определении периода, составляющую ~10% для колебаний $\sim 10^4$ лет и ~20% для колебаний $\sim 10^5$ лет (Петрова, Бурлацкая, 1979). Спектр вариаций устойчив во времени, амплитуды в палеозое и мезозое были приблизительно такими же, как и в кайнозое. Колебания с отличающимися периодами имеют различную природу.

Для использования вековых вариаций для целей геохронологии необходимо установить их региональные особенности, т.е. выяснить, какой параметр магнитного поля (величина напряженности, наклонение, склонение) подвержен наибольшим вариациям и какой период является доминирующим. Практическое использование метода нашел при определении возраста озерных осадков и эфузивных пород.

1. Озерные осадки

Для выделения непрерывной последовательности осадков и выявления в этой последовательности спектра вековых вариаций к озерным осадкам предъявляется ряд достаточно жестких требований (Криер, 1981):

- 1) они должны быть отобраны в гидрологически спокойных районах вне зоны влияния речного стока;
- 2) должно отсутствовать перемещение осадочного материала сильными течениями после периода сезонных дождей;
- 3) должно отсутствовать переотложение осадочного материала турбидитными потоками;
- 4) осадки не должны содержать различия в сезонных циклах накопления;
- 5) содержание магнитных минералов должно быть достаточным для надежного определения остаточной намагниченности.

На важность выполнения этих требований указывает работа С.А. Писаревского (1983), который провел статистическое моделирование процесса палеомагнитной записи в осадочных породах различного генезиса. При моделировании был задан сигнал магнитной записи (рис. 20,а) и, исходя из существующих данных о генезисе различных типов отложений, моделировался процесс записи этого сигнала в породах. Как и следовало ожидать, в озерных осадках, удовлетворяющих всем вышеперечисленным требованиям, магнитный сигнал практически не искажается, имеется лишь некоторый разброс значений наклонения и склонения, который при модели-

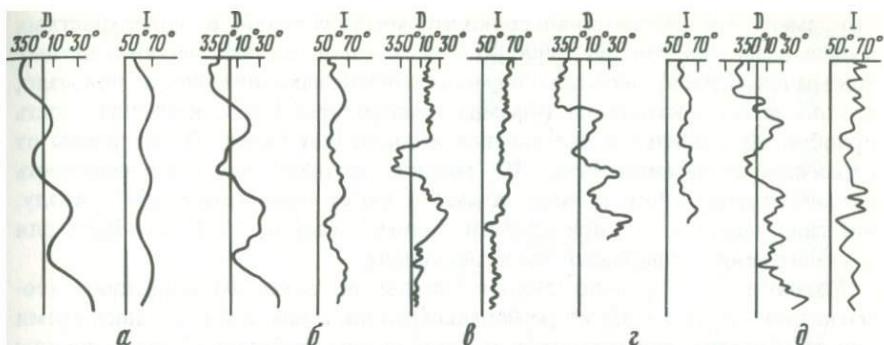


Рис. 20. Статистическое моделирование процесса палеомагнитной записи в осадочных породах различного генезиса и эфузивных породах (Писаревский, 1983)

а – модельный сигнал; *б* – морские и озерные осадки; *в* – аллювиальные отложения; *г* – делювиальные отложения; *д* – вулканические пеплы

ровании был задан значениями $\delta_D = \delta_I = 10^\circ$, часто встречающимися при изучении озерных осадков (рис. 20,*б*).

Значительные искажения испытывает магнитный сигнал в аллювиальных отложениях, откладываемых за незначительное число паводков, разделенных значительными перерывами. Весь интервал, охватываемый модельным сигналом, по таблице случайных чисел разбивался на пять промежуточных интервалов разной длины. Каждому промежутку приписывалось значение *I* и *D*, соответствующее верхней границе выделенных интервалов. Разброс значений *I* и *D* в интервале принимался таким же, как и для озерных осадков. Для этих отложений искажения исходного сигнала настолько велики, что по ним можно судить лишь об амплитуде сигнала (рис. 20, *в*).

Более медленно и равномерно откладываются делювиальные отложения, в них встречаются почвенные горизонты – индикаторы перерывов или значительного замедления накопления. При моделировании по таблице случайных чисел выделяются участки, для которых сигнал записывался со скоростью в 2 раза меньшей по сравнению с другими интервалами. Разброс значений *D* и *I* принимался таким же, как и для озерных и аллювиальных отложений. Для этих отложений в целом все три параметра – амплитуда, число циклов и общий тренд – соответствуют исходному сигналу, но сильно искажена продолжительность циклов (рис. 20, *г*).

Другим, не менее важным свойством отложений является способность сохранять сигнал первичной намагниченности. Для оценки пригодности осадков для палеомагнитных исследований необходимо определить состав терригенных и аутигенных магнитных минералов и оценить их вклад в естественную остаточную намагниченность. Особенно важно для озерных осадков выявить роль диагенетических преобразований, при которых происходит восстановление железа с возможным образованием вторичных магнитных минералов, с которыми будет связана химическая намагниченность, искажающая первичный сигнал.

Детальные магнитоминералогические исследования, проведенные В.А. Большаковым и др. (1986) для осадков оз. Иссык-Куль, показали,

что смена окислительно-восстановительных условий в поверхностных частях осадочной толщи приводит к изменению состава ферромагнитных минералов. Однако изучение термоостаточной намагниченности показало, что после воздействия на образцы температуры 130°С намагниченность приобретает стабильное направление и составляет более 70% величины от первичной намагниченности. По мнению авторов, эта намагниченность связана с терригенными минералами и имеет ориентационную природу, что свидетельствует о пригодности донных осадков оз. Иссык-Куль для изучения вековых вариаций магнитного поля.

Магнитные геохронологические шкалы по вековым вариациям геомагнитного поля являются региональными шкалами, и в настоящее время они разработаны для сравнительно ограниченных районов. Создание шкалы включает выделение периода доминирующих колебаний обычно для склонения или наклонения. Максимумы для склонения, начиная от современности, обозначаются последовательно прописными буквами латинского алфавита (*A*, *B*, *C*, *D* и т.д.), максимумы наклонения обозначаются в такой же последовательности строчными латинскими буквами (*a*, *b*, *c*, *d* и т.д.). По выделенному периоду колебаний и реперным датировкам (обычно это результаты радиоуглеродного или палинологического анализа) каждому максимуму присваивается определенный возраст. Создание шкалы возможно лишь для непрерывной последовательности осадков, поэтому обычно используется несколько независимых последовательностей осадков, и лишь совпадение результатов по ним свидетельствует о достоверности разработанной шкалы.

Обзор исследований по геомагнитным вековым вариациям за последние 25 тыс. лет составлен К. Криером (1981, Creer, 1977). Наиболее детальные исследования выполнены для озерных осадков в Западной Европе, Северной Америке и для донных осадков Черного моря. Коротко рассмотрим результаты, полученные разными авторами.

З а п а д н а я Е в р о п а . Англия. Наиболее детальные палеомагнитные исследования проведены для осадков оз. Уиндермир (северо-западная часть страны, 54,4° с.ш., 2,9° з.д.). Ф. Макеретом в 1971 г. были обнаружены регулярные колебания склонения с периодичностью 2700 лет, выявленные по радиоуглеродным датировкам. В дальнейшем в 1979 г. были проведены более детальные исследования по трем колонкам из оз. Уиндермир и трем колонкам близко расположенного оз. Лох-Ломонд (рис. 21). Геохронологическая шкала, приведенная на рисунке, была разработана на основе обсерваторских наблюдений (последние несколько сот лет) и археомагнитных и радиоуглеродных датировок. Выделить периодичность по результатам измерения наклонения в осадках этих озер не удалось. Дальнейшие исследования по другим озерам Англии и Швеции показали, что разработанная шкала является вполне приемлемой для всей Северо-Западной Европы.

Франция и Швейцария. В районе французских и швейцарских Альп изучались осадки озер Аннеси, Ле-Бурже (Франция) и Жу, Женевского и Морат (Швейцария). В керне осадков, отобранных в Женевском озере, зафиксированы ритмы склонения *A*, *B*, *C*, *D*, *E* и верхняя часть *F*. Возраст по пыльце 5500 лет хорошо согласуется на глубине 5 м с возрастом ритма *E* по "уиндермирской" шкале. Хорошо с этой шкалой коррелируют

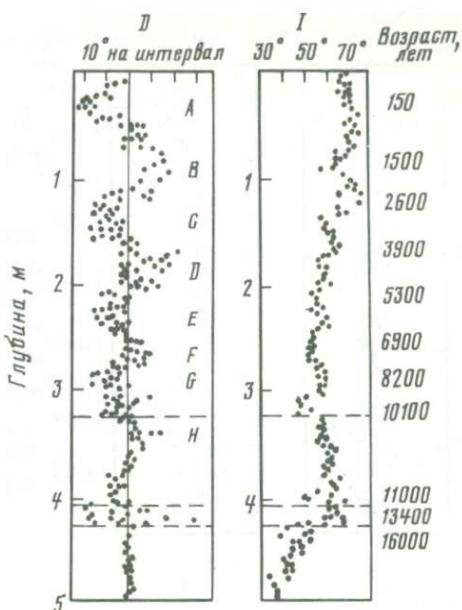


Рис. 21. Изменение склонения и наклонения с глубиной для осадков озера Уиндермир. А, В, С... выделенные циклы склонения и их возраст

и результаты, полученные по 5,5-метровому керну осадков озера Жу. Серия возрастных датировок, полученных по спорам и пыльце (2550 лет на глубине 0,9 м вблизи ритма C, 5500 лет на глубине 2,1 м чуть ниже ритма E и 10 тыс. лет на глубине 3,4 м чуть ниже ритма G), хорошо коррелирует с возрастами соответствующих ритмов.

Польша. Осадки многих озер оказались слабомагнитными. Для осадков оз. Радуньское выделены ритмы B, C, D, E и верхняя часть F на глубине 4,8 м, по "ундермирской" шкале это соответствует возрасту 5300 лет. Возраст по пыльце горизонта 4,4 м оказался больше 5 тыс. лет, а для глубин 1,5 м меньше 5 тыс. лет. Радиоуглеродный возраст вдоль всего керна оказался завышенным примерно на 2500 лет. На обр. Чарджиковском обнаружены такие же ритмы, радиоуглеродные датировки оказались завышенными на 1 тыс. лет, а возраст по пыльце сопоставим с "ундермирской" шкалой.

Греция. Высокие скорости накопления осадков в керне оз. Волви (~ 2 мм/год) позволили сравнивать зафиксированные значения склонения и наклонения с историческими и археомагнитными данными. В палеомагнитном разрезе на кривой склонения виден западный максимум 150 лет, восточный максимум 400 лет, на кривых наклонения — минимум 600 и максимум 1200 лет. Осадки, отобранные в других озерах, позволили охватить временной интервал в 6 тыс. лет. Так, в осадках оз. Трихонис фиксируются ритмы A, B, C, D, E, ритм F фиксируется на глубине 5 м, возраст по пыльце этого горизонта лежит между 5 и 6 тыс. лет, что вполне соответствует возрасту для ритма E = 5300 лет по "ундермирской" шкале. Радиоуглеродные датировки для этого озера, по мнению авторов, также оказались завышенными.

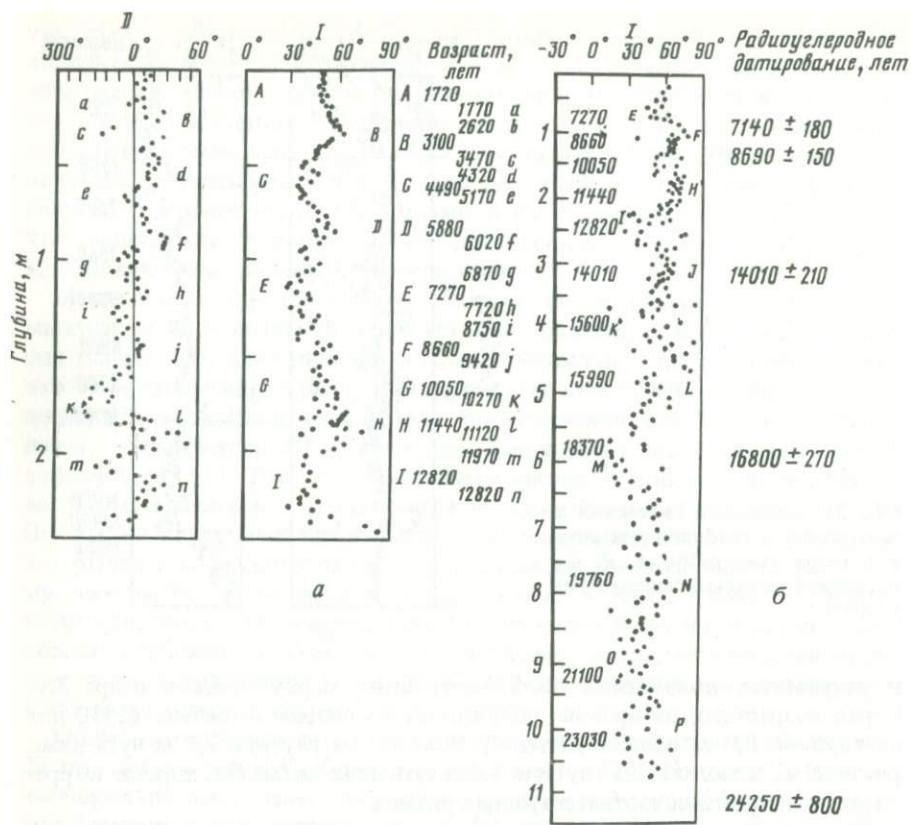


Рис. 22. Изменение склонения и наклонения с глубиной отложений

a – отложения пещеры Джейта в Ливане; латинские буквы – выделенные циклы склонения и наклонения; справа – магнитная геохронологическая шкала; *б* – данные осадки Черного моря; справа приведены радиоуглеродные датировки

Черное море. В рейсе НИС "Атлантис II" Вудсхолловского института океанографии (США) в Черном море была отобрана колонка длиной 11 м ($42,35^{\circ}$ с.ш., $37,6^{\circ}$ в.д.). По длине колонки обнаружены вариации наклонения, состоящие из 12 максимумов и минимумов. По пяти радиоуглеродным датировкам была составлена геохронологическая шкала, охватывающая временной интервал от 7 до 25 тыс. лет на основании выделенной периодичности 2700 лет. Верхний отрезок шкалы от 7 тыс. лет до современности удалось "достроить" по результатам измерения склонения и наклонения отложений пещеры Джейта в Ливане ($33,9^{\circ}$ с.ш.; $35,6^{\circ}$ в.д.), охватывающим временной интервал 16 тыс. лет. По отложениям пещеры удалось выявить и 1700-летнюю периодичность склонения и построить временную шкалу из 14 циклов (*a–n*) от 1770 лет (цикл *a*) до 12820 лет (цикл *n*) (рис. 22). В целом палеомагнитная шкала для района Черного моря во временном интервале до 25 тыс. лет насчитывает 16 циклов изменения наклонения.

Таблица 9. Результаты определения усредненных параметров, характеризующих изменение магнитного поля, по данным отложений озера Севан (K – кучность, α_{95}° – угол доверия)

№ горизонтов	№ усреднения	D°	J°	K	α_{95}°
1–9	16	354,1	+47,8	52	7,8
11	15	333,6	+67,3	–	–
13–17	14	16,9	+52,3	317,8	6,9
19–23	13	357,9	+35,8	132,7	10,7
25	12	356,3	+47,7	–	–
27–31	11	351,6	+62,1	170,2	7,06
33–35	10	354,8	+48,3	116,1	23,2
37	9	296,6	+79,8	–	–
39–45	8	24,2	+64,8	96,2	7,8
47–51	7	3,1	+45,5	73,4	84,4
53–57	6	22,6	+66,8	177	9,3
59–67	5	11,8	+54,0	172,3	5,8
69–73	4	25,8	+60,3	821,7	4,3
75–81	3	6,9	+52,5	56,9	8,9
83–91	2	25,3	+65,5	450	3,6

Озеро Севан (Армения). В работе (Варданян и др., 1985) проведено изучение палеомагнитных вариаций магнитного поля в колонке донных осадков длиной 4 м. Около 60% первичной намагниченности составляла вязкая намагниченность. Магнитная чистка нагревом до 100° и 200° или в переменных магнитных полях 200 и 400 э позволяла практически полностью удалить вязкую намагниченность. Минералогический и термомагнитный анализ показал, что носителем первичной остаточной намагниченности являются магнитные минералы в обломках вулканических пород. Эта намагниченность является ориентационной, сформировавшейся во время отложения осадка. Всего по 4-метровой толще было проанализировано 92 прослоя. Для выделения циклов палеовариаций проводилось усреднение параметров палеополя по соседним горизонтам таким образом, чтобы усредненные значения значимо отличались друг от друга. Результаты подобного усреднения приведены в табл. 9.

Изучение движения палеомагнитного полюса во время накопления анализируемой осадочной толщи выявило пять циклов палеовариаций, более четко выделяются вариации наклонения. Для геохронологической привязки использовались результаты, полученные археомагнитным методом для Украины и Молдавии. Г.Ф. Заггием за анализируемый интервал времени в этом районе также зафиксировано пять циклов и также доминируют вариации наклонения, что значительно облегчает построение геохронологической шкалы. Длительность цикла в среднем составляет 850 лет. Результаты палеомагнитных исследований приведены на рис. 23.

Район Великих озер (США). Палеомагнитная геохронологическая шкала составлена по результатам изучения двух колонок оз. Мичиган (44,4° с.ш.; 87,1° в.д. и 42,4° с.ш.; 87,4° в.д.) и одной колонки оз. Эри (42,3° с.ш.; 81,5° в.д.). По длине колонки обнаружены закономерные

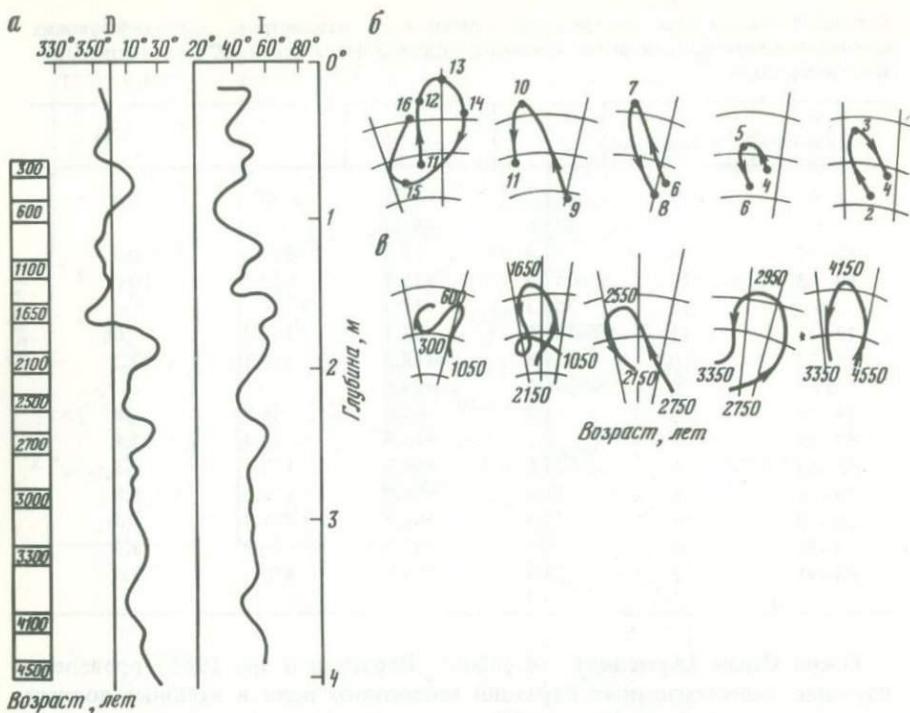


Рис. 23. Результаты палеомагнитных исследований осадков озера Севан

а – изменение склонения и наклона по длине колонки оз. Севан (слева геохронологическая шкала); *б* – движение магнитного полюса по результатам измерения склонения и наклона для осадков оз. Севан (цифрами обозначены номера усредненных значений); *в* – то же, по результатам археомагнитных измерений Т. Загния для Украины и Молдавии (цифры – значения возраста отдельных циклов)

изменения склонения со средним периодом около 2000 лет. Попытки использовать радиоуглеродные датировки для хронометрии выделенных циклов не привели к успеху, из-за низкого содержания карбоната кальция в осадках они оказались завышенными. Хронологическая привязка для оз. Эри проводилась по палинологическим данным, которые сопоставлялись с палинологическими разрезами, хорошо датированными радиоуглеродным методом. Результаты для оз. Мичиган обрабатывались методом стратиграфической корреляции с разрезами, также хорошо датированными по ^{14}C . Сводная шкала для осадков обоих озер приведена на рис. 24. Изменение наклона в осадках обоих озер происходило незакономерно. Палеомагнитная шкала охватывает весь голоцен и содержит 10 геохронологических циклов.

Как показывает выше рассмотренный материал, основными трудностями при построении геохронологической шкалы являются получение непрерывных последовательностей осадков и переход от шкалы глубины к временной шкале. Практических результатов пока получено немного, но высокая детальность шкал магнитного возраста и трудности получения надежных датировок другими методами должны явиться стимулирующими факторами для проведения дальнейших исследований.

оз. Мичиган

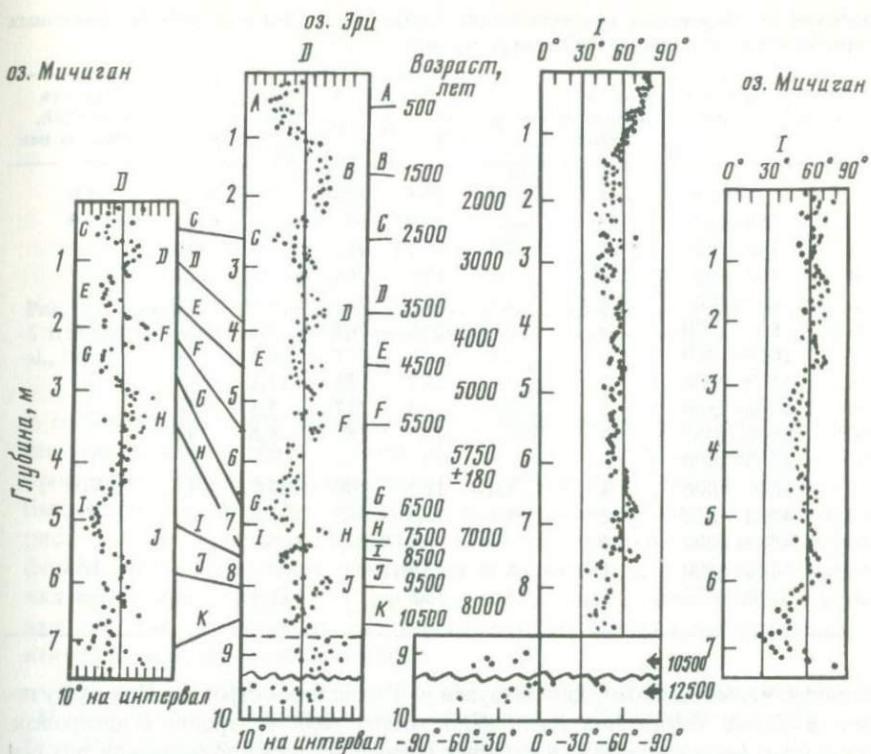


Рис. 24. Изменение склонения и наклонения с глубиной для осадков озер Эри и Мичиган

Латинские буквы — выделенные циклы склонения, в центре — возраст соответствующего цикла и возраст по данным пыльцевого анализа

2. Изверженные породы

Недостаток хорошо датированных и пригодных для палеомагнитных исследований природных образований при разработке палеомагнитных временных шкал стимулировал проведение исследований на эфузивных породах. Большая величина и стабильность остаточной намагниченности эфузивных пород позволяют получать направление древнего палеополя с высокой точностью по сравнению с осадочными породами. Но, к сожалению, полнота и равномерность записи палеомагнитной информации определяются режимом магматической активности, которая и лимитирует детальность исследований и охватываемый временной интервал. При извержениях центрального типа вулканический материал может распространяться по разным направлениям, поэтому исследования следует проводить по серии разрезов. Большим преимуществом использования эфузивов является возможность достаточно точно определения палеонапряженности магнитного поля и, как следствие, возникает возможность создания геохронологической шкалы по вариациям палеонапряженности, имеющей планетарный характер.

Наиболее детальная шкала по палеовековым вариациям создана в на-

Таблица 10. Параметры древнего поля, определенные для выделенных временных интервалов по эфузивам Гавайских островов

№ группы	Возраст (лет)	Кол-во образцов в группе	D	I	K	$\psi_{6,3}$	$\alpha_{9,5}$	Скорость вариаций, град. за век
			град.	град.		град.	град.	
1	0–100	8	11,7	32,5	779	2,9	2,0	4,6
2	100–200	13	8,3	36,9	775	2,9	1,5	4,4
3	200–300	11	3,9	40,1	411	4,0	2,3	3,5
4	300–400	4	4,5	38,0	360	4,3	4,8	1,7
5	400–500	6	3,2	39,3	288	4,8	4,0	1,2
6	500–1000	9	0,3	39,0	608	3,3	2,1	2,0
7	1000–1500	6	2,3	20,6	393	4,1	3,4	2,6
8	1500–2000	2	354	23,7	53	11,1	34,1	2,8
9	2000–2500	3	9,4	12,3	217	5,5	8,4	3,6
10	2500–3000	3	359,7	27,0	181	6,0	9,2	—
11	3000–3500	0	—	—	—	—	—	1,2
12	3500–4000	4	4,6	31,7	100	7,7	8,8	1,1
13	4000–4500	2	4,5	36,0	505	3,6	11,1	—
14	4500–5000	0	—	—	—	—	—	—
15	5000–5500	1	3,5	27,6	—	—	—	1,5
16	5500–6000	1	5,5	33,6	—	—	—	1,2

стоящее время, видимо, для эфузивов Гавайских островов. Для эфузивов вулкана Мауна Лоа выполнено много радиоуглеродных датировок по углям, встречающимся в пепловых прослоях ниже поверхности потока лавы. На этом вулкане подобные пеплы захоронены достаточно глубоко, но извержения, происходящие в историческое время, лучше известны для Килауэа. Для создания шкалы палеовековых вариаций (Holcomb et al., 1986) были отобраны образцы 67 потоков большей частью на юго-восточном фланге вулкана Мауна Лоа, датированных радиоуглеродным методом. Исследования были выполнены с высокой детальностью и тщательностью. Из каждой колонки для анализа отбиралось по 12 или 24 образца, для каждого потока обычно отбиралось по 2 колонки на площади шириной не менее 50 м; для некоторых потоков отобрано по 5 колонок.

Дисперсии измеренных параметров в пределах одного потока невелики, амплитуды вековых вариаций значительно превышали эти дисперсии. В табл. 10 приведены параметры древнего поля для временного интервала до 6 тыс. лет, усредненные по выделенным временными интервалам, а на рис. 25 — генерализованное перемещение геомагнитного полюса за последние 6 тыс. лет.

Разработанная шкала была использована для определения возраста 68 потоков вулкана Килауэа. Исследования показали, что 95% поверхностных потоков вблизи вулкана имеют возраст моложе 1000 лет.

Пепловые прослои в вулканических районах слагают мощные осадочные толщи, которые обычно хорошо датируются радиоуглеродным методом по остаткам обгоревшей древесины. С.А. Писаревский (1983) провел статистическое моделирование процесса палеомагнитной записи и для этих отложений. По характеру накопления вулканические пеплы сходны

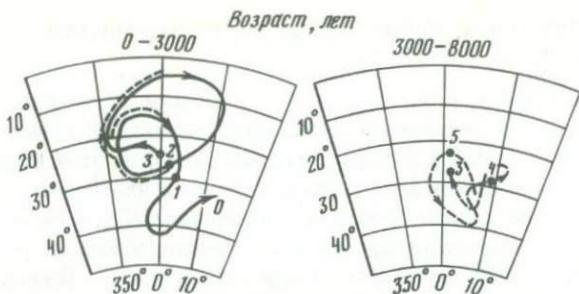


Рис. 25. Генерализованная история перемещения магнитного полюса за последние 6 тыс. лет по результатам исследования эфузивов Гавайских островов (Holcomb et al., 1986)

с аллювиальными отложениями, но отличаются от них большим количеством прослоев, поэтому моделирование было проведено не с 5, а с 20 прослойями. Уровень внутрислоевого разброса склонения и наклонения был задан 20° ($\delta_D = \delta_I = 20^\circ$). Результаты моделирования приведены на рис. 20,д. При принятых параметрах в целом искажения сигнала невелики, форма кривой склонения изменяется незначительно, изменения наклонения проявляются слабее, но они все же доступнее для анализа. Пепловые прослои являются вполне перспективным материалом для изучения вековых вариаций магнитного поля.

Наиболее детально в СССР палеовековые вариации по эфузивам изучались для вулканов Камчатки. В.С. Аверьянов и Г.С. Штейнберг (1979) изучали вариации древнего поля по эфузивам Авачинского вулкана, выделенные вариации склонения, по мнению авторов, имели период 1200–1300 лет, что позволило оценить минимальный возраст вулкана в 15–30 тыс. лет.

В.В. Кочегура (1979) попытался оценить возраст эфузивов Карымской группы вулканов по вариациям геомагнитного поля с периодом ~ 150 тыс. лет, сравнивая траектории перемещения виртуальных геомагнитных полюсов для эфузивов и для осадочных отложений Чехословакии. Колебания подобного периода определяются процессами в динамомеханизме формирования магнитного поля Земли и имеют планетарный характер. Возраст Карымской группы вулканов оценен в 400–280 тыс. лет.

А.Г. Зубов и др. (1979) рассмотрели возможность использования шлаков для определения палеонапряженности геомагнитного поля. По минералогической стабильности шлаки не уступают обожженным остаткам, используемым в археометрии и являющимся наиболее благоприятным материалом для определения напряженности палеополя. Шлаки широко распространены на Камчатке, и это создает хорошую предпосыпку для построения по ним геохронологической шкалы палеонапряженности геомагнитного поля, имеющей планетарный характер.

Попытки построения региональных и планетарных геохронологических палеомагнитных шкал по эфузивам находятся еще в зачаточном состоянии, хотя перспективы здесь огромны. Вулканизм обычно приурочен к окраинам континентов или островным дугам, и разработка подобных шкал в широком временном интервале позволит использовать их для геохронологии донных осадков, примыкающих к океанов и морей.

§ 4. КЛИМАТО- И ЛИТОХРОНОЛОГИЯ ПО МАГНИТНЫМ СВОЙСТВАМ ОСАДКОВ

Сущность климатохронологии с использованием магнитных свойств осадков заключается в выделении климатических циклов по магнитным параметрам донных осадков с последующей привязкой этих выделенных циклов к изотопно-кислородной шкале методами изотопной геохронологии. В основе литохронологии лежит выделение реперных горизонтов, характеризующихся аномальными значениями магнитных параметров с последующей привязкой этих горизонтов к временной шкале. Причины появления аномальных горизонтов различны, чаще всего это вулканическая деятельность, при которой происходит поставка вулканогенного материала золотым путем (прослои тифры, часто не видимые визуально) либо при выветривании вулканических пород дна океана. В рифтовых зонах поставка вулканического стекла в осадки происходит при тектонической перестройке рифтовой долины. При активизации гидротермальной деятельности на дне в осадках формируются прослои, обогащенные минералами железа. В озерных осадках аномальные горизонты часто появляются как отражение хозяйственной деятельности человека.

1. Климатохронология

На основе очевидных корреляций климатических и палеомагнитных данных до 1970-х г. господствовало представление о прямой зависимости состояния геомагнитного поля и климата. Это представление достаточно убедительно подтверждалось историческими наблюдениями за температурой воздуха и параметрами геомагнитного поля и закономерными изменениями палеомагнитных и палеоклиматических параметров в четвертичных отложениях. Периоды низкой геомагнитной интенсивности соответствовали высоким температурам воздуха и периодам теплого климата, и наоборот. Рассматривались и механизмы синхронного изменения магнитного поля и климата от прямого взаимодействия магнитного поля с атмосферой Земли, распределения льдов, влияющих на движение коры и геомагнитное поле, до вариаций эксцентриситета орбиты Земли, влияющих не только на климат, но и на геомагнитное поле (Kent, 1982).

В конце 1970-х г. начали поступать сведения об отсутствии статистически значимых связей между интенсивностью геомагнитного поля и климатом. Детальные исследования параметров намагниченности донных осадков с параметрами, характеризующими климатические условия ($\delta^{18}\text{O}$, содержание CaCO_3 , C_{org} и др.), показали, что связь, фиксируемая между ними, отражает лишь изменение вещественного состава донных осадков, обусловленного изменением климата.

В колонке *RC 11-120* ($48^{\circ}31,5' \text{ с.ш.}, 79^{\circ}52' \text{ в.д.}$) Д. Кентом (Kent, 1982) проведены детальные исследования содержания CaCO_3 , $\delta^{18}\text{O}$, восприимчивости и естественной остаточной намагниченности для временного интервала 0–250 тыс. лет. Изменение этих параметров по длине колонки приведено на рис. 26. Синхронность изменения всех параметров не вызывает сомнений.

В общем случае интенсивность естественной остаточной намагниченности

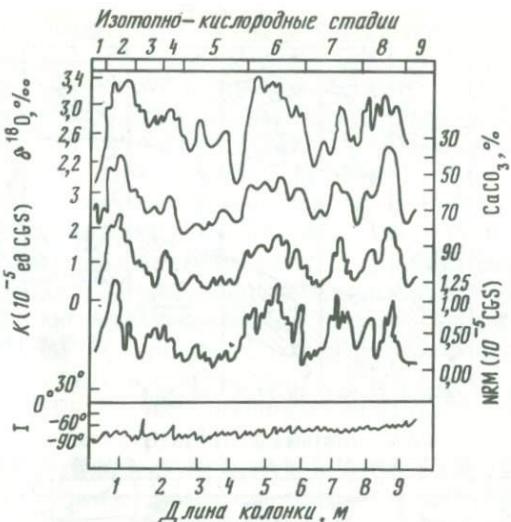


Рис. 26. Изменение восприимчивости (κ), естественной остаточной намагниченности NRM, CaCO_3 и $\delta^{18}\text{O}$ по длине колонки RC 11=120 (Kent, 1982)

определяется содержанием магнитных минералов и интенсивностью геомагнитного поля. Казалось бы, высокий коэффициент корреляции между величиной естественной остаточной намагниченности и $\delta^{18}\text{O}$ ($r = 0,74$) свидетельствует о связи изменений климата и параметров геомагнитного поля. Тем не менее высокий коэффициент корреляции ($r = 0,85$) магнитной восприимчивости, характеризующей содержание магнитных минералов и интенсивность остаточной намагниченности, практически эту связь исключает. Следовательно, предположение о том, что величина интенсивности естественной остаточной намагниченности определяется параметрами геомагнитного поля, не подтверждается. Высокий отрицательный коэффициент корреляции карбоната кальция и магнитной восприимчивости свидетельствует о том, что магнитные минералы в осадках находятся в фиксированном соотношении с абиогенной фракцией осадка и колебания восприимчивости обусловлены просто разбавлением карбонатом кальция, содержание которого отражает изменение климатических условий. Уменьшение карбонатности в ледниково время приводит к увеличению концентрации магнитного материала, что, в свою очередь, обеспечивает высокое значение интенсивности естественной остаточной намагниченности. Индексом палеоинтенсивности магнитного поля может служить величина отношения RNM/κ . Отсутствие корреляции между значениями этого индекса и значениями $\delta^{18}\text{O}$ ($r = 0,04$) еще более наглядно свидетельствует об отсутствии связи интенсивности палеополя и климата.

Таким образом, корреляция параметров, характеризующих изменения климата с намагниченностью донных осадков, обусловлена промежуточным литологическим эффектом: уменьшение карбонатности в ледниково время приводит к увеличению концентрации магнитного материала, что и обуславливает высокие значения интенсивности остаточной намагниченности.

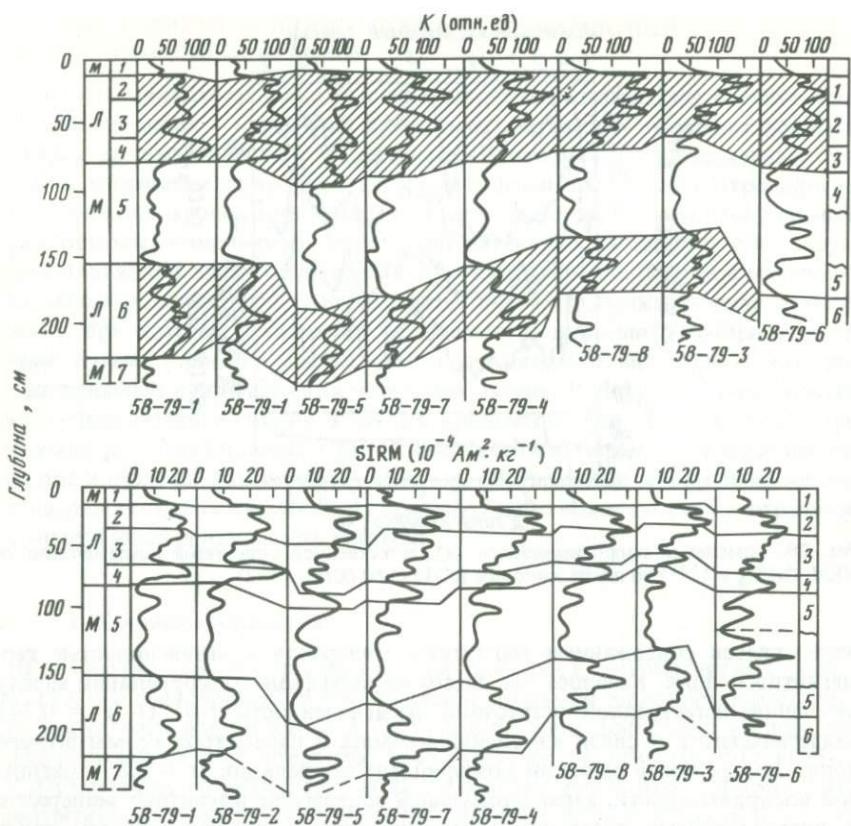


Рис. 27. Изменение восприимчивости (κ) и нормальной остаточной намагниченности $SIRM$ по длине колонок (Robinson, 1986)

Выделение изотопно-кислородных стадий произведено по изотопному составу кислорода и изменению видового состава планктонных фораминифер; Л — ледниковое время, М — межледниковое время

Важным практическим применением изучения магнитных свойств осадков является возможность расчленения их по климатическим циклам. Остаточная намагниченность и другие параметры, зависящие от концентрации магнитных минералов, будут коррелировать с палеоклиматическими параметрами, если концентрации биогенных компонентов осадка (карбоната кальция и кремнезема) зависят от климата. Карбонатные циклы, обусловленные изменениями климата, прослеживаются в значительной части осадков Мирового океана. Непосредственными причинами их возникновения являются: вариации продуктивности в верхнем фотическом слое океана; разбавление терригенным материалом, поставка которого может меняться в различные климатические эпохи; растворение карбонатов ниже зоны карбонатной компенсации, глубина которой меняется с климатом.

Для выделения климатических циклов обычно используют магнитные параметры, характеризующие концентрации различных магнитных минера-

лов: магнитную восприимчивость, идеальную остаточную намагниченность (ARM – anhysteretic remanent magnetization) и нормальную остаточную намагниченность (IRM – isothermal remanent magnetization).

Для определения ARM вещество подвергается воздействию переменного поля одновременно с наложением постоянного поля. Стабильная остаточная намагниченность (параллельная и пропорциональна этому полю) и является идеальной остаточной намагниченностью. Величина ARM чувствительна к флуктуациям гранулометрических размеров магнитных частиц.

Нормальная остаточная намагниченность – это намагниченность, приобретаемая при низкой температуре при воздействии сильного постоянного поля. Обычно ее обозначают заглавными буквами SIRM (Saturated....), в отличие от HIRM – нормальной остаточной намагниченности, также приобретаемой при низкой температуре, но при воздействии сравнительно слабого поля. HIRM – это чисто эмпирическая характеристика, характеризующая содержание антиферромагнитных минералов (гемита и гематита).

Таким образом, магнитные параметры κ , ARM, SIRM и HIRM зависят от концентрации различных магнитных минералов и широко используются для литологического или палеоклиматического расчленения осадков.

Детальные палеомагнитные исследования были проведены С. Робинсоном (Robinson, 1986) по 9 колонкам, отобранным на фланге Срединно-Атлантического хребта северо-восточнее Азорских островов (41° – 43° с.ш.; 20° – $23,5^{\circ}$ з.д.). Колонки содержали чередующиеся прослои карбонатных или карбонатно-глинистых фораминиферово-кокколитовых осадков, соответствующих ледниковым и межледниковым условиям. В осадках детально изучено распределение карбоната кальция, $\delta^{18}\text{O}$ и видовой состав фораминифер и кокколитов. Изменения литологического состава осадков отражают уменьшение продуктивности кокколитов в течение ледникового периода, компенсированного увеличением ледового разноса. На рис. 27 приведены зависимости изменения восприимчивости и нормальной остаточной намагниченности по длине изученных колонок. Горизонты, соответствующие ледниковым периодам, четко фиксируются повышенными концентрациями магнитных минералов, хорошо разрешаются и мелкомасштабные климатические вариации в пределах 5-й изотопно-кислородной стадии. Особенно следует отметить эффективность использования восприимчивости, которая быстро, легко, с высоким разрешением и без разрушения колонки может быть проанализирована с целью предварительной взаимной корреляции серии колонок, отобранных в одном районе.

Таблица 11. Коэффициенты корреляции между магнитными параметрами донных осадков и параметрами, характеризующими изменение климатических условий (статистическая значимость на уровне 99,9%)

Магнитные параметры	$\delta^{18}\text{O}$	Субтропические виды фораминифер	Содержание CaCO_3
κ	-0,704	-0,719	-0,862
SIRM	-0,704	-0,704	-0,887
ARM	-0,515	-0,657	-0,683
HIRM	-0,692	-0,523	-0,815

В табл. 11 приведены коэффициенты корреляции для всех колонок между рассматриваемыми параметрами магнитных свойств и параметрами, характеризующими смену климатических условий (видовой состав планктонных фораминифер, содержание карбоната кальция и изотопный состав кислорода). Наиболее высокое значение коэффициента корреляции, а следовательно, и более надежное расчленение можно проводить по магнитной восприимчивости и нормальной остаточной намагниченности (SIRM).

2. Литохронология

Выделение горизонтов, характеризующихся аномальным составом магнитных минералов, обычно проводится с использованием тех же параметров, что и в климатохронологии, т.е. κ , ARM, SIRM, HIRM.

Б. Сомайялу и др. (Somayajulu et al., 1975) проанализировали значение воспроизводимости в 86 колонках донных отложений Тихого океана и выявили три характерных типа ее изменения по длине колонки. В I типе отложений, примыкающих к впадинам, являющимся ловушками осадочного материала, во временном интервале 0,2–2,8 млн лет фиксируются несколько пиков, характеризующих увеличение интенсивности поставки вулканического материала. Во II типе отложений 68% рассматриваемых колонок распределения имеет широкий горб в интервале 0,2–2,5 млн лет. Объяснения особенностей распределения восприимчивости могут быть различными. Возможным объяснением может быть активизация вулканической деятельности, причем регионы, близкие к вулканически активным районам, регистрируют события в форме пиков, а более отдаленные районы фиксируют более слаженный сигнал. Другими причинами могут явиться: увеличение золового переноса магнитных минералов, уменьшение скорости седиментации за счет биогенной части осадка или диагенетические преобразования. Около 15% рассмотренных колонок относятся к III типу и не фиксируют изменения восприимчивости по длине колонки.

В 1984 г. экспедицией Института океанологии АН СССР им. П.П. Ширшова были проведены детальные геолого-геофизические исследования в рифтовой зоне Таджура (Аденский залив). На участке площадью 2310 км² был детально изучен и закартирован полигон, включающий все основные структуры рифтовой зоны: центральное поднятие, глубоководные впадины и тектонические ступени. Внутренний рифт имеет ширину 4–5 км и располагается на глубинах 1,2–1,5 км. Центральное поднятие шириной 1–1,5 км образовано системой молодых вулканических построек, возвышающихся под дном краевых депрессий на 50–100 м. Система тектонических ступеней переходит в равнину Аденского залива. На более чем 100 станциях в пределах полигона были отобраны осадки дночерпательями типа "Океан", промоточными ударными трубками и с глубоководных обитаемых аппаратов "Пайсис". По карбонатной компоненте этих осадков было выполнено около 450 радиоуглеродных датировок, позволивших провести детальнейшее геохронологическое расчленение осадочной толщи. На 16 станциях были проведены определения магнитной восприимчивости и вектора остаточной намагниченности. На рис. 28 показано распределение восприимчивости по длине этих колонок, положение которых приведено относительно основных структур рифтовой зоны условным разрезом.

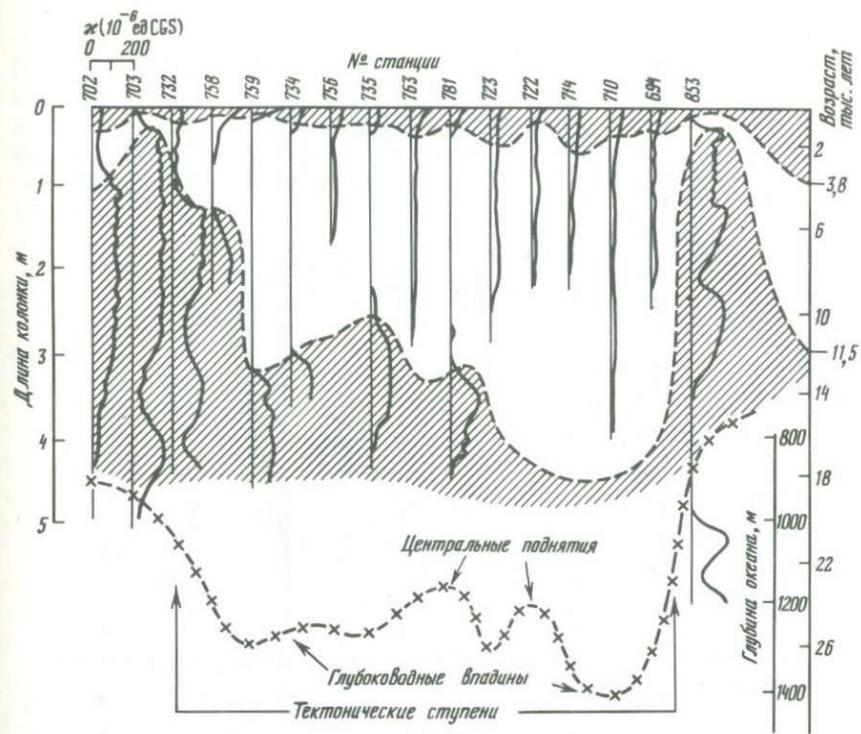


Рис. 28. Изменение восприимчивости по длине 16 колонок, отобранных по разрезу рифтовой зоны Таджура (Аденский залив) (в нижней части разреза приведен рельеф дна)

Хорошее геохронологическое обеспечение позволило выявить две зоны повышенных значений восприимчивости: 0–3,8 тыс. лет и 11,5–20 \div 22 тыс. лет. В пределах рифтовой зоны скорости накопления осадков практически на порядок выше по сравнению с осадками остальной части Аденского залива, особенно высоки они в пределах глубоководных депрессий. Рифтовая зона является ловушкой осадочного материала, поступающего с бортов тектонических уступов, это хорошо видно на рисунке. Повышенные значения восприимчивости, по-видимому, обусловлены поставкой продуктов переработки базальтов в период тектонической перестройки рифтовой зоны и отражают этапы ее активизации. Изменения вектора остаточной намагниченности синхронны с изменениями восприимчивости. В пределах исследуемого полигона, используя три геохронологических репера – 3,8; 11,5 и 20–22 тыс. лет, можно экспрессно, без разрушения колонки, измеряя только восприимчивость, проводить оценки скоростей накопления осадков.

Широко используется магнитометрия и при изучении озерных осадков. В работе (Bloemendal et al., 1979) приведены результаты исследования небольшого горного озера в Северном Уэльсе (Англия). По точно разбитой сетке в течение двух недель в озере было отобрано 130 колонок по квадратам 20×20 м. В осадках была измерена магнитная восприимчивость,

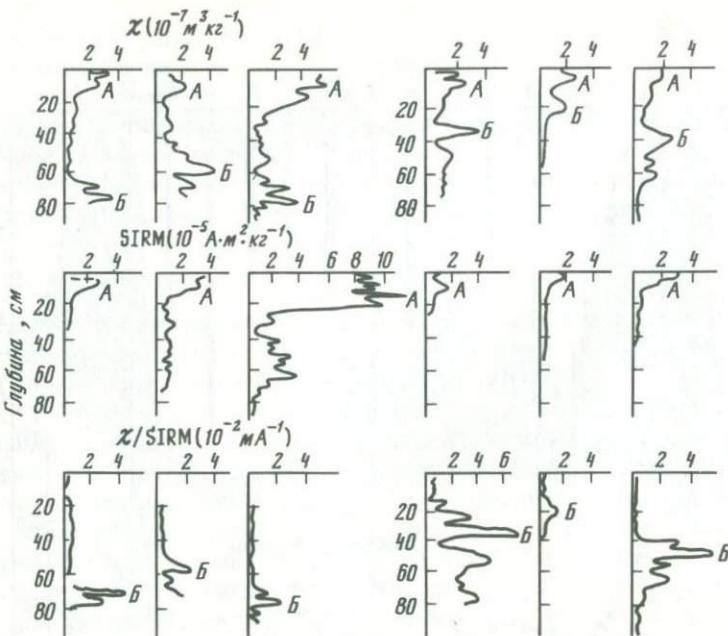


Рис. 29. Изменение магнитных параметров по длине колонок осадков, отобранных в небольшом горном озере (Blomendal et al., 1979)

идеальная (APM) и нормальная (SIRM) остаточные намагниченности. На рис. 29 приведен разрез вдоль озера, содержащий 6 колонок, для которых приведено изменение двух анализируемых параметров: κ , SIRM и их отношения. По разрезу четко выделяются два максимума (*A* и *B*) по изменению восприимчивости, каждый из этих максимумов раздельно выделяется по двум остальным параметрам (SIRM и κ /SIRM). Каждый максимум характеризуется своим набором магнитных минералов и подбором анализируемых параметров и можно выделять каждый из этих максимумов раздельно. Это обстоятельство является крайне важным, так как позволяет детализировать картину и надежно идентифицировать пик, в случае если один из них окажется нечетко выделенным или незафиксированным при перерывах осадконакопления. Выявленные пики явились хорошими стратиграфическими маркерами, на основании которых удалось провести корреляцию колонок по всей акватории озера с целью изучения потоков осадочного вещества в озере.

В работе (Foster et al., 1986) приведены результаты измерения κ и SIRM в 25 колонках, отобранных в небольшом озере в Йоркшире (Англия). По магнитным измерениям удалось выделить 11 магнитостратиграфических зон, хронологическая привязка которых была осуществлена измерением скоростей накопления осадков по неравновесному ^{210}Pb по модели постоянного потока. Детальность исследования позволила построить для четырех зон (1, 6, 8 и 11) карты скоростей накопления осадков, эти зоны отражали соответственно следующие временные интервалы: 1918–1983; 1926–1933; 1903–1919 и 1790–1853 гг.

3. Изучение потоков магнитных минералов

Одним из важных направлений седиментационной магнитометрии является изучение потоков различных магнитных минералов в донные осадки и изменения этих потоков при смене климатических условий. Чтобы исключить зависимость от концентрации магнитных минералов и карбоната кальция обычно используются три отношения: S , ARM/k , $ARM/SIRM$ (Robinson, 1986).

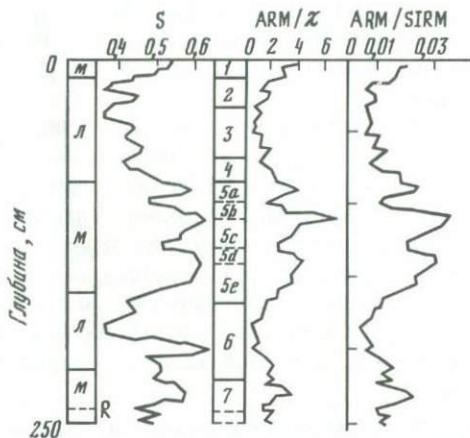


Рис. 30. Изменения отношений магнитных параметров для колонки S8=79=4(Robinson, 1986)

В центре — изотопно-кислородные стадии, Л — ледниково время, М — межледниковое время

После измерения нормальной остаточной намагниченности образцы помещались в постоянное поле 100 мТл и отношение измеренной разности намагниченностей к SIRM и составило величину S . Полученная таким образом S характеризует определенные ансамбли магнитных минералов, в частности соотношение между ферромагнитной (типа магнетита) и антиферромагнитной (типа гематита) компонентами осадка. Величины отношений ARM/k и $ARM/SIRM$ прежде всего отражают гранулометрические размеры ферромагнетитов. Пики в величинах этих отношений обычно указывают на магнитные минералы с высокими пропорциями тонких (0,03–0,5 мкм) однодоменных ферромагнитных частиц. Соответственно магнитным ансамблям с преобладанием грубых многодоменных минералов будут соответствовать низкие значения этих отложений. На рис. 30, по данным работы (Robinson, 1986), для одной из колонок приведена зависимость изменения с глубиной отношений магнитных параметров: S , ARM/k , $ARM/SIRM$. Прежде всего следует отметить различные значения этих отношений для ледниковых и межледниковых эпох, низкие значения характеризуют ледниковые условия; более высокие по величине и сильно меняющиеся значения характерны для межледниковых условий. Изменения отношения S свидетельствуют о присутствии значительно большей доли антиферромагнитных минералов в ледниково время по сравнению с межледниково-

никовьем. Концентрации ферромагнитных и антиферромагнитных минералов в ледниковое время увеличиваются, но в большей степени увеличивается антиферромагнитная компонента, по-видимому, поступающая в большей степени с ледовым разносом. Высокая детальность колебаний фиксируется для всех пяти выделенных подстадий 5-й изотопно-кислородной стадии. Высокие значения коэффициента корреляции фиксируются по результатам всех 8 колонок между значениями S и параметрами, характеризующими изменение климата: $S - \delta^{18}\text{O}$: $r = 0,67$; $S - \text{CaCO}_3$: $r = -0,71$; $S - \%$ содержания субтропических видов фораминифер: $r = -0,60$. Изменение отношений ARM/k ARM/SIRM по длине колонки идентичны. Их величины низки в ледниковое время, свидетельствуя о преобладании грубых многодоменных минералов.

На основании детального изучения всех вышеперечисленных трех параметров автор пришел к заключению о наличии в исследуемом регионе (фланг Северо-Атлантического хребта северо-восточнее Азорских островов) трех потоков магнитных частиц: 1) тонкодисперсных ферромагнитных частиц, хорошо фиксируемых в межледниковых горизонтах, но присутствующих в качестве "фона" по всей колонке; 2) грубых ферромагнитных частиц в течение ледниковых периодов, поставляемых ледовым разносом; 3) с доминированием антиферромагнитных минералов этот поток присутствует постоянно, но увеличивается в ледниковое время.

§ 5. ВОЗМОЖНОСТИ ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЯЗКОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ

Как было показано ранее, ориентирование в направлении магнитного поля в донных отложениях происходит в постседиментационное время и не является идеальным. Вязкое домагничивание в направлении магнитного поля происходит за геологическое время и в течение этого времени вязкая намагниченность постоянно увеличивается. Это обстоятельство и явилось основной предпосылкой использования вязкой намагниченности для геохронологических целей.

Как показано Г.И. Гончаровым и А.Н. Храмовым (1971), теоретической предпосылкой метода явились экспериментальные исследования Л. Нееля, который обнаружил, что вязкая намагниченность, возникающая в образцах горных пород, помещенных в магнитное поле, возрастает по логарифмическому закону. В дальнейшем выяснилось, что она меняется по более сложному закону и зависит от многих факторов (перепада годовых температур, размера ферромагнитных частиц, магнитной истории и т.д.). Естественно, что метод может быть применен лишь для временного интервала, соответствующего времени установления современного направления магнитного поля, т.е. для эпохи Брюнес (0–730 тыс. лет).

Л.Н. Храмовым (Гончаров, Храмов, 1971) для вычисления возраста была предложена формула

$$\lg t = \lg t_1 + \sqrt{J_t/J_{t_0}} (\lg t_0 - \lg t_1),$$

где t_1 — время измерения одной составляющей магнитного поля, равное 30 с, t — геологическое время, J_t — вязкая намагниченность, возникающая в породе за время t , J_{t_0} — вязкая намагниченность, возникающая в образ-

це за время выдержки их в направлении, противоположном направлению магнитного поля Земли. Для определения возраста необходимо провести следующие измерения:

- 1) в отобранном образце осадка измерить естественную остаточную намагниченность ($J(t)$);
- 2) измерить остаточную намагниченность в этом же образце после его выдержки в течение времени t_0 (обычно 1 мес) в поле, равном и противоположном по направлению земному ($J(t_0)$);
- 3) измерить намагниченность переосажденного в современном магнитном поле осадка ($J(0)$).

Требуемые для определения возраста t значения J_t и J_{t_0} легко получить из соотношений

$$J_t = J(t) - J(0); \quad J_{t_0} = (J(t) - J(t_0))/2.$$

Реальное значение возраста можно получить, если величина вязкой намагниченности действительно изменяется по вышеупомянутому соотношению при выполнении следующих условий:

- 1) эксперименты в лабораторных условиях проводятся при температуре и значении поля, не отличающихся от тех, в которых экспонировался образец за геологическое время;
- 2) вариации температуры и поля не приводили к существенному изменению скорости нарастания вязкой намагниченности;
- 3) естественная остаточная намагниченность состоит только из ориентационной и вязкой.

Авторы предложенной методики (Гончаров, Храмов, 1971) провели определения возраста для пяти различных осадочных образований, для трех из них были получены не противоречащие геологическим представлениям значения возраста. Но для двух образцов из подпойменной террасы р. Тунгуска были получены возрасты, не соответствующие характеристике этих отложений. На основании полученных результатов авторы считают, что дальнейший прогресс связан с тщательной проверкой и обоснованием выполнимости основных предпосылок метода.

Подобная проверка предпосылок метода была предпринята в экспериментальных исследованиях В.А. Большаковым и С.С. Фаустовым (1979). Эти авторы предположили несколько иную функциональную зависимость, связывающую возраст и величину вязкой остаточной намагниченности —

$$\lg t = \lg t_1 + J_t/S,$$

где S — коэффициент вязкости, определяемый соотношением $S = \partial J_t / \partial \ln t$, и провели проверку выполнимости двух положений метода:

- 1) как влияют кратковременные инверсии магнитного поля на величину остаточной намагниченности (как показано ранее, подобные инверсии возможно неоднократно происходили во время палеомагнитной эпохи Брюнес);
- 2) изменяется ли с течением времени закон нарастания вязкой намагниченности, определяемый в данном случае величиной коэффициента вязкости? Если вязкость с течением времени не меняется, то при выполнении других предпосылок (в том числе и правильности принятой функциональ-

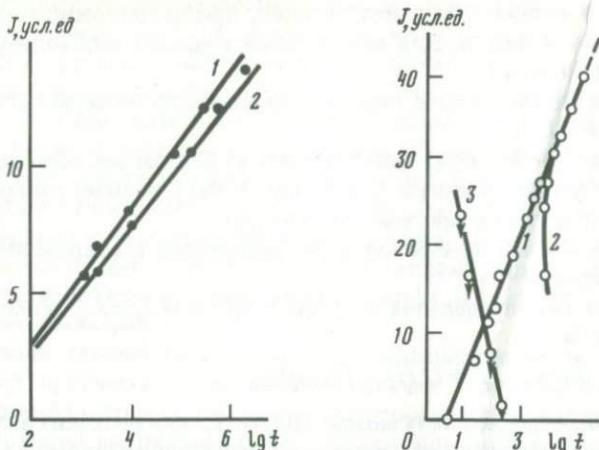


Рис. 31. Моделирование влияния инверсий магнитного поля на рост вязкой остаточной намагниченности (J) (Большаков, Фаустов, 1979)

1, 2 – эталонные кривые, точки – экспериментальные результаты с инверсиями поля (t – время, с)

Рис. 32. Изменение вязкой намагниченности (J) во времени (t , с) в зависимости от направления поля (Большаков, Фаустов, 1979)

1 – рост вязкой намагниченности до инверсии поля; 2 – рост вязкой намагниченности после установления первоначального направления поля (отсчет времени от момента включения поля) при $t=0$; 3 – изменение вязкой намагниченности после выключения обратного поля, начало отсчета – момент времени t_1 .

ной зависимости) можно рассчитывать на получение достоверного значения возраста.

Эксперименты проводились с образцами красноцветных глин пермского возраста из Татарии и погребенных почв плейстоценовых отложений Молдавии. Состав магнитной фракции исследуемых отложений был известен. Первоначально снималась кривая роста остаточной намагниченности во времени в магнитном поле 2,1 э (рис. 31, 1). После этого образец выдерживался в соленоиде в течение времени t , затем магнитное поле на промежуток времени $0,1 t$ менялось на противоположное и вновь образец выдерживался в первоначальном поле в течение времени $3 t$, после чего измерялась остаточная намагниченность. Эксперименты проводились последовательно при разных значениях $3 t$ – 30 мин, 3 ч и 3, 7, 33 дня. После каждого цикла образец размагничивался до нулевого состояния в переменном поле. По окончании циклов вновь снималась эталонная кривая роста (рис. 31, 2). Как видно из рисунка, результаты, полученные с циклами размагничивания, лежат в пределах обеих эталонировочных кривых, т.е. при указанных условиях эксперимента кратковременные инверсии поля не приводят к изменению величины остаточной намагниченности.

В магнитном поле 4,3 э на баллистической установке проводились эксперименты по полной намагниченности (рис. 32). В течение времени t_1 наблюдался рост вязкой намагниченности, затем магнитное поле менялось на обратное и в промежутке времени $t_2 - t_1 = 0,1 t_1$ фиксировалось изменение намагниченности, затем в момент t_2 опять включалось первоначаль-

ное поле и опять регистрировалось изменение намагниченности. Эксперименты проводились при разных значениях t_1 (50, 16,6 и 10 мин), они показали, что намагниченность после инверсии поля достаточно быстро, за ~ 11 ($t_2 - t_1$) выходит на прямую, являющуюся продолжением первоначальной.

В целом приведенные выше эксперименты показали, что если время инверсии магнитного поля мало по сравнению с временем выдержки после инверсии, то ее влиянием можно пренебречь.

Непосредственная проверка характера изменения намагниченности за геологическое время, естественно, не представляется возможной. Однако протекание процессов во времени значительно ускоряется с увеличением температуры. Для исследования процессов во временном интервале до 700 тыс. лет достаточно провести эксперименты до температур 300°C. В.А. Большаков и С.С. Фаустов (1979) провели эксперименты в температурном диапазоне 18–170°C для четырех образцов осадков и сделали вывод, что коэффициент вязкости меняется не строго линейно с температурой, и это, по мнению авторов, свидетельствует о неоднозначности функциональной зависимости вязкой намагниченности от $\lg t$ и является основной причиной малого количества достоверных датировок.

Палеомагнитный метод является в настоящее время одним из наиболее эффективных и широкоиспользуемых методов геохронологии в морской геологии. Глобальность процесса инверсии магнитного поля, практически повсеместное присутствие достаточного для измерений магнитного материала в осадочных образованиях, тщательно разработанная геохронологическая шкала обеспечивают получение надежных датировочных уровней для всех типов осадков и по всей акватории Мирового океана.

Крайне перспективна разработка методов, основанных на вековых вариациях, методов климато- и литохронологии по составу магнитных минералов и по вязкой намагниченности. Эти методы позволяют проводить геохронологические исследования в пределах палеомагнитной эпохи Брюнес, граница которой является первым геохронологическим репером для метода, основанного на инверсиях магнитного поля.

Глава 3. ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ДАТИРОВАНИЯ

Радиоактивные элементы являются единой составной частью всех горных пород. Под действием их ионизирующих излучений происходят изменения физических, химических и биологических свойств вещества, соединенных общим термином – "радиационные повреждения". Радиационные повреждения в условиях непрерывного облучения обладают свойством накапливаться во времени. Если условия облучения пород в их естественном залегании не меняются (т.е. не меняется содержание радиоактивных веществ) и известна зависимость, по которой происходит накопление повреждений по мере увеличения дозы, появляется возможность определения возраста. Метод треков осколков деления, основанный на накоплении нарушений

кристаллической решетки при спонтанном делении урана, рассмотрен нами ранее (Купцов, 1986). В настоящей монографии будут рассмотрены еще три метода: термolumинесцентный, электронного парамагнитного резонанса и оптического датирования.

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ МЕТОДА ДАТИРОВАНИЯ

1. Механизм термolumинесценции

Термolumинесценция — это процесс освобождения запасенной минералом энергии в виде света при нагреве. По мере увеличения температуры интенсивность свечения меняется, выделяется ряд пиков различной амплитуды. Выделяемая при термolumинесценции энергия (или светосумма — СС) накапливается в минералах при их облучении естественной или искусственной радиацией. Процесс накопления СС наиболее хорошо описывается зонной моделью твердого тела (Антонов-Романовский, 1966; Wagner, 1976; Шлюков и др., 1982; Шаховец, 1984). Рассмотрим механизм накопления светосуммы на примере кварца, наиболее широко используемого в термolumинесцентном датировании минерала. По модели, в твердом теле существуют три зоны: валентная, проводимости и расположенная между ними зона запрета, имеющая ширину 10 эВ. В валентной зоне электроны находятся в связанном состоянии на атомных орбитах, в зоне проводимости — в свободном состоянии. Тепловая энергия при комнатной температуре составляет доли электронвольт, поэтому электроны не могут преодолеть запретную зону. Главную роль в механизме термolumинесценции играют разрешенные уровни в зоне запрета, обусловленные структурными и примесными дефектами. Среди них следует различать центры свечения (ЦС) и центры захвата (ЦЗ). Центры свечения расположены на глубине 3,5–3,7 эВ от зоны проводимости, центры захвата не более 2 эВ.

В исходном состоянии в центрах свечения присутствуют валентные электроны, энергия которых отлична от энергии валентных электронов основной решетки. Центры захвата электронов в исходном состоянии не имеют, но они способны захватывать и какое-то время задерживать попавшие в них электроны.

При облучении минерала валентные электроны способны совершать переход в зону проводимости и на центры захвата как из основного валентного состояния, так и из центров свечения. На месте перешедших электронов образуются дырки. Электроны, находясь в свободном состоянии и обладая избытком энергии, стремятся перейти на более низкие уровни, часть из них попадет на центры свечения, рекомбинируя с образовавшимися там дырками, но часть попадет и на центры захвата. Появление дырок в валентной зоне создает возможности перехода электронов из ЦС и ЦЗ в валентную зону, но на ЦЗ электроны на некоторое время задерживаются и время этой задержки определяется свойствами ЦЗ (рис. 33,а). Время задержки сильно зависит от температуры. С ее увеличением усиливается переход электронов из ЦЗ в свободную зону, что вызывает увеличение процессов рекомбинации центров свечения, сопровождающееся излучением в видимой части спектра. Интенсивность света первоначально возрастает с увеличением температуры, а затем по мере уменьшения запаса электронов

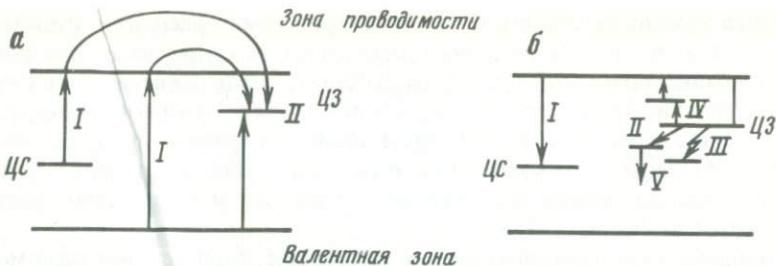


Рис. 33. Процессы накопления и высвечивания запасенной светосуммы в твердых телах (Хютт, Раукас, 1977)

а – процесс возбуждения (I) и запасания (II) светосуммы; *б* – процессы стирания светосуммы (I – основной канал рекомбинации, II – туннельный переход, III – безизлучательный переход, IV – уход через мелкие уровни захвата, V – изменение спектрального состава излучения

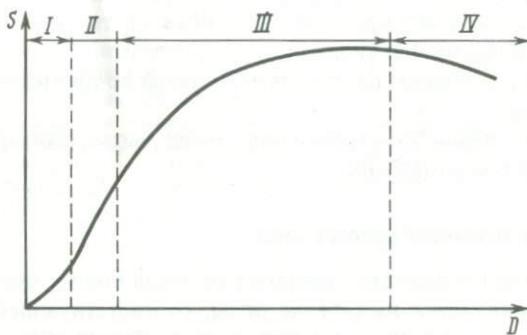


Рис. 34. Зависимость изменения светосуммы S отдельного пика термolumинесценции от полученной дозы облучения D

Цифры – участки: сверхлинейного роста (I), линейный (II), экспоненциального уменьшения (III) и уменьшения (IV)

в ЦЗ интенсивность свечения уменьшается, т.е. образуется максимум или пик свечения. Если минерал имеет несколько ЦЗ, то по мере увеличения температуры будут высвечиваться все более глубоко расположенные ЦЗ и появляться новые пики на кривой термовысвечивания.

С увеличением поглощенной дозы радиации светосумма, заключенная под каждым пиком термolumинесценции, меняется по достаточно сложному закону (рис. 34). Величина запасенной СС для I и II участков кривой пропорциональна полученной кристаллом дозе облучения. Эта доза для природных объектов определяется содержанием облучающих радиоактивных элементов и временем облучения.

В 1953 г. Ф. Даниэльс, Е. Байд и Д. Саундерс сформулировали основной принцип термolumинесцентного датирования:

$$\text{возраст} = \frac{\text{аккумулированная доза (рад)}}{\text{скорость запасания дозы (рад/год)}}.$$

При практическом определении обоих параметров возникли трудности, непреодоленные в значительной степени вплоть до настоящего времени.

Основная трудность состоит в том, что термolumинесценция существенно зависит от состояния общей дефектности решетки, кроме основного канала рекомбинации, возможны туннельные и безизлучательные переходы на более низкие уровни, уход через мелкие уровни захвата, изменения спектрального состава (рис. 33, б). Эти трудноконтролируемые процессы могут значительно менять аккумулированную дозу. Для природного кварца разного генезиса может значительно различаться и количество центров захвата (Хютт, Раукас, 1977).

Условием получения правильных датировок является необходимость выполнения основных предпосылок, лежащих в основе метода:

- 1) выделяемая при термolumинесценции светосумма должна быть однозначной функцией аккумулированной дозы; вид этой функции должен быть известен;
- 2) должна быть известна скорость запасания дозы, определяемая содержанием и пространственным распределением радиоактивных элементов;
- 3) в начальный момент времени запасенная светосумма должна быть равна 0 или быть известной величиной;
- 4) центры захвата должны сохранять электроны во временном интервале метода датирования.

Лишь при выполнении этих требований может быть гарантирована достоверность получаемых датировок.

2. Дозная зависимость светосуммы

Одной из основных операций определения возраста при термolumинесцентном датировании является выявление дозы, соответствующей зарегистрированной светосумме. Эта операция проводится обычно облучением образца в лабораторных условиях источником известной мощности и построением графика зависимости интенсивности термolumинесценции от величины дозы. Уже на первых этапах исследования было выяснено, что эту операцию можно проводить лишь методом "добавочной дозы", т.е. наложением лабораторной дозы на аккумулированную природную, так как кварц после отжига меняет свою чувствительность. На рис. 35, а приведена зависимость термовысвечивания кварца от температуры нагрева для природного кварца (кривая ЕТЛ) и после наложения на природный кварц дозы γ -излучения (кривая ЕТЛ + γ). Как видно из рисунка, ход зависимости этих кривых сильно отличается. На рис. 35, б приведены зависимости интенсивности термовысвечивания природного кварца от дозы облучения (кривая 1), кривая 2 характеризует ту же зависимость для природного кварца, предварительно нагретого до 500°C. Возможным объяснением изменения чувствительности после термического нагрева является "подкачка дырок" на центры свечения.

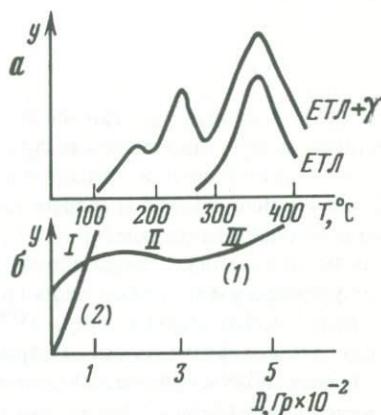
При проведении операции определения дозной зависимости светосуммы недопустимы некоторые физико-химические воздействия на кварц, рекомендованные некоторыми исследователями. К ним относятся: термический отжиг, длительное травление в плавиковой кислоте, облучение ультрафиолетом. Подобные воздействия могут изменить дозиметрические свойства палеодозиметра. К ошибкам приводят и использование полиминеральных фракций (Власов и др., 1982). Снятие термolumинесцентной кривой

проводится обычно в атмосфере азота, так как в воздухе обнаруживается "ложная" компонента термolumинесценции. При определении дозной зависимости на кривой термовысвечивания необходимо выделять возрастной пик.

Индукционная термolumинесценция обычно возбуждается достаточно мощным γ -источником (^{137}Cs или ^{60}Co). Характер заполнения ловушек зависит от типа возбуждения, поэтому необходимо, по возможности, более полное приближение к природным условиям, которым ближе удовлетворяют γ -излучатели средних и высоких энергий. Ионизирующие излучения α , β , рентгеновских источников и ускорителей нецелесообразно использовать и по другой причине — для них трудно подсчитывать поглощенную и

Рис. 35. Зависимость интенсивности термовысвечивания кварца J от температуры нагрева (a) и дозы облучения (b)

ЕТЛ — естественная термolumинесценция природного кварца, ЕТЛ + γ — то же после облучения γ -лучами, (1) — природный образец, (2) — образец после нагрева до 500°C



эффективную дозы, ошибка может достигать нескольких десятков процентов (Хюйтт и др., 1977). Для перехода от экспозиционной дозы к поглощенной в этой же работе рекомендовано использовать соотношение

$$D_{\text{вещ}} = D_{\mathcal{E}} \cdot 0.88 \frac{\mu/\rho_{\text{вещ}}}{\mu/\rho_{\text{возд}}},$$

где $D_{\text{вещ}}$ — доза, поглощенная веществом (рад); $D_{\mathcal{E}}$ — экспозиционная доза (р), $\mu/\rho_{\text{вещ}}$, $\mu/\rho_{\text{возд}}$ — массовые коэффициенты поглощения в веществе и воздухе. Для источника ^{60}Co μ/ρ для кварца равно $0.026 \text{ см}^2/\text{г}$, а для воздуха $= 0.0267 \text{ см}^2/\text{г}$. Экспозиционная доза может быть рассчитана или измерена ферросульфатным дозиметром. Поглощенная кварцем доза ($D_{\text{кв}}$) рассчитывалась по соотношению

$$D_{\text{кв}} = 0.88 D_{\mathcal{E}}.$$

Кинетика запасания светосуммы многопримесными природными детекторами сложна. Запасенная светосумма зависит от концентрации центров свечения и центров захвата, от характера протекания процессов поглощения и преобразования квантов и вероятности попадания носителей заряда на соответствующие центры. Но основная трудность состоит в том, что в кристаллах имеется ряд неконтролируемых дефектов, которые не поддаются моделированию. При определении дозной зависимости светосуммы

отчетливо выделяются две проблемы: 1) создание модели, удовлетворительно описывающей экспериментальный ход зависимости интенсивности термolumинесценции от дозы облучения, приведенной на рис. 34, и 2) обоснование проведения лабораторной калибровки, проводимой с источниками, интенсивность которых на много порядков величин превышает природные. К сожалению, единого подхода к решению обеих проблем в настоящее время нет.

На ранних этапах исследований дозная зависимость на начальном участке аппроксимировалась линейным уравнением. Некоторые исследователи отмечали наличие нелинейной зависимости, но такие палеодозиметры отбраковывались как непригодные. Уравнение для расчета возраста в этом случае имеет вид

$$\tau = \frac{S(\tau)}{b(S)P},$$

где $b(S)$ — дозная чувствительность, определяемая по уравнению, аппроксимирующему зависимость светосуммы от дозы облучения: $S(\tau)$ — светосумма, накопленная в палеодозиметре за время τ , P — мощности дозы. Использование только начального участка сильно ограничивает возрастные возможности метода.

В последующих исследованиях выяснилось, что аппроксимация линейным уравнением является лишь грубым приближением. В работах (Власов, Куликов, 1978; Власов и др., 1979) было развито представление о заполнении моноэнергетических центров захвата по кинетике I порядка. Если во время облучения новые центры захвата электронов не образуются, изменение во времени числа заполненных электронами центров захвата n с энергетической глубиной E и временем жизни электрона в центре захвата $1/\nu$ при облучении мощностью дозы P описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = aP(n_0 - n) - \nu n,$$

где a — единичная дозная чувствительность, n_0 — число центров захвата до начала облучения.

Решение уравнения при условии, что в начальный момент все центры захвата не были заняты, имеет вид

$$S(\tau) = S_\infty (1 - \exp[-(\nu + aP)\tau]),$$

где $S(\tau)$ — светосумма термolumинесценции, накопленная в детекторе за время τ , S_∞ — предельная для данного детектора светосумма термolumинесценции (СС насыщения).

Выражение для определения возраста τ имеет вид

$$\tau = \frac{\ln(S_\infty/\Delta S)}{\nu + aP},$$

где $\Delta S = S_\infty - S(\tau)$, a и S_∞ находятся по уравнениям

$$\lg \Delta S = \lg S_\infty - a [D(\tau) + D_l],$$

$$S_{\infty} = S(\tau) + S_I \frac{I}{I - \exp(-aD_I)},$$

где $D(\tau)$ и D_I — накопленные дозы соответственно в природных и лабораторных условиях, $S(\tau)$ и S_I — накопленные светосуммы в тех условиях соответственно.

Параметр ν характеризует время жизни электронов на центрах захвата и определяется в дополнительных экспериментах. В основных предпосыпках метода мы предположили, что величина I/ν должна значительно превышать временной интервал метода датирования.

Рассмотренный ранее вариант линейной аппроксимации легко получается из выражения $S(\tau)$ при условии $(\nu + aP) \leq 0,1$. В этом случае выражение принимает вид

$$S(\tau) = S_{\infty} (\nu + aP) \tau, \text{ если положить } \nu \ll aP$$

(использование палеодозиметров, хорошо сохраняющих светосумму), получаем ранее приведенное выражение для τ , в котором $a(S) = aS_{\infty}$ (экспериментально определяемая дозная чувствительность для линейного участка кривой).

Таким образом, по принятой модели процесс накопления светосуммы описывается чистой экспонентой. В первом приближении можно считать, что экспериментальный ход дозной зависимости (см. рис. 34), за исключением IV участка (дозы, отвечающие этому участку в природных условиях, не достигаются), соответствует этому закону с небольшими отклонениями. Одним из возможных объяснений начального участка сверхлинейности, предложенным еще в 1968 г. М. Тейтом, заключается в образовании новых дефектов кристаллической решетки в процессе облучения.

Методический подход, используемый при создании модели, учитывающей образование новых дефектов в кристаллической структуре, рассмотрим на примере работы А.В. Смирнова (1981). За основу принята зонная модель кристалла, представленная на рис. 36.

Процессы, происходящие в кристалле при его облучении внешней радиацией, описываются системой сравнительно простых дифференциальных уравнений, отражающих баланс электронов в зоне проводимости и на центрах свечения и захвата:

$$\frac{dn}{dt} = kP - n \sum_i \alpha_i (N_i - n_i) - n \sum_r \gamma_r N_r + n \sum_i n_i w_i \exp(-E_i/k_I T), \quad (1)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = n \alpha_i (N_i - n_i) - n_i w_i \exp(-E_i/k_I T), \quad (2)$$

$$\frac{dn_r}{dt} = \gamma_r n N_r, \quad (3)$$

где n — плотность электронов, находящихся в зоне проводимости при облучении; P — мощность ионизационной дозы облучения; k — плотность ионизованных из валентной зоны в зону проводимости электронов при поглощении единичной дозы; α_i — вероятность захвата электрона на ловушку i -го типа; N_i — концентрация ловушек i -го типа; n_i — кон-

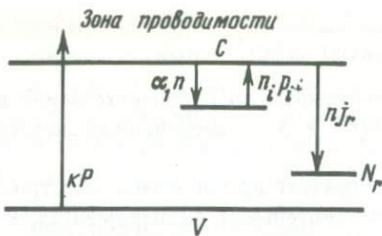


Рис. 36. Модель кристалла, используемая для разработки термolumинесцентной модели (Смирнов, 1981)

C – зона проводимости, V – валентная зона, kP – концентрация ионизованных в зону проводимости электронов в единицу времени, $\alpha_i n$ – концентрация захваченных на ловушку i электронов в единицу времени, $n_i p_i$ – ионизованные с ловушкой в зону проводимости электроны, $n_j r$ – концентрация рекомбинирующих с центрами r электронов в единицу времени

концентрация захваченных на этих ловушках электронов; w_i – частотный фактор захваченных электронов; E_i – энергетическая глубина i -го уровня захвата; k_1 – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура; N_r – число прорекомбинированных электронов; γ_r – вероятность рекомбинации на r -центрах; N_r – концентрация r -центров.

Облучение кристалла в природных условиях является стационарным, а время установления равновесия внутри кристалла на много порядков величин меньше времени облучения. Поэтому можно предположить, что $dn/dt = 0$ и из уравнения (1) получить выражение для концентрации ионизованных в зону проводимости электронов:

$$n = \frac{\sum_i \alpha_i (N_i - n_i) - \sum_i n_i w_i \exp(-E_i/k_1 T) + \sum_r \gamma_r N_r}{\sum_i n_i w_i} \quad (4)$$

Если пренебречь вероятностью термической ионизации электронов из центров захвата по уравнениям (2) и (4), легко получить соотношение

$$\frac{dn_i}{dt} = aP(N_i - n_i), \quad (5)$$

где

$$a = \frac{k \alpha_i}{\sum_i \alpha_i (N_i - n_i) - \sum_i n_i w_i \exp(-E_i/k_1 T) + \sum_r \gamma_r N_r}.$$

Получено уравнение, используемое ранее для определения заполнения низкоэнергетических центров захвата по кинетике I порядка при условии, что время жизни электронов на центрах захвата превышает время облучения, однако величина N_i в полученном уравнении не считается постоянной. Под действием излучения наряду с заполнением имеющихся уровней захвата происходит образование новых дефектов, изменение концентрации которых А.В. Смирнов представляет в виде $\frac{dN_i}{dt} = bP$, где b – концентрация вновь образующихся ловушек при поглощении единичной дозы радиации

ции. Как решение уравнения (5), пропорциональное запасаемой светосумме, количество электронов на центрах захвата можно выразить в виде соотношения

$$n_l = bD + b/a [I - \exp(-aD)],$$

где $D = Pt$ – аккумулированная доза.

Как считает автор, уравнение хорошо описывает дозные кривые природного кварца. Начальная стадия на кривой накопления отражает процесс заполнения имеющихся в кристаллах ловушек, в дальнейшем доминирует процесс создания новых ловушек. В соответствии с этой моделью Г.И. Хютт и А.Н. Молодьков (1987) рекомендуют при определении дозной зависимости методом добавочных доз использовать соотношение

$$y = b/a \{I - \exp[-a(D(\tau) + D_l)]\} + b[D(\tau) + D_l],$$

где $D(\tau)$ – аккумулированная природная доза; D_l – лабораторная калибровочная доза; a и b константы, подлежащие определению.

Другим возможным механизмом объяснения сверхлинейности, предложенным в 1968 г. М. Тейтом, является конкуренция двух сортов центров захвата. Первоначально основная доза радиации идет на заполнение одного сорта центров захвата, а затем по мере насыщения начинает заполняться другой тип и эта увеличивающаяся скорость заполнения формирует сверхлинейный участок.

А.И. Шлюковым (1983) был проведен математический анализ термoluminesценции с использованием математического аппарата, предложенного В.В. Антоновым-Романовским (1966) для описания фотoluminesценции – процесса, близкого по механизму к термoluminesценции. Рассматривалась зонная модель кварца с одним центром свечения и несколькими сортами центров захвата ($i = 1, 2, \dots, m$). Процессы захвата и перераспределения зарядов описываются простыми по сущности, но громоздкими, со множеством параметров уравнениями кинетики, которые мы приводить не будем. Уравнения легко решаются при выполнении трех достаточно реальных предположений:

- 1) число захваченных зарядов меньше числа центров захвата и свечения;
- 2) процессы захвата значительно преобладают над процессами рекомбинации;
- 3) процессы рекомбинации захваченных электронов с дырками валентной зоны малы.

Если предположить, что время жизни электронов на различных сортах центров захвата разнится значительно, для каждого временного интервала процесс заполнения можно представить как взаимную конкуренцию двух ближайших центров захвата. Для этого случая уравнения кинетики дают следующие решения для y и $y = 1$ центров захвата

$$n_{j-1} = AE [I - \exp(-\lambda_{j-1} t)] + BE [I - \exp(-\lambda_j t)],$$

$$n_j = -CE [I - \exp(-\lambda_{j-1} t)] + DE [I - \exp(-\lambda_j t)],$$

где A, B, C, D – константы, характеризующие взаимодействие между j и $j-1$ сортами центров захвата; λ_{j-1}, λ_j определяются параметрами, характеризующими соответствующие центры захвата.

Вышеприведенные соотношения можно пронормировать относительно значений AE и DE для соответствующих соотношений:

$$n'_{j-1} = [I - \exp(-\lambda_{j-1} t)] + q [I - \exp(-\lambda_j t)], \quad q = B/A,$$

$$n'_j = -p [I - \exp(-\lambda_{j-1} t)] + [I - \exp(-\lambda_j t)], \quad p = C/D.$$

При графическом отображении этих зависимостей (при постоянной мощности дозы время облучения пропорционально дозе для разных значений параметров p и q) отчетливо проявляются все три характерных участка для дозной кривой. Сверхлинейность обусловлена наличием центров захвата с меньшим временем жизни электронов, а постэкспоненциальный рост отражает роль центров захвата с большим временем жизни. Если значения параметров p и q близки к нулю, полученные зависимости отражают обычными экспонентами.

Как отмечает А.И. Шлюков, проявление сверхлинейности и постэкспоненциального роста выражено не сильно на дозной зависимости в реальных случаях. Сверхлинейность требует учета лишь при археологическом датировании.

Для уровня заселенности резервуара, представленного определенным сортом центров захвата, А.И. Шлюков получил выражение, зависящее от внутренних параметров кристалла и интенсивности облучения. Этот параметр пропорционален запасенной в кристалле светосумме, поэтому мы запишем в более привычном виде:

$$S(\tau) = \frac{aP}{\nu + aP} [I - \exp(-(\nu + aP)\tau)],$$

где a (дозная чувствительность) и ν являются внутренними параметрами кристалла.

Если обозначить $S_\infty = \frac{aP}{\nu + aP}$, S_∞ — светосумма насыщения, получим выражение

$$S(\tau) = S_\infty [I - \exp(-aD)]$$

совпадающее с результатами, полученными по кинетике I порядка.

Для учета отклонения дозной кривой от экспоненциального закона В.К. Власов и О.А. Куликов (1986) предложили использовать модель накопления светосуммы по кинетике второго порядка

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n)^2 \sigma_1 P - n^2 \sigma_2 P - n \nu,$$

σ_1 , σ_2 — сечения соответственно захвата и рекомбинации электронов, остальные обозначения приведены ранее. Расчет возраста может быть проведен по соотношению:

$$t = A^{-1} \ln \frac{(I + n_0 \sigma D) + SD(A - B)(2PS_1)^{-1}}{(I + n_0 \sigma D) - SD(A + B)(2PS_1)^{-1}},$$

где $A = (4n_0 \sigma P \nu + \nu^2)^{1/2}$; $B = 2n_0 \sigma P + \nu$, S , S_1 — светосуммы термолюминесценций природная и лабораторная соответственно; D — доза при лабо-

раторном облучении. Величины n_0 , σ , v являются параметрами палеодозиметра.

Таким образом, современная теория вполне удовлетворительно объясняет ход дозной зависимости, предложенные разными авторами модели накопления светосуммы достаточно хорошо ее аппроксимируют, несмотря на некоторые расхождения, вполне оправданные, учитывая сложность протекания процессов.

Гораздо большую озабоченность у исследователей вызывает второй аспект этой проблемы, на который было указано в начале этого раздела, — правомочность моделирования природных процессов в лабораторных условиях, когда используются источники излучения, мощность которых на много порядков величин превосходит природные. Возникает и другой аспект этой проблемы — насколько эквивалентны результаты облучения мощными источниками и облучением естественно-радиоактивными изотопами в природных условиях.

В.К. Чистяковым (1978) были выполнены эксперименты по облучению более 150 минералов двумя типами источников: 1) искусственные мощные источники (^{60}Co , циклотрон), 2) порошки естественных радиоактивных минералов — уранинита, ортита, циркона. Автор вполне отдавал себе отчет, что облучение порошками также не в полной мере отражает природные процессы, так как интенсивности облучения все же значительно превышают природные. Тем не менее были обнаружены значительные расхождения в действии этих двух типов источников:

- 1) для обоих типов источников не наблюдается эквивалентность дозы, необходимой для достижения природной термолюминесценции;
- 2) кривые термолюминесценции более близки к природным при облучении порошками, причем расхождение уменьшается при снижении интенсивности облучения. В то же время после облучения ^{60}Co у ряда отожженных минералов (полевые шпаты, кварц) не восстанавливается ряд центров захвата.

Освобождение электронов на центрах захвата может происходить не только за счет внутренней тепловой энергии, как это предполагалось ранее в рассмотренных моделях, но и за счет внешней радиационной, включающей не только радиоактивное облучение, но и ультрафиолет и видимый свет. В захороненных осадках практически можно рассматривать только радиоактивное облучение.

Б.В. Антонов-Романовский предложил рассматривать вероятность освобождения электронов из центров захвата в виде суммы двух компонент:

$$w = w_T + w_E,$$

где $w_T = p_0 \exp(-E/kT)$ вероятность теплового освобождения; $w_E = \alpha P$ — вероятность радиационного освобождения; α , p_0 — константы.

Параметр v в полученном А.И. Шлюковым соотношении для светосуммы (ф. 7) можно выразить в виде соотношения

$$v = S(w_T + w_E) = v_T + v_E = Sp_0 \exp(-E/kT) + S\alpha P,$$

где S — некоторая константа, определяемая параметрами кристалла; обозначим $S\alpha = \gamma$. В этом случае выражение для светосуммы насыщения

можно написать в виде

$$S_{\infty} = \frac{aP}{v_T + \gamma P + aP} = \frac{I}{v_T/aP + \gamma/a + I}. \quad (8)$$

Из полученного соотношения следует, что уровень насыщения зависит от интенсивности облучения.

При природном облучении, по-видимому, для достаточно глубоких центров захвата достигается соотношение

$$v_T/(aP) \gg \gamma/a + I.$$

В этом случае $S_{\infty} = aP/v_T$, т.е. светосумма насыщения пропорциональна интенсивности облучения. При переходе к лабораторному облучению интенсивность увеличивается на 8 порядков, при этом может быть достигнуто обратное условие $v_T/(aP) \ll \gamma/a + I$, при котором величина светосуммы насыщения перестает зависеть от интенсивности и ее величина определяется только внутренними параметрами кристалла $S_{\infty} = a/(a + \gamma)$, что может привести к ошибкам интерпретации при лабораторном облучении.

А.И. Шлюков и С.А. Шаховец (1987) считают методику лабораторного облучения ошибочной, а все результаты, полученные этим методом, — дезинформирующими. Этими авторами (Шаховец, Шлюков, 1987) предложена новая техника проведения термolumинесцентного датирования, исключающая лабораторное облучение. Авторы предположили, что накопление светосуммы следует закону экспоненциального насыщения:

$$S(t) = S_{\infty} [1 - \exp(-aD)].$$

Отсюда выражение для определения возраста имеет вид

$$t = -I/(aP) \ln [1 - S(t)/S_{\infty}]$$

и включает два неизвестных параметра: светосумму насыщения (S_{∞}) и дозную чувствительность (a).

На основании изучения коллекции образцов по обширной части территории европейской части СССР выяснилось, что образцы кварца с возрастом от верхнего мела до начала среднего плейстоцена имеют одинаковое значение светосуммы насыщения S_{∞} . Параметр a получен обратным расчетом по образцу, возраст которого измерен радиоуглеродным методом, его значение оказалось равным $4 \cdot 10^{-4}$ рад⁻¹.

По-видимому, указанный подход может найти применение при изучении разрезов, содержащих кварц одного генетического типа с возрастным интервалом, при котором достигается светосумма насыщения. Однако метод в этом случае уже теряет самостоятельное значение, так как он требует практически постоянного контроля возрастными датировками по другим методам.

3. Скорость накопления дозы

В формулу для определения возраста входит параметр P , характеризующий скорость накопления дозы или мощность дозы. Кварц, полевой шпат и другие минералы, применяемые для термolumинесцентного анализа, практически не содержат радиоактивных примесей и запасают светосумму

под влиянием облучения радиоэлементами, входящими в состав окружающих пород. Источником энергии является α , β , γ -излучение урана, тория, их дочерних продуктов и β и γ -излучение калия. Вклад других радиоактивных элементов обычно пренебрежимо мал. Скорость запасания дозы может быть определена расчетным путем по содержанию радиоэлементов во вмещающих палеодозиметр породах и прямым измерением дозиметрами различного типа.

3.1. Расчетный метод определения скорости накопления дозы

Модельные представления о различных условиях накопления дозы развиты в работе В.К. Власова и О.А. Куликова (1977 б). Авторы рассматривают три модели.

Модель 1. Однородная поглощающая среда, характеризуемая плотностью ρ и эффективным атомным номером Z , с равномерно распределенными точечными источниками и детекторами. Выражение для мощности дозы γ излучения от i -й линии спектра j -го изотопа удельной активности C_j (K/g) в центре сферы радиуса r имеет вид

$$P(\gamma)_{ij} = \int_0^r C_j 10^3 \rho K_{ij} f_i B_{D,i}(x) \exp(-\mu_i x) \frac{I}{x^2} 4\pi x^2 dx,$$

где K_{ij} — дифференциальная γ -постоянная ($(p \cdot \text{см}^2 / (\text{ч} \cdot \text{мC}))$); $f_i = 0,88 [\mu'_{e,i}(z)/\mu'_{e,i}(\text{возд})]$ — коэффициент перевода экспозиционной дозы в поглощенную для среды с эффективным атомным номером Z (рад/п); $\mu_{e,i}(z)$, $\mu_{e,i}$ (возд.) — коэффициенты электронного преобразования в поглощающей среде (Z) и в воздухе ($\text{см}^2/\text{г}$); μ_i — коэффициент ослабления i линии спектра γ -излучения, $B_{D,i}(x)$ — дозовый фактор накопления.

Интегрированием по бесконечному пространству и суммированием по всем γ -излучающим изотопам можно получить скорость накопления дозы γ -излучения.

Для α - и β -излучения мощность дозы можно рассчитать простым суммированием энергии распада при условии, что пробег α - или β -частиц больше размера детектора или если активности излучателей в среде и детекторе одинаковы.

Выражение для мощности дозы имеет вид

$$P(\alpha, \beta)_j = 1,6 \cdot 10^{-8} C_j 3,7 \cdot 10^{10} \sum_i p_i E_i (\text{рад/с}),$$

где p_i — относительное содержание в спектре j -го изотопа частиц с энергией E_i МэВ. В табл. 12 приведены результаты расчетов по вышеприведенным формулам мощности дозы, при расчетах Z и ρ брались для бетона.

Модель 2. Детекторы радиуса a распределены в однородной среде. Если пробег β -частиц меньше размера детектора, мощность дозы для β - и γ -излучения рассчитываются по модели однородной сплошной среды. Мощность дозы от α -излучателей определяется потоком α -частиц на поверхности детектора из окружающей среды. Для сферического детектора В.К. Власов и О.А. Куликов получили простое выражение для средней дозы от α -излучения $D(\alpha)$, которая пропорциональна регистрируемой

Таблица 12. Энергия частиц ($E_{\alpha, \beta, \gamma}$, МэВ/распад), гамма-постоянная (K , $\text{р} \cdot \text{см}^2 / (\text{час} \cdot \text{мC})$) и мощности дозы ($P_{\alpha, \beta, \gamma}$, мрад/год) естественно-радиоактивных элементов в бесконечной однородной поглощающей среде для 10^{-6} г/г урана и тория, 1%-ного калия и K_2O и 10^{-4} г/г рубидия

Изотопы или цепи распада	E_α	P_α	E_β	P_β	E_γ	K	P_γ
(Власов, Куликов, 1977б)							
$^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$	42,84	265,98	1,80	11,18	—	11,01	11,89
$^{226}\text{Ra}-^{206}\text{Pb}$	29,23	181,49	1,02	6,33	—	9,36	10,11
$^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$	41,50	1,18	0,49	0,14	—	4,80	0,24
$^{232}\text{Th}-^{206}\text{Pb}$	35,96	72,24	1,27	2,61	—	9,28	3,33
K	—	—	0,39	59,64	—	0,80	19,88
(Hennig, Grun, 1983)							
$^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$	42,87	267,60	2,29	14,32	1,86	—	11,64
$^{234}\text{U}-^{206}\text{Pb}$	38,68	241,48	1,41	8,81	1,80	—	11,26
$^{230}\text{Th}-^{206}\text{Pb}$	33,92	211,77	1,41	8,81	1,79	—	11,17
$^{226}\text{Ra}-^{206}\text{Pb}$	29,26	182,69	1,40	8,73	1,79	—	11,16
$^{222}\text{Rn}-^{206}\text{Pb}$	24,50	152,88	1,40	8,70	1,78	—	11,11
$^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$	41,78	12,16	1,20	0,35	0,57	—	0,17
$^{231}\text{Pa}-^{207}\text{Pb}$	37,39	10,89	1,08	0,31	0,41	—	0,12
Обе серии урана	—	279,76	—	14,67	—	—	11,81
$^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$	35,40	73,74	1,41	2,89	2,43	—	4,98
K_2O	—	—	0,60	68,93	1,46	—	20,69
K	—	—	0,60	82,16	1,46	—	24,66
Rb	—	—	—	4,64	—	—	—

светосумме термolumинесценции:

$$D(\alpha) = D(R_\alpha) \left[I - \left(\frac{a - R_\alpha}{a} \right)^2 \right],$$

где $D(R_\alpha)$ – доза α -излучения в слое R_α детектора, R_α – длина полного пробега α -частиц. Достоверность этого соотношения была подтверждена экспериментами на образцах кварцевого песка различной гранулометрической размерности.

Модель 3. Детекторы распределяли в дисперсной среде с пустотами. Если размеры детектора меньше пробега β -частиц, мощность дозы от β - и γ -излучений рассчитывается по модели однородной поглощающей среды. Для α -излучения необходимо учитывать истинную концентрацию α -радиоактивных элементов вокруг детектора. При содержании детекторов $n_{\text{дет}}$ в пористой среде $n_{\text{пор}}$ можно написать соотношение

$$C'(\text{пор}) = (I - n_{\text{дет}})^{-1} C(\text{вал}),$$

$$C(\text{пор}) = (I + n_{\text{пор}})^{-1} C'(\text{пор}),$$

$C'(\text{пор})$, $C(\text{пор})$ – концентрация α -радиоактивных элементов в окру-

жающей детектор породе без учета и с учетом пористости, C (вал) — концентрация α -радиоактивных элементов в валовой пробе (без отделения детекторов). Если поры заполнены водой, изменится толщина слоя $R(\alpha)$ в выражении для $D(\alpha)$.

Все три рассмотренные В.К. Власовым и О.А. Куликовым модели находят свое отражение в конкретных природных обстановках, но далеко не все природные условия можно вложить в рамки этих трех моделей. При подборе модели в конкретной обстановке следует учитывать, что пробег γ -излучения средней энергии не превышает в грунте 0,5 м, пробег β -частиц составляет несколько миллиметров, а α -частиц он не превышает 25 мкм. В практике термолюминесцентного датирования чаще всего используется кварц размером 0,1–0,2 мм. Для этого размера детектора β - и γ -излучения проникают по всему объему зерен, а α -излучение затрагивает только поверхность зерен.

Таблицы для расчета скоростей накопления дозы приводились и другими авторами (Hennig, Grun, 1983). Эти авторы (табл. 12) рассчитали мощность дозы для всех трех излучателей как энергию, выделенную при радиоактивном распаде в течение года в 1 г вещества при концентрации урана и тория по 10^{-6} г/г, калия — 10^{-2} г/г. Приведенные в таблице дозы соответствуют однородной поглощающей среде с равномерно распределенными точечными источниками и детекторами, и это обстоятельство следует учитывать при их использовании в конкретной обстановке.

Кроме элементов уран-ториевых рядов и ^{40}K небольшой вклад в мощность дозы может дать излучение ^{87}Rb (см. табл. 12). Вклад ^{14}C в карбонате кальция даже при концентрации, соответствующей современному обменному резервуару, не превышает 3,1 мрад/год.

Космические лучи не проникают в глубины океана, но для прибрежных осадков их вклад можно подсчитать по соотношению

$$C = 5,2 \exp(-d\rho/20) + 12,1 \exp(-d\rho/100) + 12,5 \exp(-d\rho/2500),$$

где d — глубина от поверхности, см; ρ — плотность, $\text{г}/\text{см}^3$.

Три слагаемых выражения соответствуют последовательно вкладу электронов, нуклонов и мюонов. На уровне моря мощность дозы составляет 30 мрад/год и уменьшается до 20 мрад/год на глубине 1 м грунта. Широтный эффект на уровне моря небольшой (Hennig, Grun, 1983).

При использовании табличных данных, кроме учета параметров среды, необходимо учесть два фактора: эффективность поглощения α -излучения (k) и неравновесие в рядах урана и тория.

Большая часть энергии, теряемой β - и γ -излучением, расходуется на взаимодействие с электронами, в результате которого и происходит их переход в зону проводимости с последующим частичным запасанием на центрах захвата. Альфа-частицы теряют значительную часть энергии на взаимодействие с кристаллической решеткой. Кроме того, высокая концентрация электронов вдоль трека α -частицы благоприятствует протеканию процессов рекомбинации. Доля энергии, которая расходуется на перевод электронов в зону проводимости и составляет величину k ; k зависит от типа минерала, но она меняется и для одного вида минералов. Для кварца величина k в общем меньше 0,1 (Hennig, Grun, 1983), по данным Б.М. Моисеева (1980), она составляет величину 0,067.

Исследования В.К. Власова и О.А. Куликова (1977б) показали, что k зависит от дозы облучения и меняется по линейному закону от 0,6 при дозе 3 крад до 0,015 при дозе 2 Мрад. Авторы предположили, что уменьшение эффективности связано с увеличением процессов радиационного фединга. Это предположение было экспериментально подтверждено в работе Р.И. Шехмаметьева (1978). Прямыми экспериментами этот автор показал, что у образцов, отобранных из пород с низким содержанием естественно-радиоактивных элементов, интенсивность термolumинесценции увеличивалась после искусственного облучения, а у кварца, отобранного из пород с высоким содержанием естественно-радиоактивных элементов, она оставалась низкой, сравнимой с остаточной. Способность кварца к запасанию светосуммы снижалась после облучения дозой, определяемой прохождением 10^{15} α -частиц через 1 см^2 . Облучение α -частицами ведет к изменению концентрации центров захвата и центров рекомбинации, с которыми связана термolumинесценция.

Другим важным фактором, который приходится учитывать при расчетах мощности дозы, — это неравновесие в рядах урана и тория, явление достаточно типичное для четвертичных отложений. Нарушения равновесия лежат в основе большой серии методов изотопной геохронологии, детально рассмотренных нами в предшествующей монографии (Купцов, 1986). Для введения поправки на неравновесие при расчетах мощности дозы необходимо восстановить закономерности изменения концентрации радиоэлементов за исследуемый интервал времени и воспользоваться результатами табл. 12, в которой детально приведены мощности дозы, создаваемые продуктами распада родоначальников рядов.

При формировании четвертичных осадочных образований радиоэлементы часто поступают в них в резко неравновесных соотношениях, но часто неравновесность вызывается процессами миграции и эманирования. Основные трудности расчетного метода заключаются в том, что не всегда реальные системы удается описать моделью, допускающей проведение количественных расчетов. Приближения часто бывают очень грубыми. Большие погрешности могут вызывать неоднородности в распределении радиоэлементов, трудоемки аналитические методы выявления неравновесности.

3.2. Определение скорости накопления дозы дозиметрами

Трудности расчетного метода стимулировали развитие методов прямого определения мощности дозы с помощью дозиметров. Наиболее перспективны термolumинесцентные дозиметры на основе $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$, которые помещают на некоторое время непосредственно в изучаемые отложения. Дозиметры определяют истинные β - и γ -дозы и автоматически учитывают неоднородности распределения радиоактивности в соседних с точкой отбора участках разреза. На рис. 37 приведены результаты сравнения определения дозы от γ -излучения расчетным методом на основе измерения концентрации урана, тория и калия и прямых определений $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ дозиметром (Хютт и др., 1978). Авторы считают результаты сравнения весьма удовлетворительными.

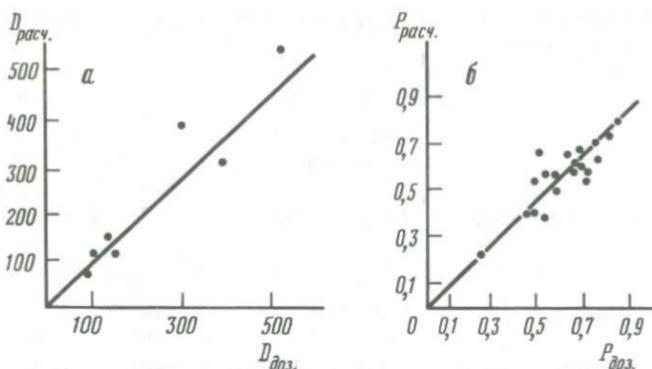


Рис. 37. Сравнение результатов определения дозы и мощности дозы расчетным методом по содержанию урана, тория и калия

a – непосредственным измерением термолюминесцентным дозиметром (Хютт и др., 1978); *б* – по относительному вкладу в эффективную поглощенную дозу γ -излучения (Власов, Карпов, 1981)

В.К. Власовым и Н.А. Карповым (1981) предложена методика прямого измерения мощности дозы γ -излучения непосредственно в полевых условиях. Для получения мощности дозы от всех трех видов излучений используется найденное этими авторами соотношение, не зависящее от содержания радиоэлементов, между мощностью дозы γ -излучения и мощностью дозы, создаваемой в палеодозиметре α , β - и γ -излучателями.

Для среды с равномерно распределенными естественно-радиоактивными элементами при наличии радиоактивного равновесия в рядах урана и тория мощность дозы может быть записана в виде соотношения

$$P_{\alpha,\beta,\gamma} = [P_\alpha(U) C(U) + P_\alpha(Th) C(Th)] \varphi_\alpha + \\ + [P_\beta(U) C(U) + P_\beta(Th) C(Th) + P_\beta(K) C(K)] \varphi_\beta + [P_\gamma(U) C(U) + \\ + P_\gamma(Th) C(Th) + P_\gamma(K) C(K)] \varphi_\gamma + P \text{ (фон)},$$

где $P_{\beta,\gamma}(K)$ $P_{\alpha,\beta,\gamma}(U)$, $P_{\alpha,\beta,\gamma}(Th)$ – удельные мощности доз, создаваемые α , β , γ -излучением радиоизотопов рядов U и Th и β - и γ -излучением ^{40}K ; φ_α , φ_β , φ_γ – эффективность накопления энергии α , β , γ -излучения в палеодозиметре; $C(U)$, $C(Th)$, $C(K)$ – концентрации радиоизотопов в породе; P (фон) – мощности дозы космического излучения.

С учетом эффективности запасания энергии разными видами излучения уравнение можно привести к виду

$$P_{\alpha,\beta,\gamma} = [10,15 \cdot 10^4 C(U) + 2,82 \cdot 10^4 C(Th)] \alpha + \\ + [11,32 \cdot 10^4 C(U) + 2,61 \cdot 10^4 C(Th) + 59,64 C(U)] \beta + [27,89 \cdot 10^4 C(U) + \\ + 7,65 \cdot 10^4 C(Th) + 45,72 C(K)] \gamma + P \text{ (фон)},$$

где концентрации выражены в %, а P в мрад/год.

Из последнего уравнения можно получить отношения мощностей доз, создаваемые отдельными изотопами (вместе с находящимися с ними в

Таблица 13. Относительный вклад в суммарную мощность дозы мощности γ -излучения для различных типов пород

Порода	Среднее содержание элементов			$K = \frac{P_{\alpha,\beta,\gamma}}{P_\gamma}$	$\frac{K_I - \bar{K}}{\bar{K}} \cdot 100, \%$
	$U, 10^{-4} \%$	$Th, 10^{-4} \%$	$K, \%$		
Кислые породы (граниты, гранодиориты)	3,5	18,0	3,34	1,96	3,0
Средние породы (диориты, андезиты)	1,8	7,0	2,31	2,01	0
Основные породы (базальты, габбро)	0,5	3,0	0,83	2,02	0
Ультраосновные породы (дуниты и др.)	0,003	0,005	0,03	2,26	11,9
Сланцы и глины	4,0	11,0	3,2	1,98	2,0
Песчаники	3,0	10,0	1,2	1,89	6,4
Известняки	1,4	1,8	0,3	1,87	7,4
Эвапориты (галит, ангидрит, гипс)	0,1	0,4	0,1	1,99	1,5

равновесии продуктами распада) и не зависящие от концентраций.

$$K(U) = \frac{P_{\alpha,\beta,\gamma}}{P_\gamma} = 1,77,$$

$$K(Th) = \frac{P_{\alpha,\beta,\gamma}}{P_\gamma} = 1,71,$$

$$K({}^{40}K) = \frac{P_{\alpha,\beta,\gamma}}{P_\gamma} = 2,30.$$

Для рядов урана и тория можно использовать среднее значение, отклонение от которого не превышает 1,7%:

$$K(U, Th, K) = 2,02 \pm 0,03.$$

Вклад калия в общую β, γ -дозу велик, и коэффициент, учитывающий все три основных радионуклида, может быть написан в виде соотношения
 $K(U, Th, K) = 2,02 \pm 0,28.$

В табл. 13 приведены результаты расчета параметра K для разного типа пород. Исключая ультраосновные породы, вариации коэффициента K не превышают 7,4%. В.К. Власов и Н.А. Карпов провели экспериментальную проверку предложенного или метода. Определения мощности дозы γ -излучения проводились сцинтилляционным поисковым радиометром СРП-2. Результаты определения сравнивались с рассчитанными значениями по содержанию урана, тория и калия (рис. 37, б). В пределах точности лабораторного определения концентрации урана, тория и калия (13–18%) и полевого определения по мощности γ -дозы (15–20%) результаты совпадают.

Методы прямого определения мощности дозы являются более экспрессными по сравнению с расчетными.

4. Начальная (прогенетическая) светосумма

Одной из основных предпосылок метода датирования является отсутствие термolumинесцентного сигнала в образцах к моменту времени, от которого ведется отсчет (образование вещества или его отложение в осадок). Светосумма, запасенная палеодозиметром до его отложения в осадочное тело, называется прогенетической. Во время процессов дезинтеграции коренных пород и переноса продуктов выветривания к месту отложения прогенетическая светосумма должна быть стерта.

Наиболее эффективно термolumинесцентный метод датирования используется в археологии. Материалом для датирования обычно является кварц из обожженных черепков посуды. Отжиг при температуре 500°С практически полностью снимает запасенную ранее светосумму. Первые попытки применения термolumинесцентного метода для датирования четвертичных отложений были предприняты В.Н. Шелкоплясом и Г.В. Морозовым еще в 1965 г. Эти авторы высказали предположение, что в процессах выветривания, переноса и отложения вся ранее накопленная в минералах светосумма стирается. Основными факторами, вызывающими стирание, они считали механическую дезинтеграцию, нагревание до температур поверхности Земли и ультрафиолетовую солнечную радиацию. Дальнейшие исследования о сохранении прогенетической светосуммы были развиты в работах В.К. Власова и др. (1978а, б; 1979). Рассмотрим их более подробно.

Механическая дезинтеграция. Специальные методические исследования по подготовке проб при археологическом датировании показали, что дробление керамики с помощью пресса не приводило к изменению накопленной светосуммы. Небольшие потери могли возникать лишь при локальных прогревах вблизи поверхности разломов. Прямые модельные эксперименты, проведенные В.К. Власовым и др. (1978б) на образцах природного кварца, подвергнутого статическому давлению от 10 до 100 кбар при температуре 20°С, показали, что потери светосуммы увеличиваются с давлением линейно, но не превышают 10% при давлении 100 кбар. Таким образом, механическое воздействие не может быть причиной стирания светосуммы.

Нагревание до температур солнечной дневной поверхности. Потери светосуммы, обусловленные внутренней тепловой энергией (термический фединг), описываются уравнением

$$S(\tau) = S_0 \exp(-\nu_T \tau), \quad (1)$$

где величина $\nu_T = \nu_0 \exp(-E/kT)$ и называется постоянной высвечивания пика термolumинесценции с энергетической глубиной центра захвата E и частотным фактором ν_0 (с^{-1}); S_0 — светосумма начального момента времени.

Центры захвата с временем жизни электронов $\sim 10^6$ характеризуются параметрами E и ν_0 от 1 эВ и 10^{-4} с^{-1} до 1,6 эВ и $6,10^{15} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Для этих параметров потерей светосуммы за счет термического фединга можно пренебречь. Даже для пустынных районов с температурами поверхности 50°С половина светосуммы будет потеряна за временной интервал, меняющийся от 300 до 10^5 лет. Время экспонирования детекторов на поверхности обычно значительно меньше.

Ультрафиолетовое облучение является наиболее реальной причиной стирания прогенетической светосуммы. Энергетический диапазон ультрафиолетовых лучей начинается примерно с 3 эВ, в то время как энергия уровней захвата колеблется от десятых долей до 2 эВ. Ультрафиолетовое облучение способно переводить электроны из центров захвата в зону проводимости.

По аналогии с термическим федингом радиационный фединг можно описать уравнением (1), в котором постоянная высыпчивания ν_{hv} описывается уравнением

$$\nu_{hv} = I_0(hv) \sigma [I - \exp(-\mu x)],$$

где $I_0(hv)$ – интенсивность светового потока эВ/(см² · с); σ – энергетический выход люминесценции, квант · см²/эВ; μ – коэффициент поглощения, см⁻¹, x – толщина образца, см.

Для нескольких пиков термолюминесценции изменение во времени светосуммы можно выразить в виде соотношения

$$S(\tau) = S(0) \sum_i A_i \exp(-\nu_i \tau),$$

где $A_i = \frac{S(0)_i}{S(0)}$ – относительный вклад в начальную светосумму i -го пика термолюминесценции.

В.К. Власов и др. (1979) изучали действие солнечной радиации на отожженном при 750°С кварцевом песке ($E = 2,0$ эВ, $\nu_0 = 10^{17}$ с⁻¹), доза в котором создавалась облучением источником γ -излучения ^{137}Cs . Слой песка толщиной 3 мм облучался солнечным светом, интенсивность которого измерялась в диапазоне 300–3000 нм. Результаты эксперимента аппроксимировались уравнением

$$S(\tau)/S(0) = 0,163 \exp(-3,83 \cdot 10^{-2} \epsilon) + 0,382 \exp(-2,74 \cdot 10^{-2} \epsilon) + \\ + 0,455 \exp(-5,51 \cdot 10^{-5} \epsilon),$$

где $\epsilon = I_0 \tau$, I_0 – поток солнечной радиации, кал/(см² · с). Полученная экспериментальная зависимость свидетельствует о том, что термолюминесцентный пик может быть представлен суммой трех элементарных пиков.

Этими же авторами на естественном пике термолюминесценции кварца ($E = 1,64$ эВ, $\nu_0 = 10^{12}$ с⁻¹) изучалось экспериментально и действие ультрафиолетового облучения кварцевой ртутной лампы ПРК-2М мощностью 350 вт. Изменение светосуммы в зависимости от времени облучения τ описывалось уравнением

$$S(\tau)/S(0) = 0,397 \exp(-0,766 \tau) + 0,256 \exp(-0,122 \tau) + \\ + 0,374 \exp(-0,025 \tau).$$

Полученные соотношения, характеризующие воздействие солнечного света и ультрафиолетового облучения, показывают, что для снижения первоначальной светосуммы до значения < 1% необходима энергия солнечной радиации ~ 70 ккал/см², или 2,5 ч облучения ртутной лампой. Поток солнечной радиации за бесснежный сезон для широты г. Москва составляет 60 ккал/см², а для широты г. Фрунзе – 90 ккал/см², при этих условиях запасенная светосумма должна стереться полностью.

Таблица 14. Результаты определения "начального возраста" некоторых поверхностных отложений (Власов и др., 1978а)

Район отбора	Характеристика места отбора пробы	Зарегистрированная доза, рад	Начальный возраст, лет
Искусственная котловина	Современный бар р. Тонг	4200	4700
	Современные пляжевые отложения, Тонский залив	2300	1900
	Современные пляжевые отложения 10 м от уреза воды	800	900
	Верхние голоценовые пляжевые отложения, 25 м от уреза воды	1500	1400
	Отложения с поверхности нижне-плейстоценовой террасы	9400	5400
	Среднеплейстоценовые озерные отложения г. Шарылдаг	4100	3400
Долина р. Клязьмы	Современный русловой аллювий	5400	2800
	Аллювий высокой поймы, глубина отбора 1 см	6400	2800
	Аллювий высокой поймы, глубина отбора 20 см	6900	3700
Долина р. Москвы	Современный русловой аллювий	15000	8400
	Аллювий высокой поймы под почвой.	16900	9400

Не следует забывать, что действие ультрафиолета ограничено сравнительно небольшим поверхностным слоем и зависит от прозрачности зерен кварца, наличия железистой пленки на зернах, что в природных условиях может приводить к неполному стиранию светосуммы.

В.К. Власовым и др. (1978а) остаточная термолюминесценция изучалась для образцов из поверхностных отложений Иссык-Кульской котловины и долин рек Москвы и Клязьмы. Положение отобранных образцов, зарегистрированная доза и соответствующий ей возраст приведены в табл. 14. Начальный возраст образцов варьирует в интервале $10^3 - 10^4$ лет. Результаты свидетельствуют о необходимости отбирать и анализировать контрольные поверхностные пробы.

Для введения поправки на начальный возраст В.К. Власов и О.А. Куликов (1986) предложили использовать эмпирические установленные значения коэффициента f , определяемого ими как отношение занесенной светосуммы в начальный момент времени к светосумме насыщения при лабораторном облучении ($S_{\infty, \text{л}}$). Для параметра f различных типов осадков получены следующие значения:

лесс $0,09 \pm 0,02$; аллювий $0,15 \pm 0,05$; морские $0,27 \pm 0,08$,

озерные $0,13 \pm 0,02$; почва $0,16 \pm 0,05$; ледниковые $0,27 \pm 0,04$.

Для введения поправки по величине f достаточно в лабораторных экспериментах определить $S_{\infty, \text{л}}$. Разброс значений параметра f все же велик, поэтому его целесообразно каждый раз определять по современным отложениям того же типа, что и анализируемые пробы.

Несколько иной методический подход расчета запасенной дозы при учете начальной светосуммы предложили А. Винтл и Д. Хантли (Wintle, Huntley, 1979, 1980, 1982). Доза, соответствующая природной термолюминесценции (D), может быть представлена в виде суммы двух составляющих

$$D = D_0 + ED,$$

где D_0 — доза, соответствующая начальной светосумме; ED — доза, обусловленная облучением с момента формирования осадка. Для определения ED А. Винтл и Д. Хантли предложили три метода.

I. Первоначально анализируется природная термолюминесценция образца. Затем для этого образца проводится серия облучений γ -источником различными дозами. Перед облучением γ -источником образцы в течение 40 мин облучаются кварцевой лампой. По измеренной в этих образцах термолюминесценции определяется доза (G), эквивалентная природной. Величина ED рассчитывается по соотношению

$$ED = \frac{G}{I - g},$$

где g — доля термолюминесценции, которая остается после облучения кварцевой лампой.

Для определения g проводят дополнительные эксперименты. Последовательно измеряется термолюминесценция образца после проведения следующих операций:

- 1) облучения кварцевой лампой в течение 24 ч (I_a);
- 2) то же, что и первое, но с последующим облучением γ -источником до дозы 17 крад (I_b);
- 3) то же, что и второе, но с последующим облучением кварцевой лампой в течение 40 мин (I_c).

Величину g можно подсчитать по соотношению

$$g = (I_c - I_a)/(I_b - I_a).$$

Она сильно зависит от температуры пика термовысвечивания.

II. G - Γ метод. По этому методу не требуется определение g . Для серии препаратов одного образца проводится облучение внешним источником до различных доз (Γ). После облучения образцы в течение 40 мин подвергаются воздействию кварцевой лампы и вновь облучаются внешним источником до дозы (G), соответствующей первоначальной (естественная + Γ) термолюминесценции. На графике зависимости G от Γ проводится экстраполяция для $G = 0$, отрезок на оси Γ соответствует ED (рис. 38, а).

III. R - Γ метод. Проводится две серии экспериментов с облучением природного кварца γ -излучением. Для одной из серий термолюминесценция измеряется после облучения кварцевой лампой в течение 40 мин. Строятся графики зависимости интенсивности термовысвечивания от приложенной дозы для обеих серий измерений. Доза, соответствующая точке пересечения аппроксимаций обоих графиков, соответствует значению ED (рис. 38, б).

А.И. Шлюков (1979) обратил внимание на крайне интересное обстоятельство. Ультрафиолетовым облучением стереть полностью запасенную

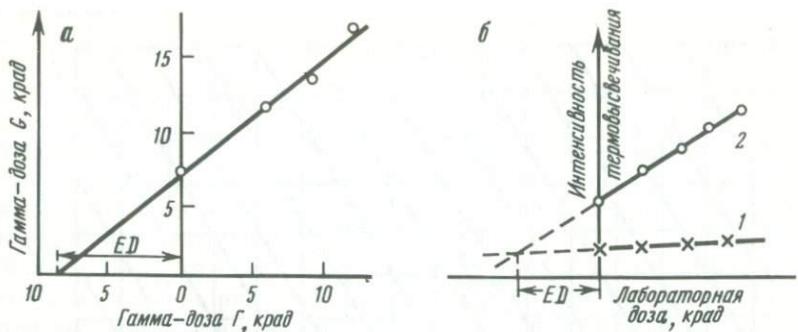


Рис. 38. Определение истинной дозы ED разными методами ($a - G = \Gamma$, $b - R = \Gamma$)

светосумму не удается. Этот автор и объяснил механизм образования остаточной светосуммы. Для средних значений длин волн ультрафиолетового облучения энергия кванта составляет 12 эВ и достаточна, чтобы перевести электроны из валентной зоны в зону проводимости, при этом происходит запасание электронов на центрах захвата. Таким образом, ультрафиолетовое облучение может не только стирать запасенную светосумму, но и частично ее увеличивать. Равновесное значение, устанавливаемое через определенное время, соответствует равенству электронов, поступающих и уходящих из центров захвата, это равновесное значение и определяет нулевой возраст. Если в выражении (1) § 1.2 пренебречь термическим федингом (что вполне справедливо для тех центров захвата, по которым определяется возраст), а под вероятностью радиационного освобождения понимать ультрафиолетовое облучение, выражение для светосуммы насыщения не зависит от мощности облучения и определяется только внутренними параметрами палеодозиметра:

$$S_{\infty} = \frac{a}{a + \gamma}.$$

Это означает, что прогенетическая сумма стирается до одного и того же значения, независимо от величины потока солнечной радиации (при неизменности спектрального состава). Остаточная светосумма не зависит от интенсивности ультрафиолетового облучения. Интенсивность облучения влияет только на длительность перехода к равновесному состоянию.

5. Краткая характеристика палеодозиметров

5.1. Общие требования

Выбор минерала для термолюминесцентного датирования определяется средним временем жизни электронов на центрах захвата, концентрацией центров захвата и свечения, сечением захвата электронов и сечением радиационного высовечивания. Первый параметр определяет предельный возраст, который может быть измерен данным палеодозиметром, остальные —

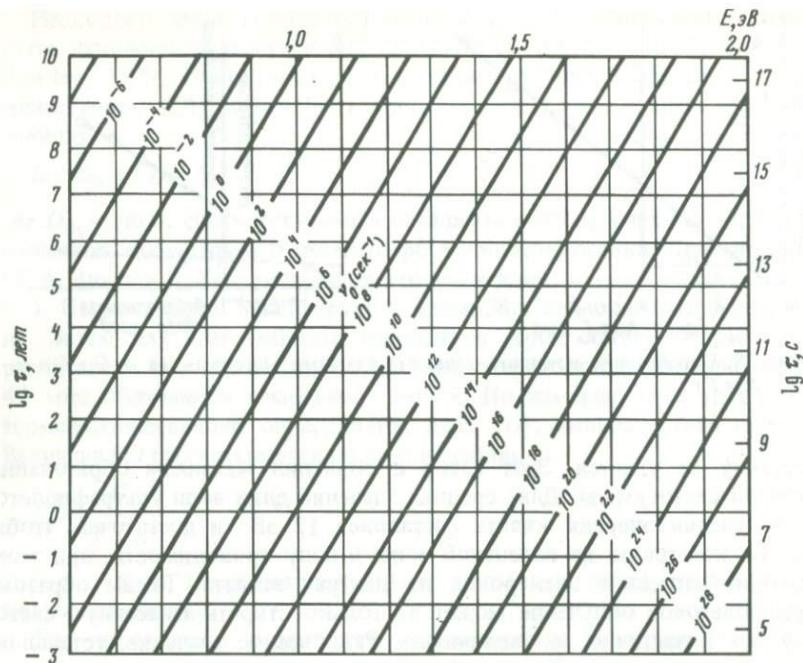


Рис. 39. Номограмма зависимости среднего времени жизни захваченного электрона (τ) от глубины центров захвата (E) и частотного фактора ν_0

коэффициент преобразования радиационной энергии в световую. Этот коэффициент должен быть достаточно высоким, чтобы обеспечить превышение порога регистрации светового сигнала современной аппаратурой.

Время жизни электронов на центрах захвата определяется несколькими процессами, наиболее изученным из них является уход электронов под действием тепловой энергии. Время жизни относительно этого процесса

Таблица 15. Утечка светосуммы различных минералов при комнатной температуре

Минерал	Температура кривых термовысвечивания, $^{\circ}\text{C}$	Потери светосуммы, %	Время хранения
Сандин	300	25	4 ч
Флюорапатит	400	40	15 ч
Лабрадор	350	40	15 ч
Андрезин	350	16	16 ч
Циркон	350	16	17 ч
Битовнит	350	10	8 дн
Кварц	350	0 ± 5	2 г
Известняк	370	0 ± 5	2 мес

описываем уравнением

$$\tau = \nu_0^{-1} \exp(E/kT),$$

где ν_0 — частотный фактор. E и ν_0 являются характеристиками центра захвата и могут, правда, с большими трудностями быть определены в лабораторных экспериментах. На рис. 39 приведена номограмма зависимости среднего времени жизни захваченного электрона от глубины центров захвата и частотного фактора. Высокие времена жизни соответствуют более глубоким центрам захвата.

Кроме теплового, существуют и другие каналы утечки электронов с центров захвата (см. рис. 33, б), но механизм их изучен слабо, нет и количественных критериев оценки. Известно, что в некоторых случаях эти процессы становятся доминирующими и обеспечивают аномальный уход электронов с центров захвата. Исследование некоторых минералов было проведено А. Винтлом (Wintle, 1973), результаты приведены в табл. 15, отметим, что лишь кварц и известняк не показали заметной утечки в течение приведенных сроков экспонирования, но это еще не гарантирует сохранность на время всего четвертичного периода.

5.2. Кварц

Кварц (SiO_2) имеет обычно форму вытянутых шестигранных призм, увенчанных с обеих сторон двумя ромбоэдрами, образующими шестигранную бипирамиду. Он образуется в изверженных породах, в которых количество щелочей, щелочноземельных металлов и железа недостаточно для образования силикатов из имеющегося в первичном расплаве SiO_2 . В богатых кремнекислотой породах (граниты) кварц выделяется одним из первых. В эфузивных породах кварц часто совсем не встречается. Кварц очень стойкий минерал, и при разрушении вулканических пород зерна кварца остаются неизменными и входят в состав песков и глин при формировании осадочных пород. В донные осадки океанов кварц поступает при эоловом переносе и с речным стоком.

Кварц оказался наиболее пригодным минералом для термolumинесцентного датирования. Кривая естественного термовысвечивания кварца имеет основной максимум при 303°C и слаборазрешенный пик $350-370^\circ\text{C}$. При искусственной термolumинесценции имеются низкотемпературные максимумы при $60-70$; $105-115$; $155-165$ и $215-215^\circ\text{C}$ (Шлюков, Перников, 1978). Морфология кривой термовысвечивания не зависит от генезиса отложений. Прямые эксперименты по искусственноному введению Al в кварц показали, что основным центром люминесценции является дырочной "алюминиевый" парамагнитный центр, излучающий в полосе 470 нм. Эта полоса наблюдается во всех кварцах, что связано с присутствием небольших количеств этой примеси практически в любых кварцах (Серебрянников, 1978).

Для установления времени жизни электронов на центрах захвата основного максимума термовысвечивания многими авторами проводились определения параметров этих центров (E , ν_0). Результаты этих определений приведены в табл. 16 (по: Шлюкову, 1979). Как считает А.И. Шлюков, методы, связанные с анализом формы кривой (по начальному разгоранию,

Таблица 16. Результаты определения глубины центров захвата и частотного фактора по данным разных авторов

Метод	E , эВ	ν_0 , s^{-1}	τ , лет
Изометрический отжиг	$1,7 \pm 0,1$	—	$3 \cdot 10^7$
$T_m = f(\beta)$	$1,69 \pm 0,02$	—	$3 \cdot 10^7$
Начального разгорания	$1,05 \pm 0,03$	—	200
То же	1,0	$(10^8)^*$	10^6
"	1,2	(10^8)	10^6
"	1,2	(10^8)	10^6
Изотермический отжиг	$1,22 \pm 0,03$	10^{10}	10^4
Изотермический отжиг	$1,64 \pm 0,10$	10^{12}	10^9
Начального разгорания	1,27	(10^8)	10^6
$T_m = f(\beta)$	$1,67 \pm 0,25$	10^{12}	10^9

*В скобках — значение получено другим автором.

по полуширине и т.п.), могут давать ошибочный результат, так как форма может быть искажена пиками-сателлитами. Если исключить эти значения, время жизни электронов вполне соответствует продолжительности четвертичного периода и даже превосходит его значительно.

Исследования возможности аномальной утечки сигнала дали противоречивые результаты. Г.И. Хютт и А.Н. Молодьков (1987) не обнаружили аномального фединга при экспонировании образцов в течение 6 мес. Эксперименты А.И. Шлюкова и Т.Е. Перниковой на отожженном и облученном дозами 20–100 крад кварцевом песке за 5,5 мес показали, что фединг участка кривой термовысвечивания до 250°C состоит из быстрой и медленной компонент; 40% светосуммы теряется за 0,7 мес и 4% за последующие 4,8 мес. Но незначительный фединг ($\sim 8\%$) обнаружен и на участке кривой от 250 до 350°C . Эти авторы считают необходимым продолжить эти исследования.

При использовании кварца в качестве палеодозиметра различают: методику мелких и методику крупных фракций. Пробег α -частицы в кварце составляет 20 мкм. Методика мелких фракций предполагает выделение гранулометрической фракции размерностью 4–11 мкм; при этом при подсчете годичной дозы учитываются все компоненты облучения (α , β и γ). Методика крупной фракции чаще всего встречается при датировании геологических объектов. Она основана на выделении крупной фракции размером 100–140 мкм. Эта фракция выделяется методом мокрого ситового анализа. Отделение кварца производят в тяжелой жидкости (бромуформе) с контролем отделения под микроскопом, так как для последующего анализа требуются образцы со степенью чистоты 98–99%. Очистка поверхности от загрязнений проводится соляной кислотой. Около 90% образцов достаточно хорошо очищаются до оптической прозрачности, для остальных образцов очистка достигается обработкой ультразвуком в соляной кислоте.

Слой зерен размером 20 мкм удаляется обработкой плавиковой кислотой. Эта процедура удаляет ту часть палеодозиметра, которая подверглась

облучению α -частицами. Для расчетов времени травления (T, r) для сферических частиц можно использовать соотношения

$$m_2 = \frac{(R - TC)^3}{R^3} m_1,$$

где m_1, m_2 – начальная и конечная массы; R радиус зерен до обработки; C – скорость травления, равная 6,5 мкм/ч. Травление производится при непрерывном перемешивании. При обработке кварцевых зерен плавиковой кислотой сокращение размеров сопровождается понижением светоизлучения используемого пика термолюминесценции, но удаление слоя толщиной до 25 мкм не вызывает изменения дозиметрических свойств (Сарапик, 1981). При определении мощности дозы учитывается только внешнее β - и γ -излучение.

5.3. Полевые шпаты

Другими широко используемыми в термолюминесцентном анализе минералами являются полевые шпаты, представляющие довольно большую группу минералов, состоящих из изоморфной смеси или твердого раствора алюмосиликатов:

ортоклаза $KAlSi_3O_8$, или $K_2OAl_2O_36SiO_2$
альбита $NaAlSi_3O_8$, или $Na_2OAl_2O_36SiO_2$
анортита $CaAl_2Si_2O_8$, или $CaOAl_2O_36SiO_2$
цельзиана $BaAl_2Si_2O_8$, или $BaOAl_2O_36SiO_2$.

В чистом виде эти четыре разновидности не найдены. По кристаллографическому характеру и преимущественному содержанию той или иной разновидности полевые шпаты разделяются на группы:

Моноклинные полевые шпаты: цельзиан, гиалофан, ортоклаз (адуляр), натровый ортоклаз. **Триклинные полевые шпаты**, по углу близкие к моноклинным: микроклин, анортоклаз. **Триклинные полевые шпаты, или штигиоклазы:** изоморфные смеси альбита и анортита, альбит, олигоклаз, андезин, лабрадор, битовнит, анортит.

Содержание полевых шпатов в изверженных породах может достигать 40%. Основная часть полевых шпатов поступает в осадочные породы при выветривании изверженных пород, являясь малостойчивыми, они при переносе частично разрушаются и превращаются в другие минералы.

Морфология кривой термовысвечивания для полевых шпатов имеет региональный характер. Г. И. Хютт и др. (1986) исследовали уровень захвата для полевого шпата из обожженного песка археологических стоянок Эстонии и определили его параметры: $E = 1,7$ эВ, $v_0 = 10^{13}$ с $^{-1}$. Этим параметрам соответствует время жизни электронов на центрах захвата относительно термического фединга – $32 \cdot 10^8$ лет. Г.И. Хютт и др. считают, что исследованный ими полевой шпат вполне пригоден для датирования в этом временном интервале.

Тем не менее исследования А. Винтла (Wintle, 1973) показали, что у четырех исследованных им полевых шпатов из изверженных пород (сандинина, лабрадора, андезина и битовнита – см. табл. 15) имеется значительный аномальный фединг.

Для полевых шпатов зависимость интенсивности термолюминесценции

от дозы линейна до $8,5 \cdot 10^4$ рад, а до 10^5 рад ее можно аппроксимировать экспонентой. При определении мощности дозы необходимо учитывать и содержание ^{40}K в самих минералах.

Определенные преимущества полевых шпатов при термolumинесцентном датировании обусловлены следующими обстоятельствами (Хютт, Молодьков, 1987):

1) значительно большей интенсивностью термовысвечивания (в 10–100 раз) относительно кварца;

2) возможностью облучения значительно большей дозой (при природном экспонировании насыщение достигается за значительно больший промежуток времени по сравнению с кварцем);

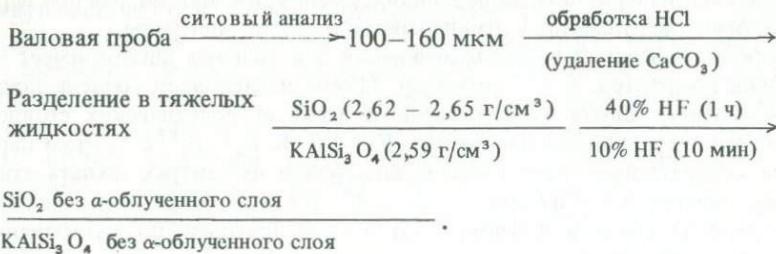
3) отсутствием изменения чувствительности с отжигом.

Для некоторых природных образований полевые шпаты являются единственным объектом, по которому можно провести термolumинесцентное датирование.

Методика выделения полевых шпатов описана в работе (Хютт и др., 1986). Отделение полевых шпатов от других минералов производится на тяжелых жидкостях (смесь бромоформы и ксиола с $\rho = 2,59 \text{ г}/\text{см}^3$) и в дальнейшем полевые шпаты обрабатываются 15 мин 10%-ной фтористо-водородной кислотой и ультразвуком, при этом проба растворяется на 15–20% по весу. Контроль под микроскопом показал, что содержание калиевых полевых шпатов в пробе составляет ~70%, остальное – натриевые полевые шпаты и кварц. Интенсивность термовысвечивания кварца значительно меньше, чем у полевых шпатов, и он является разбавляющим балластом. При высоком содержании кварца его влияние проявляется в смещении пика термolumинесценции в область более высоких температур. Обработка кислотами не меняет морфологию кривой термовысвечивания, но длительное травление фтористо-водородной кислотой резко снижает интенсивность термовысвечивания из-за помутнения поверхности.

Часто в анализируемой пробе содержатся и кварц и полевой шпат. Возможность проведения датирования сразу по двум минералам значительно расширяет возможности метода.

Методику получения монокристаллических фракций кварца и полевого шпата можно представить в виде (Хютт, Молодьков, 1987)



5.4. Карбонаты

Многолетние исследования природных карбонатов (раковин моллюсков, карбонатных конкреций, натечных образований пещер) проводились И.Б. Люриным и Г.В. Морозовым (1984). Коротко полученные ими результаты можно свести к нескольким положениям.

1. Кривые термовысвечивания природных карбонатов имеют один или два максимума. Среди однопиковых кривых встречаются среднетемпературные максимумы (235°C) и высокотемпературные ($300, 320$ и 370°C). У двухпиковых кривых встречается среднетемпературный и высокотемпературный максимумы.

2. Термолюминесценция природных карбонатов обусловлена двумя явлениями:

а) окислительными процессами на поверхности образца – хемотермолюминесценция. (Как показали лабораторные эксперименты, пик 235°C связан с окислением магния, пик 370°C с окислением SO_3 , природа пика 300°C не установлена);

б) кривые радиационного термовысвечивания проявляются при проведении нагрева в атмосфере инертного газа. (Простые сопоставления интенсивности термовысвечивания для различных образцов карбонатов не выявили возрастной корреляции).

3. Для определения относительного возраста предлагается использовать отношение интенсивностей среднетемпературного пика к высокотемпературному на основании выявленной закономерности о более быстром росте с течением времени среднетемпературного максимума. Для карбонатных конкреций были получены следующие величины отношения интенсивностей: позднеантропогеновые 0,8; среднеантропогеновые 1,1; раннеантропогеновые 1,8.

4. Выявленную зависимость интенсивности хемотермолюминесценции от температуры образования раковин предложено использовать для палеоклиматических исследований. Лабораторными исследованиями на искусственно полученных образцах карбонатов установлено, что максимум на термолюминесцентной кривой увеличивается на 5% при изменении температуры на 1°C в диапазоне температур от 3 до 16°C . Эта установленная закономерность была проверена на раковинах современных пресноводных моллюсков, живущих в различных климатических зонах от Коми АССР (3°C) до Горного Крыма (16°C).

Н. Дебенхам (Debenham, 1983) датировал сталактитовый кальцит из одной из пещер Франции, используемой для стоянки древним человеком, и получил значение возраста $3 \cdot 10^5$ лет. Для датирования использовался термолюминесцентный пик при 280°C . Для этого пика линейная зависимость сигнала термолюминесценции сохраняется вплоть до дозы облучения 10^5 рад. На кривой термовысвечивания имелся пик и при 350°C , но для этого пика дозная зависимость не носила линейного характера, и, хотя для более высокотемпературного пика, как это следует из общих соображений, время жизни электронов выше, предпочтение при анализе было отдано пику при 280°C . Этот же сталактит был датирован И. Иокоямой (по: Debenham, 1983) методом ЭПР и было получено значение возраста $7 \cdot 10^5$ лет. Расхождение возрастов было объяснено этим исследователем

лем малым временем жизни электронов на уровнях захвата, соответствующих пику термolumинесценции 280°C ($2 \cdot 10^5$ лет). Н. Дебенхам, тщательно проанализировав экспериментальные результаты, не согласился с этим утверждением, время жизни электронов, по его мнению, не меньше 10^6 лет. Отношения доз, накопленных на центрах захвата пика 280°C , к дозам, накопленным на центрах захвата пика 350°C для четырех сталактитов, составляют значения $0,92^{+0,15}_{-0,20}$; $0,87^{+0,22}_{-0,29}$; $0,82^{+0,17}_{-0,22}$ и $1,07 \pm 0,23$. По этим данным можно допустить некоторую потерю сигнала центрами захвата пика 280°C , но погрешность определения столь велика, что уверенно это утверждать нельзя. Дополнительные эксперименты по искусственноому облучению сталактитов привели Н. Дебенхама к заключению, что ослабление сигнала, если оно имеется, было не более 15%. Изучение аномального фединга в течение 8 мес в пределах 3% точности не выявило ослабления сигнала.

Позднее А. Скиннер (Scinnger, 1983) показал, что завышенный результат, полученный И. Иокоямой методом ЭПР, определяется неправильной аппроксимацией кривой дозной зависимости и действительная датировка практически в два раза ниже. Этот автор подтвердил, что среднее время жизни пика 280°C превышает 10^6 лет при температуре окружения 10°C . Таким образом, результаты, полученные Н. Дебенхамом, следует считать обнадеживающими.

Экспериментальных результатов по датированию карбонатов термolumинесцентным методом к настоящему времени выполнено не много, но широкое их распространение в осадочных образованиях, отсутствие проблемы определения прогенетической светосуммы должны стимулировать проведение экспериментальных исследований, особенно учитывая возможность сопоставления результатов с датировками карбонатов радиоуглеродным методом и по величине отношения $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ во временном интервале до 300–400 тыс. лет.

5.5. Кости

Ископаемые кости часто встречаются в древних береговых образованиях. Иногда это кости крупных морских животных, выброшенных при приливно-волновой деятельности океана, но чаще это остатки стоянок древнего человека на берегах океана и крупных континентальных водоемов.

Кости живых организмов чаще не содержат урана, но после гибели организмов при разложении органического вещества в них происходит сорбция урана из вод, циркулирующих в осадках. Этот процесс захвата урана и минерализации длится непродолжительное время. Процесс минерализации связан с привносом карбонатов и разрушением органического вещества. Концентрация урана в костях достигает $\sim 2-3 \cdot 10^{-4}$ г/г, что обеспечивает накопление значительных доз за сравнительно непродолжительное время.

Термolumинесценция костей обусловлена, по-видимому, минеральными солями, входящими в их состав. В работе (Jasinska, Niewiadomski, 1970) приведены предварительные результаты, полученные по костям ископаемых животных. Основная трудность при проведении исследований

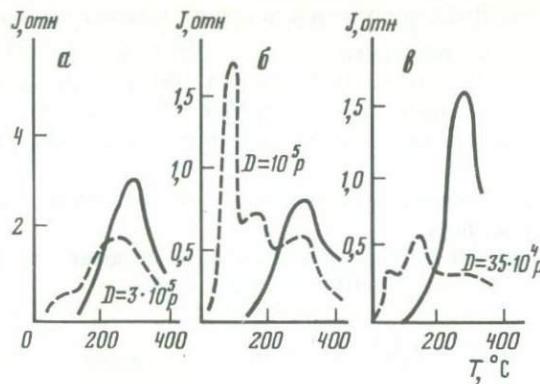


Рис. 40. Кривые природной и искусственной термolumинесценции костей ископаемых животных:

a – динозавр; *б* – мамонт; *в* – неизвестное животное

заключается в удалении органики, так как при выделении природной термolumинесценции не допускаются никакие предварительные прогревы. На рис. 40 показаны кривые термовысвечивания для костей трех животных, свидетельствующие о наличии мощного единого достаточно высоко-температурного пика естественной термolumинесценции. Для одного из анализируемых образцов термolumинесценция была настолько сильна, что ее можно было видеть невооруженным глазом.

При расчетах мощности дозы для костей обязательно следует учитывать неравновесность радиоизотопов в ряду урана. Благоприятным обстоятельством является возможность контроля возрастными датировками по $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методу, для которого проводится тщательное определение содержания радиоактивных изотопов, так что расчеты мощности дозы можно проводить очень точно.

Проблемы термolumинесцентного датирования зубной земли из стоянок древнего человека рассмотрены в работе (Benko, Koszorus, 1980).

6. Возрастные пределы метода и погрешность датирования

Оценка возрастных границ метода была проведена в работе (Власов и др., 1979). Верхним пределом метода датирования эти авторы предложили считать временной интервал, за который светосумма достигает 90% значения светосуммы насыщения. В этом случае выражение для возраста, рассчитанное по уравнениям для кинетики I порядка (см. гл. 3, § 1.2), имеет вид

$$\tau_{\max} = \frac{\ln [S_{\infty}/(S_{\infty} - 0,9S_{\infty})]}{\nu + aP} = \frac{2,303}{\nu + aP}.$$

В соответствии с этим выражением максимальное значение возраста определяется параметрами выбранного для датирования пика термolumинесценции и мощностью дозы, характеризующей концентрации радиоактив-

ных элементов. По оценкам В.К. Власова и др. (1979), для образцов кварца разного генезиса, отобранных в разных районах, величина a меняется в интервале $2,7 \cdot 10^{-6} \div 6,5 \cdot 10^{-6}$ рад $^{-1}$, а эффективная мощность дозы для осадочных пород меняется в интервале 0,5–1 рад/год. Для этих значений a и P их произведение меняется в интервале $1,35 \cdot 10^{-6} \div 6,5 \cdot 10^{-6}$ лет $^{-1}$.

Оценим нижние пределы максимально определяемого возраста в следующих предположениях:

$\nu \gg aP$ (под знаком \gg будем подразумевать значение, большее на порядок величины), для $aP = 6,5 \cdot 10^{-6}$ и $\nu = 6,5 \cdot 10^{-5}$:

$$\tau_{\max} \leq \frac{2,303}{6,5 \cdot 10^{-5}} = 3,5 \cdot 10^4 \text{ лет.}$$

$\nu \ll aP$, т.е. время жизни электронов на центрах захвата велико, и решающее влияние оказывают дозная чувствительность и мощность дозы, для $aP = 6,5 \cdot 10^{-6}$ и $\nu = 6,5 \cdot 10^{-7}$:

$$\tau_{\max} \leq \frac{2,303}{aP} = 3,5 \cdot 10^5 \text{ лет.}$$

$\nu = aP$, примем для aP значение $6,5 \cdot 10^{-6}$

$$\tau_{\max} \leq \frac{2,303}{2aP} = 1,8 \cdot 10^5 \text{ лет.}$$

Таким образом, в зависимости от времени жизни электронов на центрах захвата (при принятых пределах изменения параметров a и P) максимально измеряемый возраст меняется от $3,5 \cdot 10^4$ лет (если время жизни электронов меньше $1,5 \cdot 10^4$ лет) до $3,5 \cdot 10^5$ лет (если время жизни электронов больше $1,5 \cdot 10^6$ лет).

Реальное значение максимально определяемого возраста можно получить лишь в результате лабораторных экспериментов.

Нижним пределом метода датирования является минимальный возраст, который можно определить как возраст, соответствующий минимальному значению светосуммы, которую можно измерить на данной экспериментальной установке (S_{\min}). Минимально измеряемая светосумма определяется порогом чувствительности, являющимся одним из основных параметров любого измерительного прибора. В этом случае выражение для τ_{\min} имеет вид:

$$\tau_{\min} = \frac{\ln(I - S_{\min}/S_{\infty})}{\nu + aP},$$

т.е. в общем случае минимальный возраст определяется параметрами палеодозиметра (S_{∞} , ν , a) и мощностью дозы.

Для тех же параметров a и P , которые были приняты при оценке τ_{\max} , рассчитаем минимально измеряемый возраст для установки, порог чувствительности которой составляет 1% от обычно регистрируемых значений светосуммы насыщения. Максимальное значение τ_{\min} достигается при $aP = 1,35 \cdot 10^{-6}$ лет $^{-1}$. В этом случае оценка верхнего предела минимально

Таблица 17. Изменения возраста, связанные с изменением параметров палеодозиметра и окружающей среды (Власов, Куликов, 1977)

Параметры	Размах варьирования для серии	Параметры модельного образца	Диапазон изменения возраста, 10^5 лет
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,5–3,0	$2,5 \pm 0,2$	5–8 5–6,5
Дозная чувствительность	0,1–1,0	$0,3 \pm 0,1$	3,5–8 5,5–7,5
Степень равновесия	0,5–2,0	$1,0 \pm 0,2$	3,5–8 5–7,5
Содержание кварца в породе, %	5–95	15 ± 5	0,5–8 7–8
Пористость, %	5–50	40 ± 10	5–8 7–8
Радиус детекторов, мкм	20–500	270 ± 80	4–8 5,5–7,5
Абсолютная погрешность определения элементов в породе			
C(U)	$\pm 20\%$	$\pm 20\%$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 5-10$
C(Th)	$\pm 15\%$	$\pm 15\%$	
C(K)	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	

определенного возраста может быть рассчитана в следующих предположениях:

$$\begin{aligned} v \gg aP, v &\geq 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ лет}^{-1}, & \tau_{\min} &\geq 150 \text{ лет}, \\ v \ll aP, v &\leq 1,35 \cdot 10^{-7} \text{ лет}^{-1}, & \tau_{\min} &\geq 7,4 \cdot 10^3 \text{ лет}, \\ v = aP, & & \tau_{\min} &\geq 3,7 \cdot 10^3 \text{ лет}. \end{aligned}$$

Таким образом, в пределах принятых значений параметров $a, P, S_{\min}/S_{\infty}$ верхний предел минимально измеряемого возраста изменяется от 150 лет для центров захвата с временем жизни $< 7,4 \cdot 10^4$ лет до $7,4 \cdot 10^3$ лет для центров захвата с временем жизни $> 2,7 \cdot 10^6$ лет. Как и для τ_{\max} минимальный возраст можно определить для конкретного палеодозиметра экспериментами в лабораторных условиях.

Приведенные оценки τ_{\min} в общем справедливы для палеодозиметров, в которых отсутствует прогенетическая светосумма (карбонат, кости). Наиболее широко используемые при термолюминесцентном датировании палеодозиметры, такие, как кварц и полевые шпаты, всегда имеют нулевой возраст, значение которого для разных типов отложений различно. Возможность определения прогенетической светосуммы по современным отложениям предполагает генетическую однотипность палеодозиметров по разрезу и одинаковые условия экспонирования, что не всегда соблюдается. Поэтому чаще всего минимально определяемый возраст соответствует той неопределенности, с которой может быть выявлен "начальный" возраст образца.

Вышеприведенные оценки не учитывают погрешностей определения параметров палеодозиметра и мощности дозы и носят чисто качественный характер.

Влияние вариаций различных параметров на величину определяемого возраста рассмотрено в работе В.К. Власова и О.А. Куликова (1977). Исследования проводили по модели со следующими параметрами:

концентрации радиоактивных элементов: $C(U) = 3 \cdot 10^{-6}$ г/г $\pm 20\%$,

$C(Th) = 10 \cdot 10^{-6}$ г/г $\pm 15\%$, $C(K) = 2 \cdot 10^{-2}$ г/г $\pm 2\%$;

запасенная светосумма $S = 2 \cdot 10^3$ усл. ед.:

доза $D = 4 \cdot 10^5$ рад;

дозная чувствительность $S/D = 5 \cdot 10^{-3}$ рад $^{-1}$.

В табл. 17 приведены результаты расчета возраста для предельных значений варьируемых параметров. При изменении одного параметра остальные считались постоянными. Отклонение от равновесия в ряду ^{238}U учитывалось коэффициентом K , который меняется от 0 до 2 в зависимости от величины отношения $^{226}Ra/^{238}U$.

Влияние большей части варьируемых параметров может быть уменьшено значительно. Более точным отбором гранулометрической фракции, более детальным изучением равновесности, тщательным определением содержания кварца и пористости может быть значительно снижена погрешность определения возраста. Труднее снизить ошибку, обусловленную расчетом вклада α -излучения, поэтому наиболее целесообразно определения возраста проводить по модели крупных фракций (> 100 мкм).

§ 2. ГЕОХРОНОЛОГИЯ ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

1. Осадочные отложения со следами жизнедеятельности древнего человека

Первые практические результаты термолюминесцентного датирования были получены в археологии прежде всего при определении возраста керамических изделий. В состав глины, из которой изготовлена керамика, входит кварц, полевые шпаты, в некоторых случаях тяжелые минералы. При отжиге керамики при температуре 500°С уничтожается практически полностью накопленная ранее прогенетическая светосумма. Именно на образцах керамики была детально отработана техника раздельного датирования по мелким и крупным фракциям и рассмотрены возможности датирования по таким минералам, как циркон и апатит, мощность дозы для которых практически полностью определяется α -частицами урана и тория, входящих в состав минерала, и не зависит от радиоактивности окружения.

Именно результаты, полученные в археологии и хорошо согласующиеся с известными возрастами, стимулируют исследователей в преодолении трудностей, возникающих при датировании в геологии. Надежность определения возраста керамики настолько высока, что термолюминесцентным методом в настоящее время отбраковывают подделки. Так, Ж. Вагнер (Wagner, 1976) сообщает о разоблачении подделки фигурки китайской танцовщицы, которую предположительно относили к эпохе Тан (1300 лет). Датирование методом мелких фракций показало, что ее возраст ~ 70 лет.

В некоторых случаях в осадочных образованиях встречаются следы жиз-

Таблица 18. Результаты термolumинесцентного и радиоуглеродного анализа культурных слоев на оз. Мунго (Австралия) (Huxtable, Aitken, 1977)

Образец	Археологическая доза, крад	Дозовая скорость, рад/год	Термolumинесцентный возраст, тыс. лет	Радиоуглеродный возраст ($T_{1/2} = 5568$ л), тыс. лет
Первый экскурс				
F 7 B	7,05	0,20	$35,3 \pm 5,6$	—
F 7 D	6,05	0,20	$29,5 \pm 4,1$	$30,8 \pm 0,5$
F 7 P	6,50	0,21	$31,3 \pm 5,6$	—
F 8 B	7,95	0,21	$37,9 \pm 6,4$	$28,3 \pm 0,4$
F 9 D	7,00	0,22	$32,0 \pm 5,7$	—
F 9 J	7,60	0,23	$32,3 \pm 5,8$	$27,5 \pm 0,3$
F 12 S	6,25	0,16	$38,6 \pm 7,7$	$28,0 \pm 0,4$
Второй экскурс				
F 6	5,50	0,25	$21,8 \pm 3,7$	$26,3 \pm 0,3$
F 14 P	6,50	0,21	$31,4 \pm 4,4$	—

недеятельности древнего человека. Обожженные породы древних очагов являются объектом термolumинесцентного датирования. Воздействие температуры должно быть достаточным для снятия прогенетической светосуммы. В работе (Valladas, 1980) рассмотрена методика определения температур, до которых происходил нагрев подобных образцов. Исследования кварца, выделенного из пород одной из стоянок, показали, что нагрев до 350°C достаточен для снятия прогенетической светосуммы практически полностью для температурного интервала кривой термовысвечивания $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$. Для кварца, выделенного из обожженной породы, температура нагрева оказалась не менее 500°C .

Археомагнитным методом по доисторической обожженной керамике на оз. Мунго в Австралии был выявлен экскурс геомагнитного поля около 30 тыс. лет назад, при котором интенсивность геомагнитного поля увеличилась практически в три раза; за первым экскурсом последовал второй — с уменьшением амплитуды магнитного поля до $1/3$ от современного значения (эпизод Моно, см. табл. 8). Результаты радиоуглеродного анализа дали возраст около 30 тыс. лет. Для термolumинесцентного анализа была представлена обожженная глинисто-песчаная порода из кострищ древнего человека. Датирование по мелкой фракции оказалось безуспешным из-за присутствия ложной (не наведенной радиацией) термolumинесценции, устранить которую не удалось. Датировки, приведенные в табл. 18, получены по крупной фракции кварца с размерами в диапазоне 90–125 мкм с экстраполяцией дозной зависимости экспонентой. Согласие результатов с радиоуглеродными датировками вполне удовлетворительное (Huxtable, Aitken, 1977).

Доисторический человек использовал кремни в качестве наконечников стрел и режущего инструмента. Некоторые изделия для увеличения их твердости и улучшения режущих свойств подвергались закалке. Та-

Таблица 19. Термолюминесцентный возраст кремней одной из стоянок древнего человека в Испании (Goksu et al., 1974)

Образец	Материал	Полная доза, крад	Возраст, лет	Археологический возраст	Доза насыщения, крад
Хорошо отожженные образцы					
TB-1	Бурый халцедон	21	32 000	Мустье	60
TB-2	Серый кремень	18	28 000	То же	260
TB-3	Темно-серый кремень	28	46 000	"	-
TB-4	Светлый полупрозрачный кремень	3	4 300±400	Бронзовый век	220
TB-5	Красновато-бурый кремень	15–18	31 000–35 000	Мустье	100
TB-6	Светло-бурый кремень	8,5–11,5	20 000±3000	Поздний палеолит	150
TB-7	Бурый халцедон	7–8	12 000–14 000	То же	192
TB-86	Бело-серый оолит	14–15	20 000–21 000	"	130
TB-9a	Серый халцедон	30	48 000	Мустье	270
TB-12	Серый халцедон	27	39 000	То же	270
Неотожженные или слабо отожженные образцы					
TB-8a	Красный кремень отожженный	50	80 000*	Поздний палеолит	58
TB-96	Темно-бурый кремень неотожженный	70	140 000	Мустье	75
TB-10	Темно-бурый кремень неотожженный	54	100 000	То же	60
TB-11	Серовато-бурый кремень неотожженный	20–50	30 000–70 000	"	70
TB-13	Серый халцедон неотожженный	100	180 000	"	270
TB-14	Серый халцедон неотожженный	200	300 000	"	270

* Кажущийся возраст.

кие кремни вполне пригодны для термolumинесцентного датирования. В работе (Stormer, 1977) рассматривается методика выявления подобных закаленных кремней по форме кривой термовысвечивания и приводятся практические результаты ее реализации. Из 14 проанализированных кремней из трех разных стоянок, закаленными оказались всего 5. На двух стоянках отожженной оказалась половина из исследованных кремней (1 из 2 и 4 из 8), на третьей стоянке из 4 изучавшихся кремней ни один не оказался отожженным.

Практические результаты при датировании кремней одной из стоянок древнего человека в Испании получены в работе (Goksu et al., 1974). Авторы детально рассматривают те экспериментальные трудности, с которыми им пришлось столкнуться. Прежде всего это неодинаковый уровень насыщения для различных кремней. При сравнительно небольших вариациях мощности дозы предельный возраст, который может быть измерен, меняется для кремней в значительном интервале от нескольких десятков до нескольких сотен тысяч лет (табл. 19). Методика изготовления препаратов была сильно модернизирована. Чтобы избежать ложной термolumинесценции пришлось отказаться от механического измельчения. Образцы нарекались алмазным кругом первоначально в виде пластин толщиной 2–3 мм, а затем на наждачной бумаге толщина доводилась до 300 мкм. Именно при таком размере интенсивность термolumинесценции уже не зависела от толщины препарата и достигалась равномерный прогрев всего образца при увеличении температуры. Для анализа использовался более высокотемпературный пик, более устойчивый к термическому федингу. При расчетах мощности дозы учитывалась как радиоактивность окружающих пород, так и ее содержание в самих кремнях. Полученные результаты приведены в табл. 19. Достоверность результатов подтверждалась общим стратиграфическим положением образцов и результатами археологических оценок принадлежности культурных слоев к определенной эпохе.

Кремни практически постоянно встречаются на стоянках древнего человека и поэтому являются удобным материалом для датирования, особенно для временных интервалов, превышающих возрастной предел радиоуглеродного метода.

Возраст древних эстонских поселений по полевому шпату, выделенному из песка с явными следами воздействия высоких температур, был определен Г.И. Хютт и др. (1986). Получено 6 датировок в интервале 1–5 тыс. лет.

2. Осадки пелагических частей океана

Впервые попытку определить термolumинесцентным методом возраст осадков пелагиали океана предприняли Д. Хантл и Х. Джонсон (Huntley, Johnson, 1976). Эти авторы изучали естественную термolumинесценцию в двух колонках, отобранных в северной части Тихого океана на глубинах более 5 тыс. м (колонки TT 2814 и TT 2822). Осадки не содержали биогенного карбоната кальция и изучение термolumинесценции проводилось, как считали авторы, по кремневым скелетам радиолярий, экстрагированных из первоначально влажного осадка объемом 20 мл. Осадок первоначально гомогенизировался в 200 мл воды, затем разбавлялся до 20 л и в

в этом объеме проводилось диспергирование в ультразвуковой ванне. После 10 с отстаивания раствор декантировался для удаления больших гранул дегритового материала и профильтровывался через фильтр с диаметром пор 61 мкм. Осадок на фильтре промывался 0,1 N HCl и дистиллированной водой, после высушивания получали около 100 мг осадка. Позднее методика была несколько видоизменена — осадок встряхивался в ацетоне в ультразвуковой ванне, а в дальнейшем оседал на алюминиевые диски по мере высыхания ацетона. Термолюминесценция характеризовалась единым

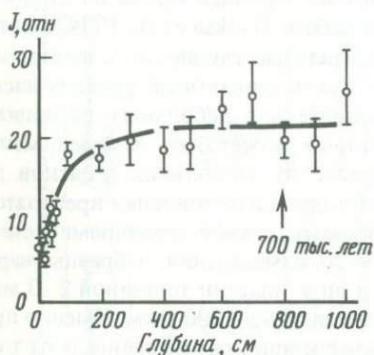


Рис. 41. Изменение интенсивности термолюминесценции с глубиной колонки TT 2814 (Huntley, Johnson, 1976)

пиком при температуре 240° С. Для исследованных образцов термолюминесценция нарастала с глубиной и достигала насыщения (рис. 41). На первом этапе исследований авторы не ставили перед собой задачу получения реальных датировок, но оценка возраста с изучением дозной зависимости исследуемых образцов и мощности дозы дала значение 60 тыс. лет на глубине 30 см для колонки T 2814. Значение скорости седиментации, соответствующее этому возрасту, не противоречит общим представлениям о режиме накопления осадков в исследуемом регионе.

В последующих экспериментах выяснилось, что термолюминесценция, регистрируемая Д. Хантлом и Х. Джонсоном, была обусловлена не кремниевыми скелетами радиолярий, а дегритом, оставшимся в раковинах и не удаленном ультразвуковой очисткой.

Дальнейшие исследования колонок глубоководных осадков были проведены А. Винтлом и Д. Хантлом (Wintle, Huntley, 1979, 1980). Эти авторы проанализировали две колонки: одна из них уже ранее исследовалась одним из этих авторов (TT 2814, 33°26 с.ш., 173°38 з.д., глубина океана 5079 м), другая колонка PC 8-39 отобрана на плато Крозе в Антарктиде (42°53 ю.ш., 42°21 з.д., глубина океана 4330 м). Для термолюминесценчного анализа выделялась фракция 4–11 мкм, для этой фракции учет дозы α -излучения существенно упрощается. Для анализа отбирались внутренние слои колонки, не испытавшие воздействия света. Первоначально осадки обрабатывались раствором слабой соляной кислоты для удаления карбонатов, а затем, в течение трех дней, 0,01 N раствором оксалата натрия при редком помешивании для удаления гидроокисной пленки. Суспензия отфильтровывалась через нейлоновые сите диаметром 105 или 44 мкм. Выделение фракции 4–11 мкм проводилось в столбе десорбированной воды при осаждении частиц по закону Стокса. Алюминиевые диски диаметром

1 см помещались на дно сосуда, в который наливалась суспензия фракции 4–11 мкм в ацетоне. В течение ночи при температуре 40 °С ацетон испарялся и осадок равномерно распределялся по площади. Методика обеспечивала воспроизводимость термолюминесцентного сигнала в пределах 5% погрешности. Вес образца на диске составлял 0,5 мг.

Образцы содержали значительную часть кремнистого материала. Как показали контрольные эксперименты, этот материал не дает вклада в термолюминесценцию изучаемого пика, но может давать значительный вклад для температур выше 350 °С.

Методика определения эквивалентной дозы, применяемая этими авторами, рассмотрена нами ранее.

Большие затруднения вызывает определение мощности дозы, которая меняется с течением времени, так как из морской воды в осадки поступают большие количества неравновесных ^{230}Th и ^{231}Pa . В общем виде выражение для эквивалентной дозы (ED) имеет вид

$$ED = (Aw_k + B_U \lambda_U + B_{\text{Th}} \lambda_{\text{Th}})T + C\lambda_1 \tau_1,$$

$$[\exp(T/\tau_1) - 1] + D\lambda_2 \tau_2 [\exp(T/\tau_2) - 1].$$

Пять слагаемых с коэффициентами A , B_U , B_{Th} , C и D представляют последовательность доз, накопленных от калия, датротового урана и тория и ^{230}Th и ^{232}Th , осажденных из морской воды; w_k – весовой процент K_2O на сухой осадок; λ_U , λ_{Th} , λ_1 , λ_2 – скорости счета α -частиц, обусловленные распадом соответственно ^{238}U , ^{232}Th , ^{230}Th и ^{231}Pa ; τ_1 , τ_2 – средние времена жизни ^{230}Th и ^{231}Pa (соответственно 108 и 47 тысяч лет). Выражения для коэффициентов имеют вид

$$A = d_{\beta k}(1 + H_\beta \Delta) + d_{\gamma k}(1 + H_\gamma \Delta),$$

где $d_{\beta k}$ и $d_{\gamma k}$ – мощности дозы на единицу весового процента K_2O в сухом осадке; $(1 + H\Delta)$ – фактор, учитывающий уменьшение дозы из-за содержания воды, значения коэффициентов $d_{\beta k}$ и $d_{\gamma k}$ приведены в табл. 20;

$$B_U = 1,80a/(1 + H_\alpha \Delta) + d_{\beta U}/(1 + H_\beta \Delta) + d_{\gamma U}(1 + H_\gamma \Delta),$$

$$B_{\text{Th}} = 1,74a/(1 + H_\alpha \Delta) + d_{\beta \text{Th}}/(1 + H_\beta \Delta) + \alpha_{\gamma \text{Th}}(1 + H_\gamma \Delta),$$

$$C = 1,77a/(1 + H_\alpha \Delta) + d_{\beta 1}(1 + H_\beta \Delta) + d_{\gamma 1}(1 + H_\gamma \Delta),$$

$$D = 1,73a/(1 + H_\alpha \Delta) + d_{\beta 2}/(1 + H_\beta \Delta) + d_{\gamma 2}(1 + H_\gamma \Delta).$$

Слагаемые в каждом выражении представляют эквивалентные мощности дозы каждого вида излучения при единичной скорости распада соответствующего источника. Величина a определяется как отношение сигнала термолюминесценции, соответствующего дозе для единичной длины трека α -частицы к термолюминесценции, соответствующей дозе 1 крад γ -или β -излучения. Коэффициенты d_{ij} характеризуют мощность дозы для i -го вида излучения (β или γ) при единичной скорости распада j -го источника (^{238}U , ^{232}Th , ^{230}Th и ^{231}Pa), их значения приведены в табл. 20.

Влажность значительно снижает мощности дозы. Для ее учета вводится фактор $(1 + H_{\alpha, \beta, \gamma} \Delta)$, где Δ – отношение массы воды к массе сухого осад-

Таблица 20. Мощность дозы (рад/год), соответствующая распадам ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th , ^{231}Pa *

Изотоп	Вид излучения		
	α	β	γ
^{40}K	—	$d_{\beta K} = 0,0682$	$d_{\gamma K} = 0,0205$
^{238}U	$d_{\alpha U} = 2,330$	$d_{\beta U} = 0,1226$	$d_{\gamma U} = 0,0983$
^{232}Th	$d_{\alpha Th} = 2,093$	$d_{\beta Th} = 0,0819$	$d_{\gamma Th} = 0,1414$
^{230}Th	$d_{\alpha_1} = 2,231$	$d_{\beta_1} = 0,0933$	$d_{\gamma_1} = 0,1177$
^{231}Pa	$d_{\alpha_2} = 2,084$	$d_{\beta_2} = 0,06011$	$d_{\gamma_2} = 0,0230$

* Мощность дозы для К приведена для концентрации K_2O 1%, а для U, Th, Pa — концентрации, при которых поток α -частиц равен $1 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

ка, а $H_{\alpha, \beta, \gamma}$ — отношения параметров ослабления соответствующего вида излучения в воде и сухом осадке.

При расчетах возраста авторами учитывались различные корректирующие факторы: диффузия радона и радия, уменьшение мощности дозы γ -облучения для поверхностного слоя осадков, увеличение влажности в поверхностном слое и отличная от 0 интенсивность термolumинесценции в момент отложения.

Наибольшую погрешность в определение возраста вносит неточность определения влажности. Так, для колонки *RC 8-39* измеренное значение влажности $57 \pm 5\%$ приводит к ошибке в определении возраста в 14%. Поэтому для снижения этой погрешности влажность желательно определять для каждого образца по возможности точнее. Предложенная методика расчета мощности дозы приводит к ошибке в определении возраста в 3%. Неопределенность вклада α активности в суммарную мощность дозы приводит к ошибке в 7%. Учет всех факторов вместе дал ошибку в определении возраста 12% для колонки *TT 2814* и 18% для колонки *RC 8-39*. Результаты расчета возраста для различных горизонтов приведены в табл. 21 и на рис. 42.

Для колонки *TT 2814* возраст линейно увеличивается с глубиной, но скорость седиментации, соответствующая этой зависимости, составляет величину 1,9 см/тысяч лет, что значительно выше средней скорости седиментации для интервала 0–700 см (1,14 см/тысяч лет), рассчитанной по границе смены эпох полярности магнитного поля Брюнес–Матуяма. Вполне допустимо, что осадки в нижней части колонки накапливались со значительно меньшими скоростями.

Результаты датирования по колонке *RG 8-39* сравнивались с результатами определения возраста по данным радиоляриевого анализа (радиолярия вида *Cycladophora davisiана*) и результатами определения изотопного состава кислорода. Согласие результатов вполне удовлетворительное, учитывая значительную погрешность термoluminesцентного метода.

При проведении датирования авторы проводили и определения параметров пика термовысвечивания при 220°C . Полученные значения ($E = 1,45 \pm 0,03$ эВ и $\nu_0 = 10^{14} \text{ с}^{-1}$) при температуре 4°C соответствуют времени жизни

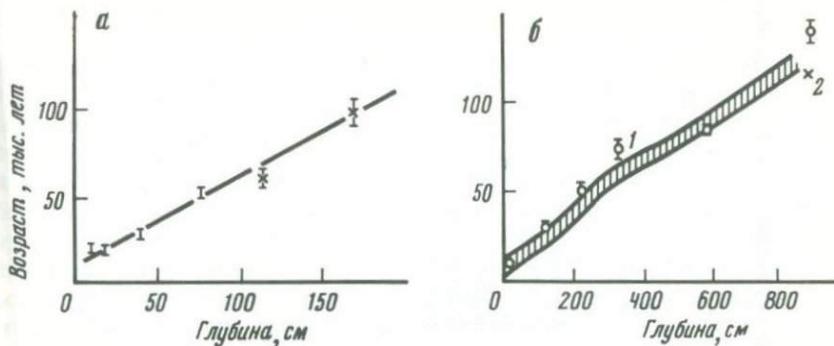


Рис. 42. Изменение термolumинесцентного возраста с глубиной:

а – колонка ТТ 2814; *б* – колонка РС 8 = 39; 1 – термolumинесцентные датировки, заштрихована область определения возраста по данным диатомового анализа, 2 – маркер, отмечающий границу 5-й и 6-й изотопных стадий ~ 128 тыс. лет

ни электронов на центрах захвата 100 тыс. лет, и, действительно, для колонки ТТ 2814 насыщение кривой термовысвечивания наступает практически выше горизонта 200 см при средней скорости седиментации 1,9 см/тыс. лет.

Изучался и аномальный фединг, некоторые образцы, показавшие значительное снижение термolumинесценции после облучения значительной дозой, не принимались во внимание (например, образец из горизонта 342 см колонки РС 8-39 показал 14%-ное снижение термolumинесценции при хранении в течение 20 дней).

Несмотря на удовлетворительные результаты, полученные по двум колонкам из пелагических частей океана, многие основные проблемы термolumинесцентного датирования остались невыясненными. Прежде всего неясен источник термolumинесценции, по-видимому, это кварц и полевые шпаты, входящие в состав терригенной компоненты осадка. Если эти компоненты поступают в осадки золовым путем, можно надеяться, что прогенетическая светосумма их становится равной нулю, но при поставке речным стоком полной уверенности в этом быть не может. Для пелагических осадков, abiогенная часть которых представлена эдафогенным материалом, условие 0-момента вообще не выполняется.

По применяемой методике приготовления образцов использовалась валовая проба определенной гранулометрической размерности, закономерные результаты при этом могут быть получены лишь при неизменной концентрации по длине колонки компонент-носителей светосуммы, по которым производится датирование.

Некоторые образцы при анализе отбраковывались из-за значительного фединга. Этот фединг может быть объяснен более высокими концентрациями полевых шпатов, имеющих высокую интенсивность термовысвечивания, но и обладающих значительным федингом. Поэтому дальнейшие исследования целесообразно проводить по мономинеральной фракции кварца с определением основных параметров ловушечных центров энергии активации и частотного фактора.

Таблица 21. Результаты термolumинесцентного датирования колонок донных осадков из пелагических частей океанов (Wintle, Huntley, 1980)

Глубина отбора образцов, см	ED, крад	Коэффициент <i>a</i>	K ₂ O, %	$\lambda_{\text{полн}}$	λ_{Th}	λ_{U}	λ_1	λ_2	Возраст, тыс. лет
							($\text{см}^{-2} \cdot \text{кС}^{-1}$)		
Колонка RC8-39									
7-10	3,0±0,1	0,11±0,01	0,33	1,97±0,01	0,06±0,03	0,02	1,83	0,057±0,011	9,3
116-119	7,2±0,3	0,11±0,01	0,82	1,26±0,01	0,12±0,04	0,06	1,00	0,075±0,012	30
228-231	10,6±0,4	0,09±0,01	0,55	0,98±0,02	0,01±0,03	0,00	0,91	0,057*	51
340-343	19,1±0,2	-	0,71	1,02±0,03	0,00±0,04	0,00	0,98	0,038*	76
578-581	15,7±0,3	0,09±0,01	0,42	0,77±0,01	0,08±0,02	0,04	0,63	0,024±0,009	85
900-903	25,6±0,8	-	0,53	0,56±0,01	0,07±0,02	0,04	0,42	0,027±0,012	140
Колонка TT 2814									
10-12	9,7±0,5	-	2,98	2,54±0,05	0,38±0,16	0,19	1,97	-	21
18-20	9,8±0,5	-	2,94	2,50±0,04	0,33±0,12	0,17	2,00	-	20
37,5-39,5	14,0±0,5	0,13±0,01	2,94	2,18±0,05	0,20±0,13	0,10	1,88	-	29
74,5-76,5	18,5±0,4	0,11±0,01	-	1,50±0,03	0,34±0,08	0,17	0,99	-	51
107-109	30,5±1,0	0,10±0,01	-	2,26±0,02	0,30±0,06	0,15	1,81	-	63
166,5-168,5	27,7±2,2	0,17±0,02	2,89	0,85±0,01	0,32±0,04	0,16	0,37	-	96

* Значение получено экстраполяцией; для колонки TT 2814 концентрация урана не определялась, а принималось значение 0,5 Th; для

^{232}Th : $10^{-6} \text{ г/г} = 28,3 \lambda_{\text{Th}}$; для ^{230}Th : расп ((мин · г) = 7,81 λ_1 ; для ^{231}Pa : расп/(мин · г) = 6,64 λ_2 .

3. Пеплы

Донные осадки вблизи вулканических островов или прибрежных вулканов континентов часто содержат пепловые прослои. Более подробно проблемы тифрохронологии будут рассмотрены в следующие части. Основным преимуществом термолюминесцентного датирования пепловых прослоев является отсутствие начальной светосуммы. Первые успешные датировки были получены Г. Бергером и Д. Хантлом (по: Berger, 1985c) по фракции вулканического стекла 4–11 мкм. Для пеплов Мазама был получен термолюминесцентный возраст 7,6 тысячелет, хорошо согласующийся с радиоуглеродной датировкой окружающих пепловый прослой осадков. Анализируемые пробы содержали практически 100% однородного стекла.

Дальнейшие, более детальные исследования, проведенные Г. Бергером (Berger, 1985c), подтвердили достоверность получаемых датировок по более обширному материалу. Этим автором была обоснована необходимость использования именно тонкодисперской фракции. Во-первых, мелкая фракция с большей вероятностью испытывает достаточный для снятия прогенетической светосуммы прогрев; во-вторых, большие фрагменты вулканического стекла могут включать кристаллы полевых шпатов. Интенсивность термолюминесценции полевых шпатов значительная, но они плохо сохраняют накапливаемую светосумму (обладают значительным федингом), поэтому датировки надежны при датировании лишь чисто стеклянной фракции. Определенным преимуществом использования стекла является и отсутствие диффузионных потерь радона.

Трудноучитываемым фактором при термолюминесцентном датировании пеплов является гидратация вулканического стекла. За время ~ 12 тысячелет гидратации подвержен поверхностный слой до 5 мкм, за большее время этот слой может достигать и 11 мкм, т.е. изучаемые фракции стекла могут оказаться полностью гидратированными. К сожалению, ничего неизвестно о механизме воздействия гидратации на центры захвата. При гидратации происходит вместе с другими щелочными металлами и потеря калия, вносящего вклад в накопление светосуммы. Лабораторное моделирование этого процесса невозможно, так как ускорение процесса гидратации достигается увеличением температуры, что недопустимо в связи с увеличением дрейнирования электронов из центра захвата.

Г. Бергером было получено 9 термолюминесцентных датировок пеплов из 7 различных районов, для 8 пеплов имелись предварительные определения возраста, выполненные различными методами. Концентрация урана и тория определялась измерением α -активности препаратов, концентрация калия — методом абсорбционной спектрофотометрии. Образцы размерной фракции 2–11 мкм приготавливались по методике, описанной в предыдущем разделе (Wintle, Huntley, 1980), мощность дозы рассчитывалась по соотношению

$$P = P_\gamma + P_\beta + P_c + 1,78kP_\alpha,$$

где P — мощность дозы от соответствующего вида излучения; P_c — мощность дозы космического излучения; k — коэффициент, учитывающий эффективность вклада α -излучения, определяемый экспериментальным пу-

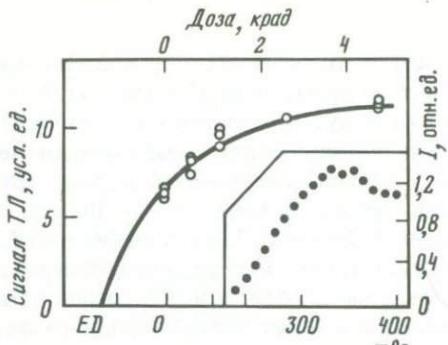


Рис. 43. Результаты определения дозной чувствительности и формы сигнала термolumинесценции для пика 340° С для образца тефры гранулометрической размерности 4–11 мкм из района Коутли (Berger, 1985c)

тем. Влияние влажности учитывалось прямыми ее измерениями введением в расчетные соотношения коэффициента Δ (см. предыдущий раздел).

Дозная чувствительность определялась облучением внешним γ-источником. Зависимость сигнала термolumинесценции от дозы была линейной лишь для голоценовых образцов, для образцов с большим возрастом требовалась уже аппроксимация экспоненциальной функцией

$$I = A - B \exp(-CD),$$

где D – доза облучения, A, B, C – константы. На рис. 43 приведены экспериментальные результаты определения дозной чувствительности и формы сигнала термolumинесценции для пика 340° С для образцов тефры из района Котули, а в табл. 22 – результаты определения возраста для всех 9 образцов. С учетом погрешности определений согласие результатов для первых пяти образцов вполне удовлетворительное, но в остальных образцах был зафиксирован значительный фединг, поэтому полученные результаты можно рассматривать лишь как их нижнюю оценку.

Как отмечают авторы, основными источниками погрешности возрастных датировок пеплов являются не ошибки аналитического определения параметров, входящих в формулы для определения возраста, а ограничения относительно физической модели процессов. Наиболее важными источниками погрешности являются:

- 1) аномальный фединг, обусловленный включениями полевых шпатов и приводящий к переоценке эквивалентной дозы;
- 2) гидратация стекла, также (наиболее вероятно) приводящая к переоценке эквивалентной дозы;
- 3) неравновесие в рядах урана и тория, обусловленное потерей радона и приводящее к переоценке мощности дозы; как указывалось выше, диффузии радона из тефры не происходит, но она значительна в окружающих тефру песках и глинах (до 13%); сравнительно невысокий вклад окружающих пород в суммарную мощность дозы дает небольшую суммарную погрешность, обусловленную этим явлением (до 2%);
- 4) неравновесие в ряду урана, обусловленное избирательным переносом долгоживущих продуктов распада непосредственно в вулканическом очаге.

Таблица 22. Результаты определения термolumинесцентного возраста образцов тифры из различных районов

Название прослоя	Δ	k	$K_2O, \%$	Скорость счета частиц ($кс \cdot см^{-2}$) $^{-1}$		Мощность дозы, Гр/тыс. л	Эквивалентная доза, Гр	Термolumинесцентный возраст	Возраст по другим методам
				полная	от Th				
Хеленс (Wn)	$0,19 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,01$	0,79	$0,177 \pm 0,007$	$0,06 \pm 0,02$	1,05	$0,67 \pm 0,08$	$0,48 \pm 0,05$	0,50
	$0,28 \pm 0,02$		1,14	$0,255 \pm 0,007$	$0,06 \pm 0,02$	0,019			
Вайт Ривер	$0,01 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,04$	2,47	$0,52 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,03$	3,53	15 ± 4	$3,0 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,1$
	$0,01 \pm 0,01$		2,00	$0,80 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,06$	1,33			
Бридж Ривер	$0,3 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,01$	2,42	$0,44 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,03$	2,00	$6,0 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$
	$0,17 \pm 0,08$		2,80	$0,48 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,04$	0,94			$2,5 \pm 0,1$
Хеленс (Yn)	$0,027 \pm 0,002$	$0,117 \pm 0,005$	1,73	$0,33 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,04$	2,12	20 ± 2	$6,1 \pm 0,6$	$3,7 \pm 0,2$
	$0,048 \pm 0,002$		2,30	$0,48 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,05$	0,98			
Мазама	$0,25 \pm 0,03$	$0,131 \pm 0,006$	2,14	$0,32 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,03$	1,92	29 ± 1	$7,8 \pm 0,5$	$7,4 \pm 8,4$
	$0,22 \pm 0,02$		2,38	$0,51 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,05$	0,85			
Хеленс (S)	$0,25 \pm 0,05$	$0,131 \pm 0,006$	2,14	$0,32 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,03$	1,92	$> 29 \pm 1$	$> 9,2 \pm 0,6$	13
	$0,13 \pm 0,05$		2,04	$0,69 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,07$	1,08			
Лейк Тапа	$0,44 \pm 0,05$	$0,065 \pm 0,008$	4,93	$0,67 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,05$	3,12	> 1500	$> 400 \pm 20$	840 ± 210
	$0,25 \pm 0,05$		1,28	$0,50 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,64$	0,65			
Бишоп	$0,94 \pm 0,14$	$0,080 \pm 0,008$	1,94	$1,73 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,12$	2,50	> 1100	$> 380 \pm 40$	727 ± 8
	$0,2 \pm 0,1$		2,00	$0,68 \pm 0,14$	$0,35 \pm 0,18$	0,51			
Коутли	$0,25 \pm 0,10$	$0,100 \pm 0,008$	0,99	$0,26 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,03$	1,08	> 1300	$> 670 \pm 70$	> 37
	$0,15 \pm 0,10$		1,98	$0,49 \pm 0,06$	$0,12 \pm 0,03$	0,82			

те при формировании изверженных пород (избыточные концентрации ^{226}Ra и недостаток ^{230}Th); суммарное действие этих факторов трудно предугадать, так как избыточный вынос ^{226}Ra компенсируется недостатком ^{230}Th ;

5) возможные изменения влажности обусловлены постседиментационным уплотнением осадков; в донных отложениях влажность с течением времени уменьшается, но для континентальных отложений изменение влажности может носить и более сложный характер;

6) неточность экстраполяции экспериментальных результатов экспоненциальным уравнением при определении эквивалентной дозы; эта погрешность может быть охарактеризована в каждом конкретном случае численным значением.

В целом результаты, полученные по вулканическому стеклу, несмотря на их малочисленность, внушают определенный оптимизм, необходимы дальнейшие исследования.

4. Осадки шельфа и континентального склона

Из всех типов донных отложений быстронакапливающиеся осадки шельфа и материкового склона наименее обеспечены надежными методами хронологии. Для равномерно накапливающихся осадков уверенно определяются средние скорости за последние 100 лет методом неравновесного ^{210}Pb , по раковинам моллюсков можно определять возраст радиоуглеродным методом. Но при отборе осадков трубками необходимое для анализа количество раковин обычно бывает трудно обеспечить, а радиоуглеродные датировки по валовому карбонату кальция и органическому веществу обычно завышены из-за разбавления углеродом, поступающим с речным стоком и при абразии береговых отложений (Купцов, 1986). Из-за высоких скоростей накопления первый геохронологический репер палеомагнитного метода (730 тыс. лет) достигается редко. Поэтому крайне необходимы исследования по изучению возможностей применения новых разрабатываемых методов, в том числе и термолюминесцентного.

Детальные исследования с привлечением методов неравновесного свинца (^{210}Pb), радиоуглеродного, по рацемизации аминокислот и термолюминесцентного были выполнены для двух колонок, отобранных в северной части залива Спенсера (Южная Австралия) (Belperio et al., 1984). Термолюминесцентные датировки выполнялись по двум размерным фракциям кварца: тонкой (4–11 мкм) и грубой (90–125 мкм).

Приготовление препаратов проводилось в темном помещении, первоначально образцы обрабатывались раствором соляной кислоты для удаления карбонатов, после промывки и сушки ситовым анализом проводилось разделение на фракции. Магнитная сепарация позволяла выделять практически чистую грубую фракцию кварца, которая затем обрабатывалась в течение 40 мин 40%-ной HF для удаления слоя, подверженного облучению внешними α -частицами. На диск из нержавающей стали диаметром 1 см наносилось 3 мг кварца; в зависимости от применяемой методики для каждого образца приготавлялось от 20 до 100 дисков. Для нормализации сигнала термолюминесценций каждый диск об-

Таблица 23. Результаты геохронологических исследований двух колонок из залива Спенсера (Южная Австралия) (Belperio et al., 1984)

Глубина отбора, см	Метод датирования	Природная доза, крад			Мощность дозы, рад/год		Возраст, тыс. лет	Геологически интерпретируемый возраст, тыс. лет
		Метод* I	Метод II (G-Г)	Метод III (R-Г)	≤ 8 тыс. лет	> 8 тыс. лет		
Колонка SG 100								
75	ТЛ, грубая фр.	> 6,2	7,8 ± 2,3	—	0,37 ± 0,05	0,43 ± 0,05	19 ± 6	8–100
201	ТЛ, грубая фр.	> 16	—	—	0,31 ± 0,03	0,35 ± 0,03	> 44	100
Колонка SG 182								
5	ТЛ, тонкая фр.	5,2 ± 2,0	—	—	~0,2	—	> 16	Совр.
5	ТЛ, грубая фр.	12 ± 6	—	—	~0,15	—	> 40	Совр.
25	^{210}Pb	—	—	—	—	—	~0,1	0,1
58	^{14}C	—	—	—	—	—	Совр.	0,5
60	ТЛ, грубая фр.	20 ± 6	—	—	0,27 ± 0,11	—	75 ± 38	0,5
137	ТЛ, грубая фр.	7,0 ± 0,8	—	—	0,26 ± 0,08	—	27 ± 9	4,7
144	ТЛ, тонкая фр.	—	—	1,21 ± 0,1	0,24 ± 0,02	—	4,9 ± 0,7	4,7
171	^{14}C	—	—	—	—	—	7,3 ± 0,2	8,2
175	ТЛ, грубая фр.	3,4 ± 0,8	—	3,9 ± 1,3	0,50 ± 0,19	—	7,1 ± 3,0	8,2
220	ТЛ, тонкая фр.	47 ± 8	—	—	0,44 ± 0,03	0,53 ± 0,04	90 ± 15	125
220	ТЛ, грубая фр.	32 ± 7	—	—	0,29 ± 0,03	0,34 ± 0,04	96 ± 24	125
220	Аминокисл.	—	—	—	—	—	110 ± ¹⁹ ₁₇	125

*См. главу 3, § 1.4.

лучался известной дозой от β -источника. Это позволило достичь воспроизводимости результатов лучше 5%. Для дисков с тонкой гранулометрической фракцией воспроизводимость была лучше 2%.

Результаты геохронологических исследований приведены в табл. 23. Для колонки SG 100 по грубой фракции датировалось два горизонта. Определение эквивалентной дозы методом добавочных доз показало, что величина сигнала увеличивается нелинейно и требуется аппроксимация экспериментальных результатов экспоненциальной функцией. Чтобы избежать значительной ошибки при аппроксимации, для определения эквивалентной дозы использовался *G-G* метод (метод II, см. табл. 23). Этот же метод удалось применить лишь для горизонта 75 см, сигнал термолюминесценции для горизонта 201 см оказался в глубоком насыщении и удалось получить лишь оценку возраста.

Для образцов грубой фракции колонки SG 182 насыщение практически отсутствовало и для определения эквивалентной дозы использовался метод I (лишь для горизонта 175 см для сравнения использовался метод III). Для этой колонки в трех горизонтах проведено определение возраста по тонкой фракции. Степень чистоты кварца для тонкой фракции по сравнению с грубой значительно ниже, и для образца с горизонта 220 см был выявлен аномальный фединг, который удалось устраниить при более тщательной очистке кварца.

При определении мощности дозы оказалось необходимым введение поправки на изменение содержания влаги — лишь последние 8 тыс. лет образцы находились под водой, во временном интервале от 8 до 110 тыс. лет, при более низком уровне стояния вод океана они находились выше этого уровня.

Результаты термолюминесцентного датирования оказались достаточно удовлетворительными. Для колонки SG 100 датировки по другим методам отсутствовали, но по литологическим данным материал колонок на датируемых горизонтах был первоначально отложен 110 тыс. лет назад, но позднее он переотложился при золовом переносе (глинистые дюны). При этом переносе произошло уничтожение прогенетической светосуммы и полученные результаты характеризуют время этого процесса (для второго горизонта лишь оценочное).

Для колонки SG 182 выполнено несколько датировок и другими методами. В верхней части колонки термолюминесцентные датировки старше радиоуглеродных, но в нижней части они хорошо согласуются. Авторы объясняют это расхождение тем обстоятельством, что осадки, слагающие верхнюю часть колонки, поступали при эрозии подводного канала, по которому происходит перенос взвешенного вещества (для этих осадков прогенетическая светосумма практически не уничтожалась, так как перенос осуществлялся в придонном слое). Для среднего голоценена источником осадочного вещества являлись уже золовые наносы, покрывающие дно залива до внедрения моря. Хорошее совпадение результатов получено для горизонта 220 см по тонкой и грубой фракциям термолюминесцентного метода и по методу рацемизации аминокислот. Эти осадки относятся к времени высокого стояния уровня вод Мирового океана, характеризуемого изотопно-кислородной подстадией 5,5.

5. Озерно-ледниковые и аллювиальные отложения

Озерно-ледниковые и аллювиальные отложения образуют сравнительно небольшие осадочные тела, характерной особенностью которых с точки зрения термолюминесцентного датирования является механизм их формирования, связанный с переносом осадочного материала к месту отложения водными потоками. В общем проблемы термолюминесцентного датирования для этих отложений те же, что и для осадков океана, шельфа и материкового склона, учитывая общность механизма поставки терригенной компоненты речным стоком, но практических результатов для океанских осадков получено мало, и все эти проблемы лучше рассмотреть по озерно-ледниковым и аллювиальным отложениям.

Детальное изучение озерно-ледниковых осадков в южной центральной части Британской Колумбии (Канада) было проведено Г. Бергером [Berger, 1985a, b]. Основное осадочное тело *A* (рис. 44) состоит из ритмичных летне-зимних прослоев, отложившихся 11–10 тыс. лет назад при отступании ледника. Осадки содержали 25–50% кварца, 10–50% пластика и 5–10% хлорита и меньшие количества других минералов; 8,3 тыс. лет назад началось переотложение основного осадочного тела с формированием вторичных переотложенных осадков (*B*), переотложение продолжалось во всяком случае, до 3,7 тыс. лет, но, возможно, оно закончилось около 1 тыс. лет. Положение вторичного осадочного тела во временной шкале хорошо маркируется двумя пепловыми прослойками: Мазама ($7,8 \pm 0,5$ тыс. лет) и Хеленс Уп ($3,7 \pm 0,2$ тыс. лет) (см. табл. 22). Средняя скорость отложения вторичных осадков – 0,6 мм/год. В основном осадочном теле мощность летних прослоев составляла 12 см, зимних 0,5 см.

Термолюминесцентное датирование проводилось по размерной фракции 4–11 мкм, доминирующим минералом для этой фракции являлись полевые шпаты. Мощность дозы рассчитывалась по концентрации ^{238}U , ^{232}Th и калия с учетом вклада α -излучения и влажности. Определения проводились для двух образцов вторичного осадочного тела *B*, расположенных чуть выше и чуть ниже пеплового слоя Мазама и одного образца из основного осадочного тела *A*, представленного мощным летним прослойем. В табл. 24 приведены основные расчетные параметры и значение накопленной дозы, которое должно быть в исследуемых образцах, судя по известному возрасту.

Естественно предполагать, что отличие реально измеренного значения дозы от предполагаемого, исходя из известного возраста, прежде всего должно определяться неполным снятием прогенетической светосуммы при отложении осадка, но при практическом определении автору (Berger, 1985) пришлось столкнуться с рядом трудностей, для учета которых пришлось проводить дополнительные исследования.

1. Доминирующим минералом в исследованных образцах являлись полевые шпаты, для которых часто фиксируется аномальный фединг. Изучение сохранности светосуммы в течение 35 дней показало, что лишь в одном образце зафиксировано снижение в пределах 5%.

2. Определение накопленной дозы (*ED*) проводилось методами, предложенными А. Винтлом и Д. Хантли и рассмотренными нами в гл. 3, § 1.4.

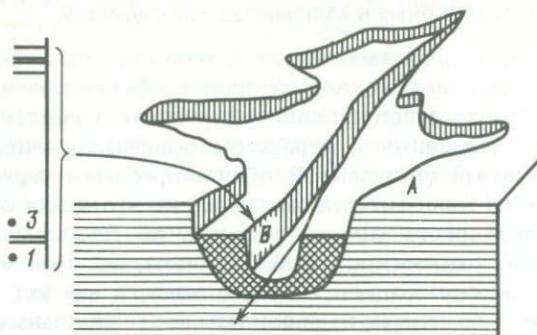


Рис. 44. Схематическое сечение озерно-ледниковых осадков Британской Колумбии (Berger, 1985a)

A — основное осадочное тело, *B* — переотложенные осадки. Слева показано положение пепловых прослоев — в верхней части Хеленс Y_H с возрастом по ^{14}C — $3,7 \pm 0,2$ тыс. лет, в нижней части Мазама с возрастом — $7,8 \pm 0,5$ тыс. лет по термoluminesцентному методу (см. табл. 22); 1 и 3 — положение датируемых образцов

При использовании этих методов в измеряемой светосумме выделяется начальная, не снимаемая облучением кварцевой лампой, имитирующей солнечный свет. Как показал Г. Бергер, при движении частиц в водном потоке спектр облучения значительно отличается от солнечного. Из-за рассеяния и поглощения света твердыми частицами в водном потоке происходит смещение спектра в область преобладания низких частот (красное смещение). Смещение спектра особенно сильно оказывается на кварце, максимальная чувствительность которого соответствует ультрафиолетовой части спектра. Отличие спектра в лабораторных экспериментах по сравнению с природным при определении ED ведет к ее переоценке (*laboratory overbleaching*).

Корректные значения накопленной светосуммы были получены в лабораторных экспериментах подбором времени и спектра облучения. Например, для образца *B1* при определении ED *R-G* методом с облучением кварцевой лампой в течение 9 ч, 62 и 15 мин, с фильтром C50-52, пропускающим свет лишь с длинами волн, превышающими 360 мкм, были получены соответственно значения $50 \pm$ и 34 ± 1 Гр при ожидаемой величине $\sim \leq 27$ (см. табл. 24).

3. Определенные трудности при получении достоверных значений ED вызвали зафиксированный в экспериментах сдвиг основного пика термolumинесценции в область низких температур с увеличением дозы лабораторного облучения. По мнению Г. Бергера, этот сдвиг свидетельствует о том, что процесс термolumинесценции не определяется кинетикой I порядка. Учет этого явления приводит к заметному изменению результатов. Так, для образца *B2* при различном времени лабораторного облучения для термolumинесцентного пика 260 °С были получены следующие значения ED : $56,1 \pm 0,9$ Гр (9 ч); 59 ± 2 Гр (62 мин) и 51 ± 2 Гр (15 мин). Учет температурного сдвига позволил получить результаты, близкие к ожидаемым соответственно $42,6 \pm 0,9$ Гр (260–300 °С), 41 ± 1 Гр (260–270 °С) и 33 ± 1 Гр (260–270 °С).

Таблица 24. Расчетные параметры, мощность дозы и ожидаемая доза для озерно-ледниковых отложений Британской Колумбии, Канады (Berger, 1985a) (обозначения параметров те же, что и в табл. 22)

Образец	Δ	k	$K_2O, \%$	
B1	$0,24 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,03$	$2,40 \pm 0,05$	
B2	$0,19 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,03$	$2,44 \pm 0,05$	
A	$0,09 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,03$	$2,18 \pm 0,05$	
Образец	λ	λ'_{Th}	$P, Гр/тыс. лет$	$D, Гр$
	$(\text{кк} \cdot \text{см}^2)^{-1}$			
B1	$0,55 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,07$	$3,49 \pm 0,22$	$\leq 27,2 \pm 2,4$
B2	$0,49 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,03$	$3,49 \pm 0,21$	$\geq 27,2 \pm 2,4$
A	$0,45 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,04$	$3,37 \pm 0,23$	$37,1 \pm 4,2$

4. Нелинейный характер нарастания сигнала термolumинесценции с увеличением дозы облучения потребовал нелинейной экстраполяции этой зависимости для получения ED по методу наименьших квадратов.

Попытки получить корректное значение ED для кварцевой фракции K успехом не привели, определения запасенной дозы были выполнены методом R -Г по фракции 4–11 мкм, в которой доминировали полевые шпаты. Наиболее целесообразно получить точные оценки ED для образца B1, так как по его возрастному положению оценивается верхний предел ожидаемого значения ED . Наилучшей оценкой значения ED оказалась величина $27,1 \pm 3,0$ Гр, для образца A было получено значение 143 ± 2 Гр, что в 4 раза выше ожидаемого значения.

Эти результаты свидетельствуют о том, что в быстро накапливающихся (10 см/год) озерно-ледниковых осадках не происходит обнуление прогенетической светосуммы и такие осадки для датирования не пригодны. При переотложении этих осадков с небольшими скоростями (~ 1 мм/год) в полевых шпатах происходит практически полное обнуление сигнала термolumинесценции, но сильное смещение спектрального состава светового излучения в водном потоке взвешенного вещества при переотложении не приводит к обнулению сигнала в кварце и по этому минералу переотложенные осадки датированы быть не могут.

В более позднем исследовании Г. Бергер (Berger, 1985b) по фракции 2–4 мкм, состоящей также преимущественно из полевых шпатов, определил термolumинесцентный возраст сравнительно медленно накапливающихся зимних прослоев основного осадочного тела A озерно-ледниковых осадков. Полученное значение возраста $14,2 \pm 2,3$ тыс. лет вполне удовлетворительно согласуется с истинным. Таким образом, и медленно накапливающиеся озерно-ледниковые осадки могут быть датированы по мелкой фракции полевых шпатов.

В исследованных Г. Бергером осадках датировки удалось получить лишь по полевым шпатам. Они более удобны для датирования термolum-

Таблица 25. Результаты определения возраста озерных осадков в Квебеке (Канада) (Lamothe, 1984)

Образец	Временной интервал, ч	<i>ED</i> , Гр	<i>P</i> , мГр/год	Возраст, тыс. лет
<i>SP-2</i>	2	105 ± 13	3,06	34,3 ± 5,5
<i>RS-2</i>	2	137 ± 14	3,55	38,6 ± 5,4
<i>RS-24</i>	24	196 ± 22	3,65	53,7 ± 8,1
<i>SS-24</i>	24	184 ± 20	3,47	52,9 ± 7,9
<i>RS-0</i>	2	217 ± 33	3,55	61,2 ± 11,0
<i>RS-2000</i>	2000	220 ± 24	3,61	61,1 ± 9,2

минесцентным методом по сравнению с кварцем. Кроме выделенных в гл. 3, § 1.5.3 преимуществ следует отметить и более простую методику выделения полевых шпатов, не требующих сильной очистки. Требования к чистоте кварца более высоки прежде всего потому, что его сигнал в 10–100 раз слабее. Чистка кварца, особенно с использованием $H_2Si_2O_6$, может привести к изменению термolumинесцентных свойств, да к тому же она и более трудоемка (Lamothe, 1984). Основным недостатком полевых шпатов является зафиксированный в некоторых случаях фединг.

Некоторые результаты зафиксированного аномального фединга полевых шпатов приведены в табл. 15. В последующих работах в 1977 г. А. Винтл и в 1978 г. Р. Висосекас показали, что потери термolumинесценции отдельных минералов от времени носят логарифмический характер. В 1978 г. А. Винтл высказал предположение, что для полиминеральных фракций аномальный фединг вызывается сравнительно небольшой частью минералов с плохой сохранностью светосуммы (по: Lamothe, 1984).

Детальное изучение аномального фединга полевых шпатов из озерных осадков в Квебеке (Канада) было проведено М. Ламоте (Lamothe, 1984). Изучаемый прослой предварительно был датирован радиоуглеродным методом по древесине. Разными авторами были получены две датировки: 66500 ± 1600 и 74700 ± 2700 лет. Термolumинесцентный возраст по вы-

деленному из размерной фракции 4–11 мкм кварцу оказался равным $61,2 \pm 11,0$ тыс. лет (образец *RS = 0*). Фединг изучался в пяти образцах, представляющих полиминеральную фракцию осадков с размерностью 4–11 мкм. Мощность дозы определялась по измеренным концентрациям U, Th и калия с учетом эффективности вклада α -частиц и влажности. В табл. 25 приведены результаты определения дозы, мощности дозы и термolumинесцентного возраста для трех различных временных интервалов между облучением образца и измерением интенсивности термolumинесценции. Возраст, соответствующий реальному, получается лишь после достаточно длительной выдержки образца.

В исследованной фракции доминирующими минералами являются полевые шпаты, и полученные результаты свидетельствуют о том, что либо в полиминеральной фракции часть минералов обладает значительным

федингом, либо во всей фракции в целом происходит высвечивание короткоживущих центров захвата. Автор считает более достоверным первое объяснение, ссылаясь на А. Винтла, который установил, что в большей части случаев значительным федингом обладают лишь вулканогенные полевые шпаты.

В рассмотренных примерах решалась обратная задача — возраст исследуемых образцов был хорошо известен и в каждом случае подбиралась методика определения эквивалентной дозы, обеспечивающая получение этого известного возраста. Как видно из этих примеров, методика сильно меняется в зависимости от механизма снятия прогенетической светосуммы либо вещественного состава осадков. Многообразие природных обстановок формирования осадков практически не дает возможности априори обосновать методику определения ED , обеспечивающую ее точное измерение. При использовании стандартных методов основная погрешность при определении возраста озерно-ледниковых и аллювиальных отложений вносится неточным значением начальной прогенетической светосуммы. Для ее учета можно воспользоваться введенным В.К. Власовым и О.А. Куликовым (1986) коэффициентом f (глава 3, § 4.1), разброс значений которого для разных типов отложений все же достаточно велик.

Оценка начального возраста по современным отложениям требует обоснования предположения о том, что их механизм формирования не отличается от механизма формирования изучаемых древних осадков, что не всегда возможно. Имеющиеся экспериментальные материалы противоречивы. Согласно табл. 14 начальный возраст образцов аллювиальных отложений варьирует в интервале 10^3 – 10^4 лет. Г.В. Морозов и Б.Г. Еськов (1982) экспериментально показали, что в поверхностных образцах аллювиальных отложений, облученных солнечным светом, прогенетическая светосумма отсутствует.

Эти авторы обратили внимание на необходимость изучения термолюминесцентных свойств кварца по разрезу. Так, в изученных образцах аллювия из трех скважин Станиславского профиля древнеэвксинской дельты нижнего Днепра было выявлено два типа кварца: с одним (при 240°C) и двумя (240 и 290°C) пиками термовысвечивания. Кварц с одним пиком термовысвечивания был выявлен лишь в одном образце, и в целом древнеэвксинские аллювиальные толщи однородны. Однако, по данным этих же авторов, для аллювиальных отложений Среднего Днепра картина распределения кварца более сложная. В голоценовых отложениях кварц имеет пик термолюминесценции при 320°C , в более древних — один пик при 290°C , а кварц в отложениях среднего антропогена имеет два пика при температурах 240 и 290°C . Как показали исследования, кварц с температурным пиком при 240°C принесен издалека, а кварц с пиками при 290 и 320°C перемыт из местных дочетвертичных отложений.

В ледниковых районах часто происходит переотложение осадочных пород, при этом часто процесс уничтожения прогенетической светосуммы происходит не от уровня насыщения (S_∞), а от некоторого уровня $S_1 < S_\infty$, соответствующего накопленной светосумме в переотлагаемой породе. В этом случае выражение для начальной светосуммы может быть

написано в виде

$$S_0 = fS_1,$$

и величина поправки на начальный возраст по разрезу с увеличением возраста меняется ("функциональный, О-момент") (Власов и др., 1981). Как считают эти авторы, для переотложенных осадков ледниковых районов величина f значительно выше по сравнению с неледниковыми и величина начального возраста может превышать абсолютное значение истинного. С учетом "функционального О-момента" В.К Власов и др. (1981) успешно применили термолюминесцентный метод для датирования отложений Лихвинского разреза и получили результаты, хорошо согласующиеся с общепринятыми взглядами.

Наиболее трудным объектом датирования термолюминесцентным методом являются морены, механизм образования которых разнообразен и сложен. Возможный механизм снятия прогенетической светосуммы для этих отложений пока не ясен. Тем не менее попытка датирования по крупной фракции кварца 30 образцов морен Эстонии показала (Каяк и др., 1981), что в близкорасположенных образцах одного слоя датировки одинаковы, а с глубиной возраст увеличивается. Авторы считают, что полученные результаты содержат определенную информацию о временной последовательности протекания геологических событий.

В целом трудности, связанные с датированием озерно-ледниковых и аллювиальных отложений, зависят от сложности и многогранности протекания процессов переноса осадочного материала к месту отложения. Прогенетическая светосумма может быть полностью снята даже с кварца, если в момент отложения осадки экспонируются достаточное время солнечным светом, но при переносе водными потоками быстронакапливающегося осадочного материала (~ 10 см/год) прогенетическая светосумма практически не снимается даже с полевых шпатов, мало чувствительных к спектральному составу облучения.

6. Песчаные дюны

В прибрежных районах гумидного тропического климата широко распространены пояса красных песков, занимающих большие пространства (Южная Индия, Южная Африка, Шри-Ланка). Хронология этих образований может дать информацию о положении береговой линии, флуктуациях уровня моря, колебаниях климата. Для традиционных методов хронологии эти отложения являются, как правило, "немыми". Лишь в некоторых случаях получены датировки по изредка встречающимся в отдельных прослоях раковинам.

Успешное применение термолюминесцентного метода при датировании лёссовых формаций (Шелкопляс, Морозов, 1981) стимулировало проведение исследований для песчаных дюн, формирование которых происходит при ветровой эрозии, при которой может происходить обнуление ранее запасенной светосуммы.

Первые определения термолюминесцентного возраста красных песков были проведены А. Сингхви и др. (Singhvi et al., 1982) на побережье

Таблица 26. Результаты термolumинесцентного датирования песчаных дюн Индии
(Singhvi et al., 1982)

Образец	Район	Глубина, м	Область плато, °C	D, рад	R			
S 9	Амарпурा	25	300–380	5885	0,23			
S 8		70	300–360	10330	0,20			
S 7		110	300–380	16860	0,21			
S 12	Лангхнай	80	300–360	4070	0,29			
S 11		160	320–400	4820	0,37			
S 10		240	300–360	9610	0,32			
S 13	Багор	50	300–380	3400	0,29			
S 14		80	300–380	4890	0,27			
Образец				ED, рад	k	P, рад/год	ТЛ возраст, лет	Возраст по другим методам, тыс. лет
S 9		4530	0,16	0,756			6140	
S 8		8265	0,14	0,586			14610	
S 7		13320	0,13	0,846			16190	
S 12		2890	0,14	0,544			5180	
S 11		3040	0,15	0,367			8630	3990 ± 110*
S 10		6535	0,17	0,332			20280	
S 13		2420	0,12	1,172			2100	2060 ± 210*
S 14		3570	0,12	1,070			3420	3945 ± 90*

* Радиоуглеродные датировки, выполненные по костям.

** Датировки выполнены термolumинесцентным методом по керамике.

Раджистана (Индия) в трех пунктах: Лангхнай ($23^{\circ}29'$ с.ш., $72^{\circ}26'$ в.д.), Амарпурा ($27^{\circ}23'$ с.ш., $74^{\circ}37'$ в.д.) и Багор ($25^{\circ}21'$ с.ш., $74^{\circ}23'$ в.д.). Для датирования использовалась фракция мелкой размерности 1–8 мкм. Предварительно проба обрабатывалась 1 M HCl для удаления вторичных карбонатов. Мощность дозы определялась по измеренному содержанию ^{238}U , ^{232}Th и ^{40}K с введением поправки k на эффективный вклад α -излучения в дозу. Поправка на влажность не вводилась, так как она не превышала 1–2%. Мощность дозы от космического излучения принималась равной 15 мрад/год. Проверка на аномальный фединг в течение 14 дней не выявила потерь сигнала. Начальная прогенетическая светосумма, которой соответствует доза (D_0), определялась для каждого образца облучением кварцевой лампой в течение 1000 мин. Измеренная в образцах полная доза (D) связана с ED (доза, накопленная в образце после формирования осадка) соотношением

$$ED = D(1 - R), \quad R = \frac{D_0}{D}.$$

Результаты определения возраста для 8 образцов приведены в табл. 26. Полученные значения возраста хорошо согласуются с имеющимися дати-

ровками по керамике и радиоуглероду костей, встречающихся в отложениях Багора. Несовпадение радиоуглеродного возраста с термolumинесцентным для образца из Лангхнау авторы связывают с возможным загрязнением образца современным радиоуглеродом. В целом авторы считают, что песчаные дюны могут быть датированы термolumинесцентным методом по кварцу.

Позднее А. Сингхви с другими соавторами (Singhvi et al., 1986) определили возраст песчаных дюн на Южном побережье Шри-Ланки. Кварц составлял 90% по составу песков, для датирования использовалась крупная фракция размерностью 100–150 мкм, которая первоначально обрабатывалась 1 N HCl для удаления карбонатов. Последующая ультразвуковая обработка в течение 45 мин в 0,1 N щавелевой кислотой позволяла удалять взвешенные минералы. Выделение кварца проводилось разделением на тяжелых жидкостях. Чтобы не учитывать вклад α -излучения в накопленную светосумму, но главным образом для снятия ожелезнения проводилась обработка HF в течение часа. Специальными исследованиями было показано, что ожелезнение происходит уже после отложения кварца в осадок, поэтому эксперименты с облучением кварцевой лампой для определения начальной дозы проводились после удаления гидроокисной железной пленки.

По двум разрезам было получено пять термolumинесцентных датировок, в соответствии с которыми выделено два эпизода накопления песка (около 25 и 70 тыс. лет), коррелирующих с регрессиями моря, что вполне согласуется с общими представлениями. В исследуемых песках были обнаружены и следы жизнедеятельности древнего человека, полученные датировки оказались полезными и для археологов.

7. Коренные породы

Коренные породы дна океана состоят из толеитовых и щелочных базальтов и единственными минералами, пригодными для термolumинесцентного датирования, являются полевые шпаты. Основной их недостаток — часто фиксируемый фединг. В работе (Wintle, 1973) было изучено 20 различных образцов полевых шпатов. При выдерживании в течение четырех недель снижение сигнала < 5% наблюдалось в 5 образцах, 4 образца (табл. 15) показали значительный аномальный фединг даже за более короткое время, в остальных фиксировалась промежуточные значения между этими двумя крайними. Как считает автор, время выдержки было мало, и, возможно, значительно большая часть образцов испытывала более медленный фединг.

Первые практические результаты при попытках датирования коренных пород известного возраста оказались противоречивыми. В 1963 г. Б. Сабельс изучал термolumинесценцию базальтов Аризона (США) и Европы. В пределах нескольких десятков тысяч лет сигнал термolumинесценции хорошо коррелировал с возрастом и активностью пород, но в более древних лавах эти корреляции отсутствовали. В 1968 г. М. Айткен не получил положительных результатов по лавам Этны и Гавайских островов. Тем не менее в 1970 г. Ф. Хванг показал, что термolumинесцентные датировки трех лав Везувия хорошо совпадают с их историческим возрастом (по: Berry, 1973).

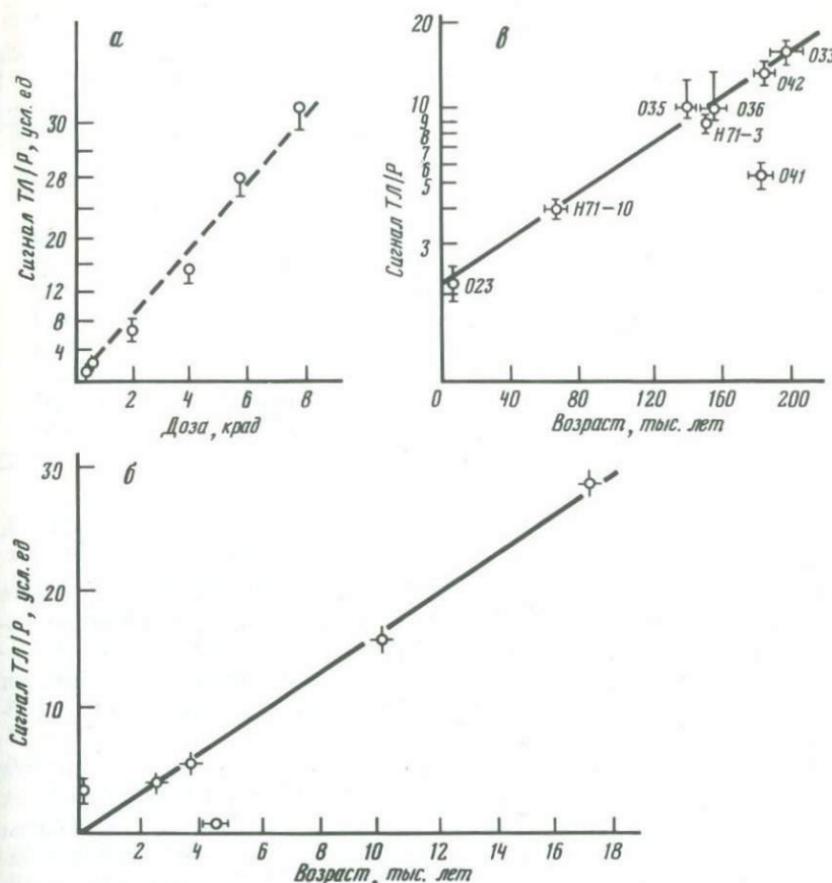


Рис. 45. Результаты измерения термolumинесценции (ТЛ) базальтов вулканов Гавайских островов

а – зависимость сигнала термolumинесценции от дозы лабораторного облучения для одного из образцов (Betgy, 1973); *б* – зависимость отношения нормированного сигнала термolumинесценции и мощности дозы от возраста (Betgy, 1973); *в* – зависимость отношения нормированного сигнала термolumинесценции и мощности дозы от возраста (May, 1977)

Более детальные исследования термolumинесценции базальтов Гавайский островов были проведены А. Берри (Betgy, 1973). Этим автором было проанализировано 8 базальтовых потоков известного возраста. На анализ из исследуемой породы выделялись плагиоклазы, для других фракций термolumинесценция не наблюдалась, по мнению автора, вследствие маскировки темными минералами. После разрушения породы, просеивания и разделения на жидкостях выделялась легкая фракция плагиоклазов размерностью 37–44 мкм, в которой и изучалась термolumинесценция. Анализ под микроскопом показал, что образцы состояли из плагиоклаза на 90%.

Для расчета мощности дозы проводилось определение урана, тория и K_2O . Исследовался природный тип термolumинесценции, который для

Таблица 27. Результаты определения возраста базальтов Гавайских островов

Образец	Вулкан	Возраст, тыс. лет	Метод определения возраста	U, г/т
023	Мауна Кеа	4,4 ± 0,11	¹⁴ C	1,07 ± 0,06
71-10	Кохала	62 ± 2	K-Ar	2,57 ± 0,12
035		140 ± 4	K-Ar	1,62 ± 0,08
H71-3		150 ± 2	K-Ar	1,39 ± 0,08
036		153 ± 7	K-Ar	1,27 ± 0,09
041		181 ± 3	K-Ar	1,00 ± 0,07
042		184 ± 3	K-Ar	1,79 ± 0,10
033		196 ± 7	K-Ar	1,38 ± 0,07
Mol le	Восточное			
	Молокай	1,35 · 10 ³	Оценка	1,06 ± 0,07
5 × 340	Вайонае	(3,3 ± 0,1) · 10 ³	K-Ar	0,67 ± 0,06

молодых потоков фиксировался при 300 °C, а для более старых – при 275 °C.

Для одного из образцов проверялась линейность зависимости сигнала термoluminesценции от дозы облучения. Она оказалась удовлетворительной в диапазоне от 250 до 8000 рад. Чтобы скорректировать отличия чувствительности, нормировка природных сигналов термoluminesценции осуществлялась с учетом веса образца и сигнала от наведенной искусственной дозы (рис. 45, а).

График зависимости отношения нормированного сигнала к мощности дозы (*P*) от возраста приведен на рис. 45, б. Из восьми анализируемых образцов положение пяти удовлетворительно описывается уравнением прямой линии. Для двух образцов отклонение частично объясняется наличием дополнительного пика термoluminesценции 245 °C при лабораторном облучении. После выдержки в течение 2–4 недель значительная часть низкотемпературного пика распадается, и результаты по этим образцам будут лучше коррелировать с остальными. Для третьего образца не точно известен его возраст и, возможно, он значительно занижен. А. Берри считает полученные им результаты вполне обнадеживающими, во всяком случае, в диапазоне исследованных возрастов (до 20 тыс. лет).

В значительно более широком временном диапазоне исследования базальтов вулканов Гавайских островов были продолжены Р. Меем (May, 1977). Результаты, полученные этим исследователем, приведены в табл. 27. Методика осталась практически без изменения. Содержание урана и тория определялось нейтронно-активационным методом, калия – методом планенной фотометрии. Мощность дозы рассчитывалась по коэффициентам: $U(^{238}U + ^{235}U) = 0,0551 \text{ рад/(г/т} \cdot \text{год})$; $^{232}\text{Th} = 0,0153 \text{ рад/(г/т} \cdot \text{год})$; $^{40}\text{K} = 0,107 \text{ рад/(\% в год)}$.

Зависимость отношения нормированного значения сигнала термoluminesценции к мощности дозы (*r*) от возраста образца достаточно хорошо аппроксимируется уравнением (рис. 45, в)

$$r = a e^{bt}$$

Th, г/т	K ₂ O, вес. %	P, рад/год	Нормированный сигнал ТЛ	ТЛ возраста, тыс. лет
3,65 ± 0,50	2,016	0,294 ± 0,009	2,14 ± 0,25	0 ± 12
7,07 ± 0,95	2,82	0,500 ± 0,017	4,18 ± 0,19	66 ± 4
5,27 ± 0,62	2,92	0,429 ± 0,010	9,72 ± 0,62	150 ± 6
3,96 ± 0,62	1,807	0,298 ± 0,010	8,72 ± 0,48	139 ± 5
7,67 ± 0,77	2,137	0,377 ± 0,013	9,71 ± 0,67	150 ± 7
2,79 ± 0,54	1,613	0,241 ± 0,009	5,54 ± 0,46	94 ± 8
4,69 ± 0,82	2,34	0,379 ± 0,014	13,42 ± 1,07	182 ± 9
2,98 ± 0,53	2,178	0,315 ± 0,015	15,95 ± 1,06	199 ± 7
2,23 ± 0,55	1,293	0,207 ± 0,018	20,68 ± 1,19	225 ± 6
2,85 ± 0,50	1,228	0,190 ± 0,009	43,68 ± 3,84	300 ± 9

Константы *a* и *b* определены по методу наименьших квадратов и имеют значения соответственно $2,146 \pm 0,129$ и $1,0056 \pm 0,0422 \cdot 10^{-5}$. Выражение для вычисления возраста в этом случае принимает вид

$$t = 99447 (\ln r - 0,7637).$$

По этому соотношению и рассчитывались значения возраста, приведенные в табл. 27. В пределах погрешности практически все значения полученных возрастов (кроме одного, б) хорошо укладываются в выявленную закономерность в возрастном интервале до 200 тыс. лет. Для образцов с большим значением возраста, вероятно, достигается насыщение.

Результаты, полученные Р. Меем, внушают большой оптимизм относительно возможностей датирования термoluminesцентным методом коренных пород океана. Однако проведенные исследования вследствие их малочисленности можно рассматривать лишь как предварительные.

8. Заключение

Первые попытки применения термoluminesцентного метода для датирования четвертичных отложений были предприняты в 1965 г. Г.В. Морозовым и В.Н. Шелкоплясом. К сожалению, за прошедшие более чем два десятка лет, несмотря на энергичные усилия ученых более десятка исследовательских центров, метод не стал широко распространенным из-за отсутствия гарантий получения надежных датировок. Причины этого различны, но прежде всего следует отметить плохое знание механизма накопления и сохранения светосуммы. Практически единственным надежным палеодозиметром в настоящее время является кварц, хотя в отдельных случаях получаются датировки и по кремням, полевым шпатам, вулканическому стеклу. Но даже для кварца условием получения надежных датировок является тщательное и трудоемкое изучение параметров центров захвата (энергии и частотного фактора), которые могут отличаться для кварца разного генезиса.

Практически не решенной является проблема фединга. Его контроль за короткие (по сравнению с геологическим временем) интервалы позволяет исключить лишь случаи аномально высоких значений фединга и не гарантирует его отсутствия за значительно большие интервалы времени.

Расчеты мощности дозы часто проводятся с низкой точностью, в конечном итоге прямо сказывающейся и на погрешности получаемых датировок. Учет степени неравновесности изотопов уран-ториевых рядов трудоемок и часто не проводится.

Неравновесие в рядах урана и тория может быть исходным, обусловленным геохимическими процессами формирования четвертичных отложений, в этом случае необходимы какие-то предположения относительно степени неравновесности в начальный момент, которые чаще всего произвольны и не точны. Неравновесие может быть вызвано и эманированием, для его учета необходимо проводить дополнительные исследования и делать предположения относительно его постоянства в четвертичное время. Это предположение в общем произвольно, в четвертичное время менялись температуры, от которых существенно зависит эманирование.

Мощность дозы зависит и от влажности и при расчетах предполагается обычно, что она сохранялась и за историческое время, что также не всегда справедливо. Учет всех вышеперечисленных факторов позволяет значительно снизить погрешность в определении мощности дозы, которая в настоящее время неоправданно велика.

Большие разногласия вызывает правомочность использования методики определения дозы при лабораторном облучении мощными источниками; отсутствует и единая методика обработки дозной зависимости. Предложенные А. Винтлом и Д. Хантли методы определения естественной дозы облучением кварцевой лампой действительно позволяют учитывать светосумму, не снимаемую облучением солнечным светом, но проблема О- момента при этом практически не снимается, так как для осадков океана, морей, озер и аллювиальных отложений, переносимых водными потоками, облучение солнечным светом часто бывает недостаточным. Введение поправки по современным отложениям требует обоснования сохранения условий накопления осадков за геологическое время.

Учитывая перечисленные трудности, более предпочтительно, возможно, использовать термолюминесцентный метод как относительный. Это избавляет от необходимости определения дозной зависимости, но предъявляет более высокие требования к однородности состава палеодозиметра и окружающих осадков, но это требование часто выполняется для донных осадков, образующих в некоторых случаях непрерывные однородные в первом приближении последовательности.

В целом термолюминесцентный метод в морской геологии в настоящее время вряд ли может рассматриваться как самостоятельный, но его комплексирование с другими методами может быть полезным и информативным.

Глава 4. ОПТИЧЕСКОЕ ДАТИРОВАНИЕ

В 1985 г. Д. Хантли и др. (Huntley et al., 1985) предложили метод оптического датирования. Геохронологические основы нового метода те же, что и для термolumинесцентного метода, но используются ловушки, с которых электроны могут освобождаться видимым светом (*lightsensitive trap* — светочувствительные ловушки). Возбуждение электронов с ловушек осуществляется пучком аргонового лазера, возникающая при рекомбинации электронов люминесценция, интенсивность которой пропорциональна накопленной дозе, измеряется фотозелектронным умножителем. Эта люминесценция называется фотостимулированной (ФСЛ) или по-английски *PSL* (*photostimulated luminescence*).

Принципиальная схема измерений приведена на рис. 46, а. Световой пучок аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм проходит через фильтр, удаляющий свет с длинами волн < 500 нм, и через зеркало направляется на образец, мощность пучка на площади образца составляет ~ 50 мВт/см². Рассеянный сигнал лазера ослаблялся в 10^{16} раз вторым фильтром, размещенным перед фотозелектронным умножителем, скорость счета фотозумножителя от этого сигнала 50 отсчетов/с. Люминесценция образца, возбуждаемая лучом лазера, этим фильтром ослабляется приблизительно на порядок, но скорость счета при этом достаточно велика — 10^6 отсчетов/с, т.е. превышает фоновый сигнал более чем на 4 порядка. Форма сигнала люминесценции приведена на рис. 46, б для образцов с различными значениями накопленной дозы.

Преимущества оптического датирования перед термolumинесцентным методом определяются несколькими обстоятельствами:

1) светочувствительные ловушки легко обнуляются при сравнительно небольшом экспонировании на солнечном свете; уменьшение термolumинесцентного сигнала в кварцевом дозиметре в 10 раз происходит после 24-часовой экспозиции на солнечном свете, такое же уменьшение для светочувствительных ловушек происходит после облучения в течение 20 с;

2) короткий сигнал лазера обеспечивает вполне измеримый сигнал люминесценции без значительного опустошения ловушек, это позволяет по одному образцу проводить определения и природной и лабораторной дозы что важно, если для измерения имеется небольшое количество образца;

3) процесс измерения может быть легко автоматизирован, отсутствуют проблемы термоконтакта, старения или окисления образца при нагреве.

Недостатком метода оптического датирования является необходимость соблюдения тщательной предосторожности при случайной засветке, при отборе и приготовлении образца для анализа.

В качестве первого объекта исследований авторы нового метода выбрали достаточно хорошо датированные образцы. Чистый кварц экстрагировался из песка дюн Южной Австралии, образование которых происходило во время высокого стояния уровня вод Мирового океана. Исследовалась серия образцов во временном интервале 700 тыс. лет. Интенсивность сигнала люминесценции плавно нарастала с увеличением возраста образца

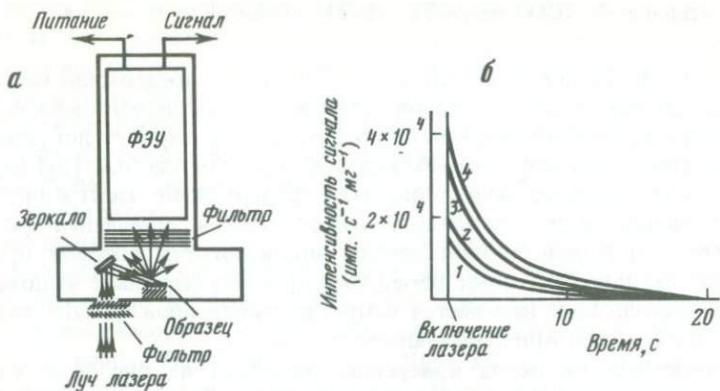


Рис. 46. Методика оптического датирования (Huntley et al., 1985)

а – схема проведения эксперимента; б – форма сигнала от кварца, экстрагированного из образцов песчаных дюн различного возраста (1 – 82; 2 – 125; 3 – 340; 4 – 2700 тыс. лет)

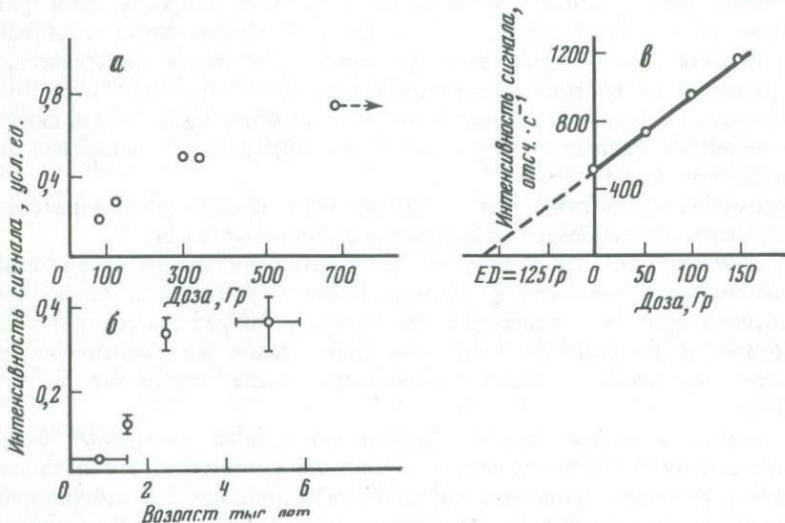


Рис. 47. Результаты исследований осадочных образований оптическим методом (Huntley et al., 1985)

а – изменение интенсивности сигнала с возрастом для кварца, экстрагированного из образцов песчаных дюн побережья Южной Австралии; б – то же, для кварца, экстрагированного из почвенных горизонтов известного возраста (Британская Колумбия); в – определение ED для кварца, извлеченного из осадков известного возраста

(рис. 47, а). Датировались также образцы из разреза лёссовых отложений, хорошо отхронометрированные в интервале от 0 до 6 тыс. лет по археологической стоянке. Изучалась люминесценция кварца, экстрагированного из четырех образцов лёссов. И для этих образцов зафиксировано закономерное увеличение интенсивности сигнала с возрастом (рис. 47, б).

Для трех различных образцов были проведены определения эквивалентной дозы, которые затем сравнивались с дозой, полученной R -Г-методом

термolumинесцентного датирования. Несколько эквивалентных препаратов кварца, экстрагированного из осадка, облучались различными дозами γ -облучения и затем нагревались до 150 °C, после нагрева измерялся сигнал люминесценции. Эквивалентная доза (ED) была получена экстраполированием зависимости интенсивности сигнала от величины дозы к нулевой интенсивности. Прогрев проводился для уничтожения электронов на ловушках, нестабильных в геологической временной шкале (рис. 47, в).

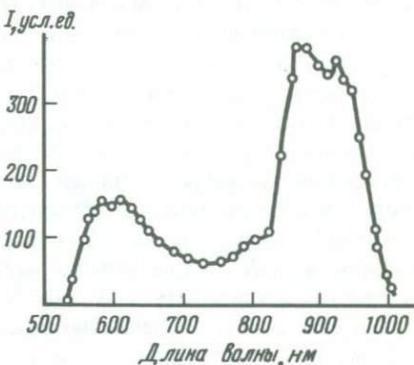


Рис. 48. Зависимость интенсивности сигнала люминесценции (I) от спектра возбуждающего (стимулирующего) сигнала для калиевых полевых шпатов. Регистрировалось свечение в области 400 нм (Хютт и др., 1988)

Кварц гранулометрической размерности 2–8 мкм был экстрагирован из осадочного прослоя, возраст которого по подстилающей его древесине (^{14}C) был равным $58,8 \pm 0,3$ тыс. лет. Термolumинесцентным методом была получена эквивалентная доза 130 ± 22 Гр и соответственно возраст 64 ± 12 тыс. лет. Эквивалентная доза по методу оптического датирования составила 125 ± 15 Гр, а возраст — 62 ± 8 тыс. лет. Таким образом, для этого образца по трем методам получены отлично согласующиеся результаты.

Другой препарат кварца был экстрагирован из почвенного горизонта лессов, имеющего возраст 5 тыс. лет. Эквивалентная доза по методу оптического датирования ($15 \pm 1,5$ Гр) хорошо согласуется с дозой, определенной по термolumинесцентному методу (16 ± 2 Гр), но тем не менее величина дозы оказалась в два раза выше, чем это следует из возраста осадков, и причина расхождения осталась не выясненной.

Третий образец был представлен кварцем, экстрагированным из песка современного пляжа на Тихоокеанском побережье Северной Америки. Для этого образца ожидалась нулевая эквивалентная доза, тем не менее при измерении она оказалась равной 8 Гр в первый момент, через 12 с она удвоилась. Доза, определенная термolumинесцентным методом, оказалась в несколько раз выше. Авторы считают, что этот образец был недостаточно экспонирован на солнце.

Г.И. Хютт и Я.Я. Чонка (1987) исследовали возможность использования для оптического датирования калиевых полевых шпатов. Была обнаружена достаточно глубокая (~2 эВ) светочувствительная ловушка, которая, по предварительным данным, позволяет оценивать возраст в интервале $2 \cdot 10^3$ – $6 \cdot 10^5$ лет. Г.И. Хютт и др. (1988) считают, что выбранная Д. Хантли и др. (Huntley et al., 1985) длина волны света является случайной. Этими

авторами проведено исследование фотостимуляции в широком диапазоне длин волн от 500 до 1000 нм. В качестве источника света использовалась неоновая лампа, спектральный состав ее свечения близок к солнечному свету. Выделение нужной длины волны проводилось монохроматором. На рис. 48 приведено изменение интенсивности люминесценции в зависимости от длины волны возбуждающего света для калиевых полевых шпатов. Линия 514,4 нм находится на "хвосте" пика с максимумом 580 нм, т.е. является отнюдь не оптимальной. Пик высовечивания 580 нм, по мнению авторов исследования, и соответствует обнаруженной ловушке. Г.И. Хютт и др. (1988) считают, что пик с максимумом 860 нм соответствует возбужденному состоянию уровня, соответствующего основной ловушке. Это дает возможность использовать для фотостимулирования оптического сигнала более длинные волны (860 нм – инфракрасное излучение) при одновременном нагреве образца до 150 °С для перевода носителей заряда из основного состояния в возбужденное.

Английскими учеными (Aitken et al., 1986) проводятся исследования по цирконам. В этих минералах настолько велико содержание урана, что не требуется учитывать дозу, обусловленную внешним облучением, а это сильно упрощает проведение датирования.

В целом к настоящему времени метод оптического датирования находится на начальной стадии разработки. Пока получены лишь первые обнадеживающие результаты, свидетельствующие о принципиальной возможности проведения геохронологических исследований, и нет сомнений в том, что в ближайшее время эти исследования будут расширены. Крайне притягательной является возможность разработки метода и появления детекторов, в которых прогенетическая светосумма обнуляется в момент формирования осадка. Это позволит охватить геохронологическими исследованиями широкий круг осадочных образований (аллювиальные, озерно-ледниковые, лёссы, песчаные дюны и т.д.), которые в редких случаях (в основном по включениям) датируются классическими методами, а использование термолюминесцентного метода встречает серьезные методические трудности, связанные с необходимостью учета начальной (прогенетической) светосуммы.

Глава 5. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЭПР)

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В веществе, содержащем парамагнитные частицы (центры), обладающие постоянным магнитным моментом, при наложении статического поля H происходит резонансное поглощение энергии радиочастотного поля. Это явление и носит название электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) или по-английски ESR (electron spin resonance) или EPR (electron paramagnetic resonance). Парамагнитными частицами могут служить молекулы, атомы, ионы, слабо связанные с атомами электроны.

Магнитное поле парамагнитных частиц обычно создается электронами, магнитный момент может быть выражен в виде соотношения

$$\mu_S = \frac{g \mu_B}{\hbar} S,$$

где \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π ; μ_B – магнетон Бора [$9,27314 \cdot 10^{-21}$ (эрг·Гс $^{-1}$)]; S – квантовое число (спин), g – фактор, характеризующий магнетизм частицы. Для свободного электрона с чисто спиновым магнетизмом $g = 2,0023$. Если магнетизм зависит и от орбитального движения электрона, выражение для g имеет вид

$$g = I + \frac{J(J+I) + S(S+I) - L(L-I)}{2J(J+I)},$$

где L, S, J – квантовые числа соответственно орбитального, спинового и полного угловых моментов атома. Для чисто спинового магнетизма $L = 0$ и $g = 2$ (с учетом релятивистской поправки 2,0023).

Во внешнем статическом магнитном поле H , направленном по оси z , в соответствии с законами квантовой механики возможны лишь две ориентации спина электрона по полю и против поля:

$$S_z = \pm 1/2 \hbar.$$

В этом случае величина магнитного момента в направлении z выражается соотношением

$$\mu_z = \pm 1/2 g \mu_B.$$

Взаимодействие магнитного момента μ_z электрона с внешним магнитным полем приводит к расщеплению первоначального энергетического уровня E_0 на два дискретных:

$$E_+ = E_0 + \mu_z H = E_0 + 1/2 g \mu_B H,$$

$$E_- = E_0 - \mu_z H = E_0 - 1/2 g \mu_B H,$$

разница между которыми составляет значение

$$\Delta E = g \mu_B H.$$

Если на образец подействовать электромагнитным полем частоты v , направленным перпендикулярно магнитному полю, то при условии

$$h\nu = g \mu_B H \text{ или } gH\lambda = 21,419, H [\text{кз}], \lambda [\text{см}]$$

электроны с нижнего уровня будут переходить на верхний с поглощением высокочастотной энергии.

Спектры ЭПР измеряются радиоспектроскопами, в которых меняется поле H , а частота электромагнитного поля постоянна. Методика измерения достаточно проста, образец объемом несколько кубических миллиметров помещается в резонатор, настроенный на частоту, соответствующую длине волны λ . Высокочастотные колебания генерируются отражательным кристаллом, энергия подводится к резонатору, который через волновод связан с детектором. Поглощение энергии фиксируется по уменьшению тока гальванометра, соединенного с детекто-

ром. Конструктивно радиоспектроскопы достаточно сложные приборы, но методика измерения на них проста.

На рис. 49, *a* приведена форма спектральной линии, характеризующая поглощение высокочастотной энергии, на рис. 49, *б* — первая производная, которая обычно и используется на практике. Чаще всего радиоспектроскопы работают на длине волны $\lambda = 3$ см, магнитное поле меняется по амплитуде на величину ~ 100 э с частотой 50 Гц. Основными параметрами, характеризующими спектральную линию, являются: интенсивность, g — фактор, форма линии, тонкая и сверхтонкая структуры.

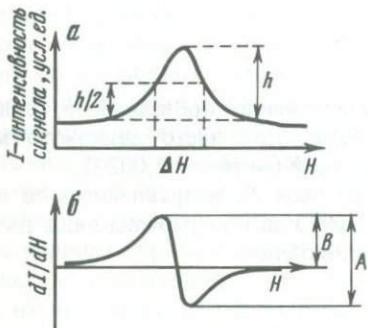


Рис. 49. Форма спектральной линии ЭПР (*а*) и ее первой производной (*б*)

Интенсивность определяется площадью сигнала поглощения, которая пропорциональна общему количеству парамагнитных центров. Это количество парамагнитных центров может быть рассчитано сравнением с сигналом от образца, в котором содержание этих центров известно. Интенсивность существенно зависит от частоты излучения и температуры, при которой проводится эксперимент. Действительно, отношение количества электронов N_- и N_+ на двух энергетических уровнях описывается распределением Больцмана (Hennig, Grun, 1983)

$$\nu [\text{ГГц}]$$

$$T [{}^0\text{К}] \frac{N_-}{N_+} = \exp [(E_+ - E_-)/kT] = \exp (h\nu/kT) = \exp (0,048\nu/T).$$

При $\nu = 10$ ГГц и комнатной температуре избыток электронов на нижнем уровне составляет всего лишь 0,16%. Именно эта доля от общего количества парамагнитных центров и дает вклад в интенсивность сигнала ЭПР.

На практике для характеристики интенсивности сигнала используют другие параметры (см. рис. 49, *б*): чаще всего это расстояние между пиками на дифференциальной кривой (A), в некоторых случаях — расстояние между пиком и осью H на этой же кривой (B), амплитуда пика в интегральном спектре или даже площадь определенного участка интегрального спектра, выделяемая методом тест-плато. Выбор параметра полностью определяется формой спектра (дифференциального и интегрального), разрешением спектральной линии и особенностями ее формы.

Фактор g , как уже указывалось выше, является характеристикой парамагнитных центров, он может быть рассчитан по соотношению (Hennig, Grun, 1983)

$$g = h/\mu_B \cdot v/H = 0,71449v/H.$$

Форма спектра ЭПР соответствует распределению Гаусса и характеризуется шириной H , ограниченной полувысотой пика (см. рис. 49, а). Уширение сигнала определяется взаимодействием спина электрона с кристаллической решеткой. Разрешение значительно улучшается с снижением температуры.

Тонкая и сверхтонкая структуры. Представление о чисто спин-электронной природе парамагнетизма, при котором происходит расщепление на два энергетических уровня, является лишь хорошим приближением, справедливым для конденсированных сред. В этих средах сильные межатомные взаимодействия искажают движение электронов парамагнитных частиц и орбитальный магнетизм оказывается "замороженным". Учет орбитального магнетизма приводит к существенному увеличению уровней – возникает тонкая структура. Например, для основного состояния иона Cu^{2+} , $L = 2$, $S = 1/2$ происходит расщепление на $(2L + 1)(2S + 1) = 10$ подуровней тонкой структуры. Взаимодействие электронного и ядерного магнитных моментов приводит к дополнительному расщеплению уровней и, как следствие, к образованию сверхтонкой структуры.

§ 2. ОСНОВЫ МЕТОДА

Образование парамагнитных центров может происходить под действием природного α , β - и γ -излучения. Механизм образования парамагнитного центра под действием излучения можно представить себе точно таким же, как и накопление электронов на центрах захвата, рассмотренное нами в гл. 3, § 1.1. Электроны на центрах захвата представляют собой парамагнитные центры, детектируемые методом ЭПР. Если условия облучения в природной среде не меняются и известен закон, по которому происходит накопление парамагнитных центров в зависимости от аккумулированной дозы, возраст может быть определен по простому отношению, такому же, как и для термолюминесцентного метода;

$$\text{возраст} = \frac{\text{аккумулированная доза (рад)}}{\text{мощность дозы (рад/год)}}.$$

Условия получения правильных датировок по аналогии с термолюминесцентным методом могут быть выражены в виде предпосылок:

1) интенсивность регистрируемого сигнала парамагнитного центра должна быть однозначной функцией аккумулированной дозы, вид этой функции должен быть известен;

2) должна быть известна скорость запасания дозы, определяемая содержанием и пространственным распределением радиоактивных элементов;

3) в начальный момент времени парамагнитные центры должны отсутствовать или должна быть известна доза, соответствующая их начальной концентрации;

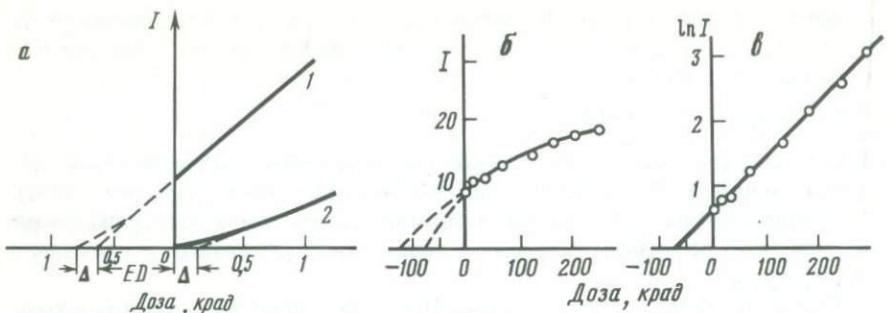


Рис. 50. Определение аккумуляционной дозы

а – нелинейность начального участка характеристики и ее учет (1 – природный образец, 2 – предварительно отожженный образец); *б* – эффект насыщения; *в* – аппроксимация экспоненциальной функцией (*l* – интенсивность сигнала ЭПР)

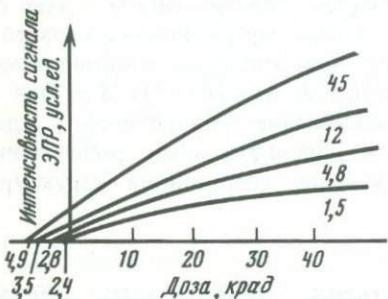


Рис. 51. Зависимость аккумуляционной дозы от мощности (в мВт) высокочастотного генератора

4) парамагнитные центры должны сохраняться во временном интервале метода.

Археологическая (аккумуляционная) доза (*AD*) для метода ЭПР, так же как и для термolumинесцентного, определяется методом добавочных доз, так как обнуление сигнала ЭПР нагревом до 400 °C меняет чувствительность большей части образцов. Равные порции образца облучаются различными дозами γ -облучения и на графике зависимости интенсивности сигнала ЭПР от приложенной лабораторной дозы (*LD*) значение *AD* получают экстраполяцией интенсивности сигнала ЭПР к нулевому значению. На графике обычно выделяется начальный сверхлинейный участок характеристики (рис. 50, *a*). Механизм, обусловливающий это явление, в общем, как и для термolumинесцентного метода, не выяснен. Если величина аккумуляционной дозы невелика (~1 крад), этот эффект занижает определяемую дозу и его следует учитывать, для старых образцов погрешность незначительна. Другую проблему при экстраполяции вызывает эффект насыщения, в этом случае зависимость часто хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией (рис. 50, *б*, *в*). Уровень насыщения в общем случае является одним из определяющих факторов, ограничивающих временной интервал метода.

В некоторых образцах при определении аккумуляционной дозы зафиксирована зависимость величины *AD* от мощности высокочастотного генератора. Особенно заметно этот эффект проявился на одном образце

спелеотемы (Hennig, Grun, 1983). Для четырех различных значений мощности (рис. 51) были получены закономерно изменяющиеся от 2,4 до 4,9 крад значения дозы. Аппроксимация на нулевое значение мощности позволила получить значение 1,9 крад, которое, по мнению авторов, является оптимальным. Для других образцов зависимость от мощности выражена слабее. Авторы считают, что в общем случае, если мощность ниже 1,5 мВт, погрешность не будет превышать 10%.

Мощность дозы рассчитывается по тем же соотношениям, что использовались и для термолюминесцентного метода датирования. Кроме определения содержания урана, тория и калия, следует учитывать и ряд дополнительных факторов: 1) эффективность вклада α -излучения, 2) степень равновесности рядов урана и тория, 3) возможность эманации радона и миграции радиоэлементов, 4) возможность избыточных начальных концентраций долгоживущих продуктов распада, 5) влажность осадков, 6) размеры детектора, 7) неоднородность распределения радиоактивности, 8) вклад космического излучения, а в некоторых случаях вклад ^{14}C и ^{87}Rb . Проблемы, связанные с учетом этих факторов, рассмотрены нами частично в гл. 3, § 1.3 и § 2 и более подробно в обзоре Г. Хеннига и Р. Грюна (Hennig, Grun, 1983). Не следует забывать, что условия облучения, определяемые по современным параметрам, должны сохраняться и в прошлом, а если они менялись, это должно быть обоснованно учтено при расчетах.

Для основной группы отложений, наиболее успешно датируемых методом ЭПР (раковины, травертины, спелеотемы, кости, кораллы), характерно отсутствие равновесия в ряду ^{238}U . На ранней стадии отложения все вышеперечисленные образования фиксируют уран без продуктов распада. Мощность дозы для таких отложений меняется с течением времени по мере нарастания активности ^{230}Th и распада избыточной концентрации ^{234}U , которое можно описать уравнением

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} = I - \exp(-\lambda_{230} t) + \\ + (\gamma_0 - I) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} [\exp(-\lambda_{234} t) - \exp(-\lambda_{230} t)],$$

где $(\gamma_0 - I) \exp(-\lambda_{234} t) = \gamma - 1$, а $\gamma = {^{234}\text{U}}/{^{238}\text{U}}$ — отношение изотопов урана в образце; γ_0 — это же отложение в начальный момент времени, λ — константы распада соответствующего изотопа. На рис. 52 показано изменение мощности дозы во времени, создаваемой при концентрации ^{238}U , равной 10^{-6} г/г, $\gamma_0 = 1$ и при начальной концентрации ^{230}Th , равной 0, для различных значений коэффициента k (доля энергии α -излучения, которая расходуется на образование парамагнитных центров).

Изменение мощности дозы с течением времени в наиболее общем виде можно выразить соотношением

$$P(t) = P_1 + (\gamma_0 - I) P_{234} \exp(-\lambda_{234} t) + {^{230}\text{Th}}/{^{238}\text{U}} P_{230},$$

где P_1 — мощность дозы, создаваемая в цепи распада $^{238}\text{U} \rightarrow {^{234}\text{U}}$ и ос-

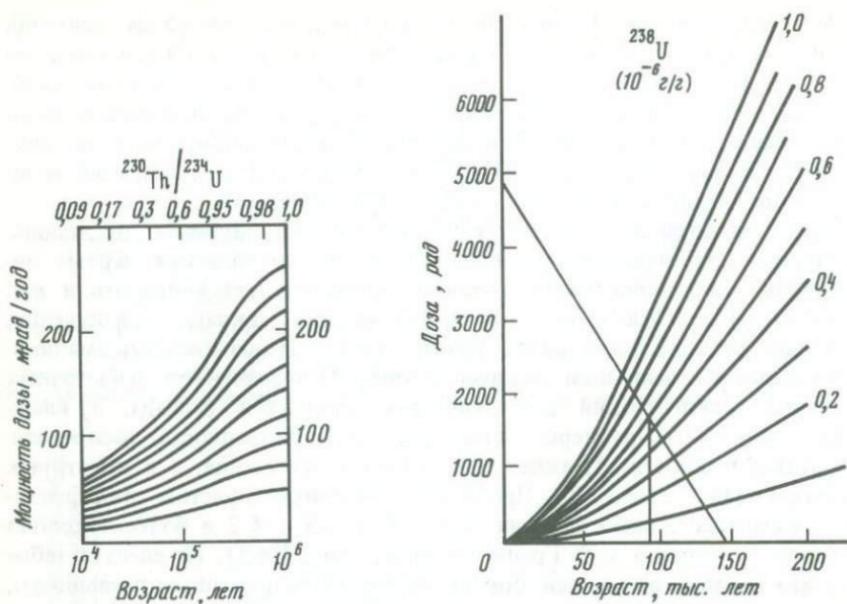


Рис. 52. Изменение во времени мощности дозы облучения, обусловленного накоплением продуктов распада при концентрации $^{238}\text{U} = 10^{-6}$ г/г, нулевом начальном содержании ^{230}Th , величине отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, равной 1 для 10 различных значений κ ($\kappa = 0,1; 0,2; \dots 0,1$) (κ – доля энергии α -излучения, затрачиваемой на образование парамагнитных центров (Hennig, Grun, 1983))

Рис. 53. Графический метод расчета накопленной дозы для раковин моллюсков (пояснения в тексте)

тальными излучателями, концентрация которых не меняется во времени (^{232}Th и продукты его распада, ^{40}K – входящие в состав детектора и внешней среды и ^{238}U с продуктами распада во внешней среде), P_{234} – мощность дозы, создаваемая распадом ^{234}U , P_{230} – мощность дозы, создаваемая ^{230}Th и его продуктами распада, находящимися с ним в радиоактивном равновесии. Проинтегрировав выражение для $P(t)$ для временного интервала от 0 до t , получаем соотношение, связывающее возраст (t), накопленную радиационную дозу (ED) и мощности дозы от различных излучателей (Ikeya, Ohmura, 1983):

$$ED = Pt + I/\lambda_{234} (\gamma_0 - I) [I - \exp(-\lambda_{234} t)] P_{234} - \\ - \left\{ \frac{I - \exp(-\lambda_{230} t)}{\lambda_{230}} - \right. \\ \left. - \frac{\gamma - I}{\lambda_{234}} \left[I - \frac{\lambda_{230} \exp(-\lambda_{234} t) - \lambda_{234} \exp(-\lambda_{230} t)}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \right] \right\} P_{230},$$

где P – полная мощность дозы при условии радиоактивного равновесия. Второй член выражения характеризует дозу, обусловленную распадом избыточного ^{234}U , третий член учитывает отсутствие ^{230}Th в начальный момент времени. Определение возраста обычно проводится методом последовательных приближений с использованием ЭВМ.

Для кораллов, раковин моллюсков, травертина, спелеоотем, костей выражение для определения возраста можно написать в виде соотношения $AD = Pt + D(t)$, где P – мощность дозы, обусловленная внешними и внутренними источниками, интенсивность которых не меняется во времени, $D(t)$ – доза облучения урана и продуктов его распада, содержащихся в детекторе. Содержанием других радиоэлементов в вышепречисленных детекторах чаще всего можно пренебречь.

А.Н. Молодьков и др. (1986) предложили графический метод получения возраста, не требующий определения дозы, обусловленной продуктами распада урана (рис. 53). На графике для различных концентраций урана нанесены кривые, характеризующие увеличение дозы с течением времени для урана и продуктов его распада. Кривые построены на основании расчетов для раковин с толщиной стенки ~ 5 мм, эффективность использования α -излучения принималась равной 0,15, предполагалось, что ^{238}U в равновесном с ^{234}U соотношении внедряется в раковину без остальных продуктов распада, эманирование также предполагалось отсутствующим. Для определения возраста по оси D откладывается измеренное в образце значение дозы AD , а на оси t – значение AD/P . Возраст образца соответствует точке пересечения линии, соединяющей значение AD и AD/P с кривой нарастания внутренней дозы для соответствующей концентрации урана.

Сильное влияние на величину мощности дозы от внешнего облучения оказывает влажность. Эта проблема уже была описана в гл. 3, § 2.2 применительно к донным отложениям. Рассмотрим несколько более общий подход, приведенный в обзоре Г. Хеннига и Р. Гроуна (Hennig, Green, 1983). Уменьшение мощности дозы во влажных отложениях обусловлено поглощением части α , β , γ -излучения водой. Для сухих осадков выражение для мощности дозы ($P_{\text{сух}}$) можно написать в виде соотношения

$$P_{\text{сух}} = kP_\alpha + P_\beta + P_\gamma,$$

где k – коэффициент использования α -излучения; $P_{\alpha,\beta,\gamma}$ – мощность дозы, обусловленная соответствующим типом излучения. Для влажных осадков это выражение приобретает вид.

$$P = \frac{kP_\alpha}{I + H_\alpha \Delta} + \frac{P_\beta}{I + H_\beta \Delta} + \frac{P_\gamma}{I + H_\gamma \Delta},$$

где Δ – отношение массы воды к массе сухого осадка; $H_{\alpha,\beta,\gamma}$ – отношеніе параметров ослабления соответствующего вида излучения в воде и осадке, $H_\alpha = 1,49$, $H_\beta = 1,25$, для H_γ разными исследователями принимаются значения от 1,00 до 1,14.

На рис. 54 приведены зависимости, характеризующие влияние влажности на рассчитываемые значения возраста. Наиболее сильно влияние влажности проявляется при ее высоком значении. В этом случае для каждого образца необходимы не только ее определения с высокой точностью, но и достаточно обоснованные предположения о ее постоянстве за геологическое время. В донных отложениях влажность меняется с течением времени по мере консолидации осадка, и процесс этот достаточно дли-

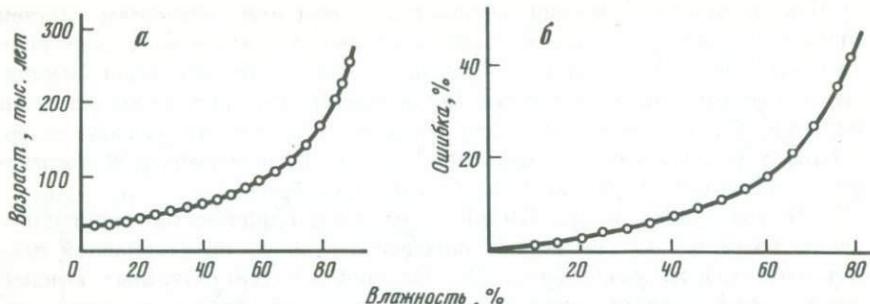


Рис. 54. Влияние влажности на измеренное значение возраста (Hennig, Grun, 1983)

а – значения рассчитанного возраста в зависимости от влажности для образца, накопившего дозу 10 крад, содержащего 10^{-6} г/г ^{238}U , 10^{-6} г/г ^{232}Th , 1% – ^{40}K , $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} = 1,1$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = 2,0$ при внешней дозе облучения 30 мрад/год; *б* – ошибка определения возраста (в %), обусловленная 10%-ной погрешностью определения содержания воды в зависимости от влажности

тельный и сравнимый с определяемыми возрастами. В береговых образованиях влажность также существенно меняется с изменением климатических условий. В четвертичное время смены климата происходили многократно.

Проблема 0- момента для наиболее широко используемых при датировании карбонатов (травертины, сталактиты, раковины, кораллы), костей, вулканического стекла отсутствует. Начальное количество парамагнитных центров следует учитывать при датировании кварца и кремней. Для этих объектов реально получать датировки, отсчитываемые лишь от мощного термического воздействия ($\sim 400^\circ\text{C}$), при котором происходит обнуление парамагнитных центров.

Время жизни парамагнитных центров является одним из основных параметров, ограничивающих возрастной предел датирования. Обычно спектр ЭПР содержит несколько резонансных линий, характеризуемых различными значениями g . Как и для термолюминесцентного метода, время жизни определяется глубиной энергетического уровня E , частотным фактором ν_0 и температурой T :

$$\tau = \nu_0^{-1} \exp(E/kT).$$

Другими, не менее важными параметрами, определяющими выбор спектральной линии, являются ее форма и возможность получения однозначной характеристики сигнал–доза при лабораторном облучении. Более подробно проблемы выбора спектральной линии будут рассмотрены на конкретных примерах.

Время жизни парамагнитных центров, обусловленное температурой, характеризует нормальный (термальный) фединг, в отличие от аномального, определяемого тупельными эффектами. Величина аномального фединга также является одной из важнейших характеристик выбранного парамагнитного центра. Оценка аномального фединга осуществляется контролем величины сигнала искусственно облученного образца в течение длительного времени (от нескольких месяцев до года и более).

Общность термolumинесцентного и ЭПР методов проявляется и в плохом знании природы центров, ответственных за регистрируемый сигнал. Практически в каждом конкретном случае приходится проводить анализ спектра, выбирать приемлемый сигнал и обосновывать достоверность получаемых результатов.

Основные преимущества метода ЭПР перед термolumинесцентным заключаются в следующем:

1) более четко проявляется структура радиационных дефектов, сигнал ЭПР соответствует непосредственно энергетическому уровню захваченного электрона, в термolumинесцентном методе первоначально при нагреве происходит переход в валентную зону и затем лишь часть из этих электронов переходит на уровень, которому соответствует спектральный состав регистрируемого излучения;

2) возможность проведения анализа без разрушения образца и даже по его отдельным модификациям;

3) возможность практически неограниченного количества повторных измерений;

4) практически не требуется приготовление образца, кроме грубой гомогенизации и взвешивания;

5) небольшая навеска исследуемого образца, в целом не превышающая 1,5–2 г;

6) возможность датирования объектов (карбонаты, кости), для которых в термolumинесцентном методе лишь намечаются подходы практической реализации.

К недостаткам метода ЭПР по отношению к термolumинесцентному следует отнести более сложную и дорогостоящую аппаратуру для регистрации сигнала и низкую чувствительность при датировании кварца и кальцита, соответствующую дозе в несколько сотен рад, при типичных мощностях дозы это соответствует возрасту в несколько тысяч лет. Чувствительность может быть увеличена снижением температуры, но это усложняет проведение экспериментов.

Более принципиальным сравнительным недостатком метода ЭПР является отсутствие, в общем случае, обнуления ранее накопленного сигнала при воздействии света, так как на этом эффекте и основана большая часть практических методов термolumинесцентного датирования. Это обстоятельство и предопределяет практическое отсутствие конкуренции обоих методов. Каждый из них решает вполне определенные редко перекрывающиеся задачи.

Механическое разрушение образцов в ступке не оказывает влияния на природные спектры ЭПР, но в облученных внешним источником образцах регистрируется линия с $g = 2,0001 \pm 0,0001$. Интенсивность этой линии усиливается, если образцы разрушаются в электрических мельницах. Этот эффект обусловлен поверхностными дефектами, которые способны захватывать электроны.

§ 3. СПЕКТРЫ ЭПР ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ И ЭКСПЕРИМЕНТЫ, СВЯЗАННЫЕ С НАГРЕВОМ

Спектральная линия с $g = 2,0040 \pm 0,0005$ с необычно высоким значением полуширины (5–6 Гц) наблюдается во многих травертинах, озерных карбонатах и спелеотемах. Даже для современных отложений (с возрастом, не превышающим 1000 лет) интенсивность линии соответствует высокому значению аккумуляционной дозы (10–40 крад). Сигнал не изменялся и после растворения карбоната. По мнению Г. Хеннига и Р. Грюна (Hennig, Grun, 1983), нет сомнений в том, что этот сигнал вызван гуминовыми кислотами, так как еще из ранних исследований было известно, что свободные радикалы, присутствующие в лигнине и гуминовых кислотах, обусловливают линию ЭПР с полушириной 6 ± 2 Гц при $g = 2,0030 \pm 0,0020$.

Концентрация свободных радикалов линейно увеличивается с температурой при нагреве до 250°C (приблизительно в 2 раза), затем при температуре $\sim 300^{\circ}\text{C}$ происходит их распад. Точно так же в подобных экспериментах ведет себя и сигнал ЭПР. Таким образом, отличительным признаком сигнала ЭПР от свободных радикалов гуминовых кислот является высокая полуширина спектральной линии и специфическое поведение при нагреве. Содержание свободных радикалов в гуминовых кислотах различного происхождения может значительно меняться. Для болотных торфяников оно низко, а в гуминовых кислотах грибов сигнал ЭПР значителен.

Спектральные линии ЭПР могут появиться и при возбуждении радикалов других органических соединений. В зубной эмали и раковинах моллюсков в некоторых случаях после γ -облучения фиксируется спектральная линия аланина. В другом случае в зубной эмали слона подобный спектр был зафиксирован лишь после облучения и последующего нагрева при 160°C в течение четырех часов. Линии ЭПР были зафиксированы и в различных углях при $g = 2,0030 \pm 0,0003$ (полуширина 8 ± 2 Гц), величина сигнала была пропорциональна содержанию летучих веществ. Сигнал в раковинах, зубной эмали и кремнях при $g = 2,0058 \pm 0,0002$ связан с радикалами органических соединений, которые не идентифицированы. Эта линия во многих работах обозначена символом A (Hennig, Grun, 1983).

Как показали эксперименты по искусственно выращенному кальциту с внедренным в него ураном, этот сигнал A очень чувствителен к α -излучению и очень слабо — к β - или γ -излучению. Тем не менее использовать спектры радикалов органических соединений для датирования практически невозможно. Их первоначальные концентрации могут быть значительными и могут меняться со временем при старении и распаде гуминовых кислот.

Для лучшего понимания природы парамагнитных центров в лабораторных условиях проводятся эксперименты по изучению зависимости величины сигнала ЭПР предварительно облученных образцов от температуры. Рассмотрим результаты, полученные для образца спелеотемы, приведенные в обзоре Г. Хеннига и Р. Грюна (Hennig, Grun, 1983) (рис. 55). Сигнал A ($g = 2,0051 \pm 0,0003$) является типичным сигналом органических

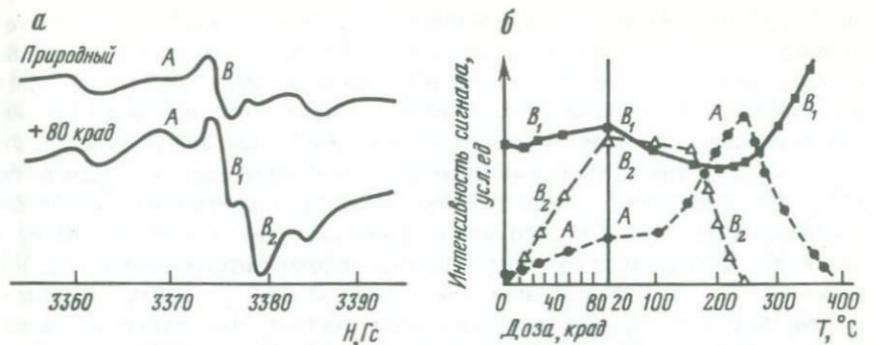


Рис. 55. Результаты экспериментов по изучению зависимости сигнала ЭПР предварительно облученного образца спелеотемы от температуры (Hennig, Grun, 1983)

a – форма сигнала от природного и облученного дозой 80 крад образца; *б* – дозная зависимость (слева) и изменение величины сигнала ЭПР для трех парамагнитных центров (A , B_1 , B_2) с увеличением температуры нагрева (справа)

радикалов, он имеет плохое разрешение и закономерное изменение интенсивности с температурой. Пик B природного образца разделяется после облучения на две компоненты B_1 и B_2 , поведение которых различается. Парамагнитный центр B_2 является короткоживущим ($g = 2,0002$, $E = 0,5$ эВ, $\nu_0 = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$) – среднее время жизни при температуре 15 °С составляет 1,3 года, поэтому в природном образце он практически не наблюдается.

При увеличении температуры интенсивность спектральной линии B_2 падает. Поведение B_1 ($g = 2,0023$) является более сложным и определяется несколькими обстоятельствами: во-первых, для природного и облученного образцов значения g несколько различаются, во-вторых, эта ловушка представляется более стабильной, так как интенсивность после некоторого первоначального снижения в последующем значительно увеличивается, и, в-третьих, как считают авторы, подобное поведение всех трех парамагнитных центров свидетельствует о переносе электронов из одной ловушки на другую. В диапазоне температур 100–240 °С происходит переход электронов с ловушки B_2 на A (следует отметить, что возрастание сигнала A при увеличении температуры происходит и при отсутствии других парамагнитных центров). При дальнейшем увеличении температуры начинается увеличение сигнала B_1 за счет распада парамагнитных центров A , но увеличение сигнала B_1 происходит и после полного распада центров A . Максимум достигается около 550 °С, последующее уменьшение связано с одновременным увеличением сигнала ЭПР для Mn^{2+} центров.

Возникает закономерный вопрос – не происходит ли передача электронов с нестабильных ловушек на стабильные за геологическое время? Ю. Юкояма и др. (по: Hennig, Grun, 1983) считают, что сигнал A нарастает исключительно за счет распада парамагнитных центров B_1 и этот процесс происходит постоянно в течение геологического времени. Авторы предположили, что при термическом отжиге (170–190 °С в течение 16–24 ч) все электроны с парамагнитных центров B_1 переходят

на A . Поэтому величина аккумуляционной дозы, которая соответствует парамагнитным центрам A , после такого отжига (AD_A) обычно значительно выше дозы, соответствующей парамагнитным центрам B_1 для естественного (неотожженного) образца (AD_{B_1}). Для одного из проанализированных образцов спелеотемы AD_{B_1}/AD_A составило всего 0,27, т.е. возраст в этом случае оказывается в 3–4 раза ниже при расчете по AD_{B_1} по сравнению с возрастом по AD_A . Если высказанное авторами предположение верно, мы получаем достаточно простой способ определения возраста по аккумуляционной дозе парамагнитных центров A , измеренной в отожженных при вышеуказанных условиях образцах. В действительности, к сожалению, дело обстоит значительно сложнее:

Во-первых, в 1983 г. А. Скиннер (по: Hennig, Grun, 1983) обнаружил, что отжиг молодых и старых сталагмитов приводит не к равнозначным результатам. Увеличение сигнала A при нагреве облученных молодых образцов (дозы 0–15 крад) значительно выше, чем для более старых образцов (дозы > 15 крад). Таким образом, величина сигнала A после отжига нелинейна с возрастом и ошибка прямой экстраполяции может быть значительной. На конкретном примере А. Скиннер показал, что вместо истинной величины дозы 3,4 крад при линейной экстраполяции была получена величина 10 крад.

Во-вторых, тем же автором показано, что для молодых образцов (дозы < 15 крад) часть сигнала A может быть обусловлена радиационными эффектами, т.е. накапливаться под воздействием окружающих детектор излучателей.

В-третьих, по мнению Г. Хеннига и Р. Грюна (Hennig, Grun, 1983), сигнал типа A обусловлен преимущественно органическими радикалами и его увеличение при нагреве (и за геологическое время) может происходить и при отсутствии других парамагнитных сигналов.

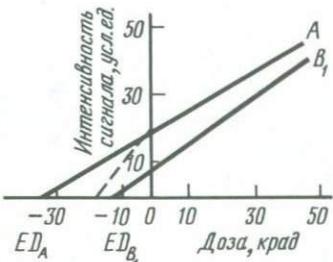
В-четвертых, некоторые современные образцы уже имеют значительную величину сигнала парамагнитного центра A (до 15–25 крад) и, следовательно, при датировании необходимо это начальное значение учитывать. Поправку можно было бы делать по современным образцам из разреза, но при распаде органического вещества со временем этот начальный сигнал должен уменьшаться. Учесть этот распад количественно пока не представляется возможным.

В-пятых, время жизни парамагнитных центров, соответствующих сигналу B_1 , измеренному Г. Хеннигом и Р. Грюном (Hennig, Grun, 1983), в одном из образцов спелеотемы оказалось равным $7 \cdot 10^6$ лет при 10°C . Для подобного центра не требуются никакие корректировки на термический фединг во временном интервале, во всяком случае, $5 \cdot 10^5$ лет.

Все вышеуказанные доводы свидетельствуют, казалось бы, о том, что для определения истинной аккумуляционной дозы не требуется никакого предварительного отжига. Тем не менее Г. Хенниг и Р. Грюн считают, что для некоторых образцов (травертины, частично моллюски, образцы, экспонировавшиеся за геологическое время при повышенных температурах, или образцы с высоким значением возраста) подобные поправки необходимы. Эти авторы приводят пример получения истинного, по их мнению, значения аккумулированной дозы для одного образца спелеотемы, проанализированного Ю. Юкояной и др. (рис. 56).

Для парамагнитного центра B_1 природного образца методом добавочных доз получено значение аккумуляционной дозы AD_{B_1} , равное 10,8 крад, а для парамагнитного центра A после отжига — $AD_A = 33,6$ крад. Это значение в соответствии с гипотезой Ю. Юкоямы и др. мы должны были бы принять за значение истинной аккумуляционной дозы парамагнитного центра B_1 . Расчеты проводились при следующих значениях величины аккумуляционной дозы, выраженных в условных единицах: природный образец — $ED_A = 7$, $ED_{B_1} = 8$; отожженный природный образец — $ED_A = 19$; природный образец, облученный дозой 47 крад, — $ED_A = 7$,

Рис. 56. Расчет аккумулированной дозы образца спелеотемы по парамагнитным центрам A и B_1 (Hennig, Grun, 1983)



$ED_{B_1} = 40$; природный образец, облученный дозой 47 крад и в дальнейшем отожженный, — $ED_A = 45$.

В соответствии с экспериментальными результатами после отжига интенсивность сигнала A увеличилась на 12 условных единиц (усл. ед.) (19—7), этому увеличению соответствует доза 10,8 крад. Отсюда можно рассчитать дозу, накопленную на парамагнитных центрах A для природного образца (7 усл. ед.). Она составляет величину 6,3 крад ($7/12 \cdot 10,8$). Таким образом, суммарная доза, соответствующая парамагнитным центрам A и B_1 природного образца, составляет 17,1 крад ($10,8 + 6,3$) вместо определенной прямыми экспериментами по отжигу величины 33,6 крад. Полученные результаты подтверждают установленный А. Скиннером (по: Hennig, Grun, 1983) эффект, связанный с значительно большим увеличением сигнала парамагнитных центров A при отжиге молодых образцов по сравнению со старыми.

§ 4. КАРБОНАТЫ

Единой точки зрения относительно природы парамагнитных центров в природных карбонатах нет. По данным разных авторов, парамагнитными центрами являются ионы CO_3^{2-} (молекула углекислого газа, захватившая электрон), HCO_3^{2-} , AsO_4^{2-} , PO_4^{2-} , CSO_4^{2-} и катионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ag^{2+} , Cu^{2+} , VO_2^+ , V^{3+} , Fe^{3+} , Y^{3+} , заменяющие кальций в кристаллической решетке.

Одним из преимуществ датирования карбонатов методом ЭПР является слабая чувствительность сигнала к глинистой примесной фракции, от которой обычно бывает трудно очиститься. Особенно этот аспект важен при датировании фораминифер.

Данные о величине дозы, при которой происходит насыщение, противоречивы. Для некоторых карбонатов эффект насыщения достигался при дозе около 100 крад, что соответствовало возрасту около 3 млн лет, в

Таблица 28. Значения g и средних времен жизни при 10°C (в скобках, лет) парамагнитных центров различных образцов карбонатов

Образец	Среднее значение g (полуширины спектральных линий, Гс)						
	2,0058 (1-2)	2,0042 (4-6)	2,0035 (0,6)	2,0022 (1)	2,0007 (1)	2,0001 (1)	1,9976 (1-2)
Спелеотема	2,0057	—	—	2,0023 (2)	2,0006 ($7,3 \cdot 10^6$)	2,0001	1,9976
	2,0062	—	—	—	—	2,0000	—
	2,0057 *	—	—	—	—	—	—
Травертины	—	2,0038	2,0035 ($4 \cdot 10^6$)	—	—	2,0002	—
	2,0057*	2,0048	—	2,0021 (2)	2,0008 ($4 \cdot 10^6$)	2,0002	1,9976
	—	2,0047	—	—	—	2,0001 ²	—
	2,0057	2,0048	—	2,0023 (2)	2,0008 ($3,5 \cdot 10^5$)	2,0002	—
	2,0058	2,0048	2,0035** ($1,5 \cdot 10^5$)	2,0022 (2)	2,0008 ($3,1 \cdot 10^5$)	2,0002	1,9976
	2,0057*	2,0048	—	2,0023 (2)	2,0008 ($3,7 \cdot 10^5$)	2,0002	1,9974
Морской еж	—	—	2,0036	—	—	2,0000	—
Коралл	2,0056	—	2,0032	2,0019	2,0007	—	1,9976
	2,0058	—	2,0035** ($2 \cdot 10^4$)	2,0018 (4)	—	2,0002	1,9975
Гастропода	2,0058	—	—	2,0022 (2-4)	—	2,0002	1,9973
Моллюск	2,0056	—	2,0037	2,0018 ($3,3 \cdot 10^4$)	2,0007 ($2,5 \cdot 10^5$)	—	1,9977
	2,0058	—	2,0032	2,0018 ($2,5 \cdot 10^4$)	2,0007 ($4,4 \cdot 10^5$)	—	1,9976
Фораминиферы	—	—	2,0036** ($2 \cdot 10^6$)	2,0033 (2-4)	2,0007 ($2,7 \cdot 10^6$)	—	1,9976

* Сигнал появляется после отжига.

** Чувствительный к свету сигнал; сигнал с $g = 2,0001$ появляется лишь после разрушения образца.

других образцах с возрастом несколько более миллиона лет насыщение не достигалось даже при дозе 200 крад (включая дополнительную лабораторную). Встречаются и образцы с возрастом $10^5 - 3 \cdot 10^5$ лет, для которых сильное насыщение фиксируется уже при мощности лабораторной дозы 5 крад.

В некоторых образцах карбонатов при облучении солнечным светом в течение месяца на 90% снижалась интенсивность линии с $g = 2,0035$, но для других образцов никакого влияния света обнаружено не было. В целом считается, что облучение солнечным светом в течение четырех часов не влияет на интенсивность спектральной линии.

Спектры ЭПР для карбонатов достаточно сложны, но в целом можно выделить 7 групп, каждая из которых характеризуется средним значением g и полушириной спектральной линии (табл. 28). Для каждого из приведенных образцов пригодной для датирования является не более одной линии. Одна из выделенных 7 групп появляется лишь после разрушения образца ($g = 2,0001$), в пяти образцах с $g = 2,0058$ спектральная линия появляется лишь после отжига. Некоторые парамагнитные центры с достаточно большим временем жизни ($g = 2,0035$) чувствительны к свету, и датирование по ним требует принятия специальных мер предосторожности при отборе, хранении и подготовлении образца для анализа.

При датировании карбонатов необходимо учитывать возможность перекристаллизации, которая может происходить в течение геологического времени и во время интенсивного перемалывания образца при подготовке к анализу. Проблема перекристаллизации является общей для всех методов датирования карбонатов и рассмотрена в гл. 1, § 1.6.

1. Раковины моллюсков

Обзоры исследований, выполненных по раковинам моллюсков, приведены в работах (Hennig, Grun, 1983; Молодьков, 1988). В целом результаты, полученные разными авторами, носят фрагментарный характер, и эта фрагментарность обусловлена тем обстоятельством, что практически в каждом конкретном случае приходится анализировать форму спектра, выбирать пригодную для датирования линию и способ ее обработки.

Исследования Г. И. Хютт и др. (по: Hennig, Grun, 1983) показали, что арагонитовые раковины имеют четыре спектральные линии, чувствительные к радиации, а кальцитовые только одну. Кроме того, в кальцитовых раковинах фиксируется модный сигнал изоморфной примеси от Mn^{2+} , маскирующий радиационно-чувствительный сигнал. Сигнал от Mn^{2+} можно значительно ослабить обработкой размолотых образцов раствором соляной кислоты в течение 1–2 мин, тем не менее некоторые авторы считают кальцитовые раковины непригодными для датирования.

С. Бланчад и Н. Частин (по: Hennig, Grun, 1983) в раковинах моллюсков *Mytilus edulis* зафиксировали три группы спектров, сильно отличающиеся значениями $g: 9,5; 4,3; 2,0$. Первые две группы имели большую полуширину спектральной линии (~ 70 Гц) и обусловлены парамагнитными центрами катионов Fe^{3+} . Сигналы в диапазоне 2,0040–2,0050 не являются радиационно-чувствительными и обусловлены парамагнитными центрами органических радикалов.

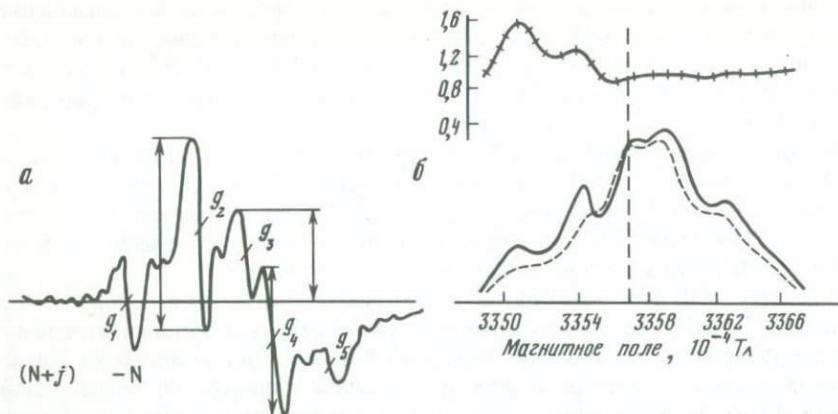


Рис. 57. Методы обработки спектров ЭПР для раковин моллюсков (Молодьков и др., 1987; Молодьков, 1988)

а – оценка интенсивности сигнала по дифференциальному спектру; б – метод тест-плато

У. Радтке (по: Hennig, Grun, 1983) выделил пять линий в спектре исследованных им раковин, из них лишь три оказались радиационно-чувствительными, и лишь для одной из них ($g = 2,0007$) время жизни носителей оказалось достаточным для геохронологии четвертичных отложений. Такие же результаты были получены для двух раковин, приведенных в табл. 28.

К. Нинагава и др. (по: Hennig, Grun 1983) использовали для датирования линии с $g = 2,0008$; 2,0021; 2,0033 и 2,0034; М. Икеа и К. Омура – 1,9956; 2,0008; А.Н. Молодьков и др. (1987) для датирования голоценовых раковин предложили использовать линии с $g = 2,0020$.

В зависимости от формы спектра и используемой линии разными авторами

Таблица 29. Результаты определения палеодоз по различным сигналам (Молодьков, 1988)

Образец	Палеодозы (Гр) для различных значений g				
	2,0020	2,0009	1,9976	2,0012 Метод обработки	
				I	II
10-12-4	1079	1075	790	1068	1078
14-12-4	80	80	80	80	81
15-12-4	62	72	56	72	71
18-12-4	194	420	176	270	280
24-12-4	85	132	110	114	107
25-12-4	53	83	113	123	114
26-12-4	44	97	53	84	84
29-12-4	84	85	93	90	85
31-12-4	66	72	128	123	116
32-12-4	111	125	55	108	103

ми предлагались различные методы оценки интенсивности по дифференциальному спектру (рис. 57, а) : "от пика до пика" – наиболее распространенный, "от пика до нуля" – для высокопольных компонент спектра с $g = 2,0008$ и $g = 1,9958$, от низкопольного компонента линии $g = 2,0023$ до нижнего пика линии $g = 2,0008$. А.Н. Молодьков и др. (1978) для плейстоценовых раковин в отличие от голоценовых предложили использовать метод тест-плата, по которому в интегральном спектре используется участок, для которого фиксируется одинаковое увеличение сигнала после лабораторного облучения (рис. 57, б).

А.Н. Молодьковым (1987, 1988) предложено для кальцитовых и арагонитовых раковин использовать сигнал с $g = 2,0012 \pm 0,0001$ с полушириной 0,6 мТл, принадлежащий предположительно парамагнитному центру CO_3^{2-} . В дифференциальном спектре этот сигнал явно не обнаруживается вследствие интерференции со стороны сигналов с большим и меньшим значением g . Для линии с $g = 2,0012$ А.Н. Молодьков использовал три метода оценки интенсивности сигнала парамагнитного центра: метод тест-плата (I), по амплитуде сигнала интегрального спектра (II), по амплитуде сигнала дифференциального спектра ("от пика до пика"), снятым при большой (до 1 мТл) амплитуде модуляции (III). В табл. 29 приведены результаты расчета палеодоз различными методами для линии $g = 2,0012$, для других линий и полученные значения возраста. Значения палеодоз, определенные по различным линиям, отличаются в некоторых случаях в два раза (это отмечалось и другими авторами), но они хорошо согласуются для линии $g = 2,0012$ при обработке различными методами. Хорошо согласуются полученные датировки и с предполагаемым геологическим возрастом.

Методом изотермического отжига А.Н. Молодьков определил и время жизни парамагнитных центров, соответствующих $g = 2,0012$. При шести различных значениях температуры производилось термостатирование отдельных порций образца и определялось время t , за которое первоначальная

	Среднее значение палеодозы, $g = 2,0012$	Мощность дозы, мкГр/год	Возраст ЭПР, тыс. лет	Геологический возраст, тыс. лет
III				
1070	1072	1949	550 ± 33	300 – 690
80	80	1238	65 ± 8	55 – 70
72	72	1280	56 ± 4	55 – 70
280	280	2666	105 ± 11	100
111	111	1200	92 ± 6	100
114	117	1274	92 ± 7	100
84	84	1024	82 ± 6	100
86	87	963	90 ± 8	100
125	120	996	120 ± 8	100
99	103	949	109 ± 7	100

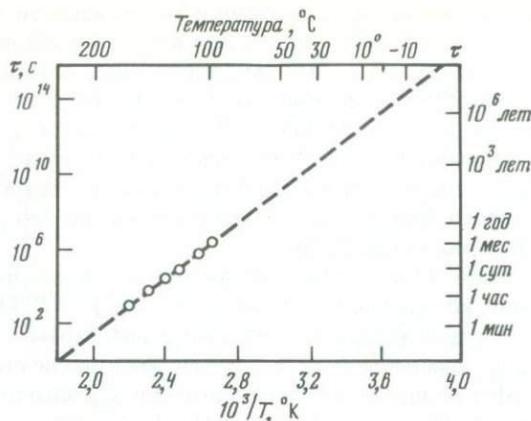


Рис. 58. Зависимость времени жизни парамагнитного центра с $g = 2,0012$ в раковинах моллюсков от температуры (Молодьков, 1988)

концентрация уменьшилась в e раз. Линейная аппроксимация экспериментальных результатов в координатах $\lg \tau$ и $10^3/T$ на температуры 0°C и 10°C показала (рис. 58), что время жизни парамагнитных центров составляет соответственно $3 \cdot 10^6$ и $3 \cdot 10^5$ лет, тот же порядок величины имеют времена жизни для смежных линий.

Большие затруднения при выделении спектральной линии возникают для голоценовых раковин, так как величина накопленного сигнала невелика и обычно он перекрывается линиями нерадиационного происхождения (органические радикалы, центры Mn^{2+} и т.д.). А.Н. Молодьков предложил для выделения линии $g = 2,0012$ использовать ее способность насыщаться до микроволновой мощности ~ 150 мВт, в то же время близкорасположенные линии насыщаются при мощности сигнала ~ 10 мВт. После насыщения влияние этих линий на дифференциальный спектр заметно ослабевает. В кальцитовых раковинах для снижения влияния парамагнитных центров Mn^{2+} этот же автор использовал чисто технический прием смещения фазы между полем высокочастотной модуляции и опорным сигналом синхронного детектора на 110° . Предложенные приемы А.Н. Молодьков (1988) успешно продемонстрировал датированием раковин из западной части Эстонии.

Вполне удовлетворительные результаты получены при датировании раковин моллюсков и другими авторами. Так, Г. Хютт и др. (по: Hennig, Grun, 1983) для раковин севера СССР и о-ва Шпицберген получили результаты, вполне согласующиеся с геологическими представлениями. А. Герстенхауэр и др. (по: Hennig, Grun, 1983) получили по раковинам моллюсков, отобранных на береговых террасах п-ова Юкатан (Мексика), результаты, вполне согласующиеся с датировками этих раковин по отношению $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, хотя в некоторых случаях были встречены и значительные расхождения. По заключению авторов, в общем для датирования пригодны целые непористые толстостенные раковины. Однако при сравнении результатов ЭПР с методом $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ следует учитывать миграцию

урана в раковинах (Купцов, 1986). Эта миграция приводит к синхронным изменениям возраста для обоих методов, поэтому согласие результатов еще не является критерием достоверности. А.Н. Молодьков и др. (1986, 1987) получили в целом удовлетворительные результаты для голоценовых раковин Эстонии и по раковинам из морских отложений островов Арктического архипелага.

Как уже указывалось ранее, методика приготовления раковины для анализа проста (Молодьков и др., 1987). Все операции проводятся при рассеянном свете. Образцы раковин тщательно промываются, остатки глинистых и песчаных частиц удаляются обработкой в ультразвуковой ванне. Для удаления α -облученного поверхностного слоя раковины обрабатываются 3–5 мин 0,3 N HCl. После измельчения раковин в агатовой ступке выделяется фракция 50–150 мкм. Для измерения использовались навески 50–250 мг. Лабораторное облучение проводится обычно γ -источником ^{137}Cs или ^{60}Co .

2. Кораллы

Методика определения возраста кораллов методом ЭПР рассмотрена в работе (Ikeya, Ohmura, 1983). Авторами были проанализированы 11 кораллов, для 8 из них имелись радиометрические датировки (^{14}C и $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$). Кораллы отобраны на террасах о-ва Рюкю (Япония), для анализа отбирались образцы из внутренней части массивного коралла с арагонитовой структурой, кальцитовые фрагменты удалялись. Небольшие кусочки кораллов, экспонировавшиеся на солнечном свете, для анализа не использовались. Препарат, поступающий на анализ, содержал 200 мг пробы гранулометрической размерности 100–1000 мкм. Лабораторное облучение проводилось γ -источником ^{60}Co с мощностью дозы в точке облучения 10^4 р/ч. После облучения образцы выдерживались в течение недели для устранения влияния нестабильных центров.

В спектре проанализированных кораллов фиксировалось четыре линии: $g_1 = 2,0060$; $g_2 = 2,0037$; $g_3 = 2,0008$ и $g_4 = 1,9930$. Сигнал g_1 не является радиационно-чувствительным, сигнал g_2 насыщается при сравнительно небольших дозах лабораторного облучения. Интенсивность сигнала g_3 значительно превышает интенсивность сигнала g_4 , поэтому для анализа использовался сигнал g_3 , оба сигнала g_3 и g_4 предположительно связаны с парамагнитными центрами ионов CO_3^{3-} .

Концентрация урана в кораллах четвертичного возраста меняется в небольших пределах, по мнению авторов, в пределах $\pm 20\%$. Частично это обусловлено практическим постоянством концентрации урана по всей акватории Мирового океана (за исключением, может быть, небольших участков вблизи впадения крупных рек и окраинных морях). Авторами было также установлено, что в кораллах различного типа сигнал ЭПР увеличивается одинаково с дозой облучения. Небольшие содержания ^{234}Th и ^{40}K в кораллах практически не оказывают влияния на величину мощности дозы. Поэтому, если пренебречь внешним облучением (это справедливо для массивных построек), можно считать, что величина сигнала ЭПР пропорциональна возрасту. Для кораллов связь запасенной дозы с возрастом носит сложный характер (см. § 2), тем не менее для

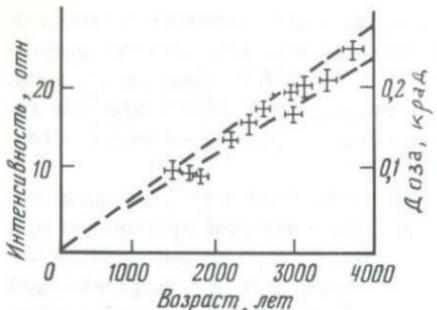


Рис. 59. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от возраста для молодых кораллов (Ikeya, Ohmura, 1983)

Начальные значения отношения изотопов: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,14$; $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = 0$; $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U} = 0,027$; содержание урана — $3 \cdot 10^{-6}$ г/г; пунктирные линии соответствуют мощности дозы 70 ± 15 мрад/год при k , равном двум значениям 0,15 и 0,20

достаточно небольших значений возраста (по сравнению с периодом полураспада ^{230}Th , равным 75200 лет) выражение для накопления дозы ED связано с возрастом простым линейным соотношением, что и было зафиксировано экспериментально (рис. 59). Коэффициент пропорциональности, соответствующий кажущейся мощности дозы, равен 70 ± 15 мрад/год. Таким образом, датирование можно проводить простым измерением интенсивности сигнала без лабораторного облучения, но можно и определять накопленную дозу в лабораторных экспериментах по искусственноому облучению.

Результаты определения возраста приведены в табл. 30. Расчеты возраста методом ЭПР проводились для двух значений k (коэффициент использования α -излучения). Результаты определения возраста радиоуглеродным методом хорошо согласуются с их промежуточными значениями, но для более древних возрастов согласие несколько хуже, но в целом удовлетворительное.

Для современных кораллов островов Рюкю зафиксирован небольшой избыток ^{226}Ra ($\delta = ^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U} = 0,027$). В этом случае в формулу для накопленной дозы необходимо ввести член, учитывающий вклад этого радия:

$$ED_{226} = \delta P_{226}/\lambda_{226} [1 - \exp(-\lambda_{226} t)],$$

где P_{226} — мощность дозы, создаваемая ^{226}Ra и продуктами его распада в равновесии; λ_{226} — постоянная распада ^{226}Ra . Как показали расчеты, при концентрации урана 10^{-6} г/г и $\delta = 0,027$ возраст уменьшается всего на 100 лет.

Другим источником погрешности может явиться возможная миграция радона. Как показывают результаты, приведенные в табл. 12, при 100%-ной потере радона значительно меняется мощность дозы, создаваемая ураном и продуктами его распада. Индикатором миграции радона является пониженная величина отношения $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$. Однако в целом кораллы являются достаточно замкнутой системой, о чем свидетельствуют удачные датировки, выполненные гелиевым (Купцов, 1986). Гелий, как и радон, является благородным газом, но миграционные способности его выше из-за значительно меньших размеров атома.

Если в расчетных соотношениях накопления дозы учитывать только уран и продукты его распада, можно составить простые nomogramмы,

Таблица 30. Возраст кораллов островов Рюкю, определенный методом ЭПР (начальная концентрация ^{230}Th равна нулю, начальное значение величины $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U} = 0,027$, начальная величина $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,14$; k – коэффициент использования α -излучения) (Ikeuya, Ohmura, 1983)

Образец	$^{238}\text{U}, 10^{-6}$ г/г	$^{238}\text{Th}, 10^{-6}$ г/г	ED , крад	Возраст ЭПР, тыс. лет		Возраст по другим методам
				$k = 0,2$	$k = 0,15$	
76-4-1-4	3,0	0,05	$0,135 \pm 0,015$	$1,92 \pm 0,20$	$2,30 \pm 0,20$	$2,17 \pm 0,085^*$
75-3-27-12	3,0	0,05	$0,155 \pm 0,015$	$2,22 \pm 0,20$	$2,61 \pm 0,20$	$2,39 \pm 0,085^*$
75-3-27-4	3,0	0,05	$0,175 \pm 0,017$	$2,49 \pm 0,22$	$2,95 \pm 0,20$	$2,57 \pm 0,085^*$
75-3-27-7	3,0	0,05	$0,195 \pm 0,020$	$2,80 \pm 0,25$	$3,27 \pm 0,29$	$3,06 \pm 0,09^*$
76-3-31-2	3,0	0,05	$0,250 \pm 0,025$	$3,52 \pm 0,30$	$4,17 \pm 0,37$	$3,67 \pm 0,09^*$
CK-19	$3,0 \pm 0,11$	0,125	$4,5 \pm 0,3$	$43,2 \pm 3$	$49,3 \pm 4$	$41 \pm 2^{**} 41 \pm 2^{***}$
CK-21	$3,42 \pm 0,06$	0,02	$4,9 \pm 0,4$	$43,1 \pm 3$	$49,5 \pm 4$	$54 \pm 2^{**} 64 \pm 2^{***}$
CK-24	$2,30 \pm 0,10$	0,044	$6,2 \pm 0,5$	$67,5 \pm 6$	$76,7 \pm 7$	$86 \pm 4^{**} 85 \pm 4^{***}$
30	3,0	0,05	$17,5 \pm 1,0$	125 ± 10	132 ± 11	
25	3,0	0,05	$37,5 \pm 4$	201 ± 20	230 ± 25	> 200
K	2,87	0,028	$95,0 \pm 10$	460 ± 50	485 ± 50	∞

* Возраст по ^{14}C .

** Возраст по $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$.

*** Возраст по $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$.

характеризующие зависимость ED/C_U (C_U – концентрация урана) от возраста. Однако не следует забывать, что эта простая модель применима лишь к массивным коралловым телам, внутренние части которых защищены от излучения окружения и космических частиц.

3. Фораминиферы

В табл. 28 приведены параметры парамагнитных центров для одного образца фораминифер. Из четырех зафиксированных линий у двух времена жизни достаточны для определения возраста четвертичных отложений, но центр с $g = 2,0035$ является светочувствительным. Месячное экспонирование на солнечном свете снижает интенсивность сигнала на 50%, поэтому для анализа целесообразно использовать линию с $g = 2,0007$.

Основная трудность при датировании донных осадков по фораминиферам в пелагических частях океана заключается в правильном определении характера изменения мощности дозы с течением времени. Концентрация урана в фораминиферах низка ($\sim 10^{-7}$ г/г), другие радиоактивные элементы содержатся в еще более меньших концентрациях, поэтому накопление дозы в основном обусловлено излучением абиогенной части осадка. При составлении уравнения, связывающего накопленную дозу с мощностью дозы, необходимо учесть два важных фактора: 1) для пелагических осадков значительная часть дозы накапливается при распаде ^{230}Th ; каково было распределение этого изотопа в прошлом, мы не знаем, но можем предполагать, что оно было таким же, как в верхних горизонтах осадков; 2) сильное влияние на величину мощности дозы оказывает влажность, значение которой достаточно велико для крупнозернистых фораминиферовых осадков, и существенно меняется в верхней части осадков, где велико и значение мощности дозы облучения. Реально учет этих факторов можно проводить лишь для равномерно накапливающихся осадков по современному распределению ^{230}Th и влажности. Решение этих проблем рассмотрено в гл. 3, § 2.2. и гл. 5, § 2.

Практических результатов по датированию фораминифер к настоящему времени получено немного. По данным К. Сато и А. Мангани (по: Hennig, Grun, 1983), интенсивность сигнала ЭПР нарастала с глубиной. Эти авторы проводили калибровку накопленной дозы по положению границы палеомагнитных эпох Брюнес и Матуяма. Однако авторы обзора (Hennig, Grun, 1983) в своих экспериментах подобного изменения не зафиксировали, полученное распределение напоминало скорее режим насыщения. Подобное распределение частично обусловлено снижением мощности дозы с глубиной, другой причиной, по мнению авторов, может явиться непрерывная перекристаллизация.

При приготовлении образцов для анализа необходимо проводить ультразвуковую очистку раковин от детритного материала. После очистки в образце был зафиксирован сигнал $1,0 \pm 0,3$ крад, без обработки он был в два раза выше. Неясно, является ли эта добавка в 1 крад постоянной для всех глубин или увеличивается вместе с сигналом от фораминифер (Hennig, Grun, 1983).

4. Травертины и спелеотемы

Травертины образуются при осаждении карбоната кальция из горячих и холодных углекислых источников. В пещерах из воды, циркулирующей по трещинам, выделяются вторичные минеральные образования, называемые спелеотемами. Они могут образовываться в виде наростов на потолке, спускающихся вниз в виде сосулек (стalактиты), либо на полу по мере испарения капающей воды (стalагмиты). Все эти отложения формируют последовательность слоев, отлагающихся во времени.

Пещеры, располагающиеся на берегах океана, часто заселялись древним человеком. На пассивных окраинах люди покидали пещеры при снижении уровня океана и удаления от побережья, но возвращались при его повышении. На активных окраинах тектонические движения "вынесли" на поверхность пещеры, которые заселялись в прошлые эпохи и при более низких уровнях стояния вод Мирового океана. Таким образом, история пещер, записанная в последовательно отлагающихся прослоях спелеотем и остатках жизнедеятельности (кости, зубы), тесно связана с историей изменения уровня Мирового океана. Благоприятным фактором является и возможность датирования обоих объектов методами неравновесного урана.

В спектре ЭПР спелеотем и травертин можно встретить от 1 до 7 линий с различными g (см. табл. 28), но пригодной для датирования (т.е. увеличивающей интенсивность при внешнем облучении и имеющей достаточно время жизни парамагнитных центров) является не более чем одна (чаще с $g = 2,0007$), а в некоторых случаях подобная линия вообще не обнаруживается.

В травертинах и спелеотемах часто фиксируется большой пик парамагнитного центра, связанного с Mn^{2+} (Икеа, 1975). Имея плохое разрешение, он часто мешает выделению радиационно-чувствительных сигналов. Часто при высоких концентрациях Mn определения не удавалось выполнить.

Большая часть изученных травертин и спелеотем имеет широкий (5–6 Гс) сигнал ЭПР при $g = 2,0042$, который приписывается органическим радикалам. Большой сигнал этих радикалов часто усложняет интерпретацию спектра. Возможность использования этих радикалов для геохронологии рассмотрена нами в гл. 5, § 3.

При расчетах мощности дозы необходимо учитывать неравновесие в ряду ^{238}U и избыточные концентрации ^{226}Ra в момент отложения, так же как это было рекомендовано и для других карбонатов.

В целом и травертины и спелеотемы являются хорошим объектом датирования методом ЭПР, в течение годовой выдержки не было обнаружено никакого аномального фединга. Для ряда пещер были получены вполне удовлетворительные датировки, эти исследования подробно рассмотрены в обзоре Г. Хеннига и Р. Грюна (Hennig, Grun, 1983).

§ 5. КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Кремнийсодержащие минералы достаточно удовлетворительно могут быть датированы методом ЭПР, так как в их различных разновидностях обнаружены достаточно глубокие ловушки, по которым можно определять возраст, перекрывающий весь четвертичный период. Обнуление сигнала ЭПР

практически происходит только после прогрева образца при достаточно высоких температурах. Поэтому для датирования пригодны лишь гидротермальные силикаты, силикаты изверженных пород четвертичного возраста и силикаты, прошедшие тепловую обработку в различных процессах: метаморфических, тектонических, кострах древнего человека (обожженная порода костищ, кварц глиняной посуды, отожженные наконечники стрел из обсидиана и т.д.). Время и температура, необходимые для уничтожения парамагнитного центра, определяются соотношением, связывающим время жизни центра, глубину энергетического уровня и температуру (гл. 5, § 2).

1. Кварц (возраст изверженных пород, тектонических движений и гидротермальной деятельности)

По данным разных авторов, парамагнитные центры в кварцах обусловлены примесными атомами Ge, Al, Ti. Радиационно-чувствительные центры обнаружены во всех генетических типах кварца, извлеченного из изверженных, осадочных и метаморфических пород. Отличительной чертой кварца является высокое значение дозы, при которой происходит насыщение сигнала ($\sim 10^7$ рад). В некоторых кварцах (как и в травертинах) наблюдается резонансный центр, интенсивность которого возрастает при нагреве (24 ч при температуре 350°C) за счет снижения интенсивности других центров, т.е., как и в травертинах, происходит переход электронов из ловушек одного типа на другой (McMorris, 1970). Этим же автором в кварце обнаружен парамагнитный центр (E'), который образуется только за счет энергии атомов отдачи при α -распаде. После отжига при 500°C этот сигнал не восстанавливается при облучении γ -источником дозами вплоть до 10^7 рад. Энергия α , β - и γ -частиц расходится лишь на возбуждение электронов, эти частицы не способны образовать парамагнитные центры E' . Подобного типа парамагнитные центры могут образовываться и при облучении быстрыми нейтронами.

В работе (Ikeya et al., 1982) приведены результаты изучения спектра ЭПР в кварце, отобранным из пород разломной зоны. При тектонических подвижках температура пород может подниматься до 1000°C , кроме того, своими экспериментами авторы показали, что в кварце при приложении давления 100 МПа интенсивность сигнала уменьшается вдвое. Поэтому по величине сигнала ЭПР можно оценивать возраст тектонических подвижек или время формирования разломной зоны.

В одной из разломных зон центральной Японии из брекчии был выделен кварц гранулометрической размерности 74–250 мкм, в течение 8 ч препараты обрабатывались соляной кислотой. Определение накопленной дозы проводилось по линии с $g = 2,001$, кроме этой линии в спектре фиксировались и парамагнитные центры Fe^{3+} и Mn^{2+} . Как показали специальные исследования, пик ЭПР при $g = 2,001$ соответствует сигналу термолюминесценции при 360°C . Время жизни этого центра при температуре 20°C соответствует нескольким миллионам лет. Мощность дозы рассчитывалась по содержанию урана, тория и калия в предположении равновесия в рядах распада. Обработкой плавиковой кислотой внешний, подверженный α -облучению слой удалялся, поэтому вклад α -облучения в мощность дозы не учи-

Таблица 31. Результаты определения возраста вулканических туфов тремя различными методами (Shimokawa, Imai, 1987)

Образец (мощность дозы, рад/год)	Центр	ED, крад	Возраст, млн лет		Трековый
			ЭПР	Тл	
TM6 (0,2560)	Ge	358	1,40	—	2,0
	OHC	399	1,56	—	
	Al	111	0,43	0,47	
TK32 (0,2245)	Ge	328	1,46	—	—
	OHC	299	1,33	—	
	Al	96	0,44	0,26	
TK12 (0,4841)	Ge	619	1,28	—	—
	OHC	728	1,50	—	
	Al	170	0,35	1,17	

тывался. Специальными исследованиями авторы показали, что обработка HCl и HF на величину сигнала не влияет.

По разрезу перпендикулярно разломной зоне на расстоянии 100 м было отобрано около 10 проб. Возраст достаточно закономерно увеличивался от 65 тыс. лет (непосредственно в самой разломной зоне) до $\sim 1,5$ млн лет. Этот последний возраст соответствует, по их мнению, сигналу насыщения.

В работе (Shimokawa, Imai, 1987) рассмотрены результаты определения возраста вулканических туфов из гидротермальной области на северо-западе Японии. Предварительно этими же авторами успешно проводилось датирование спеченого туфа и вулканических пеплов по парамагнитным центрам алюминия. Под влиянием гидротермальной деятельности вулканические туфы подвержены значительному старению, их возраст по трекам осколков деления 1–2 млн лет, но термолюминесцентным методом был получен значительно более молодой возраст в интервале значений 0,06–0,47 млн лет, свидетельствующий о значительной тепловой обработке.

Исследуемая порода разрушалась до диаметра зерен ~ 2 мм, вручную из нее выбирались кварцевые зерна, которые в дальнейшем размельчались, после чего отбирались гранулометрическая фракция 0,25–0,125 мм. После ультразвуковой очистки образцы обрабатывались 3N HCl в течение нескольких часов, обработка плавиковой кислотой не проводилась. Мощность дозы рассчитывалась по содержанию урана, тория и калия, определенных γ -спектральным методом. В образцах исследовались сигналы трех парамагнитных центров: Al, Ge и OHC, изучался и термолюминесцентный сигнал на Al-центре. Результаты определения приведены в табл. 31.

Методом изотермического отжига были измерены времена жизни трех парамагнитных центров (OHC, Ge и Al: $3,4 \cdot 10^9$; $3,1 \cdot 10^7$ и $2,4 \cdot 10^6$ лет соответственно). Расхождение возрастов, полученных по разным методам и линиям, вполне объясняется термальным воздействием различной температуры и длительности. Действительно, длительность гидротермальных процессов обычно лежит в пределах 10^3 – 10^4 лет. За этот временной интервал при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ все парамагнитные центры были бы полностью уничтожены. Полученные результаты в соответствии с экспериментами по термическому отжигу свидетельствуют о том, что максимальные

температуры не превышали 50–60° С в течение длительности гидротермального цикла. Авторы считают, что возраст по парамагнитным центрам Ge и OHС отражает время извержения, а возраст по Al-центрам – время, прошедшее с окончания гидротермальной деятельности. Однако следует отметить два обстоятельства: во-первых, центры Ge и OHС зафиксированы лишь в трех образцах, приведенных в табл. 31, во-вторых, не всегда сигнал Al-центров фиксирует время окончания гидротермального процесса. Для ряда образцов (при низкотемпературных воздействиях) возраст по Al-центрам вполне совпадал с результатами, полученными термolumинесцентным и трековым методами.

По Al-центрам был определен возраст кварца, выделенного из изверженных туфов одной из вулканических провинций Японии (Imai et al., 1985). Методика выделения и подготовки образцов для анализа такая же, как и в работе (Shimokawa, Imai, 1987), изложенной выше. Измерения проводились при температуре 77° К, так как при комнатной температуре полезный сигнал теряется на фоне мощных линий примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} . Полученное значение возраста $1,13 \pm 0,22$ млн лет в пределах погрешности совпадает со значением $1,2 \pm 0,3$ млн лет, полученным трековым методом.

2. Кремни

Считается, что парамагнитные свойства кремней обусловлены радикалами O_2^- , но в спектре встречаются линии органических радикалов, Mn^{2+} , Fe^{3+} .

В океанских осадках кремни образуются в процессе гравитационного уплотнения кремнистых илов с последующим образованием стяжений аутигенного SiO_2 и раскристаллизацией опаловых скелетов микроорганизмов. Кремни встречаются во всех типах отложений, и с увеличением возраста их встречаемость растет. Процесс образования кремней более интенсивно происходит в приокеанических областях, характеризующихся накоплением больших масс биогенного кремнезема. Однако длительность четвертичного периода мала, и на его протяжении кремни практически не успевают сформироваться.

В четвертичных осадках со следами жизнедеятельности древнего человека часто встречаются орудия, изготовленные из кремней. Некоторые кремни проходили термическую обработку для придания им прочности, и такие кремни пригодны для датирования методом ЭПР. Проблема отбора этих кремней рассматривалась в гл. 3, § 1.1 применительно к термolumинесцентному датированию.

Г. Робинс и др. (Robins et al., 1978) фиксировали в кремнях радиационно-чувствительный парамагнитный центр с $g = 2,0017$ и полушириной 1 Гс, который уничтожался при прогреве образца до температур 400° С в течение 15 мин, но в последующем восстанавливался при облучении источником ^{60}Co до дозы 100 крад. Однако более значительным является обнаруженный этими авторами эффект появления в спектре ЭПР после нагрева новой линии с $g = 2,0035$ и полушириной 3,5 Гс, обозначаемой символом C . Робинс и др. считают, что новый центр связан с аморфным углеродом, который образуется при пиролизе органического вещества, имеющегося в исходном кремне. Таким образом, появляется возможность надежного выделения кремней, прошедших термическую обработку и пригодных

Таблица 32. Результаты определения возраста древних кремней методом ЭПР (Garrison et al., 1981)

№ образца	Местоположение	Предполагаемый возраст, млн лет	t_0 , с	$C_{\text{ЭФ}}$, 10^{-6} г/г	Возраст ЭПР, млн лет
3g	Оклахома	370	1505	0,67	310
5g	Юта	250	1854	0,70	366
7g	Африка	3200?	304	0,74	57
9g	Миссури	320	700	0,29	333
111	Иллинойс	320	1347	0,66	280

для датирования методом ЭПР. Геохронологические исследования этими авторами не проводились.

Е. Гаррисон и др. (Garrison et al., 1981) обнаружили в кремнях парамагнитный центр типа E' , образующийся только за счет энергии атомов отдачи при α -распаде (подобные центры обнаружены и в кварце), и предложили датировать по этим центрам во временном интервале до нескольких сотен миллионов лет. Подобные центры создаются в кремнях и при облучении быстрыми нейтронами, это свойство авторы и использовали для определения поглощенной дозы, выраженной в виде энергии, затраченной на создание радиационных повреждений.

Энергия, выделяемая при α -распаде, распределяется обратно пропорционально массам ядра и α -частицы, при этом ядро получает энергию ~ 80 кэВ, затрачиваемую на создание радиационных повреждений. Эту энергию, выделяемую в единичном объеме за единицу времени, легко подсчитать в предположении радиоактивного равновесия урана и тория с их продуктами распада (Garrison et al., 1981):

$$P = 8,12 \cdot 10^5 C_{\text{ЭФ}} (\text{МэВ} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}); \quad C_{\text{ЭФ}} = C_U + 1/3 C_{Th},$$

где $C_{\text{ЭФ}}$ — эффективная концентрация радиоактивных ядер, C_U , C_{Th} — концентрации соответственно урана и тория (10^{-6} г/г). Облучение образцов быстрыми нейтронами проводилось в ядерном реакторе на строго фиксированном расстоянии от центра тепловой колонны. В точке облучения были рассчитаны поток, спектральный состав нейтронов и (по модели) энергия, затрачиваемая на образование структурных повреждений в единице объема за 1 с облучения ($1,12 \cdot 10^{11}$ МэВ \cdot см $^{-3}$ \cdot с $^{-1}$). Возраст легко рассчитывается по соотношению $t = 0,139 t_0 C_{\text{ЭФ}}^{-1}$, t_0 — время облучения в реакторе, за которое достигается величина сигнала ЭПР, соответствующая природному сигналу, с; t — возраст, млн лет. Результаты определения возраста нескольких старых кремней из различных районов США и одного из Африки приведены в табл. 32. За исключением одного образца, согласие с предполагаемым значением возраста фиксируется в пределах погрешности, составляющей 30%.

Величина сигнала парамагнитных центров E' может быть использована как индикатор термического воздействия при датировании четвертичных кремней из палеолитических стоянок древнего человека.

3. Вулканические стекла

Возраст вулканических стекол может быть определен по Al-центрам (Imai et al., 1985), среднее время жизни этих центров при 10°C составляет $\sim 10^3$ млн лет ($E = 2,8 \text{ эВ}$, $v_0 = 3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$). При нагреве выше 250°C в стеклах начинает фиксироваться мощный E' сигнал, который накладывается на сигнал от Al-центров. Как и для кварца, для выделения сигнала Al-центров на фоне линий примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} измерения проводятся при температуре 77°K .

Вулканическое стекло выделялось из пеплов разделением на тяжелых жидкостях с последующей промывкой, выделением на ситах фракции 0,25–0,125 мм, ультразвуковой очисткой и обработкой 3М HCl. При расчете мощности дозы учитывалось содержание урана и тория в самом вулканическом стекле.

Предварительно Н. Имай и др. (Imai et al., 1985) датировали образец вулканического стекла TE5, для которого был определен возраст трековым методом по циркону ($0,39 \pm 0,08$ млн лет), результаты определения возраста методом ЭПР приведены в табл. 33, свидетельствуя о хорошей сопоставимости результатов. В этой же таблице приведены результаты датирования последовательности прослоев вулканических пеплов, свидетельствующие о вполне закономерном увеличении возраста с глубиной отбора образцов.

§ 6. ДРУГИЕ МИНЕРАЛЫ

В работе (Imai et al., 1985) датировались полевые шпаты, выделенные из вулканических пеплов разделением на тяжелых жидкостях. Для анализа использовалась размерная фракция 0,25–0,125 мм, предварительно обработанная ультразвуком и 3М HCl. Использовалась линия ЭПР Al-центров при температуре 77°K для выделения полезного сигнала на фоне линий от примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} . Время жизни парамагнитных Al-центров при 10°C составляет ~ 4 млн лет, энергетическая глубина ловушки 2,4 эВ, частотный фактор $v_0 = 2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. При нагреве выше 250°C парамагнит-

Таблица 33. Результаты определения возраста вулканического стекла методом ЭПР (Imai et al., 1985)

№ образца	Глубина, м	Содержание урана, 10^{-6} г/г		Содержание тория, 10^{-6} г/г
		прослой в целом	вулканическое стекло	
1	4	0,8	1,0	2,5
2	6	1,0	0,4	4,2
3	7	1,8	1,0	2,3
4	15	1,3	1,6	3,3
5	30	1,2	0,8	4,9
6	35	1,3	1,2	6,4
TE5	—	2,2	2,0	6,7

ные Al-центры уничтожались, но, как и для вулканического стекла, после нагрева появлялась мощная линия E' -центров. При расчетах мощности дозы учитывалось содержание урана и тория в полевых шпатах. Возраст образца, выделенного из пеплового прослоя, оказался равным $0,021 \pm 0,027$ млн лет, что не противоречило радиоуглеродной датировке, выполненной для подстилающего прослоя.

В обзоре (Hennig, Grun, 1983) приводятся единичные результаты, полученные по ряду минералов. В апатите зафиксировано два радиационно-чувствительных центра α и γ . Минимальное время жизни γ -центра при температуре 50°C составляет $4 \cdot 10^6$ лет. Возраст, определенный для одного образца, оказался равным 1,8 млн лет. В гипсе парамагнитными центрами являются ионы SO_4^- , SO_3^- и O_3^- . Для датирования использовалась линия с $g = 2,0040$ и полушириной 20 Гс, но полученный возраст оказался значительно ниже термолюминесцентного, возможно, это обусловлено тем фактом, что авторы использовали сразу две линии с разной термической стабильностью. Но в целом оба возраста (ТЛ и ЭПР) оказались в 4–5 раз выше радиоуглеродного. В других образцах гипсов исследовался парамагнитный центр с $g = 2,0065$, для которого сигнал нарастал линейно с увеличением дозы лабораторного облучения. В обзоре приводятся и результаты исследований линий ЭПР для ряда минералов (ангидрита, доломита, флюорита, галита, слюд, цирконов, бериллов, кордиеритов), но возрастные датировки по этим минералам получены не были.

§ 7. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Как уже указывалось выше (гл. 5, § 3), в спектре ЭПР даже неорганических соединений фиксируются линии, обусловленные радикалами гуминовых кислот нерадиационного происхождения. Поэтому основная трудность при датировании органических соединений заключается в выявлении радиационно-чувствительных центров и определении начальной концентрации этих центров. Для бурого и каменного угля сигнал при $g = 2,002$, имеющий полуширину 5 Гс, является радиационно-чувствительным, полуширина уменьшается при переходе к битумным углям и антрацитам, для которых

Содержание тория, 10^{-6} г/г	Содержание калия, %	Мощность дозы, мГр/год	Полная доза, Гр	Возраст млн лет
вулканическое стекло				
6,3	2,45	2,90	1410	0,49
4,0	1,04	1,69	840	0,50
4,4	1,16	1,94	1050	0,54
6,7	2,05	2,82	1870	0,66
6,0	1,40	2,24	1620	0,73
6,7	3,02	3,89	3150	0,82
10,9	3,85	5,10	1680	$0,33 \pm 0,05$

ее значение составляет уже около 1 Гс. Часть парамагнитных центров в торфе также является радиационно-чувствительными. При датировании органических соединений необходимо учитывать и термическую историю вещества (не только с позиции стабильности центров), так как с увеличением температуры увеличивается и количество парамагнитных центров органических радикалов.

Наибольшие практические успехи достигнуты при датировании костей и зубов. Радиационно-чувствительные центры этих соединений стабильны при нагреве до температуры 300°C, выдержка образцов в течение двух недель при температуре 140°C также не выявила никакого уменьшения сигнала. Для геохронологии используются центры, возникающие при минерализации.

1. Кости

По данным разных авторов (Hennig, Grun, 1983), радиационно-чувствительный сигнал ЭПР в костях вызван дефектами решетки кристаллов гидроксилапатита. Этот сигнал имеет среднее значение $g = 2,0005$. Минимальное значение сигнала соответствует дозе 50–10 рад, он линейно увеличивается до значения дозы ~ 150 крад. Минимальное значение определяется помехой от сигнала с меньшим значением g , который не обнуляется ни при какой обработке. В спектре ЭПР костей встречается и линия от радикалов коллагена. При нагревании до температуры 100–200°C появляется пик с $g = 2,0040$, для молодых образцов этот пик нарастает очень быстро с увеличением температуры, а для старых – очень медленно; этот пик обусловлен органическими радикалами.

Спектры ЭПР костей сильно различаются, некоторые старые кости вообще не обнаруживают сигналов ЭПР. Молодые кости не имеют дефектов, на которые могут быть захвачены электроны для образования парамагнитных центров, дефекты появляются лишь после начала фоссилизации. Фоссилизация проявляется не только в виде образования гидроксилапатита, но и в форме его перекристаллизации в флюорапатит. Кости живых организмов практически не содержат радиоактивных элементов, но после отмирания организма при фоссилизации происходит захват из окружающей среды значительного количества урана без продуктов распада. Эти неопределенности и создают трудности при определении возраста.

М. Икеа (по: Hennig, Grun, 1983) рассмотрел модель линейного накопления дефектов и применил ее практически для определения возраста гейдельбергского человека и получил возраст от 164 до 240 тыс. лет, который значительно меньше установленного антропологами, но даже если предположить 50% потери радио и радона, возраст может быть увеличен лишь до значений 205–290 тыс. лет.

Для карбонатизированных костей проблема с внедрением урана и перекристаллизацией становится незначительной. Для таких костей получен ряд удачных датировок.

Затруднения встречаются, как обычно, и при определении мощности дозы. Для образцов, возраст которых определялся и другими методами (^{14}C , ^{230}Th и др.), удалось достаточно точно оценить реальные мощности дозы, встречающиеся в природе. Они меняются в интервале от 0,1–

Таблица 34. Результаты определения возраста кости черепа и спелеотем пещеры, в которой он обнаружен (Hennig et al., 1981)

Показатель	Образец				
	a	b	c	d	e
Содержание урана, 10^{-6} г/г	0,066	0,119	0,418	0,261	0,231
Мощность дозы от урана, мрад/год	$5,0 \pm 0,4$	$9,0 \pm 1,4$	$39,3 \pm 16,0$	$24,5 \pm 10,0$	$35,5 \pm 14,5$
Содержание тория, 10^{-6} г/г	1,84	1,39	0,3	0,1	0,1
Мощность дозы от тория, мрад/год	14,7	11,1	2,4	0,8	0,8
Содержание калия, 10^{-6} г/г	87	377	139	15	10
Мощность дозы от калия, мрад/год	0,9	4,0	1,2	0,1	0,1
Суммарная внутренняя мощность дозы, мрад/год	21 ± 1	24 ± 1	43 ± 16	25 ± 10	36 ± 15
Мощность дозы внешнего облучения, мрад/год	190 ± 20	190 ± 20	170 ± 20	170 ± 20	90 ± 20
Полная мощность дозы, мрад/год	211 ± 21	214 ± 21	213 ± 36	195 ± 30	126 ± 35
Археологическая доза, 10^3 рад	$41,7 \pm 4,2$	$41,8 \pm 4,2$	$27,1 \pm 2,7$	$38,6 \pm 3,9$	$81,7 \pm 12,3$
Возраст, тыс. лет	198 ± 40	195 ± 40	127 ± 35	198 ± 50	650 ± 280

0,2 град/год в пещерах и до 1 рад/год для почв или открытых стоянок (Ikeya, Miki, 1980).

В 1960 г. в известковой пещере близ Петралоны (Греция) найден череп человека, который был покрыт корочкой кальцита. Предварительные оценки возраста проводились по спелеотемам и остаткам фауны и давали большой разброс значений (0,07–0,7 млн лет). Возраст черепа находился явно за пределами датирования радиоуглеродного метода, низкие концентрации урана ($< 10^{-6}$ г/г) исключали применение торий-уранового метода. Осложнения при применении термолюминесцентного метода для костей трудно преодолимы (гл. 3, § 1.5.5). Поэтому для увеличения надежности, кроме определения методом ЭПР самого черепа, были проведены более детальные исследования спелеотем этим же методом (Hennig et al., 1981). Для анализа было выбрано 5 образцов: a) кальцитовая корочка, покрывающая череп; b) верхний кальцитовый прослой, покрывающий пол; c) костный фрагмент черепа; d) 3–4-миллиметровый прослой кальцита с пола, непосредственно за поверхностным слоем (верхний предел возраста черепа); e) кальцит 30–40 мм за поверхностным слоем b).

Для анализа использовались пробы весом ~ 1 г для каждого образца. Предварительно образец очищался от примесей, размалывался, обрабатывался в течение 10 мин 0,1M HCl и отделялся от тонкодисперсной фракции

декантированием. Заготавливались 6–10 препаратов приблизительно одинакового веса (50–150 мг), которые облучались (за исключением одного) различными дозами γ -облучения от источника ^{60}Co в диапазоне 10–100 крад. После облучения пробы выдерживались в течение суток при комнатной температуре или 1 ч при 100°С для распада нестабильных центров. Для снижения влияния посторонних линий измерения проводились при 150°К. Эксперименты по изотермическому отжигу показали, что время жизни центров для спелеотем составляет $9 \cdot 10^7$ лет при 15°С и $3 \cdot 10^8$ лет при 150°К. Калибровка сигнала по линии Mn^{2+} позволила избежать точного взвешивания образца. Мощность дозы внутреннего облучения определялась по содержанию урана, тория и калия. Вклад α -излучения определялся прямыми измерениями дозы стандартным α -источником ^{241}Am . Мощность дозы внешнего облучения определялась термолюминесцентным дозиметром $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$. Результаты определения всех вышеперечисленных параметров приведены в табл. 34. В пределах погрешности результаты, полученные для образцов *a–d*, совпадают, хотя несколько заниженное значение возраста костного фрагмента может быть обусловлено, по мнению авторов, частичной перекристаллизацией апатита. Возраст черепа около 200 тыс. лет.

2. Зубы

Среди минерализованных органических соединений зубная эмаль имеет наивысший радиационный выход. При одной и той же дозе сигнал от эмали в три раза выше, чем от костей. Проблемы, возникающие при датировании зубов, те же, что и для костей: перекристаллизация, внедрение и миграция урана, но эти эффекты выражены слабее. Концентрация урана во внутренней части зубной эмали $< 10^{-6}$ г/г, в зависимости от возраста и толщины зуба она меняется от $0,01 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ г/г (Hennig, Grun, 1983).

Вещество зуба содержит три компонента: эмаль, дентин и цемент. Методом ЭПР датируется только эмаль. Дентин и цемент не имеют регулярной кристаллической решетки и уран в них мигрирует. Кроме того, концентрация урана в цементе обычно очень велика и ловушки в нем могут быть насыщены. Для анализа используется эмаль с удаленной внешней поверхностью, которая облучалась α -частицами обогащенной ураном матрицы. Эксперименты по определению накопленной дозы в различных компонентах одного из ископаемых зубов показали, что дентин имел дозу 95 крад, внешняя часть зубной эмали – 80 крад, а внутренняя сильно раскристаллизованная эмаль – всего 40 крад. При расчетах мощности дозы необходимо знать, в каких условиях сохранялся зуб в геологическое время – вместе с дентином или дентин был удален при выветривании и геохимических процессах. При увеличении температуры до 180°С в зубах появляется сигнал органических радикалов и достигает максимума при температуре 300–320°С.

Успешных датировок по зубам выполнено немного. Попытки датировать ископаемый бивень оказались безуспешными, так как фиксировался один широкий небольшой сигнал, по-видимому обусловленный органическими радикалами. Неоднородность содержания урана не позволила оценить и возраст по эмали зуба лошади из раскопок гейдельбергского человека.

§ 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод ЭПР относится к сравнительно молодым и перспективным методам геохронологии, но, несмотря на получаемые в некоторых случаях успешные датировки, самостоятельным его считать нельзя. Одной из причин является плохое знание природы парамагнитных центров. Практически каждому определению предшествуют достаточно серьезные исследования спектров, изучение природы спектральных линий, их пригодности для датирования. Возрастные пределы метода широко варьируют даже среди однотипных образцов, так как они зависят от большого количества факторов. Так, максимально определяемый возраст зависит от времени жизни парамагнитного центра (глубины ловушек и частотного фактора), аномального фединга, эффекта насыщения (зависящего от концентрации парамагнитных центров и мощности дозы облучения). Чувствительность метода, т.е. минимально определяемый возраст, также зависит от концентрации центров и мощности дозы, но чаще он определяется влиянием близкорасположенных более интенсивных центров и в ряде случаев для снижения их влияния измерения проводят при температуре жидкого азота. В некоторых образцах вообще не удается обнаружить радиационно-чувствительные центры. Большие затруднения вызывают определения мощности дозы. Трудности ее оценки часто бывают настолько велики, что авторы не решаются приводить значения возраста, а ограничиваются сравнительным анализом накопленных доз. Однако возможность датирования широкого класса осадочных образований в период всего четвертичного периода вполне оправдывает усилия исследователей более двух десятков лабораторий по преодолению возникающих трудностей.

Г л а в а 6. ГЕОХРОНОЛОГИЯ ПО СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ ВУЛКАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Методика определения возраста вулканического стекла по степени гидратации была предложена И. Фридманом в 1968 г. В основе метода лежит способность риолитового вулканического стекла сорбировать воду из окружающей среды. Эта вода медленно диффундирует в тело, зная скорость и толщину слоя гидратации, можно определить возраст в интервале от нескольких сот лет до нескольких миллионов лет.

§ 1. ОСНОВЫ МЕТОДА

Скорость гидратации зависит от температуры и химического состава стекла, но не зависит от влажности, на поверхности всегда достаточно влаги для достижения режима насыщения. Скорость гидратации на ранних этапах исследований рассчитывалась по образцам, возраст которых в интервале до 40 тыс. лет был определен радиоуглеродным методом по вмещающим породам, а для > 40 тыс. лет — калий-argonовым методом. Использование резонансных ядерных реакций для определения малых глубин гидратации с высокой точностью позволило проводить определения скоростей гидратации в лабораторных условиях.

Методика исследований. Глубина гидратированного слоя в зависимости от возраста меняется от 1 до 50 мкм. Резкая граница между гидратированной и негидратированной частями может наблюдаться и измеряться под микроскопом в тонких срезах под прямым углом к поверхности. Точность оптического метода (0,1–0,2 мкм) часто бывает недостаточной при измерении глубины гидратации молодых образцов, поэтому получила развитие техника резонансных ядерных реакций, позволившая получать разрешение 0,02 мкм. При таком разрешении неопределенность толщины слоя уже характеризуется размытостью диффузионного профиля.

Чаще для изучения распределения водорода по глубине используется реакция $^{19}\text{F} + ^1\text{H} \rightarrow ^{16}\text{O} + ^4\text{He} + \gamma$, имеющая два резонанса при энергиях 16,45 и 17,64 МэВ. Пучок ионов с энергией, большей резонансной, направляется на поверхность стекла. Взаимодействие с электронными оболочками атомов приводит к уменьшению энергии ионов по мере продвижения в глубину стекла, на глубине x_R достигается резонансное значение энергии E_R . Интенсивность γ -излучения, возникающего при резонансной энергии, пропорциональна концентрации водорода на горизонте x_R . Глубина x_R связана с энергией падающего пучка ионов простым соотношением

$$x_R = \frac{E_0 - E_R}{-(dE/dx)}.$$

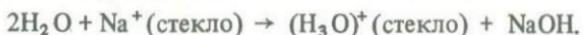
Глубже горизонта x_R энергия ионов становится меньше резонансной и сечение реакции резко уменьшается. Измеряя интенсивность γ -излучения как функцию энергии падающих ионов в диапазоне энергий 16–22 МэВ, мы получаем изменение концентрации водорода по глубине образца. Потери энергии на единицу длины для кислого вулканического стекла в вышеуказанном диапазоне энергий могут в первом приближении считаться постоянными и равными 2,3 МэВ/мкм (Lee et al., 1974).

Интенсивность γ -излучения измеряется с эффективностью 2,2% сцинтилляционным детектором NaI(Tl) размерами $\phi 7,6 \times 7,6$ см. Ее можно легко конвертировать непосредственно в концентрацию водородных ионов при измерении образцов с известной концентрацией водорода. Для нейтрализации заряда поверхность стекла обычно покрывается пленкой золота (~ 50 Å) и бомбардируется пучком электронов. Чтобы не нарушать природного распределения водорода, образец охлаждается до температуры -130°C , а облучение таким образом проводится небольшим током пучка (< 8 пА).

В работе (Laursen, Lauford, 1978) использовалась резонансная реакция $^{15}\text{N} + ^1\text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + \gamma$ при токе пучка $\sim 10^{-9}$ А, для ионов ^{15}N и потери энергии принимались равными 2 МэВ/мкм.

Механизм гидратации. Наиболее общепризнанными являются представления Р. Доремуса, в соответствии с которыми единственными мобильными носителями заряда в стеклах являются одновалентные щелочные ионы Na^+ и K^+ . Подвижность этих ионов ограничена малоподвижными анионами. Однако, если на поверхность появляются другие ионы, например, такие, как $(\text{H}_3\text{O})^+$, может происходить диффузионный обмен этих ионов с ионами щелочных металлов, в процессе которого и происходит проникновение воды в глубь стекла. Реакция на поверхности стекла может быть

описана выражением



Процесс гидратации может рассматриваться как обычный диффузионный процесс с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{D_H D_A}{C_H D_H + C_A D_A},$$

где D_H и D_A – коэффициенты диффузии соответственно ионов $(\text{H}_3\text{O})^+$ и щелочных ионов, а C_H и C_A – их соответствующие концентрации. Поскольку $D_A \gg D_H$, контролирующим фактором является диффузия иона $(\text{H}_3\text{O})^+$ в стекло (Laursen, Lauford, 1978).

Таким образом, на основании модельных представлений Г. Доремуса можно предсказать форму гидратационного профиля и скорости гидратации, задаваемые коэффициентом диффузии. Рядом авторов были предприняты попытки проверки модели Доремуса (Tsong et al., 1978, 1981; Lee et al., 1974; Laursen, Lauford, 1978). Так, И. Тсонг и др. (Tsong et al., 1981) провели две серии экспериментов по гидратации свежих поверхностей обсидианов, которые получали разламыванием массивных образцов. В первой серии экспериментов образцы экспонировались в воде при температуре 90 °С в течение пяти временных интервалов от 8 до 72 ч, во второй серии экспериментов образцы экспонировались 16 ч при разных температурах. Уравнение гидратации было написано авторами в форме

$$x = At^n \exp(-E/RT),$$

где A , n – константы; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; t – время; x – глубина гидратации. Результаты, полученные в экспериментах, приведены на рис. 60. За глубину гидратации принималась ширина гидратационного профиля на его полувысоте. Как показали эксперименты, глубина гидратации является линейной функцией \sqrt{t} , т.е. с достаточно высокой степенью надежности можно считать, что $n = 1/2$, а распределение описывается диффузионным процессом. По экспериментам второго типа удалось определить энергию активации, которая для исследуемого обсидиана оказалась равной 15,6±2,0 кал/моль.

Подобные же эксперименты проводились и авторами работы (Laursen, Lauford, 1978), подтвердившими диффузионный характер профилей, соответствующих модели Доремуса. Этими же авторами рассматривалась и возможность другого механизма гидратации – простой диффузии молекулярной воды. В пользу модели Доремуса, по мнению авторов, свидетельствуют два аргумента: обеднение щелочными металлами гидролизованного слоя и отсутствие гидратации в стеклах, не содержащих мобильных ионов.

Распределение Na в слое гидратации изучается с использованием ядерной реакции $^{23}\text{Na}(p, \gamma)^{24}\text{Mg}$, облучением поверхности стекла пучком протонов. Эта техника позволяет исследовать распределение Na до глубины 1 мкм. К сожалению, авторы работы (Lee et al., 1974) в пределах 10%-ной погрешности никакого изменения концентрации Na в слое гидратации не обнаружили.

Серия экспериментов по изучению гидратации была проведена Р. Ли и др.

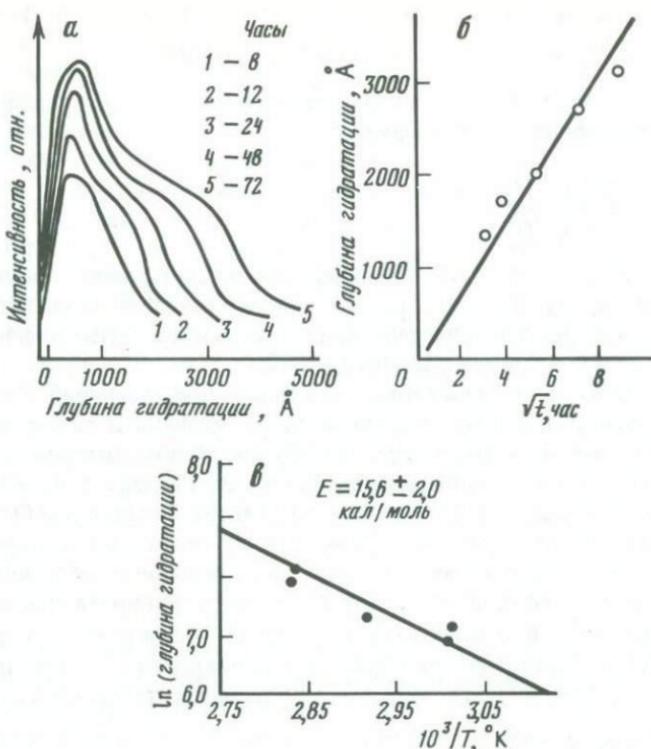


Рис. 60. Экспериментальные результаты по гидратации обсидиана в лабораторных условиях (Tsong et al., 1981)

а — форма гидратационного профиля для различных времен гидратации; *б* — зависимость глубины слоя гидратации от времени; *в* — зависимость глубины слоя гидратации от температуры

(Lee et al, 1974). Этими авторами показано, что профиль гидратации в обсидианах хорошо описывается областью плато на начальном участке и последующим диффузионным переходом. Под глубиной гидратации авторы понимали расстояние до точки, соответствующей максимальному градиенту концентрации водорода, и было показано, что при измерении глубины гидратации оптическим методом граница между гидратированной и негидратированной частями соответствует именно участку с максимальным градиентом концентрации. В текститах профиль гидратации имел экспоненциальную форму, и резкая граница между гидратированным и негидратированным слоями отсутствовала. Это объясняется еще и значительно более низким содержанием воды в текститах по сравнению с обсидианами.

Скорость гидратации. Как уже указывалось выше, скорость гидратации зависит от двух факторов: химического состава стекла (содержания Si, Ca, Mg и H₂O) и температуры. И. Фридман и Ж. Обрадович (Fridman, Obradovich, 1981) на основании изучения вулканического стекла известного возраста (в диапазоне от 1200 до 850000 лет) из различных районов США с разным химическим составом построили зависимости скорости

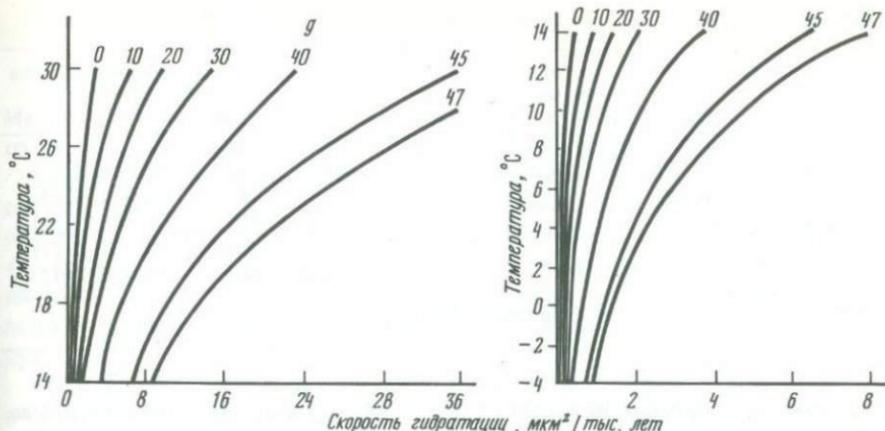


Рис. 61. Зависимость скорости гидратации вулканического стекла от температуры для 7 различных значений параметра g , характеризующего химический состав (Friedman, Obradovich, 1981)

гидратации от температуры для 7 значений фактора g , характеризующего химический состав [$g = \text{SiO}_2 - 45(\text{CaO} + \text{MgO}) - 20(\text{H}_2\text{O}^+)$] (рис. 61). Скорость гидратации и ее температурная зависимость определялись экспериментально в лабораторных условиях. Несмотря на очевидные трудности с оценкой температуры, при которой экспонировались образцы за геологическое время, особенно учитывая частую смену климатических условий, значения возраста, полученные по измеренным скоростям гидратации, хорошо согласовывались с результатами определения возраста радиоуглеродным и калий-argonовым методами, за исключением нескольких образцов.

Особенно благоприятным фактором при проведении возрастных датировок является возможность определения скорости гидратации даже при обычных температурах для каждого конкретного образца с его индивидуальным химическим составом. Обычно свежий скол образца помещается на 1 год в среду, в которой образец экспонировался за геологическое время. При этом определяемая скорость гидратации соответствует среднегодовой температуре.

Действительно, глубина слоя гидратации x меняется с течением времени t по соотношению $x = \sqrt{kt}$, где k — скорость гидратации. При скорости гидратации 2 $\mu\text{m}^2/\text{тыс. лет}$ за 1 год экспонирования слой гидратации достигает глубины $\sim 400\text{ \AA}$, подобная глубина достаточно легко может быть измерена с помощью резонансных ядерных реакций.

Растворение. Конкурирующим гидратации процессом могло бы явиться растворение поверхностного слоя стекла, однако оно крайне незначительно (для кислых стекол, экспонировавшихся при обычных температурах) и не оказывает влияния на результаты определения глубины гидратации. Изучение распределения различных элементов по глубине слоя гидратации проводится фотоспектральным методом с возбуждением атомом пучком ионов Ar с энергией 18 кэВ (метод SIMS—Sputter Induced Photon Spectroscopy). Под действием пучка ионов происходит постепенно нарастающее

Таблица 35. Глубина растворения тектитов

Местонахождение	Возраст, млн лет	Глубина растворения, мкм		Среднее значение SiO_2 , %
		диапазон	среднее значение	
Австралия	0,7	0,4–26	6,1±5,5 (54) *	64,2±6,1 (46)
Берег Слоновой Кости	1	0,8–25	9,8±7,3 (25)	66,5±1,9 (24)
Северная Америка	35	0,2–28	4,3±6,0 (57)	71,2±6,8 (54)
	1	2,6–28	13,7±7,2 (12)	67,1±4,2 (12)
О-в Барбадос	35	7,0–24	11,9±4,6 (14)	78,4±2,7 (12)

*Цифры в скобках — количество проанализированных проб.

в глубину распыление поверхностного слоя, поэтому временное распределение интенсивности спектральной линии отражает глубинное распределение элемента. Подобным методом принципиально можно получать и распределение водорода. Однако в лабораторных экспериментах по изучению зависимости глубины слоя гидратации от времени линейная зависимость глубины от \sqrt{t} нарушалась, увеличение времени гидратации не приводило к увеличению глубины, достигался эффект насыщения. Подобное распределение могло быть объяснено лишь достижением равновесия между процессами гидратации и растворения. В последующих экспериментах выяснилось, что подобное распределение водорода обусловлено его потерями и, следовательно, методика SIMS непригодна для изучения распределения водорода (Tsong et al., 1981), а предположение о растворении поверхностного слоя со скоростью, сопоставимой со скоростью гидратации, является необоснованным.

Прямые определения растворимости тектитов были проведены Б. Глассом (Glass, 1984). Тектиты как объект исследований были выбраны по некоторым причинам. Прежде всего они широко распространены, их возраст известен, а химический состав меняется в широких пределах. В коллекции тектитов, используемых Б. Глассом, содержание SiO_2 менялось в интервале 45–82%, по возрасту они разделялись на две группы — 1 млн и 35 млн лет. Результаты определения слоя растворения приведены в табл. 35.

Основные выводы, полученные Р. Глассом, можно свести к следующим положениям: 1) континентальные тектиты растворяются интенсивнее по сравнению с глубоководными; 2) с увеличением глубины океана растворение увеличивается; 3) в глубоководных тектитах растворение происходит в основном до их захоронения; 4) интенсивность растворения обратно пропорциональна содержанию SiO_2 ; для океанических тектитов при определенном содержании SiO_2 растворение увеличивается с увеличением концентрации CaO , Na_2O , K_2O и уменьшением FeO и MgO , для континентальных тектитов положение обратное — растворение увеличивается с увеличением концентрации FeO , MgO и уменьшением Al_2O_3 , CuO , Na_2O и K_2O .

§ 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Изверженные породы

Методом гидратации можно датировать лишь вулканические стекла кислого состава, скорость гидратации в них значительно превышает растворение.

Дно океана сложено толеитовыми базальтами достаточно однородного состава, которые сформировались в процессах вулканизма срединно-океанских хребтов. Продукты кислого вулканизма в небольших объемах (не более 5%) образуются в пелагиали океана лишь при островном вулканизме. В донные отложения кислое вулканическое стекло попадает при эоловом переносе продуктов эруптивного извержения вулканов островных дуг.

И. Фридман и Н. Петерсон (Friedman, Peterson, 1971) показали, что в некоторых случаях может быть определено и время извержения базальтов. Так, на северном побережье Восточного озера (США) в небольшой расщелине, сложенной риолитовыми породами, фонтанирующая базальтовая магма переплавила часть поверхности риолита. В переплавленном риолите толщина слоя гидратации стекла составила 3 мкм. Для скорости гидратации авторы приняли значение $3,1 \text{ мкм}^2/\text{тыс. лет}$, полученное ранее для обсидиана из археологической стоянки, датированной радиоуглеродным методом, и получили возраст 2900 ± 400 лет. Риолитовые потоки на расстоянии 3,2 км имели этот же возраст, свидетельствуя о едином, в пределах погрешности, этапе вулканической деятельности, сопровождающем излиянием разных по составу вулканических пород. В этом же вулканическом районе были обнаружены базальтовые бомбы, которые в своей центральной части содержали и породы другого состава, включая риолит. В риолитовых стеклах для четырех бомб глубина слоя гидратации менялась в интервале 7,0–7,3 мкм, что при том же значении скорости гидратации дает возраст извержения 17 ± 2 тыс. лет.

Полученные значения возраста можно считать оценочными, так как скорости гидратации в исследованных образцах не определялись и датировки не подтверждены определениями возраста другими методами. В целом наиболее приемлемым объектом датирования методом гидратации является четвертичный кислый вулканизм островных дуг.

2. Осадочные породы

Породы со следами жизнедеятельности древнего человека. Кислое вулканическое стекло (обсидиан) древний человек использовал в качестве наконечников стрел, копий, ножей. При обработке образовывался свежий скол с нулевым слоем гидратации. На первых этапах изучение гидратации в обсидианах из палеолитических стоянок известного возраста проводилось для определения скоростей гидратации, но в дальнейшем, с усовершенствованием лабораторной техники определения скоростей, метод стал использоваться и самостоятельно. Погрешность определения возраста в значительной степени связана с правильностью определения температуры и ее климатических изменений за геологическое время.

Пепловые прослои донных отложений. При мощных эруптивных извержениях вулканов островных дуг огромные массы вещества переносятся на

расстояния в тысячи километров от источника и отлагаются в виде прослоев пеплов. В состав пеплов может входить и кислое вулканическое стекло. Стабильные температуры придонных вод и небольшие их изменения при смене климатических условий являются благоприятными для датирования факторами. Малые скорости гидратации вследствие низких придонных температур также, по-видимому, не следует рассматривать как не-благоприятный фактор. Так, при низких температурах, умеренных значениях pH и специфическом составе поровых вод растворимость кислых стекол низка (Federman, 1984). Об этом же свидетельствуют приведенные выше результаты измерения растворимости тектитов.

Озерно-ледниковые отложения. В некоторых случаях в этих отложениях встречается окатанная ледником обсидиановая галька. Толщина слоя гидратации этой гальки соответствует возрасту оледенения, при котором движущимся ледником произошло отделение обсидианового фрагмента от массивного основания изверженных пород и последующая его шлифовка. По гидратации обсидиановых галек, отобранных из двух ледниковых морен, удалось определить возраст двух последних ледниковых периодов в Йеллоустонском Национальном парке в штате Монтана (США) (Prierse et al., 1976). Скорость гидратации определялась по возрасту двух лавовых потоков, содержащих обсидианы, определенного калий-аргоно-вым методом. При получении практических результатов авторам пришлось столкнуться с решением двух проблем.

Во-первых, необходимо было выработать методику выделения гидратированных слоев, возникших вследствие гляциальной абразии. Растрескивание, после которого начинает нарастать слой гидратации, может быть вызвано разными причинами: оно возникает после охлаждения лавового потока, после замораживания в зимнее время, при землетрясениях и текстуральных подвижках. В исследованных гальках авторами выделено два типа трещин, вызванных ледниками.

Во-вторых, необходимо было отработать методику калибровки изменений скорости гидратации в связи со сменой климата. На рис. 62 схематически и упрощенно приведены результаты определения скорости гидратации и возраста. В нижней части рисунка гистограммы распределения измеренных глубин слоя гидратации имеют значительный разброс, несмотря на то, что предварительно отброшены значения, наиболее сильно отличающиеся от средних. Разброс обусловлен несколькими факторами: различием во времени ледниковой абразии, неточностью измерения глубины ($\sim 0,3$ мкм), различием почвенных температур, отличиями скорости гидратации из-за отличий химического состава, ошибочным отнесением измеренного слоя к ледниковому типу. Для среднего значения глубины гидратации для обсидианов из вулканических потоков вводилась поправка, учитывающая разность в $0,5^{\circ}\text{C}$ между температурами почвенных горизонтов и массива изверженных пород. Пунктирная линия на рисунке соответствует среднему значению скорости, рассчитанной по потокам известного возраста. Сплошные отрезки линий характеризуют изменения скорости гидратации в различные климатические циклы при условии, что отличие средних годовых температур в ледниковое и межледниковое время составляет 6°C , при этом принималось, что межледниковые условия существовали во временном интервале 0–11 тыс. лет, ледниковые – в интервалах 11–75 и 127–170 тыс.

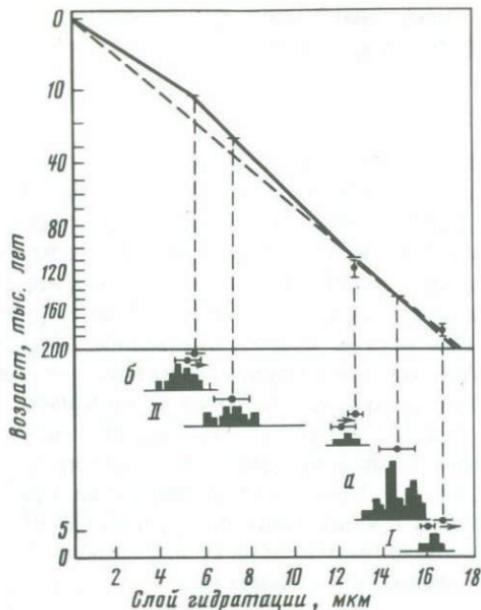


Рис. 62. Результаты определения скорости гидратации и возраста обсидианов из морен *a* и *б* – морены, I и II – лавовые потоки (Pierce et al., 1976)

лет. Для временных интервалов 75–127 и >170 тыс. лет принимались промежуточные значения. Полученный по результатам датирования возраст оледенений 30 и 140 тыс. лет хорошо согласуется с изотопно-кислородной шкалой изменения глобального климата и кривой изменения уровня Мирового океана.

Таким образом, метод определения возраста по гидратации кислого вулканического стекла является хорошо обоснованным и проверенным на образцах известного возраста во временном интервале до 1 млн лет. Высокоточная и чувствительная методика определения глубины слоя позволяет определять скорости гидратации в лабораторных условиях. Существенным недостатком метода, препятствующим его широкому внедрению, является сложная и громоздкая аппаратура – линейные ускорители ионов, которые имеются в сравнительно небольшом количестве крупных исследовательских физических центров. Некоторую неопределенность в получающиеся возрастные датировки могут вносить наши неточные знания о четвертичных температурах.

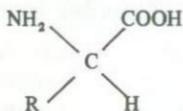
Изучение гидратации и растворения вулканических стекол начало усиленно проводиться за последние 20 лет в связи с изучением возможности захоронения на дне океана радиоактивных отходов, заплавленных в стекло.

Г л а в а 7. ГЕОХРОНОЛОГИЯ ПО СТЕПЕНИ РАЦЕМИЗАЦИИ АМИНОКИСЛОТ

§1. ВВЕДЕНИЕ

Организмы животных содержат приблизительно 70% воды и 30% сухого остатка, половину сухого остатка составляют белки. Основные процессы, происходящие в клетке (обмен веществ, деление), связаны с входящими в ее состав белками; из белков состоят катализаторы, регулирующие протекание химических реакций; гормоны, регулирующие процессы жизнедеятельности; биологические яды; вирусы. Белковое вещество коллаген, входящий в состав костей, кожи и сухожилий, обеспечивает прочность; белок кожи кератин защищает ткани от механических повреждений, он входит и в состав волос, ногтей, мышц, рогов, перьев.

Структурно белки построены из α -аминокислот. Аминокислоты представляют собой карбоновые кислоты, в которых один атом водорода замещен аминогруппой NH_2 . Если аминогруппа присоединена к атому углерода, связанному с карбоксильной группой COOH , такие аминокислоты называются α -аминокислотами, а атом углерода — α -атомом углерода. Общая формула α -аминокислот имеет вид



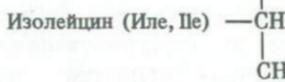
Важнейшие 23 α -аминокислоты, отличающиеся составом группы R , входящие в состав белков, приведены ниже с сокращенными обозначениями на русском и английском языках и формулой параметра R (Полинг Л., Полинг П., 1978):

Одноосновные аминокислоты

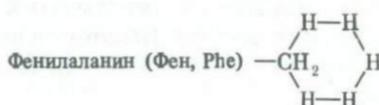
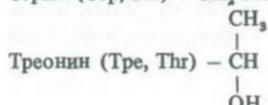
Глицин (Гли, Gly) — H



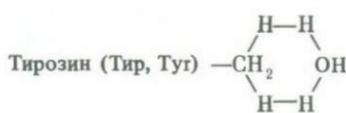
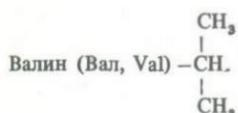
Аланин (Ала, Ala) — CH_3



Серин (Сер, Ser) — CH_2OH



Метионин (Мет, Met) — $\text{CH}_2—\text{CH}_2—\text{S—CH}_3$



Цистеин (Цис, Cys) —CH₂—SH



Двухосновные моноаминокислоты

Аспаргиновая кислота (Асп, Asp) —CH₂—COOH

Глутаминовая кислота (Глу, Glu) —CH₂—CH₂—COOH
 |
 CH₂—COOH

Оксиглутаминовая кислота —CH
 |
 OH

Одноосновные диаминокислоты

Аргилин (Арг, Arg) —CH₂—CH₂—CH₂—NH—C
 |
 NH₂

Лизин (Лиз, Lys) —CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—NH₂

Двухосновная диаминокислота

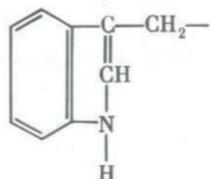
Цистин (Цис, Cys) —CH₂—S—S—CH₂

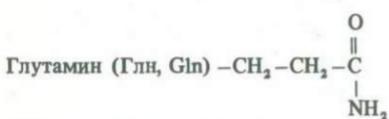
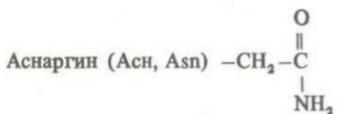
Аминокислоты, содержащие гетероциклические кольца

Гистидин (Гис, His) —CH₂—C(=NH)—CH
 N=CH

Пролин (Про, Pro) —H₂C—N(H)⁺—CH₂—C(=O)O
 |
 H₂C—CH₂

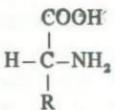
Оксипромин (ОН-Про, Hyp) —H₂C—N(H)⁺—CH₂—C(=O)O⁻¹
 |
 H₂C—CH₂
 OH

Триптофан (Три, Try) —




По химическому составу белки разделяются на две группы — простые, или протеины, состоящие из одних аминокислот, и сложные, или протеиды, в которых собственно белковая молекула соединена с другими компонентами (металлами, кислотами, углеводами и др.). Аминокислоты в белках связаны в сложные последовательные цепи различной длины. При нагревании в кислых и щелочных растворах белок подвергается гидролизу и распадается на составляющие его аминокислоты. При частичном гидролизе образуются соединения, содержащие несколько аминокислотных остатков, называемых пептидами.

α -Аминокислоты (за исключением глицина) могут существовать в двух изомерных (энантиомерных) формах (*L* — левой и *D* — правой), являющихся зеркальными отражениями друг друга и отличающихся пространственным расположением четырех групп, связанных с α -атомом углерода. Формулу, зеркальную по отношению к вышеприведенной общей формуле α -аминокислот, можно привести в следующем виде:

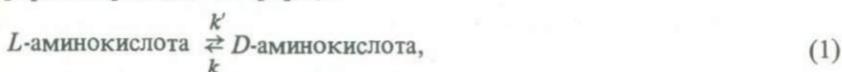


Лишь один из двух энантиомеров (*L*) обнаружен в живущих организмах, т.е. во всех встречающихся в природе живых организмах атом водорода, карбоксильная группа и аминогруппа занимают одинаковое положение в пространстве относительно связи C—R. Подобная система является термодинамически нестабильной и после отмирания организма происходит преобразование (рацемизация) *L*-формы в *D*-форму. Процесс этот происходит до достижения химического равновесия, при котором обе формы присутствуют в определенном соотношении. Каждая аминокислота рацемизирует со своей определенной скоростью. Для аминокислот с двумя центрами асимметрии (например, изолейцина) процесс изменения пространственного расположения групп называется эпимеризацией.

§ 2. ОСНОВЫ МЕТОДА

После захоронения и фоссилизации первичный протеин скелетных структур морских организмов подвергается диагенетическим изменениям, включающим гидролиз, частичный переход в непротеиновые аминокислоты или другие компоненты и рацемизацию (или эпимеризацию) первичных *L*-аминокислот в *D,L*-смесь.

В основу количественного описания процесса рацемизации положены обратимые реакции I порядка, в которых аминокислоты, находящиеся в *L*-форме, переходят в *D*-форму.



где k' , k — константы скорости реакции.

Кинетическое уравнение для этих реакций имеет вид (Bada, 1985)

$$\ln \left[\frac{1 + D/L}{1 - K(D/L)} \right] - \ln \left[\frac{1 + D/L}{1 - K(D/L)} \right]_{t=0} = (1 + K)kt, \quad (2)$$

где $K = k/k'$, для аминокислот с одним центром симметрии $K=1$, для двух центров симметрии K отличается от 1; D/L — отношение *D*-форм к *L*-формам в изучаемом образце; t — время, прошедшее с момента отмирания организма.

Константа скорости реакции зависит от многих факторов: температуры, видового состава организмов исследуемого осадка, pH среды, прочности связи протеиновых цепей и др. Зависимость от температуры и вида выражается уравнением Аррениуса

$$k = A e^{-E/RT}, \quad (3)$$

где A — частотный фактор, определяемый видом организма; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура, °К.

Энергию активации и частотный фактор можно определить экспериментально, моделируя процесс рацемизации в лабораторных экспериментах при высоких температурах. Эти модельные эксперименты имеют два принципиальных недостатка: во-первых, экстраполяция экспериментальных результатов на природные температуры приводит к большим погрешностям; во-вторых, может быть поставлена под сомнение сама возможность перенесения результатов, полученных для высоких температур, на низкие, природные эти зависимости могут описываться и разными закономерностями. Соотношение (3) обычно выражают в форме

$$\lg k = C + B/T, \quad (4)$$

где C и B — постоянные, определяемые в лабораторных экспериментах.

Основные предпосылки получения достоверных датировок методом рацемизации аминокислот можно сформулировать в виде следующих положений:

- 1) кинетика реакции описывается соотношением (2);
- 2) зависимость константы скорости реакции от температуры, определенная в лабораторных условиях при повышенных температурах, справедлива и для температур, при которых экспонируются образцы в природе;
- 3) должна быть известна температура или закономерности ее изменения за определяемое геологическое время;
- 4) система (изучаемые осадки) должна быть замкнута относительно изучаемых аминокислот, т.е. за геологическое время они не должны поступать в систему извне и удаляться из нее.

Возрастной интервал метода определяется прежде всего значением скорос-

Таблица 36. Период полураспада рацемизации трех аминокислот (Bada, 1985)
(годы, кроме указанных дней)

Образец, местонахождение	Период полураспада		
	Аспаргиновая кислота	Аланин	Изолейцин
Водные растворы 100° С, pH = 7–8			
Свободные аминокислоты	30 дн.	120 дн.	300 дн.
Протеины	1–3 дн.	—	—
Живое органическое вещество			
Зубы млекопитающих	350	—	—
Отложения плейстоцена и голоцен			
Кости и зубы:			
Египет и Судан	3500	1 · 10 ⁴	—
Восточная Африка	0,5–20 · 10 ⁴	—	1–3 · 10 ⁵
Побережье Южной Калифорнии	3 · 10 ⁴	10 ⁵	—
Ущелье Ла Бреа, Калифорния	10 ⁵	—	—
Саскачеван, Канада	10 ⁵	—	—
Раковины:			
Южная Флорида *	—	—	6 · 10 ⁴
Бермудские острова **	—	—	10 ⁵
Южная Калифорния *	—	—	10 ⁵
Озеро Бонневиль, Юта, США **	—	—	4 · 10 ⁴ –10 ⁵
Канадская Арктика *	—	—	3 · 10 ⁵
Растительный материал:			
Зерно, Южная Калифорния	2 · 10 ⁴	—	—
Сосна, Белые Горы, Калифорния	3 · 10 ⁴	—	—
Глубоководные осадки:			
Кремнистые	10 ⁵	2 · 10 ⁵	2 · 10 ⁵
Карбонатные	10 ⁵	2 · 10 ⁵	2 · 10 ⁵
Фракция, не растворимая в HCl	10 ⁶	2 · 10 ⁶	5 · 10 ⁶

* Двусторчатый моллюск,

** Гастропода.

ти рацемизации. Количественно она выражается обычно значением периода полураспада (half-life), характеризующим временной интервал, за который величина D/L достигает значения 0,33. В табл. 36, по данным разных авторов, приведены значения периода полураспада для трех аминокислот различных органических соединений, экспонировавшихся при различных температурах (Bada, 1985).

Выбор аминокислоты, по которой может быть проведено датирование, определяется необходимостью выполнения четырех вышеперечисленных положений, при этом величина периода полураспада должна обеспечить перекрытие требуемого возрастного диапазона.

После отмирания организма величина отношения энантиомеров может меняться в процессах, отличных от рацемизации. Эти изменения объединяются общим термином "загрязнение". Наиболее эффективно величина отношения энантиомеров может изменяться при бактериальной деятель-

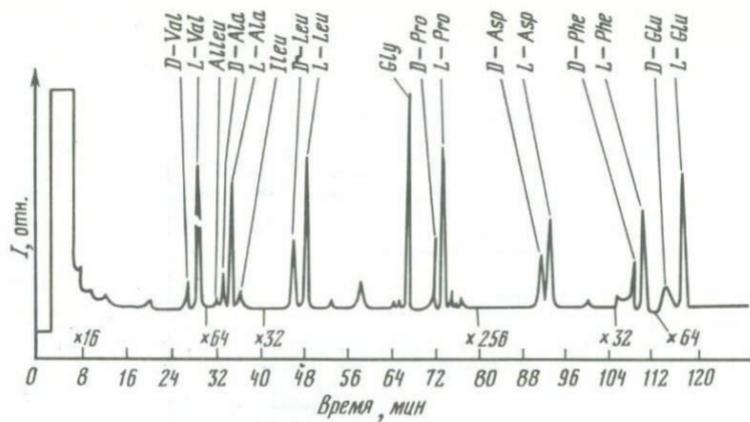


Рис. 63. Газовая хроматограмма аминокислот раковин *Saxidomus* (залив Виллапа, штат Вашингтон) (Kvenvolden et al., 1979)

ности, в процессе которой происходит разложение старого и синтез нового органического вещества, и при нарушении герметизации системы, при которой происходит привнос или вынос органического вещества грунтовыми водами. Детально процессы загрязнения рассмотрены в обзоре О.Б. Парунина (1982).

Критерием загрязнения, обусловленного бактериальной деятельностью, является наличие небелковых аминокислот; β -аланина и γ -аминомасляной кислоты, которые образуются ферментативным декарбоксилированием аспаргиновой и глутаминовой кислотами в результате деятельности микроорганизмов, но имеются сведения и о том, что γ -аминомасляная кислота может иметь и диагенетическое происхождение. Критерием загрязнения может явиться наличие в образце неустойчивых аминокислот серина и треонина, а также отличие величины D/L от равновесного значения в образцах, возраст которых превышает время, необходимое для достижения равновесия с учетом скорости рацемизации. Наличие большого количества аминокислот с широким спектром скоростей рацемизации делает этот критерий особенно предпочтительным.

Соотношения (2) и (4) позволяют решать две взаимоисключающие задачи:

1) по известной средней температуре, при которой экспонировались образцы, и величине отношения D/L определяется возраст образца;

2) по известному возрасту образца и измеренной величине отношения D/L определяется среднее значение температуры.

Методика проведения геохронологических исследований включает три основные операции:

1) установление численных параметров и области применимости уравнения кинетики;

2) выявление численных параметров зависимости константы скорости реакции от температуры;

3) восстановление термальной истории изучаемого объекта.

Экспериментально величина отношения энантиомеров определяется

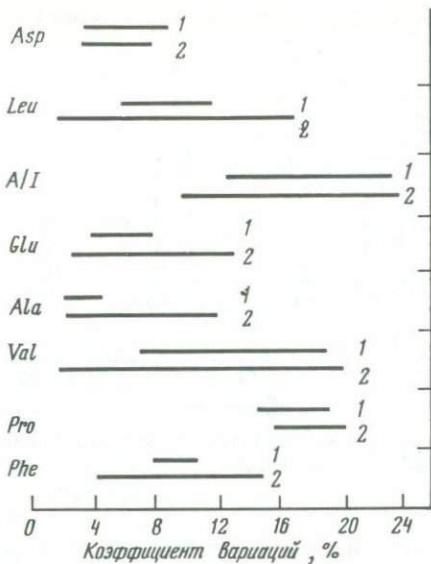


Рис. 64. Диапазон коэффициентов вариаций результатов измерения энантиомерного отношения для разных аминокислот в 11 различных лабораториях ионообменным методом (1) и методами газовой хроматографии (2) (Wehmiller, 1984)

несколькими методами: методом высокопроизводительной жидкостной хроматографии (HPLC) и методами газовой хроматографии (GC). Энантиомеры отличаются по химическим свойствам и могут быть разделены на ионообменных системах. Стоимость анализа методом жидкостной хроматографии низка, методика подготовки проб достаточно проста, метод производителен и поэтому используется в большей части лабораторий.

Методы газовой хроматографии позволяют определять одновременно до 8 энантиомерных отношений. Но эти методы малопроизводительны, подготовка образца к анализу трудоемка, а время измерения велико, стоимость анализа достаточно высока. Этими методами плохо разрешается изолейцин, по которому проводят датирование раковин моллюсков и других биогенных карбонатов. Для улучшения разрешения в регистрирующей части используются масс-спектрометры (GC/MS-метод). Методы газовой хроматографии различаются по составу вещества, покрывающего стенки капилляров, на которых происходит разделение. Для примера, на рис. 63 приведена газовая хроматограмма аминокислот раковины *Saxidomus* (залив Виллапа, США, штат Вашингтон, Kvenvolden et al., 1979).

Точность анализа. Результаты многократного снятия хроматограмм для одного и того же приготовленного препарата обычно находятся в пределах 2–3%-ной погрешности. Точность результатов, получаемых при многократной подготовке проб из одного образца, находится в пределах 3–5%. Если для анализа используются различные образцы одного вида из одновозрастного горизонта, точность определения находится в пределах 5–10% (Wehmiller, Belknap, 1982).

Сравнение результатов определения энантиомерных отношений в 11 ла-

баториях разными методами (три метода газовой хроматографии и ионообменный метод) выявило значительно больший их разброс (рис. 64). Коэффициент вариации имеет наименьшее значение для аланина, глутаминовой и аспаргиновой кислот (3–8%); для лейцина и фенилаланина он меняется от 5 до 10%, а для изолейцина, пролина и валина – в диапазоне 10–18% (Wehmiller, 1984). Эти вариации значительно превышают погрешности, достигаемые в отдельных лабораториях, и свидетельствуют о систематических ошибках, обусловленных методическими особенностями приготовления препаратов и их измерения. При высоких значениях коэффициента вариации усложняется сравнение результатов, получаемых разными лабораториями.

§ 3. БИОГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ

Органическое вещество биогенных карбонатов включено в слоистую матрицу карбоната кальция. Плотная матрица обеспечивает защиту белка от воздействия бактерий, грунтовых или иловых вод и стабилизирует условия хранения. Возрастные определения проводят измеренными D/L отношениями изолейцина, имеющего достаточно низкую скорость эпимеризации. D -форма изолейцина называется аллоизолейцином, а величина отношения D/L для изолейцина в литературе обозначается в виде alleu/ileu или alleu/iso, alle/ile, A/I.

Детальные изучения скорости эпимеризации изолейцина в пептидах (Kriensakul, Mitterer, 1978) выявили ее зависимость от положения изолейцина в пептидной цепи, природы сложных аминокислот и стабильности изолейцина в пептидах. Эксперименты проводились с пробами объемом 1 мл, содержащими 0,1% водного раствора исследуемого вещества при $pH = 8$. Пробы в атмосфере азота запаивались в пирексовые трубы и нагревались при температуре 152°C на песчаной бане. В конце нагрева часть образца гидролизовалась в 6N HCl при температуре 105°C в течение 24 ч. Экспериментальные результаты приведены в табл. 37. Начальные скорости эпимеризации изолейцина отличаются для различных связей, и для большей части исследованных образцов они на порядок больше по величине по сравнению со свободным изолейцином. Изолейцин эпимеризуется с высокими скоростями, если он находится на границе пептидных и протеиновых цепей; скорости эпимеризации низки, если он занимает внутреннее положение в цепи или находится в свободном состоянии. В зависимости от положения изолейцина скорости эпимеризации меняются в последовательности: NH_2 – граничное \gg внутреннее \gg свободные аминокислоты.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что реакции гидролиза в природных образцах оказывают решающее влияние на величину скорости эпимеризации, т.е. прочность пептидных связей в конечном итоге и определяет величину скорости эпимеризации. Кинетическая кривая, характеризуемая уравнением (2), для ископаемых биогенных карбонатов обычно имеет два линейных участка, разделенных транзитной зоной. Первый линейный участок характеризует скорость эпимеризации полного изолейцина (свободного и связанного), он простирается до значений alleu/ileu 0,3–0,9 в зависимости от типа карбоната. Второй линейный участ-

Таблица 37. Параметры, характеризующие гидролиз и эпимеризацию различных пептидных связей изолейцина и других аминокислот (Kriangsakul, Mitterer, 1978)

Образцы	Начальный коэффициент эпимеризации (10^{-2})	Коэффициент гидролиза, (10^{-3})	<i>alleu/ileu</i>	
			Полные аминокислоты	Свободные аминокислоты
Свободный изолейцин	0,45	—	—	—
<i>Le-Gly</i>	4,44	4,60	1,116	0,765 (24)
<i>Gly-Le</i>	3,00	—	—	—
<i>Le-Ala</i>	5,30	—	—	—
<i>Ala-Le</i>	2,77	3,9	1,004	0,582 (102)
<i>Le-Val</i>	2,51	0,98	0,890	0,681 (78)
<i>Val-Le</i>	2,09	—	—	—
<i>Le-Tyr</i>	3,40	1,70	0,929	0,837 (43)
<i>Tyr-Le</i>	0,38	2,51	0,570	0,381 (160)
<i>Le-Phe</i>	3,57	1,19	1,051	1,051 (160)
<i>Phe-Le</i>	0,36	5,42	0,503	0,446 (160)
<i>Le-Gly-Gly</i>	14,5	2,51	1,151	0,669 (23)
<i>Gly-Gly-Le</i>	0,57	68,8	0,158	0,097 (23)
Альбулин	0,64	2,52	0,461	1,142 (72)
Эледоксин	1,38	1,49	1,00	0,95 (92)
Инсулин	0,96	0,49	0,831	0,932 (99)
Мелитин	3,01	4,27	0,821	0,754 (70)
Окситоцин	1,02	9,62	0,427	0,47 (48)
Раковина <i>Mercenaria</i>	2,33	14,3	0,459	0,635 (24)

В скобках — время нагрева, ч.

ток характеризуется значительно меньшей скоростью, определяемой эпимеризацией свободного изолейцина.

Процесс эпимеризации биогенных карбонатов, учитывая вышеизложенное, можно представить происходящим в несколько этапов (Kriangsakul, Mitterer, 1978):

1) первоначально весь изолейцин практически полностью занимает внутреннее положение в пептидной цепи, частичный гидролиз приводит к его перемещению в граничное положение, в котором скорость эпимеризации значительно возрастает;

2) как следствие, фракция свободного изолейцина будет иметь величину отношения *alleu/ileu*, значительно большую по сравнению со связанным изолейцином;

3) после гидролиза свободный изолейцин эпимеризуется уже с значительно меньшей скоростью (второй линейный участок).

В конечном итоге три важных фактора определяют величину *D/L* в изучаемом органическом веществе, естественно, за исключением самой реакции эпимеризации (Kimber et al., 1986):

1) динамика диагенеза органического вещества — баланс между свободными аминокислотами и аминокислотами, все еще остающимися в пептидных цепях;

- 2) положение аминокислоты в пептидной цепи;
- 3) концентрация свободных аминокислот и низкомолекулярных пептидов, все еще остающихся в системе (полностью не разрушенные пептиды, не удаленные выщелачиванием).

Природные системы, в которых не происходит значительных потерь при выщелачивании вещества с низким молекулярным весом, обычно имеют и высокие значения отношения D/L .

Влияние температуры не ограничивается зависимостью от нее константы скорости реакции, выраженной уравнением Аррениуса. Температура, вместе с режимом влажности, влияет на скорость рацемизации через реакции гидролиза, растворения и потери при выщелачивании. Эти факторы вызывают вариации измеренных D/L отношений для образцов одного вида из одновозрастного горизонта.

Учитывая вышеизложенное, для улучшения датирования целесообразно проводить исследования по наиболее стабильной фракции пептидов, которую можно было бы выделить из образца, но критериев для выделения подобной фракции пока не выработано. В некоторых исследованиях рассматриваются результаты раздельно по свободным аминокислотам (*free*), по полным аминокислотам (*total*), являющихся суммой свободных и входящих в состав протеинов, или по аминокислотам, входящим только в состав протеинов (*protein*) (Masters, Bada, 1977; Szabo et al., 1981; Nelson, 1982; Brigham, 1983). Дополнительным преимуществом использования только протеиновой фракции является меньшая скорость рацемизации, что принципиально позволяет увеличить временной интервал датирования.

1. Раковины моллюсков

Большая часть результатов по практической реализации метода аминокислотной хронологии выполнена по раковинам моллюсков. Это объясняется, с одной стороны, их частой встречаемостью в четвертичных осадочных образованиях и хорошей сохранностью протеинов во внутренних частях слоистой матрицы, а с другой — возможностью сравнения с результатами, полученными радиоуглеродным методом (до 40–45 тыс. лет) по раковинам, и с результатами определения возраста кораллов $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методом (до 300–350 тыс. лет), отобранных на морских террасах, на которых практически всегда встречаются и раковины (Mc Cartan et al., 1982).

1.1. Общее рассмотрение

Детальные геохронологические исследования, связанные с выявлением кинетики реакции и установлением зависимости константы скорости реакции от температуры, целесообразно проводить лишь для образцов, удовлетворяющих ряду требований (Wehmiller, Belknap, 1982): 1) образец должен иметь хорошую минералогическую и структурную сохранность; 2) образцы, отобранные из одного локального обнажения, должны обеспечивать воспроизводимость результатов; 3) величины D/L должны иметь согласованные значения для различных аминокислот одной раковины или для одной аминокислоты из различных раковин одновозрастных отложений; 4) нестабильные аминокислоты серин и треонин должны

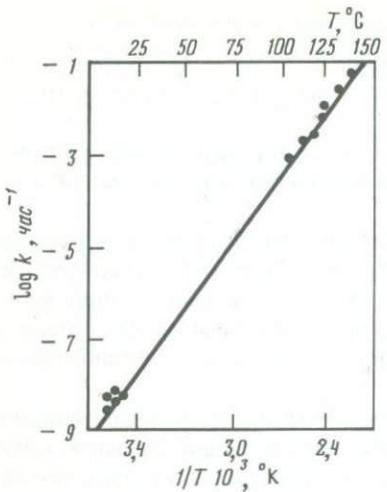


Рис. 65. Результаты определения зависимости константы скорости рацемизации от температуры (Mitterer, 1975)

отсутствовать (критерий отсутствия загрязнений); 5) необходимо проведение сопоставлений величины D/L отношений для фракций свободных и полных аминокислот.

Уравнение кинетики для изолейцина ($K = k/k' = 1/1,30$) может быть написано в виде соотношения

$$k = \frac{1}{1,77t} \left\{ \ln \left[\frac{1 + alleu/ileu}{1 - 0,77(alleu/ileu)} \right] - A_0 \right\}.$$

Для большей части перечисленных выше аминокислот с одним центром симметрии его можно написать в виде

$$k = \frac{1}{2t} \left\{ \ln \left[\frac{1 + D/L}{1 - D/L} \right] - A_0 \right\},$$

где t — время; A_0 — начальное значение выражения, стоящего в вышеприведенных соотношениях перед A_0 . Величина A_0 невелика, ее определяют прямыми измерениями в современных раковинах. Так, для изолейцина раковины *Hiatella arctica* из Арктического бассейна Канады $A_0 = 0,032$ (Szabo et al., 1981), для изолейцина раковин типа *Mercenaria*, широко распространенного на восточном побережье США, $A_0 = 0,018$ (Mitterer, 1975); для раковины *Saxidomus*, распространенной на западном побережье США, для лейцина $A_0 = 0,02$, аспаргиновой кислоты — $A_0 = 0,03$, глутаминовой кислоты — $A_0 = 0,03$ (Kvenvolden, et al., 1979). Важнейшим параметром для геохронологии является интервал значений D/L , в пределах которого справедливо уравнение кинетики. Его величина определяется в экспериментах по нагреву, для вышеупомянутого моллюска *Mercenaria* уравнение для изолейцина справедливо до значений $D/L = 0,90$ по данным работы (Mitterer, 1975), но всего лишь до 0,60 по данным работы (Kvenvolden et al., 1979), для двустворчатого моллюска *Chione* это же значение — 0,58; для сравнения — для фораминиферовых осадков эта величина составляет 0,35 (Mitterer, 1975).

Связь константы скорости реакции с температурой устанавливается уравнением Аррениуса; постоянные, входящие в состав уравнения, определяются в лабораторных экспериментах при высоких температурах либо прямыми определениями в образцах, для которых известен возраст и температуры, при которых они экспонировались. Р. Миттерер (Mitterer, 1975) сравнил результаты, полученные в экспериментах по нагреву, с прямыми определениями константы реакции для раковин *Mercenaria*, отобранных на п-ове Флорида, возраст которых был определен радиоуглеродным методом, а за средние температуры были приняты современные значения в точках отбора, усредненные за несколько десятков лет, так как температуры второй половины голоценов существенно не отличались от современных.

Таблица 38. Результаты определения параметров эпимеризации изолейцина в раковинах *Mercenaria* (Mitterer, 1975)

Образец	Возраст, ^{14}C , лет	Средняя температура, $^{\circ}\text{C}$	<i>alleu/ileu</i>	$k, \text{лет}^{-1}$
FLA-05	1160±120	22	0,05	$3,41 \cdot 10^{-5}$
FLA-08	1450±100	23,5	0,08	$4,77 \cdot 10^{-5}$
MEX-10	2070	23	0,10	$4,30 \cdot 10^{-5}$
FLA-16	3440±110	23,5	0,16	$4,30 \cdot 10^{-5}$
GA-09	3468	19,6	0,09	$2,28 \cdot 10^{-5}$
FLA-18	4500±250	22,0	0,18	$3,73 \cdot 10^{-5}$
FLA-17	4550±275	22,0	0,17	$3,47 \cdot 10^{-5}$

Результаты приведены на рис. 65 и в табл. 38, они аппроксимируются следующими зависимостями:

$$\text{для природных образцов} - \lg k = 17,99 - 6625/T^{\circ}\text{K},$$

$$\text{для лабораторных экспериментов} - \lg k = 17,29 - 6415/T^{\circ}\text{K},$$

$$\text{для обеих серий} - \lg k = 17,29 - 6417/T^{\circ}\text{K}.$$

Близость результатов лабораторных экспериментов к усредненному значению отражает скорее недостаточную точность аппроксимации, получаемую по природным образцам, вследствие малых вариаций природных температур, нежели большую достоверность лабораторных экспериментов. Разброс значений для природных образцов может быть обусловлен неточной оценкой температуры в точке отбора или какими-либо особенностями диагенетических преобразований в раковинах, нарушающих выполнимость уравнения Аррениуса. Этот разброс и определяет значительные отличия коэффициентов, но он лежит в пределах погрешности аппроксимации, и на основании этих экспериментов нельзя делать заключения о достоверности лабораторных опытов. По результатам экспериментов величина энергии активации составила значение 29,4 ккал/моль.

Для раковин *Hiatella arctica* из района Канадской Арктики в работе (Szabo et al., 1981) с использованием датировок $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методом получено соотношение

$$\lg k = 17,7 - 6399/T^{\circ}\text{K}.$$

Температура, при которой экспонируются образцы за геологическое время, является главным и решающим параметром при определении возраста. Трудности определения этой температуры очевидны. За четвертичный период климат многократно менялся, и естественно, что речь идет о некотором среднем значении температуры, которое может быть использовано для определения константы скорости реакции и последующего определения возраста. Наиболее прямой путь оценки температуры обычно включает: 1) определение современных температур атмосферы, усредненных за интервал времени в несколько десятков лет; 2) изучение изоляционных свойств осадков; 3) постулирование или оценка вариаций температуры в четвертичное время.

Не вызывает затруднений лишь определение средних температур атмосферы, так как во многих точках регулярные измерения проводятся не



Рис. 66. Методика расчета эффективных четвертичных температур (EQT) вдоль Атлантического побережья США (Wehmiller, Belknap, 1982)

a – модель для определения измерений EQT за последние 125 тыс. лет; *b* – изменение современных температур (1) и изменение EQT 120 тыс. лет назад (2)

один десяток лет. Для определения изменения температуры с глубиной осадка обычно используется модель Р. Гейгера, в соответствии с которой отличие (Δ) между средней температурой на глубине z и средней температурой описывается выражением

$$\Delta = \Delta_0 e^{-az},$$

где Δ_0 – это же отличие на границе атмосфера–осадок, a – постоянная. Для изученных в работе (Wehmiller, 1977) осадочных пород Калифорнии, из которых извлекались раковины моллюсков, постоянные имели значения $\Delta_0 = 14,9^{\circ}\text{C}$, $a = 0,040 \text{ см}^{-1}$ при средней температуре воздуха $16,0^{\circ}\text{C}$.

Наибольшие затруднения вызывает определение средней температуры, при которой экспонируется образец: ее называют эффективной четвертичной температурой (Effective Quaternary Temperature – EQT) и она представляет собой взвешенное среднее, характеризующее кинетический эффект всех температур, в которых экспонировался образец определенного возраста (Wehmiller, Belknap, 1982). Для определения EQT обычно используется изотопно-кислородная шкала, по которой лишь фиксируются время и масштаб климатических изменений, а их интенсивность оценивается по региональным параметрам какими-либо методами (по изменению видового состава планктонных организмов, палинологическими методами, по климатическим моделям и др.). На рис. 66, *a* приведена кривая, характеризующая изменение EQT за последние 125 тыс. лет для Атлантического побережья США. Кривая калибрована определениями в трех временных интервалах: 20 (EQT = $0,6\Delta T$), 80 (EQT = $0,55\Delta T$) и 120 (EQT = $=0,45\Delta T$) тыс. лет, где ΔT – изменение температуры от последнего ледниковья до современного времени. Например, если современная температура в регионе составляет 15°C и она уменьшается в ледниковое время на 8°C , значения EQT за 20, 80 и 120 тыс. лет окажутся равными соответственно 10,2; 10,6 и $11,4^{\circ}\text{C}$.

Достоверность датировок может быть выявлена их сравнением с результатами, полученными каким-либо другим методом, достоверность которого не вызывает сомнений. Для раковин моллюсков наиболее целесообразно использовать

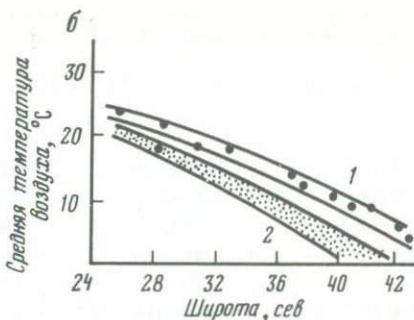


Таблица 39. Сравнение результатов определения возраста по эпимеризации изолейцина и радиоуглеродным методом для раковин Chione из Южной Калифорнии (Masters, Bada, 1977).

Лабораторный номер	Возраст по ^{14}C , лет	<i>alleu/ileu</i>	$k^*, 10^{-5} \text{ лет}^{-1}$	Возраст по эпимеризации, лет
LJ 3515	1370±40	0,050	2,4	1670
LJ 3173	2070±50	0,046	1,4	1460
UCLA 1496-B	3685±100	0,133 (0,076) **	3,2 (1,6)	5800 (2950)
GAK 4137	6790±140	0,149	2,0	—
LJ 3245	8120±90	0,155	1,7	6900
LJ 3160	8270±80	0,230	2,6	10800
LJ 3175	4590±60	0,291	6,1	14000
LJ 3176	5440±70	0,325 (0,226)	5,8 (3,9)	15800 (10600)
LJ 3507	7380±220	0,231	2,9	10800
LJ 3177	9260±100	0,295 (0,378)	3,1 (4,1)	14200 (18800)
LJ 3221	8040±110	0,170	1,9	7700
LJ 3220	8960±120	0,222	2,3	10400
LJ 3262	9080±120	0,164	1,6	7400
LJ 3263	6130±100	0,328 (0,246)	5,2 (3,8)	16000 (11600)
LJ 3219	6800±100	0,281	4,0	13500

* k рассчитывался по уравнению кинетики для $K = 0,95$; значения в скобках означают результаты, полученные по другому образцу раковины того же вида из одного возрастного уровня.

сообразно сравнение с результатами радиоуглеродного датирования. В работе (Masters, Bada, 1977) такое сравнение произведено с результатами, полученными по изолейцину раковин Chione, отобранных в Южной Калифорнии близ Сан-Диего; результаты приведены в табл. 39. Возраст по радиоизотопии аминокислот рассчитывался для значения $k = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ лет}^{-1}$, полученного для одного из образцов. Небольшие изменения температуры в голоцене (в пределах 1°C) изменяют значения k в пределах 20%. Полученный разброс значений k и отличия от радиоуглеродного возраста значительны (в некоторых случаях более чем в 2 раза). Учитывая линейную связь константы скорости реакции с возрастом и сложность процесса диагенетических преобразований, можно лишь констатировать, что этот разброс не будет меньше и во всем временном интервале метода датирования.

1.2. Модели

Прямой подход к датированию требует проведения трудоемких и детальных исследований, поэтому широкое распространение получили полукаличесственные модели, из которых наиболее известны нелинейная модель (nonlinear model) Ж. Вехмиллера и Д. Велкнапа (Wehmiller, Belknap, 1982) и расширенная линейная модель (extended linear model) А. Квенвольдена и др. (Kvenvolden et al., 1979).

Нелинейные модели были разработаны для западного и восточного побережий США на всем их протяжении. На западном побережье США для

анализа использовались раковины *Saxidomus*, *Protobrachia* и *Chione*, на восточном — двустворчатый моллюск *Mercenaria*. Основы построения модели рассмотрим на примере восточного побережья США. *Mercenaria* широко распространена в позднекайнозойских отложениях Атлантического побережья США и Мексиканского залива. Раковина содержит три структурных арагонитовых прослоя, отличающихся значительно по составу. Для анализа используется средний слой, легко выделяющийся зубоврачебным буром, мускульный рубец и область ключа для анализа не используются. Параметр A_0 для изолейцина этого моллюска приведен в предшествующем разделе. Построение модели проводится в несколько этапов

1. Вдоль всего широтного профиля рассчитываются средние за несколько десятков лет современные температуры воздуха (кривая 1) на рис. 66, б).

2. Рассчитывается широтное распределение перепада температур между современными значениями и температурами максимума ледникового периода (стадия 2 изотопно-кислородной шкалы). Кроме вышеупомянутых в предшествующем разделе методов, используются и определения палеотемператур по рацемизации аминокислот в образцах известного возраста, обычно это раковины или кораллы из береговых террас, возраст которых определялся радиоуглеродным или $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методом. Для Атлантического побережья США были получены следующие значения ΔT : 12–16°C для 40° с.ш.; 8–12°C для 33° с.ш.; 4–8°C для 25° с.ш.

3. По модельной кривой (см. рис. 66) и широтному распределению ΔT мы получаем возможность рассчитать для каждой широты зависимость EQT от возраста. Как пример, на рис. 66, б (кривая 2) приведена широтная зависимость EQT для временного интервала 120 тыс. лет.

Полученная зависимость EQT от возраста для требуемой широты вместе с уравнением кинетики и уравнением Аррениуса устанавливает непростую, но однозначную связь величины D/L с возрастом образца. Простая графическая интерпретация связывает лишь значения возраста, D/L и EQT. На рис. 67 приведена такая зависимость для лейцина раковин *Mercenaria* для Атлантического побережья США.

Эффективные четвертичные температуры (EQT) в большей степени зависят от широты, их связь с возрастом выражена значительно слабее, поэтому по шкале EQT появляется возможность отложить и приблизительные широты.

Нелинейная модель позволяет по величине отношения D/L и широте места отбора раковины определить ее возраст, но точность определения в значительной мере ограничена теми предпосылками, которые положены в основу модели, и надежностью определения и аппроксимации палеотемператур. Модель не учитывает изменений температуры при хранении образца в слое осадка, в этом случае следует вводить дополнительные поправки.

Связь константы скорости реакции с температурой, характеризуемая уравнением Аррениуса, количественно выявляется в лабораторных экспериментах при повышенных температурах, достоверность которых, как указывалось выше, может быть подвергнута сомнению. Практически авторы модели (Wehmiller, Belknap, 1982) рекомендуют использовать два таких соотношения: ранее рассмотренную нами зависимость, полученную в работе (Mitterer, 1975): $\lg k = 17,29 - 6417/T^\circ\text{K}$, или выражение, полученное Ж. Байдой и Р. Шредером: $\lg k = 15,77 - 5939/T^\circ\text{K}$. Отличия в возрастах, рассчитан-

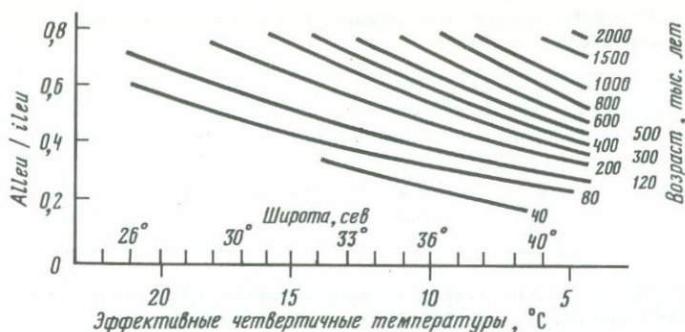


Рис. 67. Зависимости, связывающие измеренное значение D/L , возраст образца и эффективные четвертичные температуры для раковин *Mercenaria* (Wehmiller, Belknap, 1982)

ных по этим соотношениям, значительны. Этого недостатка лишена рассматриваемая ниже модель.

Расширенная линейная модель иллюстрирует несколько отличный подход к определению возраста. В основу модели положены два достаточно общих предположения: 1) рацемизация для выбранного типа моллюска описывается уравнением кинетики I порядка; 2) это же уравнение справедливо для раковин того же вида, отобранных в других отложениях, возраст которых известен (калибровочные раковины). Рассмотрим методику определения возраста раковин *Saxidomus*, отобранных в осадках зал. Виллапа на западном побережье США, штат Вашингтон (Kvenvolden et al., 1979).

В осадках залива были выделены стратиграфические единицы: (I + II) и IV, возраст которых предполагалось определить по рацемизации трех аминокислот: лейциновой, аспаргиновой и глутаминовой. Значение параметра A_0 в уравнении кинетики для *Saxidomus* приведено в предшествующем разделе. Определение интервала значений D/L , в котором это уравнение справедливо для *Saxidomus*, не проводилось, но авторы на основании результатов, полученных по раковинам другого вида, предположили, что для зафиксированных значений D/L (не превышающих 0,57) для трех вышеупомянутых аминокислот это уравнение справедливо.

В качестве калибровочных использовались раковины того же вида, отобранные на террасе о-ва Санта-Крус (Калифорния). Возраст террасы лежит в интервале 68–100 тыс. лет, средняя температура современной атмосферы – 13,7°C, EQT определялась так же, как и для нелинейной модели, ее значение оказалось равным 10,7°C (T_1). Для зал. Виллапа для EQT было принято значение 7,1°C (T_2). Для ее определения использовались данные Ц.Хойзера, в соответствии с которыми средняя температура на Тихоокеанском побережье штата Вашингтон за последние 47 тыс. лет меньше современной на 3,6°C, это значение поступило авторами модели и на большие временные интервалы. Энергия активации в уравнении Аррениуса принималась равной 29,4 ккал/моль (это значение, как указывалось ранее, было получено в работе (Mitterer, 1975) для изолейцина раковин *Mercenaria*; Ж. Бада показал, что это значение может быть

Таблица 40. Результаты определения константы скорости реакции раковин *Saxidomus* (Kvenvolden et al., 1979)

Возраст калибровочных раковин, тыс. лет	$k_1 (10^{-6})$, $T_1 = 10,7^\circ \text{C}$			$k_2 (10^{-6})$, $T_2 = 7,1^\circ \text{C}$		
	Leu	Asp	Glu	Leu	Asp	Glu
68	6,5	7,6	4,8	3,3	3,8	2,4
100	4,4	5,2	3,2	2,2	2,6	1,6

Таблица 41. Результаты определения возраста по рацемизации аминокислот раковин *Saxidomus* (Kvenvolden et al., 1979)

Возраст калибровочных раковин, тыс. лет	Стратиграфические единицы					
	IV			I + II		
	Leu $\frac{D}{L} = 0,31$	Asp $\frac{D}{L} = 0,47$	Glu $\frac{D}{L} = 0,24$	Leu $\frac{D}{L} = 0,48$	Asp $\frac{D}{L} = 0,56$	Glu $\frac{D}{L} = 0,38$
68	90	120	120	150	150	150
Среднее		100			150	
100	130	170	130	230	220	230
Среднее		140			230	
Средняя оценка		120±40			190±40	

принято и для разных аминокислот в костях, поэтому для исследуемых раковин *Saxidomus* было принято это же значение). Константу скорости реакции для раковин из зал. Виллапа (k_2) можно рассчитать по соотношению $\ln(k_2/k_1) = E(T_2 - T_1)/RT_1T_2$, которое легко может быть получено из уравнений Аррениуса, написанных для обеих раковин (исследуемой и калибровочной). Константа скорости реакции для раковин из Санта-Крус (k_1) определялась по уравнению кинетики. Результаты расчетов приведены в табл. 40, 41, они проводились для двух предельных возрастных интервалов калибровочных раковин, а рассчитанные значения возраста усреднялись по результатам для трех различных аминокислот и по двум временным интервалам. Наибольшую погрешность в конечные результаты вносит неточное значение возраста калибровочных раковин.

Основное отличие рассмотренной модели от общепринятого подхода заключается в том, что результаты, полученные по раковинам известного возраста, используются не для оценки палеотемператур, а для непосредственного расчета константы скорости реакции без использования результатов лабораторных исследований при высоких температурах.

1.3. Аминостратиграфия

Рассмотренные теоретические модели, положенные в основу хронологии по рацемизации аминокислот, требуют выполнения предположений, которые практически никогда не реализуются. Поэтому в последние годы боль-

шая часть ученых используют реакцию рацемизации в геохронологии с несколько иных позиций.

Циклически меняющийся климат четвертичного периода приводил к накоплению осадков, состав которых менялся синхронно с климатом, что в ряде случаев позволяет выделять стратиграфические толщи по их литологическому составу. Каждая стратиграфическая единица отражает условия накопления осадков определенной климатической фазы (изотопно-кислородной стадии) и может быть охарактеризована средним значением D/L моллюска определенного вида или некоторым интервалом изменения этого отношения. Выделяемые по глубине стратиграфические последовательности определенной климатической фазы (теплой или холодной) могут быть охарактеризованы нарастающими значениями D/L . По величине D/L определенная стратиграфическая толща может быть выделена и идентифицирована в разрезе. Аналогично могут быть охарактеризованы и идентифицированы морские террасы, формирование которых проходило в определенные климатические фазы.

Подобная аминостратиграфия, т.е. расчленение осадочных толщ по величине отношения энантиомеров, требует лишь определения величины D/L , переход к значениям абсолютного возраста может быть проведен только датированием выделенных стратиграфических единиц методами изотопной геохронологии или палеомагнитным методом. Рассмотрим наиболее характерные примеры получения практических результатов методом аминостратиграфии.

Береговые террасы. В тектонически активных районах с мощными вертикальными движениями на поверхности фиксируется последовательность воздымающихся террас, отражающих периодическое изменение уровня океана. В работе (Karrow, Bada, 1980) исследованы такие террасы на южной оконечности Калифорнийского полуострова. По величине отношения энантиомеров изолейцина раковин *Chione*, *Tivela* и *Mytilus* было выделено 5 групп террас, возрастная привязка которых осуществлялась комплексом методов, результаты приведены в табл. 42.

По изолейцину раковин *Saxidomus* с учетом современного широтного градиента температуры вдоль Тихоокеанского побережья США авторы работы (Kennedy, Lajoie, 1982) выявили закономерности изменения величины отношения энантиомеров, а по отдельным датировкам радиоуглеродным и $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методами выделили тренды, соответствующие 1, 3, 5 изотопно-кислородным стадиям высокого уровня стояния вод Мирового океана (рис. 68, а). Таким же образом по изолейцину раковин *Glycymeris* и *Arga* и современному распределению температур в Средиземном море было выделено 5 аминозон (*C, E, F, G, K*), привязка которых к изотопно-кислородной шкале проводилась в основном датированием кораллов $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методом (рис. 68, б).

Прибрежные осадки. Небольшое количество материала, требуемого для аминокислотного анализа, благоприятствует проведению исследований кернов осадков, отобранных трубками, в которых раковины моллюсков встречаются чаще в единичных экземплярах. По единичным раковинам невозможно определить возраст традиционными изотопными методами, но при достаточно резкой смене состава осадков, отвечающих различным климатическим fazam, удается надежно расчленить их по ве-

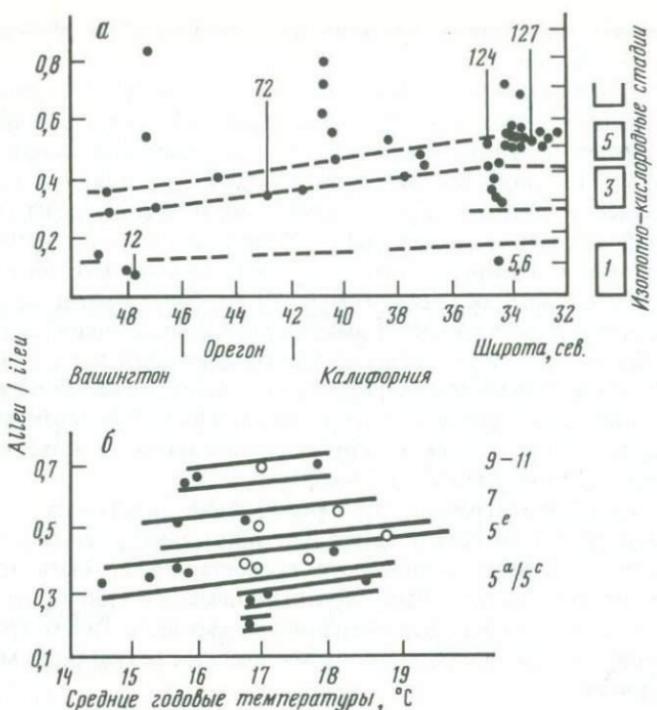


Рис. 68. Аминостратиграфия морских террас по величине отношения энантиомеров
 а — Тихоокеанское побережье США, изолейцин раковин *Saxidomus* (Kennedy, Lajoie, 1982), цифры — возраст, тыс. лет; б — бассейн Средиземного моря, изолейцин раковин *Glycymeris* и *Arca* (Hearty et al., 1986), на станциях в кружках определялся возраст $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методом

Таблица 42. Результаты разделения на группы разного возраста морских террас юга Калифорнийского п-ова по величине alleu/ileu

Группа	Терраса, условно	Возраст, тыс. лет	alleu/ileu		
			Chione	Tivela	Mytilus
I	1	100	0,30	—	—
II	2	120	0,34	0,40	0,78
	3		—	0,43	—
	4		—	—	0,64
	5		0,36	—	—
	6		0,39	—	—
	7		0,36	—	—
III	8	200	0,58	—	—
	9		0,50	—	—
	10		0,51	—	—
	11		0,55	—	—
	12		0,59	—	—
IV	13	300	0,68	—	—
V	14	1000	—	1,2	—

Таблица 43. Аминозоны морских осадков западной части Гренландии (Funder, Simonarson, 1984).

Зона	<i>alleu/ileu</i> (среднее значение и интервал изменений)		Возраст, тыс. лет	Вид раковин
	полные аминокислоты	свободные аминокислоты		
I	0,54 (0,41 – 0,72)	0,97 (0,78 – 1,09)	235–1800	Hiatella arctica Mya truncata Clinocardium ciliatum
II	0,10 (0,093–0,12)	0,31 (0,28–0,35)	130	Hiatella arctica
III	0,052 (0,047–0,059)	0,22 (0,20–0,24)	Голоцен	Hiatella arctica Mya truncata

Таблица 44. Результаты, характеризующие надежность выделения аминозон морских осадков методом дискриминантных функций, % (Nelson, 1982)

Выделенная аминозона	Количество образцов	Реальное распределение образцов по величине в зонах 1–8							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	15	100	0	0	0	0	0	0	0
2	12	0	93	7	0	0	0	0	0
3	53	2	7	85	6	0	0	0	0
4	45	0	0	7	89	4	0	0	0
5	53	0	0	0	9	85	6	0	0
6	48	0	0	0	0	4	92	4	0
7	53	0	0	0	0	1	6	91	2
8	16	0	0	0	0	0	0	0	100

личине отношения D/L . Так, морские осадки в западной части Гренландии надежно расчленяются по величине *alleu/ileu* раковин трех видов на три аминозоны (Funder, Simonarson, 1984), возраст которых оценен анализом фауны (табл. 43).

Часто измеренные по разрезу осадочной толщи величины отношения энантиомеров образуют последовательности, выделение аминозон по которым вызывает затруднения. В этом случае целесообразно привлечь для анализа большее количество аминокислот и использовать методы математической статистики: кластерный анализ и метод дискриминантных функций. Именно подобный подход позволил А. Нельсону (Nelson, 1982) выделить 8 аминозон в осадках вблизи о-ва Баффинова Земля. В раковинах *Hiatella arctica* и *Mya truncata* было определено 11 аминокислот в двух фракциях (свободных и полных). Статистические методы анализа были применены к различным наборам экспериментальных данных (отношениям *alleu/ileu* для обеих фракций, отношениям концентраций аминокислот); наиболее полное разделение (с минимальным перекрытием) было получено

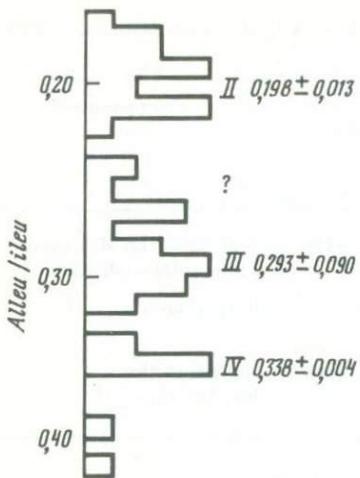


Рис. 69. Гистограмма распределения величин *alleu/ileu* раковин *Corbicula fluminalis* в осадках эстуария р. Темзы и межледниковых отложениях юго-востока Англии (Miller et al., 1979)

методом дискриминантных функций, примененным к набору значений *alleu/ileu* для фракции полных и свободных аминокислот. Результаты, характеризующие надежность разделения, приведены в табл. 44. Геохронологическая привязка выделенных зон осуществлялась комплексом методов, включающих радиоуглеродное датирование, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ и палеомагнитный методы, оценку возраста по рацемизации аминокислот, но реальные результаты получены для первых двух зон радиоуглеродным методом.

Осадки эстуариев рек и озер. На юго-востоке Англии в эстуарии р. Темзы по изолейцину пресноводного моллюска *Corbicula fluminalis*, широко распространенного в межледниковых отложениях, отчетливо выделяются 4 аминозоны (рис. 69). Первая аминозона представлена двумя образцами с *alleu/ileu* = 0,02 (на рисунке не приведены) и характеризует осадки голоцен; вторая аминозона соответствует осадкам, накапливающимся во время высокого стояния вод Мирового океана 125 тыс. лет назад (подстадия 5,5). Геохронологическая привязка остальных аминозон вызвала затруднения, аминозона 3 предположительно, по мнению авторов, отвечает 7 или 9 изотопно-кислородным стадиям (Miller et al., 1979).

По всему Тихоокеанскому побережью США между Аляской и Калифорнийским полуостровом в осадках эстуариев широко распространена небольшая (2–5 см длиной) устрица *Ostrea Turida*. В работе (Atwater et al., 1981) приведены результаты изучения величины *D/L* отношения в 6 аминокислотах этой раковины в эстуарных осадках бухты Сан-Франциско. Предварительными исследованиями осадков в пробуренных скважинах по литологическому составу было выделено до 7 стратиграфических последовательностей, разделенных аллювием (*L, M, N, O, P, Q, R*), при этом лишь две последовательности – *L* (голоцен) и *M* (80–140 тыс. лет) достаточно хорошо выделялись по разрезу скважин. Изучение аминокислот носило предварительный характер с целью выявления возможности выделения этих последовательностей и по величине отношения *D/L*. Как показали результаты, по величине отношения *D/L* лейцина, глутаминовой кислоты и пролина могут быть выделены лишь 3 зоны: *L* (0,06–0,15), *M* (0,47–0,50) и *N* (0,72–0,78).

Изменение климата в районе Большого Соленого озера (США) приводило к резкому изменению его уровня; при максимальном его положении – 1552 м над уровнем моря – площадь озера составляла 51700 км². В скважинах, пробуренных на суше и акватории озера, вскрываются осадки, относящиеся к различным климатическим циклам, но их расчленение и корреляции затруднены вследствие сходства литологического состава осадков. По степени эпимеризации изолейцина раковин *Amnicola*, *Lympnaea*

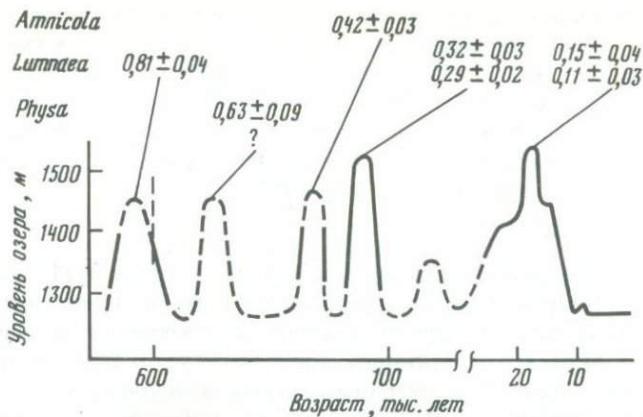


Рис. 70. Флуктуации уровня Большого Соленого озера за последние 600 тыс. лет, восстановленные по степени рацемизации аминокислот (McSoy, 1987)

Пунктиром показано предположительное положение уровня

и *Physa* удалось выделить осадки 4 циклов высокого стояния вод озера соответственно 600, 200, 140 и 30–11 тыс. лет назад, около 30 тыс. лет назад уровень озера был близок к современному. Геохронологическая привязка выделенных стадий была проведена радиоуглеродным методом, оценкой возраста по степени рацемизации аминокислот и датированием пепловых прослоев трековым методом (McSoy, 1987). Флуктуации уровня озера, восстановленные по степени рацемизации аминокислот за последние 600 тыс. лет, приведены на рис. 70.

Раковины моллюсков остаются к настоящему времени одним из наиболее широко используемых объектов исследований в геохронологии по степени рацемизации аминокислот. Достоинства и недостатки их применения рассмотрены. Для ряда регионов установлены виды моллюсков, в которых аминокислоты хорошо сохраняются, а рацемизация описывается уравнением кинетики I порядка в широком диапазоне значений D/L ; для регионов, удаленных от водных масс, для анализа могут быть использованы и континентальные улитки (Goodfriend, 1987). Тем не менее получение достоверных датировок практически невозможно из-за недостаточно надежного определения эффективных четвертичных температур и разброса экспериментальных результатов. Значимые выводы можно сделать лишь при массовых определениях величин отношения энантиомеров с последующей обработкой результатов статистическими методами с привлечением морфологических (террасы) или литологических (осадки) признаков и контрольными определениями возраста выделенных стратиграфических единиц другими, более надежными методами.

2. Фораминиферы

Фактором, благоприятствующим проведению геохронологических исследований по фораминиферам, являются значительно меньшие вариации температуры при смене климатических условий.

Одна из первых попыток определения скорости накопления форами-

ниферовых илов по степени эпимеризации изолейцина описана в работе (Bada et al., 1970). Фораминиферовые осадки были отобраны в разломе Атлантике ($30^{\circ} 16'$ с.ш., $43^{\circ} 19'$ з.д., глубина океана 4014 м). Для анализа использовался валовый осадок, органическое вещество которого представлено детритом или включено в состав раковин фораминифер. Если величина отношения энантиомеров $< 0,15$, уравнение кинетики реакции эпимеризации может быть записано в виде (Bada, 1985)

$$\ln(1 + alleu/ileu) = kt = k_1 x,$$

где x — глубина колонки осадков. Зависимость величины $\ln(1 + alleu/ileu)$ от x хорошо аппроксимируется уравнением прямой линии; рассчитанное методом наименьших квадратов значение k_1 составляет величину $2,85 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$. Характер зависимости свидетельствует о том, что изолейцин прочно связан в осадке и не мигрирует за геологическое время.

Скорость седиментации (S) может быть рассчитана по простому соотношению: $S = k/k_1$. Связь k с температурой была установлена в лабораторных экспериментах с изолейцином при $pH = 7,6$ при температурах, меняющихся в диапазоне $91\text{--}135^{\circ}\text{C}$, и имеет вид: $\lg k = 17,98 - 6853/T^{\circ}\text{K}$. При температуре придонных вод 2°C k в соответствии с этим соотношением составляет величину $1,2 \cdot 10^{-7}$ лет $^{-1}$, а скорость седиментации — 4,2 мм/тыс. лет. Для этого значения скорости седиментации возраст основания колонки составляет 1,23 млн лет. Для контроля было проведено палеомагнитное исследование колонки, убедительных результатов из-за значительной величины наложенного поля получить не удалось, но по инверсии склонения возраст основания колонки оценен в 1,26 млн лет. Константа скорости реакции сильно зависит от значения эффективной четвертичной температуры (EQT). Авторы работы не скрывают, что значение 2°C было принято ими в значительной степени на том основании, что рассчитанная скорость седиментации близка к значениям, полученным для близкорасположенных станций палеомагнитным методом и методом неравновесного ^{230}Th .

Позднее методом неравновесного ^{230}Th была определена скорость седиментации и в исследуемой колонке, равная 3,1 см/тыс. лет, т.е. возраст всей колонки оказался равным всего 160 тыс. лет. Повторные эксперименты в лабораторных условиях, проведенные для всей породы в целом, показали, что уравнение, связывающее константу скорости реакции с температурой, имеет вид: $\lg k = 15,77 - 5939/T^{\circ}\text{K}$. При 2°C величина k составляет значение $1,6 \cdot 10^{-6}$ лет $^{-1}$, что соответствует скорости седиментации 5,4 см/тыс. лет, это близко к значению, определенному методом неравновесного ^{230}Th .

Результаты изучения кинетики эпимеризации изолейцина приведены в работе (Wehmiller, Hare, 1971). Авторы анализировали фораминиферовые осадки, отобранные в Атлантическом и Тихом океанах, для анализа отбиралась фракция > 74 мкм. Перед анализом образцы очищались ультразвуком в дистиллированной воде, промывались и взвешивались. Как показали исследования, уравнение кинетики I порядка справедливо до значений $alleu/ileu 0,25$; для температур придонных вод это значение соответствует возрасту не более 400 тыс. лет. Для больших возрастов скорость эпимеризации резко уменьшается. Фиксируемая зависимость находит

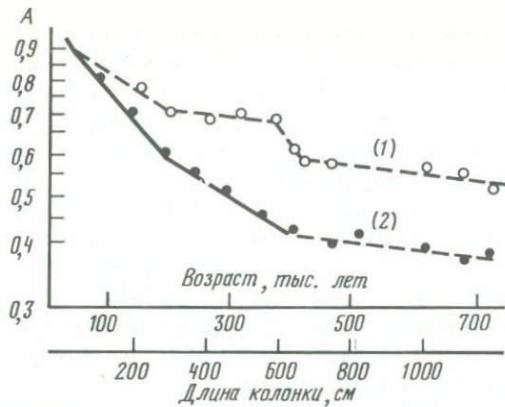


Рис. 71. Изменение параметра $A = (x_E - x)/x_E$ по длине колонки V18-238 для двух видов фораминифер (King, Neville: 1977), *Globigerinoides sacculifer* (1) и *Globorotalia tumida* (2); $x = \text{alleu}/(\text{alleu} + \text{ileu})$, x_E – величина этого отношения при равновесии

объяснение при рассмотрении положения изолейцина в пептидной цепи, природы сложных аминокислот и стабильности изолейцина в пептидах – эти вопросы рассмотрены нами в начале § 3.

Как показано в работе (King, Hage, 1972), различные виды фораминифер имеют отличный состав аминокислот. Это важное заключение сделано на основании изучения 16 различных видов фораминифер; эволюционная замена одного вида другим приводит к изменению состава аминокислот. Константа скорости рацемизации косвенным образом зависит и от состава аминокислот, поэтому мы вправе ожидать определенных отличий ее значений для различных видов фораминифер. И действительно, это было подтверждено в работе (King, Neville, 1977). Авторы использовали колонку V 18-238 (см. табл. 3), являющуюся основной при разработке изотопно-кислородной шкалы и хорошо датированной комплексом методов. Через 100-сантиметровые интервалы по всей 12-метровой длине колонки было отобрано два вида фораминифер: *Globigerinoides sacculifer* и *Globorotalia tumida*. Эти виды имеют заметные отличия в структуре раковин и составе аминокислот, обладают различной способностью к растворению и часто встречаются вместе, заметно обогащая осадки. Как видно на рис. 71, изменение отношения энантиомеров для обоих видов сильно отличается в пределах верхних 700 см колонки (~400 тыс. лет); для больших временных интервалов отличие сохраняется на приблизительно постоянном уровне. В целом зависимость может быть представлена серией связанных прямых линий; наиболее реальные результаты при датировании могут быть получены для вида *G. tumida* во временном интервале от 50 до 400 тыс. лет. Нижний возрастной предел обусловлен экспериментальными трудностями измерения низких концентраций аллоизолейцина.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о необходимости проведения геохронологических исследований по отдельным видам фораминифер, так как это, с одной стороны, устраняет неопределенность, связанную с изменением видового состава при изменении климата, а с другой –

позволяет для разных временных интервалов использовать различные виды в зависимости от величины их скорости эпимеризации.

В работе (Masco, Aksu, 1986) исследовались осадки колонки, отобранный в Арктике ($85^{\circ}38' с.ш.$, $111^{\circ}07' з.д.$, глубина океана 1495 м). Величина отношения энантиомеров изолейцина определялась в фораминиферах вида *Neogloboquadrina pachyderma sinistrai*. Длина колонки составляла ~100 см, из 1 см интервалов по всей длине колонки было отобрано 27 проб. Из каждой пробы вручную было выделено ~1000 раковинок исследуемого вида, после очистки ультразвуком они тщательно промывались дистиллированной водой. График зависимости величины отношения *alleu/ileu* от глубины имеет два линейных участка, точка перегиба на глубине 23 см имеет величину отношения энантиомеров, равную 0,229; это значение близко к полученным ранее.

Параметры уравнений кинетики и Аррениуса определялись по результатам измерения отношения *alleu/ileu* в образцах известного возраста из колонки, отобранный в Северной Атлантике, в которой были два пепловых горизонта, имеющих хорошую временную привязку. Энергия активации была принята равной 113,4 кДж/моль; уравнение, связывающее константу скорости реакции и температуру для *N. pachyderma*, полученное в результате этих расчетов, имеет вид: $\lg k = 15,70 - 5939/T^{\circ}\text{K}$. Современные температуры арктических вод в районе отбора колонки меняются в интервале $-0,5 - 3^{\circ}\text{C}$. Возраст горизонта 20 см, соответствующий этим граничным значениям, лежит в интервале 136–256 тыс. лет, что соответствует интервалу скоростей седиментации 0,8–1,5 мм/тыс. лет. Эти результаты хорошо согласуются с оценками, полученными для этого района другими методами.

Геохронологические исследования могут проводиться лишь по отдельным видам фораминифер в небольшом интервале изменений отношения *alleu/ileu* (до 0,24), что обеспечивает принципиальную возможность датирования в небольшом временном интервале (до 400 тыс. лет). Как и в других случаях, получение надежных датировок ограничено трудностями оценки эффективных четвертичных температур.

3. Кораллы

Кораллы являются наиболее благоприятным объектом для геохронологических исследований методом рацемизации аминокислот, так как определения могут контролироваться надежными датировками, полученными ^{14}C , $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, He/U методами на всем протяжении четвертичного периода (Купцов, 1986). Тем не менее результаты, полученные к настоящему времени, являются малообнадеживающими. Они обобщены О.Б. Парунинным (1982) и основаны на работах Ж. Вехмиллера и его соавторов.

Уравнение кинетики I порядка может быть записано в форме

$$(\bar{x}_E - \bar{x})/\bar{x}_E = \exp [-(1 + K)kt],$$

где $\bar{x} = alleu/(alleu + ileu)$ для времени t ; x_E – значение этого же отношения при равновесии. В экспериментах при высоких температурах с раковинами моллюсков величина $1/K$ обычно не превышает 1,25, в иско-паемых раковинах она может достигать величины 1,40. Ж. Вехмиллер

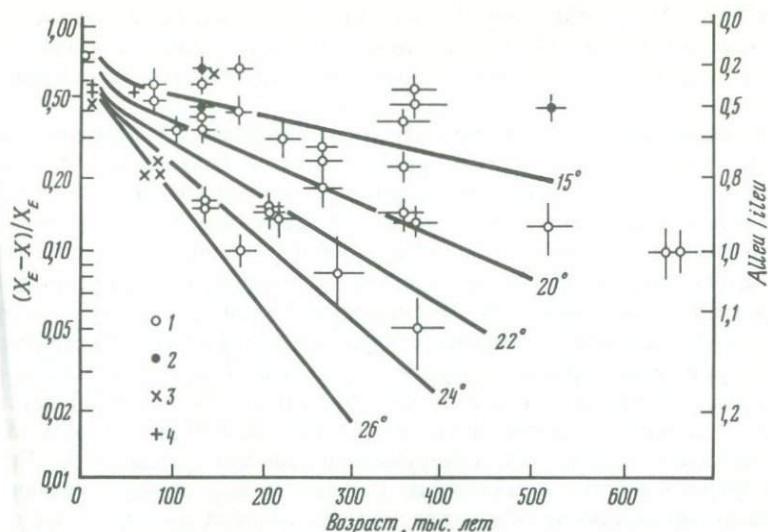


Рис. 72. Зависимости, характеризующие изменение отношения энантиомеров во времени для различных температур, и экспериментальные результаты, полученные для кораллов из трех различных регионов

1 — о-в Барбадос; 2 — о-в Барбадос (100%-ный кальцит); 3 — о-в Новая Гвинея; 4 — острова Рюкю (Япония)

использовал для кораллов значение $1/K = 1,25$ и температурную зависимость $\lg \bar{k} = 15,77 - 5939/T^{\circ}\text{K}$, полученную в лабораторных экспериментах с фораминиферами. На рис. 72 приведены кривые, отражающие зависимость отношения энантиомеров от возраста для нескольких значений температур, соответствующие уравнению кинетики I порядка. На этом же рисунке приведены и результаты, полученные для кораллов известного возраста из трех регионов. Уловить какую-либо закономерность в распределении экспериментальных данных трудно. Кораллы, имеющие близкие значения возраста, сильно различаются по величине отношения энантиомеров, и, наоборот, близким значениям отношения энантиомеров соответствуют образцы, сильно отличающиеся по возрасту.

Большая часть экспериментальных результатов получена по кораллам о-ва Барбадос, расположенного в Карибском бассейне. По ранним работам В. Брокера и Ж. Ван Донка, температура поверхностных вод в этом бассейне в максимум ледникового периода была на 3°C холоднее ($\Delta T = 3^{\circ}\text{C}$). Используя изотопно-кислородную кривую и уравнение, связывающее константу скорости реакции с температурой, Ж. Вехмиллер рассчитал эффективную константу скорости реакции для нескольких временных интервалов по соотношению

$$k_{\text{эфф}} = \int_0^{t_0} k(t) dt / \int_0^{t_0} dt,$$

где t_0 — возраст образца. По этой константе для 5 возрастных интервалов (80, 125, 200, 300 и 400 тыс. лет) были рассчитаны и эффективные четвертичные температуры (EQT), которые оказались равными соответственно

венно 23,5; 24,3; 24,0; 24,1; 24,2°С. Следует отметить, что для временных интервалов более 125 тыс. лет значения EQT практически не меняются, так как продолжительность холодных и теплых фаз становится одинаковой.

Как видно из рис. 72, в температурном диапазоне 23–24°С находится меньше половины экспериментальных результатов, большая их часть располагается в области меньших температур и соответственно меньших значений отношения *alleu/ileu*. По мнению Ж. Вехмиллера, эти результаты свидетельствуют о том, что решающее влияние на разброс экспериментальных результатов оказывает загрязнение. Действительно, при загрязнении в образец вводятся аминокислоты преимущественно в *L*-форме, при этом и происходит снижение величины отношения энантиомеров. На решающую роль загрязнений указывают и другие результаты. Так, в некоторых образцах зафиксированы высокие концентрации (до 5–7-мольных %) неустойчивых аминокислот серина и треонина. Для ряда образцов результаты параллельных определений обнаруживают плохую сходимость. Критерием загрязненности в некоторых случаях может служить увеличение величины *alleu/ileu* после обработки образца соляной кислотой. Эта обработка, предположительно, снимает загрязнение, но в некоторых случаях после ее проведения величина *alleu/ileu* может уменьшаться, если происходит выщелачивание свободных аминокислот, имеющих более высокое значение *alleu/ileu*, при этом аминокислоты пептидов, связанные более прочно, не удаляются.

Загрязнения могут поступать в образец при перекристаллизации арагонита в кальцит, но перекристаллизованные образцы непригодны для датирования изотопными методами и лучше их не анализировать. Контроль загрязнения можно проводить и измерением изотопного состава углерода и азота; в работе (Engel, Masco, 1986) показано, что реакция рацемизации не вызывает изменения изотопного состава, загрязнения же, имеющие другую природу аминокислот, могут иметь отличный изотопный состав.

Ж. Вехмиллер и его соавторы не исключают влияния на разброс экспериментальных результатов и других факторов. Прежде всего ход реакции может описываться уравнением кинетики I порядка лишь в небольшом интервале значений отношения энантиомеров; изменение этого отношения во времени может определяться и составом аминокислот и их положением в пептидах, которое меняется во времени. Но в целом проведенные исследования свидетельствуют о том, что для определения возраста по рацемизации аминокислот кораллы малопригодны.

§ 4. ИСКОПАЕМЫЕ КОСТИ

Для геохронологии используются аспаргиновая кислота, аланин и изолейцин, входящие в состав коллагена. Константа скорости рацемизации уменьшается в перечисленной последовательности, при этом предельно определяемый возраст составляет соответственно 70–100, 100–150 и несколько сотен тысяч лет. Большая часть исследований к настоящему времени выполнена по аспаргиновой кислоте, ее возрастной предел наиболее близок к пределу радиоуглеродного метода. Радиоуглеродные датировки по коллагену надежны, и по принятой методике датирования константа

скорости реакции при исследовании костей определенного вида животных или человека определяется по однотипному образцу, радиоуглеродный возраст которого известен.

Уравнение кинетики I порядка для аспаргиновой кислоты при начальном значении $D/L = 0,07$, полученном по кости современного быка, имеет вид

$$\ln \left(\frac{1 + D/L}{1 - D/L} \right) - 0,14 = 2\bar{k}t.$$

Для аспаргиновой кислоты это уравнение справедливо на протяжении 3–4 периодов полураспада, что и обеспечивает возможность датирования в вышеуказанном интервале (Bada, 1981). Связь константы скорости реакции с температурой для аспаргиновой кислоты имеет вид (Bada, 1985)

$$\lg \bar{k} = 24,6 - 8556/T^\circ K.$$

Оценка эффективной четвертичной температуры остается самой серьезной проблемой датирования и стандартного подхода к ее решению нет. Р. Шредер и Ж. Бада при датировании костей на о-ве Мальорка использовали образец, имеющий радиоуглеродный возраст 8500 лет для определения константы скорости реакции, и показали, что для образцов с возрастом более 15 тыс. лет ее значение следует уменьшить в 1,4 раза (Bada et al., 1974).

Ж. Бада и Л. Димс (Bada, Deems, 1975) показали, что для Южной Африки константы скорости реакции, полученные по образцам, возраст которых превышает 18 тыс. лет, могут быть использованы и для более древних возрастов. По трем радиоуглеродным датировкам (~ 18 тыс. лет), отобранным в одной из пещер, была определена константа скорости реакции; по этой константе ($4,92 \cdot 10^{-6}$ лет $^{-1}$) в другой пещере были датированы 4 культурных горизонта и получены датировки 65, 89, 90 и 110 тыс. лет, отражающие уровни высокого стояния вод Мирового океана. В исследованных прослоях содержались действительно остатки тюленей, птиц, рыб и раковин. Во времена низкого стояния уровня океана культурные слои отсутствовали.

Более трудоемкая процедура определения эффективной температуры была отработана Д. Бишофом и В. Чилдерсом (Bischoff, Childers, 1979) при определении возраста кости бедра человека, найденного в почвенном горизонте в Южной Калифорнии. На протяжении года (1978 г.) было проведено 52 определения температуры в горизонте, из которого была отобрана кость. По соотношению $\lg k = 20,326 - 7298/T^\circ K$, несколько отличному от ранее приведенного, были рассчитаны значения k , среднее для которых оказалось равным $3,65 \cdot 10^{-5}$ лет $^{-1}$. Новое соотношение было получено по костям известного возраста, отобранным в ущелье Олдувай (Африка). Среднему значению k соответствовала эффективная температура $21,6^\circ C$. Дополнительными исследованиями было установлено, что средняя температура воздуха за 1978 г. практически не отличается от средних температур за 1914–1977 гг., что дало авторам основание предположить, что эту температуру можно принять за среднюю для всего голоцене. Для образцов с большим возрастом использовалось соотношение, полу-

Таблица 45. Результаты определения возраста костей по рацемизации аспаргиновой кислоты (Bada et al., 1974, в.) *

Страна	Местоположение	Вес кости, г		D/L	Возраст по Asp, лет	Возраст по ^{14}C , лет
		Asp	^{14}C			
Кения	Найваша	10	205	0,153	$k = 7,74 \cdot 10^{-6}$	10850 ± 330
	Элментейта	10	210	0,134	8400	7410 ± 160
Иран	Сараб	6	480	0,155	$k = 14 \cdot 10^{-5}$	7620 ± 70
	Аснаб	6,2	392	0,167	8600	8700 ± 100
Южная Африка	p. Матьес	5	382	0,153	$k = 8,15 \cdot 10^{-6}$	10120 ± 200
Замбия	Мумбва	10	256	0,166	$k = 4,96 \cdot 10^{-6}$	19780 ± 130
		10	242	0,158	18300	18000 ± 370
Венгрия	Пещера Желета	7,7	—	0,141	$k = 2,19 \cdot 10^{-6}$	32620 ± 400
		8	—	0,157	40000	43000 ± 1100
Испания	Пещера Мулета	10	1128	0,273	$k = 1,25 \cdot 10^{-5}$	16850 ± 200
		10	1420	0,293	18600	18980 ± 200
		10	1281	0,455	33700	28600 ± 600
Ирак	Палагавра	7	521	0,370	$k = 2,34 \cdot 10^{-5}$	13600 ± 460
		5,5	462	0,402	15200	14350 ± 280
Танзания	Ущелье Олдувай	10	412	0,320	$k = 1,48 \cdot 10^{-5}$	17550 ± 1000
		8	—	0,570	39000	—
		10	—	0,720	56000	> 29000
США (Аризона)	Источники Миорей	6,7	—	0,330	$k = 4,84 \cdot 10^{-5}$	5640 ± 160
		8,4	—	0,520	10500	11230 ± 340
Франция	Абри Патанд	8,5	—	0,148	$k = 3,41 \cdot 10^{-6}$	23010 ± 170
		7,3	—	0,178	32100	33260 ± 425

* Расчеты проводились при начальном значении D/L = 0,07, полученном для кости современного быка.

ченное ранее для костей из пещеры Мулета (Испания):

$$\bar{k} (> 10 \text{ тыс. лет}) = 0,34 \bar{k} (< 10 \text{ тыс. лет}).$$

Величина отношения D/L в исследуемой кости оказалась равной 0,54, для этого значения уравнение кинетики I порядка может быть написано в виде

$$1,0683 = 2 \cdot 3,655 \cdot 10^{-5} \cdot 10000 + 2 \cdot 0,34 \cdot 3,655 \cdot 10^{-5} \Delta t,$$

где $t = 10000 + \Delta t$ – возраст образца, он оказался равным 23,57 тыс. лет и хорошо согласуется с определениями радиометрическими методами.

Так же, как и в биогенных карбонатах, скорость рацемизации в костях зависит от положения исследуемой аминокислоты в пептидной цепи. Экспериментальные результаты, приведенные в работе (Matsura, Ueta, 1980), показали, что в костях, отобранных в одной из пещер Японии, скорость рацемизации аспаргиновой кислоты заметно различалась для полной фракции, фракции, растворимой в соляной кислоте, и остатке после растворения. Значения D/L в этих фракциях заметно отличались – соответственно 0,169; 0,283 и 0,107. Но заметно различались и константы скорости рацемизации, определенные по соответствующим фракциям костей из других горизонтов этой пещеры, датированных радиоуглеродным методом, соответственно $4,30 \cdot 10^{-6}$; $9,08 \cdot 10^{-6}$ и $1,70 \cdot 10^{-6}$ лет⁻¹, так что рассчитанные значения возраста по различным фракциям отличались незначительно: 22,9, 19,9 и 23,7 тыс. лет – и находились в хорошем согласии с радиоуглеродным возрастом вышеупомянутого кальцитового прослойя (20150 ± 300 лет).

Достоверность получаемых результатов может быть выявлена датированием двух костей, отобранных на одной стоянке, или двух близкорасположенных, но с приблизительно одинаковым возрастом. Обе кости датируются радиоуглеродным методом, по одной датировке рассчитывается константа скорости реакции, по которой определяется аминокислотный возраст второй кости и сравнивается с ее радиоуглеродным возрастом. Результаты подобного сравнения приведены в табл. 45, они обнаруживают отличную сходимость (Bada et al., 1974b).

Исследования костей стоянки в ущелье Олдувай показали, что равновесие энантиомеров аспаргиновой кислоты достигается за 80–100 тыс. лет. Тем не менее в образцах с возрастом 450–600 тыс. лет отношение D/L составляло 0,75, а для более древних даже 0,5. Эти результаты, по мнению Ж. Бады (Bada, 1985), свидетельствуют о загрязнении образцов аспаргиновой кислотой грунтовых вод.

Датировки во временном интервале > 100 тыс. лет могут быть получены по изолейцину зубной эмали. Изолейцин в ней болееочно связан и не подвержен загрязнению. По зубной эмали стоянки Олдувай были получены вполне удовлетворительные датировки с возрастом до 1,5 млн лет. Но изолейцин в костях, так же как и аспаргиновая кислота, подвержен загрязнениям, и возраст достаточно древних образцов может рассматриваться лишь как предельный.

В целом можно считать, что кости являются одним из наиболее надежных объектов датирования по рацемизации аминокислот. Важнейшим преимуществом метода является использование небольшого количества мате-

риала для анализа. В настоящее время датирование в основном проводится по аспаргиновой кислоте, значительно реже по изолейцину. Дальнейшие исследования предполагают расширение диапазона используемых аминокислот и временного интервала надежного датирования.

§ 5. КОНКРЕЦИИ

Фосфоритовые конкреции образуются в процессах диагенетического преобразования обогащенных органическим веществом осадков. Высокие концентрации органического вещества (до 2–20%) обусловлены двумя факторами: высокой биологической продуктивностью вод и отсутствием кислорода в придонных водах, имеющих общую причину — мощный придонный апвеллинг. Содержание органического вещества в конкрециях меняется от 0,51 до 1,35%, но доля аминокислот в общем органическом веществе осадков и конкреций практически одна и та же.

Авторами работы (Cunningham, Burnett, 1985) изучено 13 различных аминокислот в конкрециях, отобранных в прибрежных осадках Тихого океана в районе Перуано-Чилийского апвеллинга. Исследовались конкреции, отобранные на 17 станциях, возраст которых, измеренный $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методом, изменялся от 7 до > 300 тысяч лет.

Содержание аминокислот определялось в полном органическом веществе и во фракции, растворимой в соляной кислоте. Концентрация аспаргиновой кислоты и глицина в растворимой фракции оказалась на 25% больше, а валина, изолейцина и лейцина на 35% меньше по сравнению с полной фракцией. Причина этого заключается в меньшей стабильности пеп-

Таблица 46. Величина отношения *alleu/ileu* в фосфоритовых конкрециях Перуано-чилийского апвеллинга (Cunningham, Burnett, 1985)

№ образца	Координаты			Возраст по $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, тыс лет	alleu/ileu во фракциях	
	широта северная	долгота западная	глубина океана, м		растворимой в HCl	полной
1212	28°45,0'	71°27,6'	252–271	7,0 ± 0,4	0,55	0,016
1216	28°46,3'	71°24,5'	—	7,5 ± 0,5	0,61	0,027
1418	22°47,2'	70°23,1'	275–280	8,0 ± 0,5	0,60	0,023
1905	14°42,3'	76°13,9'	516	10,1 ± 0,5	0,116	0,092
1416	22°46,4'	70°28,4'	370–400	19,2 ± 1,0	0,116	0,092
2407	10°37,0'	78°36,5'	553	43 ± 2	0,133	0,084
1218	28°44,7'	71°27,7'	329	55 ± 3	0,111	0,068
2408	10°36,7'	78°34,8'	475	63 ± 3	0,108	0,068
1415	22°46,5'	70°31,0'	450–480	64 ± 4	0,153	0,135
2410	10°36,0'	78°33,0'	402	75 ± 2	0,115	0,051
1291B	28°43,5'	71°28,8'	450–480	76 ± 4	0,115	0,084
1105	32°26,8'	71°38,8'	289–296	80 ± 3	0,106	0,094
1103	32°30,4'	71°38,8'	344–355	81 ± 5	0,146	0,111
1211	28°46,4'	71°29,8'	307	245 ± 25	0,127	0,079
2125	7°36,0'	80°28,2'	360–400	300	0,280	0,110
2607	21°25,0'	70°22,0'	100	300	0,317	0,215

тидных связей, примыкающих к аспаргиновой кислоте и глицину. Частичный гидролиз приводит к преимущественному выделению именно этих аминокислот в растворимую фракцию. Связи, примыкающие к валину, изолейцину и лейцину, более стабильны, и этими аминокислотами растворимая фракция обеднена. В табл. 46 представлены результаты определения величины *alleu/ileu* для изученных конкреций. Величина отношения энантиомеров в растворимой фракции значительно выше по сравнению с полной. По мнению авторов, более высокая степень эпимеризации обусловлена положением изолейцина в пептидной цепи. Наиболее высокую степень эпимеризации изолейцин имеет, когда он находится в пептидной цепи в граничном положении. Именно из этого положения он попадает в растворимую фракцию уже с высоким значением отношения энантиомеров. Когда изолейцин расположен внутри пептидной цепи, он эпимеризуется с низкой скоростью и, как отмечалось выше, имеет высокую устойчивость к гидролизу. Оба эти обстоятельства обуславливают низкую величину *alleu/ileu* в полной фракции.

В исследованных образцах практически отсутствовали нестабильные аминокислоты серин и треонин, а концентрация органического вещества снижалась с увеличением возраста образца. Оба эти фактора свидетельствуют об отсутствии загрязнения образцов. В целом приведенные в табл. 45 результаты свидетельствуют о сложном протекании процессов эпимеризации, которые не описываются уравнением кинетики I порядка. В настоящее время проводятся исследования и железомарганцевых конкреций.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУР

По величине отношения энантиомеров образцов известного возраста может быть рассчитана эффективная четвертичная температура (EQT) для временного интервала, соответствующего возрасту образца. Эта величина не может рассматриваться как средняя температура, так как константа скорости реакции меняется с температурой не по линейному закону. Величина EQT обычно несколько превышает среднее значение и может рассматриваться как его верхняя оценка. Для возрастов более 125 тыс. лет (отмечалось ранее) значения EQT практически постоянны, так как для этих временных интервалов продолжительность холодного и теплого климатов остается приблизительно постоянной.

На п-ове Флорида по величине отношения *alleu/ileu* было выделено пять стратиграфических последовательностей морских террас, отражающих уровни высокого стояния вод Мирового океана. По их возрасту, превышающему 125 тыс. лет для севера, центральной части и юга п-ова Флорида, были определены константы скорости эпимеризации и EQT (табл. 47). Как показывают экспериментальные результаты, градиент EQT с севера на юг в общем близок к современному, но разница между EQT и современными температурами оказалась сильно завышенной. Так, по оценкам Ц. Эмилиани, для средних широт Американского континента колебания температуры между оледенением и межледниковьем составляли величину $\sim 10^\circ$.

Сравнительно просто можно оценить градиент температур между двумя временными интервалами по двум датировкам. Несложные преобразования

Таблица 47. Эффективные четвертичные температуры (EQT) п-ова Флорида (Mitterer, 1975)

Район	k^* , (лет $^{-1}$)	Современные температуры, °C	EQT, °C	T, °C
Север	$3,10 \cdot 10^{-6}$	20,9	8,3	12,6
Центр	$4,12 \cdot 10^{-6}$	22,0	9,8	12,2
Юг	$5,52 \cdot 10^{-6}$	23,5	11,4	12,1

* k рассчитывалась для равновесного значения $alleu/ileu = 1,30$.

уравнения Аррениуса позволяют получить выражение

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{RT_1T_2}{E} \ln(k_2/k_1),$$

где k_2, k_1 — константы скорости реакции соответственно для второго и первого образцов. Выражение для ΔT мало чувствительно к величинам T_1 и T_2 ; при изменении температуры на 1°C ΔT меняется всего на 0,01°C. По приведенному выше соотношению авторы работы (Schroeder, Bada, 1973) оценили разности температур между двумя временными интервалами, полученными для костей из пещеры Мулета (Испания, 8570 ± 350 лет, $k_1 = 1,72 \cdot 10^{-6}$ лет $^{-1}$ и 16850 ± 200 лет, $k_2 = 1,25 \cdot 10^{-6}$ лет $^{-1}$). Современные температуры в районе пещеры оказались равными 19°C, это значение и было принято для голоцен, энергия активации была принята равной 33,4 ккал/моль. Разность температур между указанными временными интервалами составила 1,6°C. Это значение авторы использовали для оценки увеличения средней температуры, которое произошло после последнего ледникового периода. Среднее значение температуры за временной интервал t_1 и разность температур между двумя временными интервалами t_2 и t_1 могут быть подсчитаны по соотношениям

$$\bar{T}_i = \frac{\int_0^{t_i} T_i(t) dt / \int_0^{t_i} dt}{\int_0^{t_i} dt}; \Delta T = \bar{T}_2 - \bar{T}_1 = \frac{\int_0^{t_2} T_2 dt / \int_0^{t_2} dt - \int_0^{t_1} T_1 dt / \int_0^{t_1} dt}{\int_0^{t_2} dt - \int_0^{t_1} dt}.$$

Изменение температуры за последние 20 тыс. лет приближенно может быть представлено в виде

$$T(t) = \begin{cases} T_0 & \text{для } t < 10 \text{ тыс. лет} \\ T_0 + \Delta t & \text{для } t > 10 \text{ тыс. лет.} \end{cases}$$

Это приближение достаточно хорошо подтверждается результатами споропыльцевого анализа и изотопно-кислородной кривой. Для выше приведенных датировок по костям из пещеры Мулета можно написать соотношение

$$-1,60 = \left(\int_0^{10000} T_0 dt - \int_0^{16850} (T_0 - \Delta T) dt \right) / \int_0^{16850} dt -$$

$$\int_0^{8570} T_0 dt / \int_0^{8750} dt = \frac{6850}{16850} \Delta T,$$

отсюда $\Delta T = 3,9^\circ\text{C}$, для других пар датировок были получены близкие значения — 3,7 и 4,7°C.

В работе (Szabo et al., 1981) приведены результаты определения EQT по моллюскам *Niatella arctica* на о-ве Баффинова Земля в Арктической Канаде. Возраст раковин определялся $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ методом. По величине отношения *alleu/ileu* было выделено 5 стратиграфических последовательностей, для которых и были определены EQT.

Кроме рассмотренных в предшествующих разделах объектов датирования предпринимались попытки использовать и другие материалы. Еще в 1970 г. К. Квенвoldен и Е. Петерсон (Kvenvolden, Peterson, 1970) исследовали содержание 13 различных аминокислот в донных отложениях бухты Саанич (Британская Колумбия, США). Для большей части проанализированных аминокислот фиксировалось увеличение отношения энантиомеров с глубиной, которое позволило оценить периоды полураспада, меняющиеся в интервале от 28 до 220 тысяч лет, что, по мнению авторов, свидетельствует о принципиальной возможности датирования в пределах $3 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$ лет.

В работе (Blunt et al., 1981) исследовалась возможность определения возраста осадков оз. Светлое (Калифорния). Для 4 горизонтов (4,57; 15,54; 27,43 и 79,55 м) колонки, отобранные в центральной части озера, проведено определение концентрации 14 аминокислот, для 7 из которых приведены и величины отношения энантиомеров. В пределах 80 м длины колонки имелось 10 радиоуглеродных датировок, дополнительный контроль возраста проводился по положению пепловых прослоев и закономерностям изменения концентрации пыльцы по длине колонки. По возрасту двух верхних горизонтов (10 800 и 17 000 лет) были определены константы скорости реакции для двух аминокислот, которые оказались следующими: $k_{Asp} = 1,07 \pm 0,08 \cdot 10^{-5}$ лет $^{-1}$ и $k_{Ala} = 2,78 \pm 0,54 \cdot 10^{-6}$ лет $^{-1}$.

Возраст, определенный по величине D/L аспаргиновой кислоты для 4-го горизонта, оказался равным 18000 ± 1400 лет, что совершенно не согласуется с результатами радиоуглеродного анализа (на горизонте 41 м радиоуглеродный возраст равен 26350 ± 440 лет). С использованием уравнения, полученного Р. Шредером и Ж. Бадой для осадков оз. Онтарио, для 4-го горизонта была получена величина EQT, равная $3,1^\circ\text{C}$, которая противоречит результатам палеотемпературных исследований Тихоокеанского побережья США, так как современная средняя температура в районе озера равна $13,8^\circ\text{C}$, а в позднем плейстоцене она уменьшилась всего на $2,7^\circ\text{C}$ (Investigation..., 1976). Авторы считают неправомочным применение уравнения, полученного для осадков оз. Онтарио (Калифорния).

Более приемлемая датировка для 4-го горизонта была получена по аланину — 55 ± 13 тысяч лет; следует отметить, что величина k_{Ala} , полученная для оз. Светлое, близка к значению k_{Ala} , полученному японскими исследователями для оз. Бива (Япония); близки для этих районов средние современные температуры и их изменения в плейстоцене. Аминокислотный возраст получен со значительной погрешностью; в ее пределах он не противоречит радиоуглеродной датировке этого горизонта (32000 ± 750 лет) и возрасту, полученному корреляцией результатов пыльцевого анализа и изотопно-кислородной шкалы (~70 тысяч лет). Обе последние датировки противоречат друг другу, и вопрос об истинном значении возраста в общем остается открытым.

Б. Пилланс (Pillans, 1983) успешно определил возраст серии террас на Северном острове Новой Зеландии, приподнятых вертикальными тектони-

ческими движениями, по степени эпимеризации изолейцина ископаемой древесины, отобранный на этих террасах. При расчетах использовалось начальное значение D/L , равное 0,01, величина $K = k/k'$ принималась равной 0,86. Константа скорости реакции определялась по образцам, возраст которых был измерен трековым методом (400 тысяч лет), ее значение 2,59. · 10⁻⁷ лет⁻¹ использовалось при определении возраста около 20 образцов из различных террас. Результаты определения возраста радиоуглеродным, аминокислотным и трековым методами легли в основу построения модели вертикальных движений, по которой были рассчитаны скорости поднятия для различных участков и выявлена вся последовательность террас, образованных в нечетные стадии изотопно-кислородной шкалы с 3 по 17.

Г л а в а 8. ГЕОХРОНОЛОГИЯ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕХНОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Техногенные радиоактивные изотопы начали поступать в природную среду с 1945 г., поэтому их можно использовать для геохронологии осадков, накапливающихся с высокими скоростями (≥ 5 мм/год).

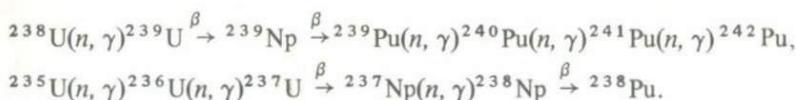
§ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

При делении урана или плутония образуется около 250 изотопов химических элементов от цинка ($Z = 30$) до гадолиния ($Z = 64$) с массовыми числами от 72 до 166. Большая часть из них практически мгновенно распадается с образованием стабильных изотопов, и в природных условиях мы встречаем лишь изотопы с большим периодом полураспада и высоким значением выхода при реакциях деления. Соотношение между изотопами может меняться в зависимости от типа горючего и условий протекания реакций.

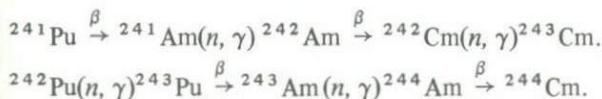
Другим источником техногенных элементов являются реакции активации, в основном это реакции, связанные с облучением нейтронами. Особенно много техногенных элементов поступает в природную среду при наземных ядерных взрывах, много их может поступить и при подводных взрывах. При воздушных взрывах и работе ядерных реакторов техногенные элементы образуются при взаимодействии нейтронов с элементами конструкций и атмосферой. В значительных количествах техногенные элементы могут образовываться и в сильноточных ускорителях при взаимодействии заряженных частиц с элементами конструкций. Следует отметить, что реакции активации постоянно происходят и при взаимодействии космических лучей с веществом атмосферы (космогенные элементы; Купцов, 1986), поэтому в природной среде присутствуют две различные генерации активационных элементов, разделить которые часто не удается.

Особую группу изотопов, образующихся при активации нейтронами, составляют трансуранные элементы, образующиеся при последовательном облучении нейтронами изотопов урана. Особенно много их накапливается в отработанном топливе реакторов-размножителей на быстрых нейтронах и в реакторах на тепловых нейтронах, в которых производят накопление плутония. Последовательный захват нейтронов изотопами урана приводит к накоплению изотопов плутония с массами 239, 240, 241, 238 в соотно-

шении 60:22:12:4,5:1,5:



Изотопы плутония с массами 241 и 242 являются исходными для образования ряда других трансурановых изотопов:



Встречающиеся в природе долгоживущие радиоактивные техногенные изотопы приведены в табл. 48.

В океан техногенные радиоактивные изотопы поступают из двух различных источников. Основная масса изотопов поступила в океан во время испытаний ядерного оружия в атмосфере в 1945 – 1963 гг. Большая часть испытаний проведена в атмосфере Северного полушария, при этом часть загрязнений попала в стратосферу Северного полушария и выпадения из этого резервуара продолжаются вплоть до настоящего времени. Обмен воздушных масс стратосферы и тропосферы происходит через тропопаузу за счет периодических воздушных течений, которые интенсивны весной. В процессе обмена стратосферного воздуха Северного и Южного полушарий произошло выравнивание в них концентраций техногенных элементов. Основная часть загрязнений при испытаниях выделяется в тропосфере и сравнительно быстро (до первого дождя) поступает на поверхность Земли, поэтому интенсивность выпадений в конечном итоге определяется мощностью взорванных ядерных устройств за соответствующий промежуток времени (рис. 73). Особенности изотопного состава определяются природой делящегося изотопа (${}^{235}\text{U}$, ${}^{239}\text{Pu}$), типом взрывного устройства (ядерное, термоядерное) и особенностями химического состава конструкционных материалов.

Другим важным источником поступления техногенных элементов является речной сток. С речным стоком в океан поступают продукты ядерных взрывов, дренируемые из пород суши. Интенсивность этого процесса существенно зависит от геохимических свойств продуктов взрывов. Так, детальные исследования стока р. Миссисипи, дренирующей 41% площади США, показали, что спад активности плутония в водах происходит по экспоненциальному закону с периодом полураспада 4,3 года, активность ${}^{137}\text{Cs}$ снижалась наполовину каждые два года (Scott et al., 1985).

С увеличением мощности вводимых в строй реакторов, производителей ядерного горючего и электроэнергии, с речным стоком в конечные водоемы начали поступать техногенные элементы и из этих источников (см. рис. 73). Отходы ядерного производства просачивались в природную среду при нарушении герметизации энергетических установок и отстойников, но чаще всего они просто сливалась в реки или удалялись через трубопровод в открытое море к границе приливов и отливов. Отдельные районы акватории Мирового океана загрязняются и при авариях самолетов, спутников, содержащих ядерные энергетические установки (ча-

Таблица 48. Основные техногенные радиоизотопы природной среды

I. Изотопы, образующиеся по реакции деления

Элемент	Изотоп	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ		Выход реакции, %
			β	γ	
Стронций	^{90}Sr	29,7 лет	0,54	—	5,3
Иттрий	^{90}Y	64 ч	2,27	1,75 (0,02)	—
	^{91}Y	51 дн.	1,56	1,21 (0,3)	5,9
Цирконий	^{95}Zr	64 дн.	0,36 (54); 0,40 (43)	0,75 (43); 0,72 (55)	6,4
Ниобий	^{95}Nb	35,1 дн.	0,16	0,74	—
Технеций	^{99}Tc	$2,1 \cdot 10^5$ лет	0,29	—	6,2
Рутений	^{103}Ru	39,4 дн.	0,13 (28); 0,20 (70)	0,61 (7); 0,50 (89)	—
	^{106}Ru	373 дн.	0,04		0,5
Родий	^{106}Rh	30 с	3,53 (68); 3,10 (11); 2,44 (12)	0,61 (12); 0,51 (24)	—
Иод	^{131}I	8,1 дн.	0,61 (87); 0,34 (9)	0,64 (9); 0,36 (78)	3,0
Теллур	^{132}Te	77 ч	0,22	0,23	—
Иод	^{132}I	2,3 ч	0,73 (15); 0,90 (20); 1,16 (23); 1,53 (24); 2,12 (18)	0,95 (23); 0,77 (86); 0,67 (100); 0,64 (30); 0,52 (21)	—
Цезий	^{137}Cs	30,2 лет	0,51 (92); 1,17 (8)	0,66 (92)	6,2
Барий	^{140}Ba	12,8 дн.	1,0 (60); 0,40 (40)	0,54 (25); 0,03 (16)	6,8
Лантан	^{140}La	40,2 ч	1,35 (70); 1,66 (20); 2,15 (10)	1,60 (95); 0,92 (9); 0,82 (19); 0,49 (40); 0,32 (20)	—
Церий	^{141}Ce	32,5 дн.	0,57 (25); 0,44 (75)	0,14 (75)	
	^{144}Ce	284 дн.	0,30 (70); 0,17 (30)	0,13 (6)	5,3
Празеодим	^{144}Pr	17 мин	2,97 (98)	—	—
Прометий	^{147}Pm	2,6 лет	0,22	0,12	2,6

II. Изотопы, образующиеся активацией нейтронами

Элемент	Изотоп	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ		Основные реакции
			β	γ	
Водород	^3H	12,3 г	0,018	—	$(n, \gamma), (n, \alpha)$
Углерод	^{14}C	5730 лет	0,158	—	$(n, \gamma), (n, p)$
Натрий	^{24}Na	15,1 ч	1,39	2,75 (100); 1,37 (100)	$(n, \gamma), (n, p),$ (n, α)
Сера	^{35}S	86,7 дн.	0,167	—	$(n, \gamma), (n, p)$
Кальций	^{45}Ca	162 дн.	0,26	—	$(n, \gamma), (n, p)$
Марганец	^{54}Mn	314 дн.	—	0,835	$(n, 2n), (n, p)$
Кобальт	^{57}Co	270 дн.	—	0,134; 0,117	
	^{60}Co	5,3 г	0,31	1,33 (100); 1,17 (100)	$(n, \gamma), (n, p),$ (n, α)
Железо	^{59}Fe	46,5 дн.	0,48 (54) 0,27 (46)	1,29 (46); 1,10 (54)	$(n, \gamma), (n, p)$
Цинк	^{65}Zn	246 дн.	0,325 (β^+)	1,12 (46)	$(n, \gamma), (n, 2n)$
Серебро	^{107}mAg	253 дн.	0,53 (35); 0,09 (58)	1,38 (26); 0,935 (29); 0,885 (69)	(n, γ)
Цезий	^{134}Cs	2,07 г	0,078 (25); 0,657 (68)	0,801 (10); 0,796 (80)	(n, γ)

III. Изотопы трансурановых элементов

Элемент	Изотоп	Период полураспада	Энергия излучения, МэВ		
			α	β	γ
Нептуний	^{237}Np	$2,2 \cdot 10^6$ лет	4,872(3); 4,816(3); 4,786(49); 4,767(33); 4,712(2); 4,671(3); 4,641(6); 4,567(0,5); 4,512(0,2)	—	9 спектральных линий в диапазоне 0,305–0,056
Плутоний	^{238}Pu	89,6 лет	5,495(72); 5,452(28); 5,352(0,3)	—	0,05 (28)
	^{239}Pu	24360 лет	5,150(69); 5,137(20); 5,099(11)	—	0,050 0,038
	^{240}Pu	6580 лет	5,162(76); 5,118(24)	—	0,044 (24)
	^{241}Pu	13 лет	—	0,02	0,100; 0,145
Америций	^{241}Am	$3,8 \cdot 10^5$ лет	4,88	—	—
	^{241}Am	461 г	5,321(0,015); 5,386(1,16); 5,439(12,7); 5,482(85); 5,508(0,24); 5,541(0,39)	—	Сложный спектр 0,02–0,09
	^{242}Am	100 лет	—	0,585(90); (10%–E3)	0,04
	^{243}Am	8800 лет	5,169(1,1); 5,224(11,5); 5,267(87,1); 5,309(0,16); 5,340(0,17)	—	0,075
Кюрий	^{242}Cm	162,5 дн.	6,110(73,7); 6,066(26,3); 5,965(0,035)	—	0,157; 0,103; 0,044
	^{243}Cm	100 лет	5,985(6,4); 5,777(80,5); 5,732(13,1)	—	0,277 0,228
	^{244}Cm	18 лет	5,798(75); 5,755(25)	—	0,043 (25)

Примечание. Стрелка означает распад материнского элемента с образованием дочернего; в скобках в графе "Энергия излучения" приведен выход (в %) соответствующего вида излучения при распаде.

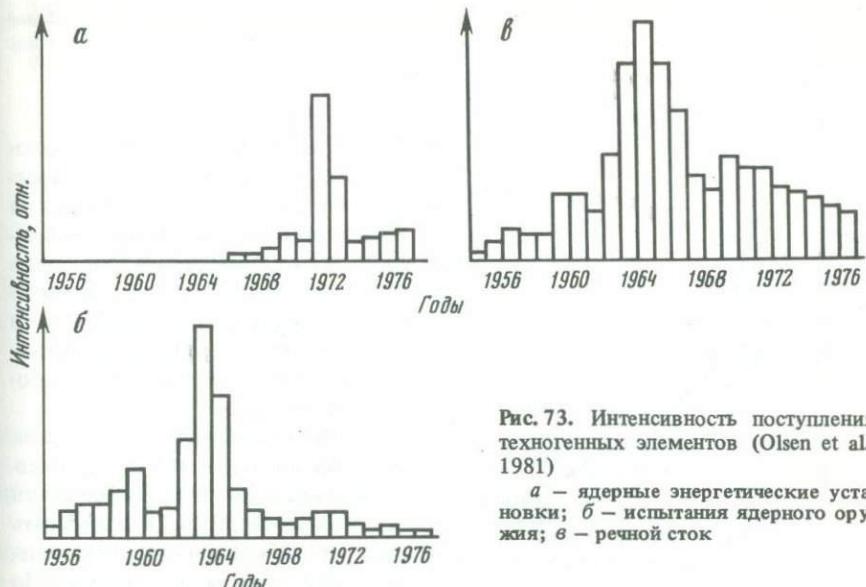


Рис. 73. Интенсивность поступления техногенных элементов (Olsen et al., 1981)

а — ядерные энергетические установки; *б* — испытания ядерного оружия; *в* — речной сток

ще всего ^{238}Pu) (Scott et al., 1985). Неизвестна судьба радиоактивных отходов, сброшенных в глубоководные впадины в контейнерах. Известно, что в морской среде металлические контейнеры разрушаются через 10 лет, а бетонные в течение 30 лет (Громов и др., 1985).

Распределение изотопов в океане определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются следующие.

1. Региональные особенности функции ввода — основная масса техногенных изотопов введена в поверхностные воды Северного полушария за короткий временной интервал с максимумом в 1963 г. С значительно меньшей, но постоянно увеличивающейся интенсивностью техногенные элементы поступают с речным стоком в промышленно развитых районах Северного полушария.

2. Форма нахождения изотопов в водах океана является наиболее важным фактором, определяющим поведение изотопа после его поступления в поверхностный слой океана. Для хорошо растворимых изотопов время пребывания в поверхностном слое определяется временем обмена этих вод с глубинными, которое составляет величину ~ 10 лет, но это время значительно снижается для растворимых изотопов, концентрируемых биогенным веществом, и изотопов, находящихся во взвешенной форме. В составе детрита (мертвого органического вещества), многократно проходя биогенные пищевые цепи, эти изотопы достигают дна и захораниваются в осадки. Процесс этот достаточно длительный, для примера на рис. 74 приведено распределение ^{239}Pu (элемента, находящегося в водах океана преимущественно во взвешенном состоянии) для трех временных интервалов. По мере распада органического вещества в осадках при диагенетических процессах растворимые изотопы вновь поступают в придонные воды.

Хорошо растворимые изотопы после выведения из резервуара поверхностных вод накапливаются в глубинных водах, время обмена которых

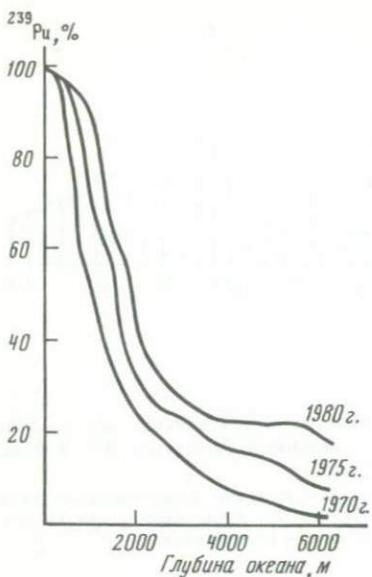


Рис. 74. Распределение ^{239}Pu по глубине океана для трех временных интервалов (Noshkin, Bowen, 1973)

500–1000 лет. Концентрация этих изотопов после выведения из поверхностного резервуара медленно снижается за счет их проникновения в более глубинные слои за счет обмена вод Северного и Южного полушарий и естественного распада. Глубинные воды являются в настоящее время основным резервуаром, в котором сосредоточены техногенные радиоактивные изотопы.

Форма нахождения изотопа в океанских водах прежде всего определяется его положением в периодической системе и способностью образовывать растворимые либо нерастворимые соединения с анионами морской воды. Но форма нахождения изотопов существенно зависит и от условий их образования — она различна для изотопов, образующихся в воздушных, наземных, подводных взрывах; различна она и в сбросах радиоактивных отходов и зависит от специфики ядерного производства.

В.В. Громов и др. (1985) приводят результаты, полученные при испарении продуктов деления в морской среде при температуре электрической дуги (табл. 49). Как видно из этой таблицы, даже цезий, все соединения которого с анионами морской воды хорошо растворимы, в значительной степени содержится во взвешенной форме (23%), во взвешенной форме находится почти весь рутений (95%) и церий (94%).

Различие геохимических свойств обуславливает и различные скорости осаждения изотопов на дно, экспериментально установлено, что $^{239},^{240}\text{Pu}$ отделяется при осаждении от ^{90}Sr и ^{137}Cs и проникает в водные глубины с большей скоростью, чем эти два "типовично растворимых" изотопа (Noshkin, Bowen, 1973).

Этими же авторами в осадках было зафиксировано 1% ^{90}Sr и 2,7% ^{137}Cs (% от содержащихся в водном столбе изотопов), что также свидетельствует, по мнению авторов, о разделении этих изотопов при осаждении в водной толще.

О различии форм содержания техногенных и естественных изотопов в океанских водах свидетельствуют также и огромные различия времен жизни изотопов в водах океана.

Так, время жизни естественного стронция в водах океана $\sim 10^6$ лет, а техногенного ^{90}Sr — 10^3 лет, для цезия эти цифры составляют соответственно $6 \cdot 10^5$ лет и 300 лет (Noshkin, Bowen, 1973).

В пресноводных водоемах механизм осаждения техногенных радиоизотопов значительно отличается. Так, в работе (Simpson et al., 1980) отме-

Таблица 49. Формы нахождения элементов в морской воде

Элемент	Доля во фракции, %			Элемент	Доля во фракции, %		
	ионная	коллоид- ная	взвешен- ная		ионная	колло- идная	взвешен- ная
Цезий	70	7	23	Рутений	0	5	95
Иод	90	8	2	Церий	2	4	94
Стронций	87	3	10	Цирконий	1	3	96
Сурьма	73	15	12	Иттрий	0	4	96
Теллур	45	43	12	Ниобий	0	0	100
Молибден	30	10	60				

чается, что концентрация плутония в пресноводных бассейнах на два порядка величины ниже по сравнению с солеными. По данным этих авторов, 97% плутония в оз. Мичиган зафиксировано в осадках.

3. Вертикальная зональность в распределении техногенных элементов проявляется в уменьшении их доли в осадках по мере увеличения глубины океана (Noshkin, Bowen, 1973).

4. Климатическая зональность проявляется в увеличении скорости переноса взвешенной части техногенных изотопов в зонах высокой биологической продуктивности.

5. Циркумконтинентальная зональность распределения техногенных изотопов обусловлена высокой биологической продуктивностью приконтинентальных вод, при которой происходит быстрый перенос взвешенных форм техногенных элементов в донные отложения.

Краткий анализ распределения техногенных элементов в водной толще свидетельствует, что по их распределению в осадках мы можем датировать лишь быстронакапливающиеся осадки приконтинентальных мелководных бассейнов и внутренних водоемов, так как только в этих осадках распределение техногенных изотопов соответствует функции их ввода (см. рис. 73) и эти осадки накапливаются со скоростями, достаточными для экспериментального определения распределения радиоизотопов за последние 40 лет, соответствующего функции ввода. При этом не следует забывать, что в промышленно развитых районах ввод техногенных элементов может определяться динамикой поступления отходов ядерного производства.

Большая часть техногенных радиоизотопов, поставляемых в океан с речным стоком, осаждается на геохимическом барьере река—море, и в открытую часть океана в заметных количествах проникают лишь изотопы, способные существовать в океанских водах в ионной форме и не накапливаться органическим веществом.

Для использования техногенных элементов в геохронологии необходимо выполнение трех предпосылок: 1) должна быть известна функция ввода техногенных элементов; 2) осадки должны накапливаться равномерно; 3) распределение изотопов в осадках, соответствующее функции ввода, должно сохраняться во времени.

Нарушение первичного распределения может быть обусловлено двумя процессами: десорбцией и бентическим перемешиванием (отсутствие процессов переотложения оговорено во второй предпосылке).

Десорбция радиоизотопов техногенных элементов из осадков — процесс сложный и противоречивый. Она существенно определяется формой нахождения изотопа и химическим составом поровых вод, зависящим от типа осадка.

Так, по результатам, приведенным В.В. Громовым и др. (1985), слабо фиксируются в осадках ^{90}Sr и ^{106}Ru , к среднефиксированным относятся ^{91}Y и ^{144}Ce , прочно фиксируется ^{137}Cs , практически не переходят в раствор ^{95}Zr и ^{95}Nb . ^{60}Co практически полностью вымывается из карбонатных осадков, но хорошо сохраняется в осадках, содержащих гидрокисное железо. Особенно этими авторами подчеркивается необратимость процесса сорбции цезия (Громов и др., 1985. С. 175), тем не менее в работе (Patel et al., 1978) показано, что из осадков гавани Бомбея ^{137}Cs активно десорбируется, и время, за которое его концентрация уменьшается вдвое, составляет 1,86 лет; также активно из этих осадков удаляются ^{144}Ce и ^{106}Ru , это же время для них составляет соответственно 0,59 и 0,87 лет.

В работе (Livingston et al., 1979) отмечается разделение ^{137}Cs и $^{239,240}\text{Pu}$ в осадках мелководных регионов и отсутствие этого разделения в глубоководных осадках. Авторы связывают это разделение с миграцией плутония при диагенетических процессах.

Высокая биологическая продуктивность прибрежных вод, малые глубины способствуют накоплению значительного количества органического вещества в донных отложениях. Это органическое вещество является энергетической основой жизнедеятельности придонного населения, в процессе которой происходит многократное и полное перемешивание верхнего слоя осадков, нарушающее последовательность их отложения.

§ 2. ГЕОХРОНОЛОГИЯ БИОТУРБИРОВАННЫХ ОСАДКОВ

Область активной жизнедеятельности донных организмов ограничена сравнительно небольшим (не превышающим практически 20 см) поверхностным слоем осадка. Использование для питания низкокалорийного органического вещества донных осадков требует пропускания через желудочный тракт больших объемов осадочного материала при высокой интенсивности питания. Органическое вещество извлекается из слоя осадков 10–15 см, продукты переработки поступают на поверхность осадка, и в некоторых случаях образуются холмики переработанного материала высотой от 2 до 10 см. Основными представителями детритофагов являются многие виды двустворчатых моллюсков, голотурий, неправильных ежей, отдельные виды офиур, морских звезд, полихет, амфипод и изопод, эхиуриды и сипункулиды.

Механическое перемешивание осадков детритофагами, по-видимому, не играет большой роли, оно может быть значительным лишь для детритофагов, собирающих пищу с самого поверхностного слоя осадков (не превышающего 3 см). При перемещении детритофагов нарушается ровная поверхность осадка, образуются борозды, соответствующие ширине тела жи-

вотного. С течением времени поверхность дна выравнивается, но последовательность отложения осадков нарушается.

Плотоядные бентофаги используют для питания живую добычу или трупры животных, спускающихся из верхней водной толщи. Основными представителями этой группы являются некоторые виды полихет и морских звезд, креветки, раки-отшельники, крабы, офиуры. Ползая по грунту, они перемешивают верхний слой осадка, но, спасаясь от хищников, зарываются и на большие глубины.

Сестонофаги питаются взвешенным в водной толще органическим детритом и организмами. Большая часть сестонофагов являются фильтраторами, некоторые из них ведут прикрепленный образ жизни и в перемешивании осадков участия не принимают (асцидии, губки, кораллы, морские лилии), другие (двусторчатые моллюски, амфиоподы, некоторые голотурии, полихеты), фильтруя воды на границе с осадком, в случае опасности прячутся в предварительно вырытые норы. Образование нор — один из наиболее интенсивных механизмов перемешивания осадков. В осадках шельфа норы отчетливо проявляются при фотографировании осадка в рентгеновских лучах. Результаты этой съемки являются объективным критерием обильности донного населения.

Большую роль в перемешивании могут играть и придонные хищные рыбы, зарывающиеся в верхние слои осадков при ожидании добычи.

В настоящее время процесс перемешивания донных осадков рассматривается как диффузионный, и для его описания используется уравнение одномерной диффузии. Интенсивность процессов перемешивания характеризуется коэффициентом диффузии (D), отличным от нуля, лишь в слое жизнедеятельности (d):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - S \frac{\partial C}{\partial z} - \lambda C,$$

где S — скорость седиментации; λ — постоянная распада; C — концентрация техногенного изотопа. Начальные условия задаются зависящим от времени потоком через границу вода—осадок $f(t)$ — функцией ввода техногенных элементов; на границе слоя перемешивания диффузионный поток должен быть равным нулю, так как ниже этого слоя по условиям задачи перемешивание отсутствует:

$$SC - D \frac{\partial C}{\partial t} = f(t) \text{ при } z = 0.$$

$$D \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ при } z = d.$$

Для равномерно перемешанных осадков и при условии постоянства значения D в пределах слоя d решение имеет вид:

$$C(z, t) = \int_{-\infty}^t f(t') C'(z, t - t') dt',$$

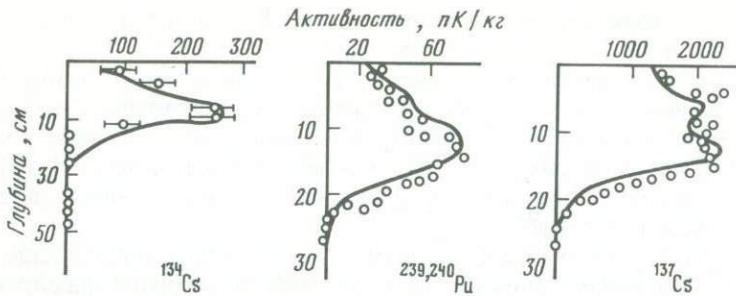


Рис. 75. Распределение изотопов ^{134}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{137}Cs по длине колонки, отобранный в эстуарии р. Худсон (США) (Olsen et al., 1981)

Результаты аппроксимированы решением диффузационного уравнения при $D = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$, $S = 1 \text{ см}/\text{год}$ и $H = 4 \text{ см}$

$$\text{где } C'(z, t) = \exp(Sz/2D - S^2 t/4D - \lambda t) \sum 2D^2 \alpha_n^2 / [d(D^2 \alpha_n^2 + S^2/4) + DS] \{ \cos \alpha_n z + S/(2D\alpha_n) \sin \alpha_n z \} \exp(-D\alpha_n^2 t),$$

$$\alpha_n \text{ определяется уравнением}$$

$$\tan \alpha_n z = 4D\alpha_n S/(4D^2 \alpha_n^2 - S^2).$$

Ниже слоя перемешивания решение имеет вид:

$$C_1(z, t) = C(d, t - t^*) \exp(-\lambda t^*),$$

где $t^* = (z - d)/S$. Значение $C(z, t)$ рассчитывается численным интегрированием, при котором временной интервал разбивается на отрезки, в пределах которых интенсивность считается постоянной (на рис. 73 эта функция так и представлена для годичных временных интервалов).

Более целесообразно коэффициент диффузии представлять в форме экспоненциально уменьшающейся с глубиной функции, так как интенсивность перемешивания, безусловно, уменьшается с глубиной. В этом случае решение диффузационного уравнения может быть получено численным дифференцированием. Слой перемешивания делится на 10–15 интервалов, в каждом из которых коэффициент диффузии считается постоянным, а перемешивание мгновенным. Временной интервал функции ввода, так же как и в предшествующем случае, делится на годичные интервалы. Для каждого временного интервала, начиная с начального, составляется система уравнений, отличающихся значением коэффициента диффузии для конкретного горизонта. Решение этой системы позволяет получить для каждого временного интервала распределение концентрации техногенного элемента.

Как пример исследования распределения техногенных изотопов рассмотрим результаты, полученные К. Олсеном и др. (Olsen et al., 1981) при изучении осадков эстуария р. Худсон. На рис. 75 приведено распределение изотопов ^{134}Cs , ^{137}Cs и $^{239,240}\text{Pu}$ по длине одной из изученных колонок. Коэффициент диффузии аппроксимировался экспоненциальной функцией, характеризуемой значением коэффициента диффузии D для поверхностного слоя и глубиной H , на которой это значение уменьшается вдвое. ^{134}Cs , образовавшийся при ядерных испытаниях, уже распался

вследствие малого времени жизни, поэтому для этого изотопа использовалась функция ввода, представленная гистограммой рис. 73, а. Для ^{137}Cs и $^{239, 240}\text{Pu}$ наиболее приемлемой оказалась функция ввода, представленная гистограммой на рис. 73, в.

Для всех трех изотопов модельные вычисления удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями при одинаковых значениях параметров S , D и H . Необходимость варьирования трех параметров, неточность функции ввода и приближенный характер описания процесса биотурбации обычно не допускают точной интерпретации экспериментальных результатов, поэтому описанная процедура иллюстрирует скорее возможность оценки скорости седиментации, но практически никогда для этого не применяется. Этим методом обычно определяют величину параметра D , характеризующего интенсивность жизнедеятельности донного населения, а скорость седиментации стараются для уменьшения неизвестных параметров определить другими методами. Кроме вышеупомянутых изотопов, для определения параметров перемешивания используется и ^{106}Ru (Van Sickle et al., 1983).

Особенно широко техногенные радиоизотопы используются для определения параметров перемешивания в осадках пелагиали океана. При низких скоростях накопления, характерных для этих районов, распределение изотопов практически однозначно определяется параметрами биотурбации (D и H). Кроме техногенных элементов, для определения этих параметров используется и распределение естественно-радиоактивных изотопов (^{234}Th , ^{210}Pb). В ряде случаев исследования, проведенные по этим двум различным группам изотопов, дали сходящиеся результаты (Krishnaswami et al., 1980; De Master, 1985; Smith et al., 1986/1987), несмотря на большие затруднения, связанные с неопределенностью функции ввода техногенных изотопов в глубоководные осадки (обычно в этом случае рассматриваются два предельных предположения: импульсный однократный ввод изотопа и его равномерная поставка во времени по аналогии с естественно-радиоактивными элементами). Но встречаются случаи и резкого расхождения значений параметров биотурбации (Cochran, 1985; Stordal et al., 1985). Наиболее вероятным объяснением расхождений, по мнению авторов, является различная скорость биотурбации частиц различной гранулометрической размерности (техногенные и естественно-радиоактивные изотопы сорбируются на частицах разной размерности), но не следует исключать и возможность десорбции.

§ 3. ГЕОХРОНОЛОГИЯ НЕНАРУШЕННЫХ ОСАДКОВ

Ненарушенные осадки в зонах с резким сезонным изменением климата имеют отчетливо выраженную годичную слоистость. Они накапливаются на участках дна, где отсутствуют придонные организмы. Жизнедеятельность донного населения ограничивается двумя факторами: 1) отсутствием питания вследствие низкой биопродуктивности вод и отсутствием органического вещества в исходном материале, формирующем осадок; 2) дефицитом кислорода в придонных водах, обусловленным чаще всего застойным режимом придонных вод. Слоистые осадки часто встречаются в озерах, приконтинентальных морях и на шельфе. Благоприятным фактором про-

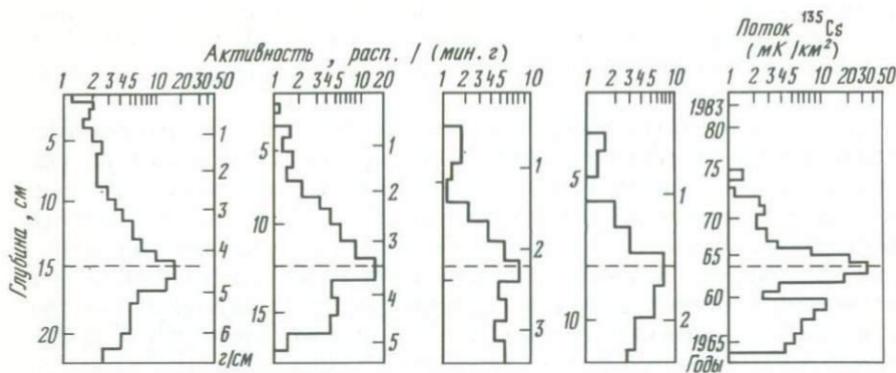


Рис. 76. Распределение ^{137}Cs по длине четырех колонок слоистых осадков, отобранных в оз. Грифензее (Швейцария) (Wan et al., 1987)

Таблица 50. Результаты радиохимического анализа осадков колонки GR 83-11 (Wan et al., 1987)

Глубина		Год отложения	^{137}Cs	$^{137}\text{Cs}^*$ расп./ (мин · г)	^{90}Sr
г	г/см ²				
0–1	0,10	1983	$0,50 \pm 0,17$	$0,50 \pm 0,17$	$0,71 \pm 0,03$
1–2	0,31	1981	$1,20 \pm 0,24$	$1,25 \pm 0,25$	$0,51 \pm 0,02$
2–3	0,53	1980	$1,02 \pm 0,15$	$1,09 \pm 0,16$	$0,67 \pm 0,04$
3–4	0,78	1978	$1,66 \pm 0,15$	$1,78 \pm 0,17$	$0,67 \pm 0,04$
4–5	1,05	1977	$1,48 \pm 0,15$	$1,73 \pm 0,17$	$0,67 \pm 0,04$
5–6	1,33	1975	$1,75 \pm 0,20$	$2,10 \pm 0,24$	$0,78 \pm 0,03$
6–7	1,66	1974	$1,55 \pm 0,14$	$1,91 \pm 0,17$	$0,78 \pm 0,03$
7–8	1,88	1972	$2,44 \pm 0,22$	$3,14 \pm 0,28$	$1,77 \pm 0,05$
8–9	2,17	1970	$3,77 \pm 0,21$	$5,09 \pm 0,28$	$1,77 \pm 0,05$
9–10	2,47	1968	$4,44 \pm 0,20$	$6,27 \pm 0,28$	$1,73 \pm 0,09$
10–11	2,79	1967	$6,03 \pm 0,18$	$8,72 \pm 0,26$	$1,73 \pm 0,09$
11–12	3,12	1965	$9,63 \pm 0,33$	$14,58 \pm 0,50$	$3,66 \pm 0,13$
12–13	3,46	1963	$10,53 \pm 0,28$	$16,69 \pm 0,44$	$3,66 \pm 0,13$
13–14	3,82	1961	$4,80 \pm 0,22$	$7,97 \pm 0,37$	$0,89 \pm 0,05$
14–15	4,17	1958	$5,70 \pm 0,29$	$9,91 \pm 0,50$	$0,89 \pm 0,05$
15–16	4,52	1956	$4,82 \pm 0,26$	$8,77 \pm 0,47$	$0,89 \pm 0,05$
16–17	4,90	1954	$1,54 \pm 0,12$	$2,93 \pm 0,23$	$0,08 \pm 0,02$
17–18	5,30	1951	$0,66 \pm 0,11$	$1,35 \pm 0,22$	$0,08 \pm 0,02$
18–19	5,71	1949	$0,26 \pm 0,07$	$0,56 \pm 0,15$	$0,045 \pm 0,020$
19–20	6,11	1947	$0,37 \pm 0,10$	$0,83 \pm 0,22$	$0,045 \pm 0,020$
20–21	6,54	1945	$0,20 \pm 0,15$	$0,48 \pm 0,36$	$0,045 \pm 0,020$
21–22	6,95	1943	0,20	0,5	$0,045 \pm 0,020$
22–24	7,59	1939	—	—	—
Полный ввод расп./ (мин · см ²)			$20,6 \pm 1,0$	$31,9 \pm 1,3$	$6,71 \pm 0,3$

*Активность, скорректированная на время отложения.

ведения геохронологических исследований по распределению техногенных элементов является возможность контроля независимым подсчетом годичных слойков (варвохронология).

Как пример успешного датирования рассмотрим результаты, полученные в работе (Wan et al., 1987) для 4 колонок слоистых осадков, отобранных в оз. Грифензее (Швейцария). На рис. 76 приведено распределение ^{137}Cs по длине анализируемых колонок и его распределение во времени в атмосферных выпадениях, а в табл. 50 — экспериментальные результаты, полученные для 4 изотопов (^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{238}Pu) для одной из колонок. Несмотря на определенные отличия в формах распределений, пик 1963 г. ^{137}Cs проявляется достаточно отчетливо в каждой колонке и его положение хорошо согласуется с результатами независимых определений возраста подсчетом годичных слойков. Величина отношения $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ в пределах погрешности не меняется по глубине, это является хорошим подтверждением отсутствия миграции этих сильно отличающихся по геохимическим свойствам элементов. ^{90}Sr (как это отмечалось и ранее),

$^{90}\text{Sr}^*$	$^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$	$^{239,240}\text{Pu}$ расп./ (мин · кг)	^{238}Pu	$^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0,71±0,03	0,70±0,24	11,0±2,9	0,7±0,4	0,022±0,009
0,54±0,02	2,31±0,46	23,8±4,2	4,2±2,5	0,019±0,005
0,72±0,04	1,51±0,23	25,2±6,7	2,2±1,4	0,023±0,006
0,78±0,04	2,24±0,26	33,0±4,7	3,2±2,0	0,019±0,003
0,78±0,04	2,24±0,26	33,0±4,7	3,2±2,0	0,019±0,003
0,97±0,04	2,06±0,22	24,9±2,7	0,8±0,5	0,012±0,002
0,97±0,04	2,06±0,22	24,9±2,7	0,8±0,5	0,012±0,002
2,37±0,07	1,74±0,20	63,3±5,9	4,3±2,0	0,012±0,002
2,37±0,07	1,74±0,20	63,3±5,9	4,3±2,0	0,015±0,002
2,49±0,13	3,01±0,20	87,6±8,0	9,2±4,0	0,012±0,001
2,49±0,13	3,01±0,20	87,6±8,0	9,2±4,0	0,012±0,001
5,81±0,21	2,69±0,13	366 ±15	6,9±2,8	0,023±0,001
5,81±0,21	2,69±0,13	366 ±15	6,9±2,8	0,023±0,001
1,56±0,09	5,69±0,30	169 ±9	4,3±1,9	0,019±0,002
1,56±0,09	5,69±0,30	169 ±9	4,3±1,9	0,019±0,002
1,56±0,09	5,69±0,30	169 ±9	4,3±1,9	0,019±0,002
0,17±0,04	12,59±3,40	27,8±3,7	0,3±0,2	0,013±0,002
0,17±0,04	12,59±3,40	27,8±3,7	0,3±0,2	0,013±0,002
0,10±0,04	6,95±3,10	14,3±2,5	1,1±0,7	0,021±0,007
0,10±0,04	6,95±3,10	14,3±2,5	1,1±0,7	0,021±0,007
0,12±0,05	4,00±1,80	1,9±0,6	—	0,040±0,030
0,12±0,05	4,00±1,80	1,9±0,6	—	—
—	—	0,4±0,4	—	—
10,0±0,4	—	0,59±0,04	$23,2 \cdot 10^{-3}$	—

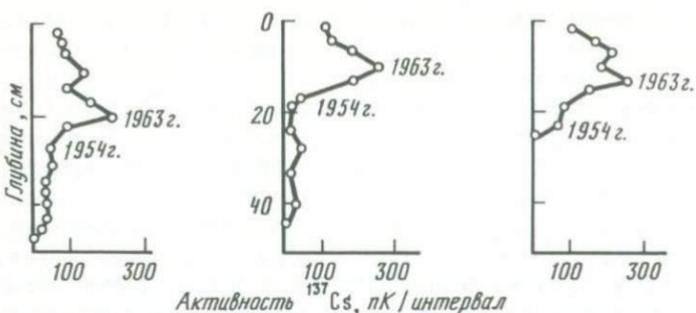


Рис. 77. Распределение ^{137}Cs по длине трех колонок, отобранных в соляных маршах на побережье Луизианы (США) (интервал соответствует 3 см длины колонки) (Delaune et al., 1978)

по-видимому, значительно мигрирует из осадка, его отношение к ^{137}Cs испытывает значительные вариации, тем не менее максимум распределения этого изотопа соответствует во времени максимуму распределения ^{137}Cs и $^{239},^{240}\text{Pu}$. Значительно отличается распределение ^{238}Pu , после завершения ядерных испытаний в атмосфере значительные его количества поступали при авариях спутников, в которых он используется как источник энергии для термогенераторов.

По распределению техногенных элементов могут быть датированы и быстронакапливающиеся соляные марши — периодически затопляемые зоны аккумулятивного берега приливных морей, характеризуемые ритмично чередующимися по глубине прослойками осадков, состоящими из прослоев соли и тонких илов, в некоторых случаях торфа и органических остатков. На рис. 77 приведены результаты, полученные для соляных маршей на побережье Луизианы (США), свидетельствующие о возможности выделения двух геохронологических реперов: 1954 г. — начало интенсивных ядерных испытаний в атмосфере и 1963 г. — максимальная интенсивность их проведения.

Первоначальное распределение техногенных элементов в осадках нарушается их постседиментационной миграцией, обусловленной чаще всего процессами раннего диагенеза. С. Астон и Д. Стеннерс (Aston, Stanners, 1979) для определения скорости седиментации предложили использовать величину отношения $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$. Миграция цезия в поровые воды не меняет величины этого отношения в осадках. Величина этого отношения, по мнению авторов, может меняться только в диффузионных процессах и разделение изотопов обусловлено различием их масс. ^{134}Cs имеет малое время жизни, этот изотоп, поступивший в океан при ядерных испытаниях, уже распался. Его измеримые концентрации могут быть обнаружены практически лишь в районах сброса радиоактивных отходов. Вышеупомянутые авторы применили предложенную ими методику для осадков эстуария р. Эск на северо-западе Англии вблизи заводов по переработке ядерного горючего. Для описания миграции использовалась разработанная А. Лерманом модель, в соответствии с которой концентрация элемента на глубине x (C_x), обусловленная дискретным вводом этого элемента с концен-

трацией C_0 во временном интервале от t_1 до t_2 , описывается выражением

$$C_x = C_0 \exp(xS/2D) [f(t_2) - f(t_1)],$$

где D — коэффициент диффузии, S — скорость седиментации, $f(t)$ описывается соотношением

$$\begin{aligned} f(t) = & 1/2 \left\{ \exp[-x \sqrt{S^2/4D^2 + \lambda/D}] \cdot \operatorname{erfc}[x/(2\sqrt{Dt})] - \right. \\ & - \sqrt{(S^2/4D + \lambda)t} + \exp[x \sqrt{S^2/4D^2 + \lambda D}] \operatorname{erfc}[x/(2\sqrt{Dt})] + \\ & \left. + \sqrt{(S^2/4D + \lambda)t} \right\}. \end{aligned}$$

Для серии непрерывно поступающих каждый год с концентрациями C_0^n загрязнений за n лет концентрацию для горизонта x можно подсчитать по соотношению

$$C_x^n = \sum_{n=1}^n C_0^n \exp(xS/2D) [f(t_n) - f(t_{n-1})].$$

Для коэффициента диффузии авторами были принято экспериментально установленное для средиземноморских осадков ($43^{\circ}57' \text{ с.ш.}, 7^{\circ}23' \text{ в.д.}$) значение $D = 11 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Динамика сброса жидких отходов для исследуемого района известна (табл. 51).

На рис. 78 приведены экспериментальные результаты, полученные для одной из колонок, и результаты модельных расчетов при разных значениях скорости седиментации. Анализ этих результатов показывает, что наилучшая аппроксимация диффузионным уравнением достигается для величины отношения изотопов $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ при скорости седиментации 67 мм/год, которое и было принято для исследованных осадков.

М. Коиде и Е. Голдберг (Koide, Goldberg, 1981) предложили в качестве геохронологического репера использовать величину отношения изотопов плутония $^{241}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ (табл. 52).

Два обстоятельства препятствуют широкому внедрению методов геохронологии по распределению техногенных радиоизотопов: 1) возможность датирования осадков, накапливающихся со скоростями > 5 мм/год. Практически это осадки эстуариев рек, озер,

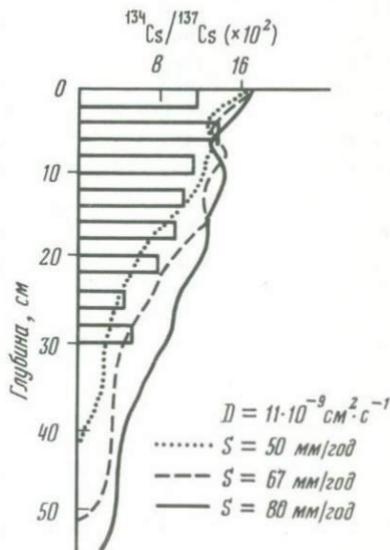


Рис. 78. Изменение величины отношения $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ по длине колонки, отобранный в эстуарии р. Эск (Англия). Результаты аппроксимируются решением диффузионного уравнения при различных значениях скоростей седиментации (Aston, Stanners, 1979)

Таблица 51. Интенсивность сброса радиоактивных отходов ядерного производства заводов Виндскойла (Великобритания) (Aston, Stanners, 1979)

Год	Активность, кюри/год							
	^{106}Ru	^{90}Sr	^{144}Ce	^{95}Zr	^{95}Nb	^{137}Cs	^{134}Cs	$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$
1964	24504	972	3216	21560	20880	2800	—	—
1965	20148	1512	3888	17480	32200	2960	—	—
1966	24924	912	6852	14080	23360	4890	—	—
1967	17232	1392	13704	18800	25720	4050	—	—
1968	24204	1356	9960	28080	37160	10040	—	—
1969	22896	2940	13536	31560	30120	12060	—	—
1970	27660	6276	12480	9080	9920	31170	6775	0,217
1971	36468	12332	17252	17380	18120	35820	6372	0,178
1972	30500	15160	13564	25624	23520	34840	5815	0,167
1973	37800	7444	14548	14900	28100	20770	4481	0,216
1974	29160	10648	6532	2360	6996	109770	26993	0,246
1975	20556	12636	5608	2629	5924	141377	29211	0,207
1976	20698	10344	3996	3099	5980	115926	19953	0,172

Таблица 52. Отношение изотопов плутония $^{241}\text{Pu}/^{239},^{240}\text{Pu}$ в кернах ледников (величина отношения приведена на время отложения)

Образец	Время отложения	$^{241}\text{Pu}/^{239},^{240}\text{Pu}$	
		единиц активности	
$74^{\circ}39' \text{ ю.ш.}, 123^{\circ}10' \text{ в.д.}$			
DC-10	1972	III	10
DC-3	1969	XI	6,8
DC-13	1967	VI	7,5
DC-5	1966	III	8,8
DC-17	1965	II	10
DC-9	1964	II	10
DC-14	1963	III	10
DC-8	1962	III	12
DC-21	1960	V	13
DC-12	1958	VI	16
DC-22	1956	IX	19
DC-4	1955	I	21
$63^{\circ}31' \text{ с.ш.}, 44^{\circ}34' \text{ з.д.}$			
SD-7	1965	I	13
SD-8	1965	I	12
SD-9	1963	XII	10
SD-13	1958	VII	11
SD-14	1957	X	14
SD-15	1956	III	25
SD-16	1955	IV	29

шельфа вблизи впадения крупных рек (это ограничение обусловлено необходимостью выделения прослоев протяженностью не более года); 2) практически результаты могут быть получены лишь для ненарушенных осадков, которые встречаются достаточно редко.

Часть II. ЛИТОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Основой литологических методов геохронологии является знание временных закономерностей изменения состава осадков. Достаточно условно можно выделить три природных процесса, приводящих к этим изменениям.

Поступление космического вещества. При столкновении Земли с крупными астероидальными телами в донные отложения поступают стеклянные шарики (тектиты) размерами от нескольких микрометров до 1 мм, которые сравнительно легко обнаруживаются под микроскопом. Наиболее широко в Мировом океане проявляются три крупных выпадения: в осадках Карибского бассейна и на Северо-Американском континенте тектиловые прослои имеют возраст 34,6 млн лет; в осадках, примыкающих к Берегу Слоновой Кости, возраст прослоев с тектитами $1,09 \pm 0,2$ млн лет; "австралийские" тектиты выпали во время смены эпох полярности магнитного поля Брюнес и Матуяма (0,73 млн лет). Практически по всей акватории Индийского океана, кроме его северо-западной части, можно встретить прослои этих тектитов.

Глобальность выпадения тектитов определяется в конечном итоге массой астероидального тела и траекторией его движения. При детальных полигонных исследованиях вполне могут обнаруживаться и следы выпадения более мелких метеоритных тел, возраст которых обычно определяется трековым методом.

Вулканизм. Мощные эруптивные извержения вулканов приводят к выбросу в атмосферу огромного количества пепла, распространяющегося в ряде случаев на огромные, до нескольких тысяч километров расстояния. Пеплы образуют в осадках прослои, часто видимые невооруженным глазом. Выявление временной последовательности прослоев и разработка методов их идентификации в разрезах — основная задача тефрохронологии.

Изменение климата является наиболее мощным фактором, приводящим к изменению состава осадков. Комплекс методов, использующих вариации климата в различных временных диапазонах, широко применяется в практике проведения геохронологических исследований.

Глава 1. ТЕФРОХРОНОЛОГИЯ

Пепловые прослои в донных отложениях возникают лишь при эруптивных извержениях вулканов, располагающихся выше уровня океана. Около 62% подобных активных вулканов расположены в обрамлении Тихого океана, образуя почти сплошное кольцо. Разрывы на побережье Северной и Южной Америки являются кажущимися — в плейстоцене и голоцене и на этих участках извергались вулканы. В Индонезийской островной дуге Индийского океана сосредоточено 14% действующих вулканов. В обрамлении Атлантического океана вулканы активны на Южных Сандвичевых, Южных Шетландских и Малых Антильских островах. Заметный вклад (в пределах нескольких процентов) дают вулканы Средиземного моря и Восточно-Африканской рифтовой системы. В пределах внутренних частей океанских бассейнов находится около 10% действующих вулканов, в основном это внутриплитовый вулканизм океанских островов (горячие точки типа Гавайских островов) или вулканализм участков глобальной системы срединно-океанических хребтов, выходящих на поверхность океана (острова Исландия, Азорские, Пасхи, Сен-Поль, Амстердам, Ян-Майен и т.д.).

В четвертичное время распределение действующих вулканов могло несколько отличаться от современного, но незначительно, так как в соответствии с тектоникой литосферных плит большая часть вулканов возникает на активных окраинах плит вдоль зон субдукции или вдоль срединно-океанических хребтов, в которых зарождается новая океанская кора.

§ 1. ОСНОВЫ МЕТОДА

Тефрохронологические исследования проводятся в три этапа: 1) выделение в серии колонок из исследуемого района тефровых прослоев; 2) идентификация этих прослоев по их принадлежности к определенному извержению; 3) определение возраста идентифицированных прослоев. В последующем определение возраста пеплового прослоя в исследуемой колонке требует лишь его идентификации.

1. Механизм образования тефры

Характер вулканического извержения определяется свойствами магмы, наиболее важными из которых являются вязкость и содержание растворенных газов. Тефра (сионим слов "вулканический пепел") образуется при извержении обогащенных газом вязких магм. Вязкость существенно зависит от содержания кремния, базальтовые магмы с содержанием 45% кремния имеют при температуре 900°С вязкость 10^4 пуз., а в риолитовых магмах, содержащих 72% кремния, вязкость достигает 10^{12} пуз. (Kittelman, 1979). По этой причине основными поставщиками тефры являются вулканы островных дуг, извергающие иногда магмы кислого состава.

Механизм образования тефры известен лишь в общих чертах. При достижении поверхности магма охлаждается и внешнее давление на нее падает. Эти изменения приводят к увеличению вязкости, что, в свою очередь, способствует формированию пузырей под действием давления растворен-

ных газов. Результатирующий эффект определяется соотношением интенсивностей увеличения вязкости и разности внешнего и внутреннего давлений. Если вязкость увеличивается медленнее, чем разность давлений, пузыри всплывают на поверхность и лава кипит, подобно тому, как это происходит в лавовых озерах. Но если вязкость увеличивается быстрее, чем перепад давлений, образуется большое количество пузырьков, которые расширяются и начинают соединяться, в результате лава оказывается разорванной на мелкие частички между соседними пузырьками. Если давление в пузырьках еще велико, происходит взрыв, сила которого определяется величиной остаточного давления.

При взрыве в атмосферу поступает большое количество вулканического пепла размерами от блоков диаметром в несколько метров до тончайшей пыли, достигающей в ряде случаев стратосферы. Тефра извергается очень короткое время по сравнению с циклом всего извержения. Например, при извержении вулкана Кракатау (Индонезия) тефра извергалась 2 дня при общей продолжительности извержения 90 дней. Извержение Геклы (о-в Исландия) продолжалось 180 дней, но 80% тефры выпало в первый день. Ветрами тефра разносится на огромные расстояния от очага извержения до 4 тыс. км, обогащая осадки вулканогенным материалом. Подобные прослои являются в осадках строго синхронными.

2. Модельные представления о распространении тефры

Решение практических задач, связанных с поиском и идентификацией прослоев тефры в донных отложениях, требует знания основных закономерностей распространения пеплового материала, которые наиболее удобно выявляются при рассмотрении моделей. Простая и достаточно представительная модель предложена авторами работы (Shaw et al., 1974). В модели рассмотрен перенос облака тефры, содержащего частицы гранулометрической размерности в интервале 11–88 мкм, в результате взрыва оказавшегося в начальный момент времени в интервале высот 6,5–39,3 км (20 000–120 000 футов). Подобный диапазон высот определялся желанием авторов модели рассмотреть перенос материала при сильно эксплозивных извержениях. При слабых извержениях для высот ниже 6,5 км решающее влияние на перенос оказывают не ветры, а выпадение дождей.

В основу расчетов были положены два простых предположения: фракция каждого размера имеет одинаковую массу и каждая размерная фракция распределена в облаке равномерно.

Горизонтальный перенос частицы x размером r , стартующей на высоте H , определялся по соотношению

$$x(r, H) = \sum_{z=H}^0 [V(z)] T(z) \Delta z,$$

где $V(z)$ — среднее значение скорости ветра на высоте z для интервала Δz , $T(z)$ — время падения частицы по закону Стокса на интервале Δz . Вертикальное перемещение частицы рассчитывалось по соотношению

$$y(r, H) = 250 T + 10,$$

где T — полное время падения с высоты H до поверхности (дни); y —

вертикальный перенос (км); коэффициент при T (250 км/день) характеризует скорость падения шаровидных скоплений для средней тропосферы. При проведении расчетов использовалось вертикальное распределение скорости ветров в Атлантическом океане на 50° с.ш. для зимнего сезона. Для контроля чувствительности модели к распределению ветра проводились контрольные расчеты для удвоенного и уменьшенного в два раза значений скоростей.

На рис. 79, а приведены результаты расчетов, показывающие распределение массы частиц с расстоянием для 5 различных размеров частиц. Анализ распределения позволяет выявить несколько достаточно общих закономерностей: 1) величина пика уменьшается с уменьшением размера частиц; 2) частицы каждой размерности выпадают на определенном интервале расстояний от источника, соответствующем минимальным и максимальным высотам облака; 3) наклон кривых уменьшается по мере уменьшения размера частиц.

Авторами модели получена и форма распределения полных масс в интервале размерности частиц 88–11 мкм в зависимости от расстояния от источника. Распределение характеризуется быстрым подъемом и плавным спадом, частицы в указанном диапазоне не фиксируются ближе 100 км и дальше 3000 км от источника; максимум распределения масс соответствует расстоянию от источника 800 км.

Наибольшее практическое значение имеют распределения, представленные на рис. 79, б и характеризующие распространение частиц различной размерности в зависимости от высоты, на которую эти частицы попали во время взрыва. Действительно, из распределения можно видеть, что в рассматриваемом интервале высот частицы с размерами 18 мкм не будут фиксироваться в осадках ближе 6 км, а фракция частиц с размерами 45 мкм для облака с соответственно максимальными (120 000 футов) и минимальными (20 000 футов) высотами отложится в интервале 1–5 км от источника.

Не следует забывать, что полученные закономерности соответствуют вполне определенному принятому распределению ветра, поэтому принципиально может решаться и обратная задача – определение величины средней скорости палеоветра по распределению тифры различной гранулометрической размерности. Действительно, справедливы соотношения

$$y_2 - y_1 = \Delta y = 250 (T_2 - T_1) = 250 \Delta T,$$

$$x_2 - x_1 = \Delta x = V(T_2 - T_1) = V \Delta T,$$

где T_2 и T_1 – времена прохождения частицей расстояний соответственно от верхней и нижней частей облака до поверхности океана, x_1 и x_2 – соответствующий этим временам горизонтальный перенос частиц. Отсюда выражение для средней скорости палеоветра имеет вид

$$V = 250 \Delta x / \Delta y.$$

Таким образом, измерив гранулометрический состав тифры на двух расстояниях от источника (x_1 и x_2), мы можем оценить скорость палеоветра.

Знание скорости палеоветра позволяет рассчитать по закону Стокса и такой важный параметр, как высота облака тифры H . В этом случае по

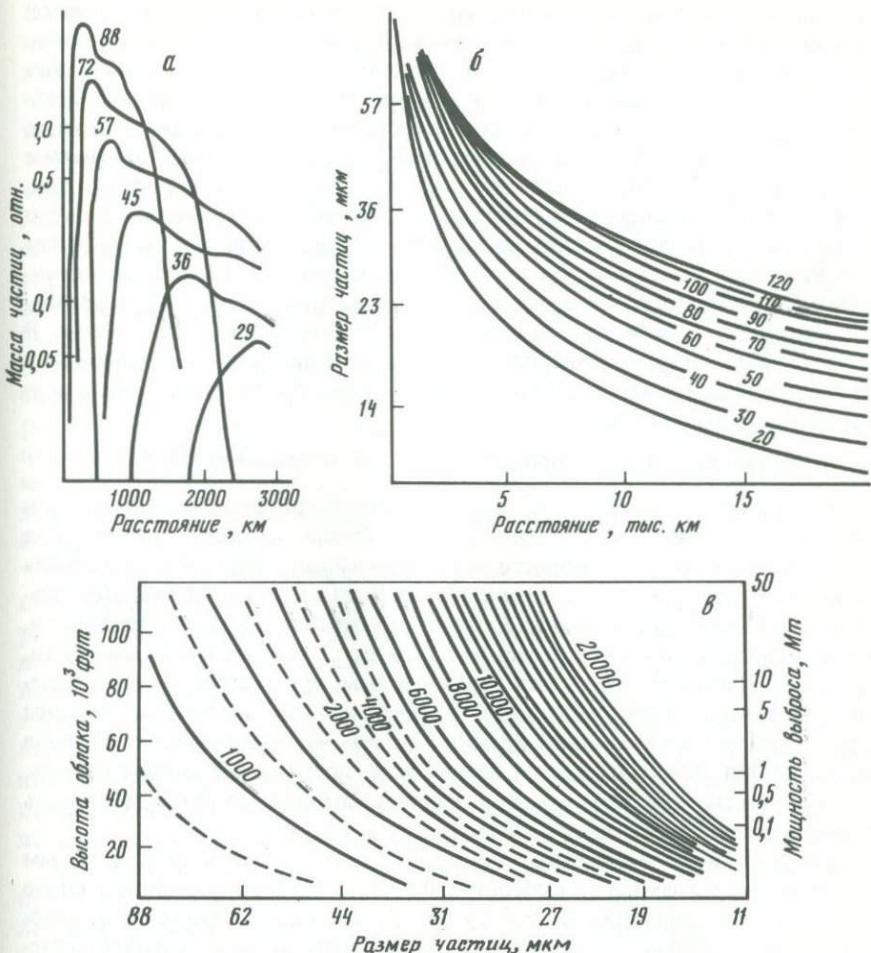


Рис. 79. Параметры, характеризующие перенос вулканического пепла во время извержения (Shaw et al., 1974)

а — результаты модельных расчетов распределения частиц вулканического пепла различной гранулометрической размерности, в мкм (предполагалось, что массы каждой гранулометрической размерности одинаковы); б — распределение частиц различной гранулометрической размерности с расстоянием в зависимости от высоты облака, тыс. футов; в — зависимости, связывающие гранулометрический размер частиц, мощность вулканического взрыва (высоту облака) и расстояние, на которое переносятся частицы определенного размера

эмпирическому соотношению

$$Q = (H/1,87)^4, \quad Q \text{ (Дж)}, \quad H \text{ (м)} \quad (1 \text{ Мт} = 3,4 \cdot 10^{16} \text{ Дж})$$

может быть определена и энергия взрыва Q . На рис. 79, в приведены зависимости, связывающие энергию извержения (высоту облака), гранулометрический размер частиц и расстояние от источника.

Таким образом соотношения, полученные по модельным расчетам, позволяют решать ряд задач, важнейшими из которых являются: 1) лока-

лизация неизвестного источника тефры; 2) определение относительной величины энергии отдельных извержений по гранулометрическому составу отдельных прослоев тефры в одной колонке. Решение этих задач важно при площадной корреляции прослоев тефры в отдельных колонках, отобранных в регионе. Но главным преимуществом использования модельных представлений является возможность тщательной разработки программы исследований, способной обеспечить получение максимальной информации.

Модельные представления описывают поведение частиц в атмосфере до их попадания на поверхность океана. Возникает закономерный вопрос: не искажается ли эта картина при оседании частиц в водной толще океанскими течениями? Детальные исследования осаждения частиц тефры различной формы, пемзы и кварца проведены Р. Фишером (Fisher, 1965). В соответствии с результатами, полученными этим автором, за исключением пемзы, частицы, размер которых меньше 1/16 мм ($\phi \geq 4,0$), оседают в водной толще по закону Стокса:

$$V = 2/9 \cdot r^2 (\rho_1 - \rho_2) \cdot g/\eta \text{ при } \rho_1 = 2,65 \text{ г/см}^3 \text{ и температуре } 28^\circ \text{C},$$

где r — размер частицы, ρ_1 и ρ_2 — плотности соответственно частицы и жидкости; η — вязкость жидкости; g — ускорение силы тяжести. Для размеров частиц $\phi \leq 4,0$ скорости осаждения частиц вулканического стекла значительно меньше, чем для кварца, но и для кварца наблюдается значительное отклонение от закона Стокса. Эти отклонения обусловлены тем, что в диапазоне размеров частиц от 1/16 до 2 мм движение жидкости, обтекающей частицу, становится турбулентным, при этом скорость осаждения становится пропорциональной r . Реально нас интересуют частицы тефры с размерами меньшими 88 мкм, так как частицы больших размеров не разносятся далеко от центра извержения, поэтому мы можем считать, что такие частицы осаждаются со скоростью, которую можно подсчитывать по вышеупомянутой формуле Стокса.

При указанных параметрах ρ_1 и 28°C частицы диаметром 1/16 мм (~60 мкм) осаждаются со скоростью 0,3 см/с, т.е. километровую водную толщу частицы проходят за ~4 суток. За это время океанские течения не перенесут частицы на значительное расстояние, но при меньших размерах частиц скорости осаждения уменьшаются пропорционально квадрату радиуса частиц и время осаждения может значительно увеличиться. Но в действительности этого не происходит. Так, частицы с размерами меньшими песчаной фракции переносятся на дно в составе пелетов со скоростью, соответствующей песчаной фракции. Поэтому можно считать, что океанские течения не искажают распределения частиц, попадающих на поверхность океана.

3. Выделение и идентификация прослоев тефры

На первых этапах исследований анализировались лишь пепловые прослои, отчетливо выделяемые в колонках и состоящие практически целиком из вулканического стекла, для их идентификации использовался показатель преломления, измеряемый под поляризационным микроскопом. Но подобные исследования ограничиваются сравнительно небольшими удаленными от источника, не превышающими нескольких сот километров.

Построение моделей переноса наглядно показало принципиальную возможность получения информации и на расстояниях до нескольких тысяч километров, но в этом случае тефра в осадках уже не проявляется в виде четких пепловых прослоев и обнаружить ее можно лишь после тщательного и детального анализа.

Группой авторов (Huang et al., 1975a) разработана методика, позволяющая выделить и проанализировать пять гранулометрических фракций: > 88 , $88-61$, $61-43$, $43-11$ и $11-1$ мкм. Методика включает три основные операции: разделение минералов на тяжелых жидкостях; анализ чистоты под микроскопом и гранулометрический анализ фракций. Из двухсанитметрового прослоя осадков в колонке отбиралась пробы объемом 6 см³. Осадок отмывался от солей дистилированной водой и после ультразвуковой обработки просеивался через сите с размерами ячеек 88, 61 и 43 мкм. Фракция 43–11 мкм выделялась фильтрацией через мицелиевые фильтры. Четыре сухие фракции (> 88 , $88-61$, $61-43$ и $43-11$ мкм) анализировались под микроскопом, по 300 гранулам рассчитывался процент вулканического стекла. В состав пробы также входят фрагменты пород, кварца, полевые шпаты, тяжелые минералы, планктонные организмы, железомаргандцевые микроконкремции.

Выделение вулканического стекла из смеси минералов проводилось последовательным разделением на тяжелых жидкостях. Первоначально растворением отделялись карбонаты, кремнистые организмы хорошо выделялись на жидкости с плотностью 2,30 г/см³. Вулканическое стекло имеет плотность в интервале 2,35–2,45 г/см³, в этот же диапазон попадают кварц – 2,65–2,40 г/см³ (вариации обусловлены различной толщиной пленки гидроокиси железа) и микроконкремции – 1,85–2,50 г/см³ (вариации определяются изменением состава и старением). Наилучшим для осадков южной части Тихого океана, по мнению авторов методики, оказалось разделение на жидкости с плотностью 2,45 г/см³.

После разделения и очистки ацетоном для контроля чистоты повторно проводился анализ 300 гранул под микроскопом, после чего определялся весовой процент каждой фракции. Гранулометрический состав анализировался счетчиком Коултера, результаты характеризовались средним значением и основными параметрами распределения гранулометрического состава каждой фракции.

Фракция 11–1 мкм выделялась фильтрованием через мицелиевые фильтры с последующим анализом ее состава на электронном микроскопе. Разработанная авторами (Huang et al., 1975a) методика является достаточно трудоемкой, но она позволяет эффективно выделять и идентифицировать сравнительно небольшие количества вулканического материала на огромных, до нескольких тысяч километров расстояниях от источника.

Важной проблемой в тефрохронологии остается проблема идентификации пепловых прослоев. Каждая тефра может иметь свои специфические особенности состава – "геохимический отпечаток" конкретного вулканического извержения или серии извержений из одного вулканического очага за короткий промежуток времени.

Тефры могут быть идентифицированы сравнением их минералогического состава, физических свойств отдельных минералов, размеров гранул, текстуры пузырчатых стенок, химического состава (содержания микро-

и макрокомпонент). Тефра является смесью стекла, минералов и фрагментов породы, среди которых стекло доминирует, пропорции смеси определяются характером извержения. В состав тефры могут входить любые из минералов, содержащихся в исходных вулканических породах, но их количество в каждом конкретном образце невелико, обычно 3–4, и они составляют 80–90% всех имеющихся минералов в образце. Ансамбль минералов является региональной характеристикой, и другие минералы встречаются редко, наиболее распространены полевые шпаты. Пропорции минералов и их индивидуальные оптические свойства меняются, и эти вариации позволяют отличать одну тефру от другой. Из химических характеристик для сравнения чаще используется содержание кремнезема и соотношение элементов-примесей. Особенно ценно и эффективно применение электронного микронализатора, для чего требуется всего несколько зерен стекла.

Возраст идентифицированных прослоев может быть определен трековым или калий-argonовым методом, но надежность и достоверность этих методов для четвертичных отложений невелика. Более целесообразно оценивать возраст четвертичных пепловых прослоев по прилегающим, вмещающим эти прослои осадкам.

§ 2. ХРОНОЛОГИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

1. Тихий океан

Алеутская островная дуга. Изучение донных осадков в заливе Аляска (Nayudu, 1964) выявило наличие трех отчетливо выраженных прослоев тефры. Первый слой фиксируется в верхнем 10-санитметровом слое осадка. Пепел на 95% состоит из стекла, содержащего 74% кремния и имеющего показатель преломления $1,485 \pm 0,002$, остальные 5% пепла содержат кварц, плагиоклаз, роговую обманку, авгит, гиперстен. Источником пепла этого прослоя является извержение вулкана Катмай в 1912 г. Распределение пепла по акватории залива указывает, что во время извержения доминировали сильные западные ветры, пепловой прослой отчетливо прослеживается на 400 миль и в более рассеянной форме — на 700 миль в восточном, юго-восточном направлениях от вулкана.

В втором прослое содержание стекла меняется в интервале 70–80%, доминирующим минералом тефры является роговая обманка, встречаются авгит, магнетит и плагиоклаз. Показатель преломления стекла составляет величину $1,562 \pm 0,002$, содержание кремния (53%) свидетельствует об основном составе магмы, из которой образовалась тефра. Стеклянные фрагменты имеют серо-коричневый цвет, несимметричную форму, газовые включения и включения минералов, среди которых чаще встречаются плагиоклаз, полевые шпаты и пироксен. Источник тефры определить довольно трудно, так как залив окружен многочисленными действующими вулканами. Если учесть преимущественное направление ветра, источник тефры расположен на п-ове Аляска. Радиоуглеродное датирование вмещающих осадков позволило сделать вывод о том, что тефра отложилась 12–15 тыс. лет назад.

Третий вулканический прослой обнаружен лишь в двух колонках,

Таблица 53. Средний химический состав пепловых прослоев юго-западной части США и северо-восточной части Тихого океана* (Sarna-Wojcicki et al., 1987)

Химические элементы и окислы	Наименование пеплов и их возраст, млн лет				
	Лолета (0,4)	Лава Крик (0,62)	Бишоп (0,74)	Рио Делл (1,2–1,5)	Хуклебери Ридж (2,01)
SiO ₂	74,68 ± 0,31	76,60 ± 0,32	77,55 ± 0,32	74,11 ± 0,57	74,65 ± 0,24
Al ₂ O ₃	13,88 ± 0,22	12,41 ± 0,19	12,64 ± 0,22	14,59 ± 0,41	12,33 ± 0,12
Fe ₂ O ₃	1,93 ± 0,03	1,57 ± 0,05	0,74 ± 0,03	1,91 ± 0,08	1,76 ± 0,07
MgO	0,11 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,28 ± 0,03	0,02 ± 0,01
MnO	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,01
CaO	0,74 ± 0,01	0,54 ± 0,02	0,45 ± 0,03	1,34 ± 0,06	0,61 ± 0,05
TiO ₂	0,15 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,27 ± 0,04	0,13 ± 0,01
Na ₂ O	5,22 ± 0,16	3,57 ± 0,10	3,70 ± 0,18	5,08 ± 0,22	3,49 ± 0,14
K ₂ O	3,22 ± 0,07	5,16 ± 0,15	4,78 ± 0,24	2,35 ± 0,04	5,16 ± 0,15
Ti	108 ± 3	84 ± 3	86 ± 3	155 ± 5	89 ± 3
Mn	178 ± 9	116 ± 3	191 ± 8	180 ± 11	118 ± 3
Rb	904 ± 27	1690 ± 57	2281 ± 45	465 ± 32	1593 ± 30
Sr	746 ± 29	206 ± 10	295 ± 23	2269 ± 234	236 ± 13
Y	786 ± 21	1205 ± 21	989 ± 18	457 ± 27	1169 ± 34
Zr	3812 ± 80	2680 ± 104	1643 ± 48	3170 ± 101	2976 ± 130
Nb	586 ± 10	1097 ± 12	849 ± 30	475 ± 11	1003 ± 25
Sc	4,59	1,32 ± 0,02	2,99 ± 0,11	3,47 ± 0,20	1,74 ± 0,06
Mn	503	278 ± 10	265 ± 10	561 ± 10	301 ± 12
Rb	80	234 ± 9	186 ± 8	36 ± 1	204 ± 15
Cs	3,3	4,0 ± 0,1	5,8 ± 0,3	0,8	3,2 ± 0,3
La	29	80 ± 2	20 ± 2	20	99 ± 7
Ce	61	162 ± 3	45 ± 3	42 ± 1	194 ± 9
Nd	28	59 ± 6	18 ± 1	18 ± 1	78 ± 4
Sm	5,3	12,1 ± 0,2	3,6 ± 0,1	3,4 ± 0,1	14,0 ± 0,7
Eu	0,66	0,41 ± 0,03	0,04 ± 0,01	0,88 ± 0,02	0,80 ± 0,08
Tb	0,96	2,10 ± 0,05	0,59 ± 0,03	0,45 ± 0,02	2,00 ± 0,05
Dy	5,9	14,0 ± 0,5	4,0 ± 0,2	2,5 ± 0,2	13,9 ± 0,5
Yb	4,3	8,1 ± 0,2	2,7 ± 0,1	2,0 ± 0,1	7,6 ± 0,3
Lu	0,63	1,09 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,31 ± 0,01	1,03 ± 0,04
Hf	7,1	8,7 ± 0,1	3,6 ± 0,1	5,6 ± 0,2	9,4 ± 0,3
Ta	1,0	4,1 ± 0,2	2,1 ± 0,1	0,6 ± 0,1	3,4 ± 0,2
Th	7,9	29,4 ± 0,5	20,6 ± 0,9	4,4 ± 0,2	28,8 ± 1,5
U	2,5	6,3 ± 0,2	6,8 ± 0,4	1,4 ± 0,1	5,7 ± 0,2

* Концентрация окисей определялась электронным микрозондом и выражена в вес.% в пересчете на сухой остаток; концентрация элементов от Ti до Nb определялась рентгенофлюоресцентным анализом и выражена в условных единицах; концентрации элементов от Sc до U определены нейтронно-активационным анализом и выражены в 10⁻⁶ г/г.

расположенных в 600 милях от континента. Он характеризуется высоким содержанием стекла, показатель преломления которого составляет величину 1,505 ± 0,002. Фрагменты стекла имеют угловатую, плоскую форму с включениями овальных пузырей. Вулканическое стекло выведено из магмы с содержанием кремния 70%. Возраст прослоя по результатам

Таблица 54. Химический состав вулканического стекла из прослоев тефры, вес.%

Индекс тефры	Возраст, тыс. лет	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃
Осадки бассейна Тихого океана, примыкающего к Центральной Америке (Ledbetter, 1985)				
B	36	3,33 ± 0,35	0,72 ± 0,20	13,71 ± 0,44
D(Y8)	84	2,99 ± 0,59	0,40 ± 0,12	12,77 ± 0,48
J1	135	4,37 ± 0,32	3,48 ± 0,48	15,67 ± 0,57
G	190	3,26 ± 0,22	0,30 ± 0,23	13,25 ± 0,26
I1	212	3,03 ± 0,30	1,05 ± 0,16	13,55 ± 0,26
L	230	3,17 ± 0,32	0,36 ± 0,24	13,89 ± 0,35
K	270	3,13 ± 0,12	0,76 ± 0,09	12,82 ± 0,15
I2	270	3,07 ± 0,50	1,12 ± 0,10	15,73 ± 0,25
I6	300	4,71 ± 1,07	1,33 ± 0,48	16,39 ± 0,44
Осадки западной части Мексиканского залива (Rabek et al., 1985)				
Y5	30	3,71 ± 0,51	0,15 ± 0,05	13,93 ± 0,29
Y6	65	3,64 ± 0,74	0,38 ± 0,06	14,22 ± 0,39
Y8	84	3,34 ± 0,66	0,36 ± 0,12	12,95 ± 0,34
X2	110	4,36 ± 0,43	0,31 ± 0,06	14,05 ± 0,34
W1	136	3,70 ± 0,66	0,31 ± 0,07	12,54 ± 0,13
W2	185	4,08 ± 0,36	0,19 ± 0,03	12,57 ± 0,05

радиоуглеродного датирования вмещающих пород лежит в интервале 25–30 тыс. лет.

Сравнительно высокие скорости накопления осадков в заливе Аляска не позволили вскрыть пепловые прослои с большим возрастом. Но практически на всей территории Аляски встречается прослой тефры (Old Crow), возраст которого по вмещающим лессовым породам определен термolumинесцентным методом в 86 ± 6 тыс. лет (Wintle, Westgate, 1986). В угольных пластах п-ова Кенай, примыкающего к заливу Аляска, встречено более 10 достаточно мощных прослоев тефры с возрастом в интервале 4,2–11,3 млн лет. Возраст прослоев определен надежно калий-argonовым методом по плагиоклазу и трековым методом по циркону и апатиту (Turinger et al., 1980).

В колонках донных отложений, отобранных южнее Алеутской островной дуги в квадрате между 44° и 51° с.ш. и 165° в.д. и 160° з.д., фиксируются 6 пепловых прослоев с возрастом от 0,26 до 1,53 млн лет (0,26; 0,34; 1,16; 1,20; 1,39; 1,53 млн лет).

В открытом океане между Алеутской дугой и о-вом Мидуэй отобрано три колонки донных осадков, в которых зафиксировано по одному, отчетливо выраженному прослою тефры (Ninkovich et al., 1966). Прослои во всех колонках имеют одинаковый минералогический состав и одинаковый коричневый цвет, более 99% частиц в пепловых прослоях имеют размеры менее 0,09 мм. Показатель преломления вулканического стекла меняется в интервале 1,510–1,576, возраст прослоев, определенный палеомагнитным методом, составляет 1,2 млн лет.

Максимальное расстояние, на котором пеплы могут быть выражены в

SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO
Осадки бассейна Тихого океана, примыкающего к Центральной Америке (Ledbetter, 1985)				
76,40 ± 0,82	3,14 ± 0,15	1,40 ± 0,09	0,16 ± 0,13	1,14 ± 0,16
78,12 ± 1,24	3,92 ± 0,16	0,85 ± 0,15	0,18 ± 0,02	0,65 ± 0,06
54,82 ± 0,29	1,47 ± 0,25	7,07 ± 0,22	0,92 ± 0,23	12,19 ± 0,86
76,83 ± 0,49	4,24 ± 0,12	0,34 ± 0,03	0,19 ± 0,13	1,10 ± 0,19
77,98 ± 0,58	1,97 ± 0,14	1,45 ± 0,08	0,05 ± 0,08	0,92 ± 0,20
76,64 ± 0,79	3,54 ± 0,28	1,21 ± 0,13	0,16 ± 0,12	1,06 ± 0,13
78,48 ± 0,36	3,51 ± 0,30	0,57 ± 0,08	0,03 ± 0,06	0,70 ± 0,12
71,75 ± 0,65	3,49 ± 0,40	1,44 ± 0,07	0,51 ± 0,11	2,56 ± 0,22
65,82 ± 2,79	4,56 ± 0,27	2,68 ± 0,77	0,80 ± 0,23	3,70 ± 0,76
Осадки западной части Мексиканского залива (Rabek et al., 1985)				
76,53 ± 0,68	4,32 ± 0,15	0,56 ± 0,08	0,06 ± 0,06	0,74 ± 0,07
74,28 ± 1,12	4,48 ± 0,27	1,08 ± 0,14	0,34 ± 0,05	1,58 ± 0,30
77,80 ± 0,93	3,98 ± 0,37	0,88 ± 0,27	0,18 ± 0,05	0,67 ± 0,12
73,74 ± 0,35	4,72 ± 0,09	0,95 ± 0,12	0,36 ± 0,05	1,51 ± 0,08
77,48 ± 0,62	4,50 ± 0,15	0,51 ± 0,06	0,11 ± 0,02	0,85 ± 0,03
76,54 ± 0,14	4,76 ± 0,08	0,53 ± 0,07	0,12 ± 0,02	1,22 ± 0,09

виде четких прослоев, обычно не превышает 1000 км. Расстояние от места отбора колонок до Камчатки, Курильских островов и Японии превышает 1500 км. В колонках, отобранных южнее, пепловых прослоев не обнаружено, расстояние до Алеутской дуги меньше 1000 км. Поэтому, по мнению авторов, источником пепла являются вулканы этой островной дуги.

Гавайские острова. Вулканические стекла широко распространены в плейстоценовых осадках юго-восточнее островов на расстояниях до 930 км. В целом фиксируются три прослоя, мощность которых в северной части доходит до 30 см. К югу, где скорости седиментации значительно снижаются, слои практически сливаются. По палеомагнитным данным, возраст прослоев лежит в интервале 1–2 млн лет. Химический состав основных, редких и редкоземельных элементов указывает на вулканизм островного толеитового типа, который встречается на о-ве Мауи. В составе пепловых прослоев в северной части прослеживается и влияние вулканов Мауна-Лоа и Килауэа на о-ве Гавайи (Rehm, Halbach, 1982).

Западное побережье США. На северо-западном побережье США в акватории прилегающего океана распространены два пепловых прослоя: Мазама и Ледниковый Пик с возрастами соответственно 6,7 и 11,2 тыс. лет, определенными по радиоуглеродным датировкам вмещающих пород. Оба пепловых прослоя являются хорошими геохронологическими реперами особенно для быстронакапливающихся озерных осадков региона (Mehringer et al., 1977).

Результаты детальных исследований 5 пепловых прослоев, регистрируемых в континентальных отложениях штатов Орегон и Калифорния и прилегающей части Тихого океана, приведены в работе (Sarna-Wojcicki et

Таблица 55. Основные характеристики пепловых прослоев в районе Новой Зеландии (Ninkovich, 1968)

Индекс слоя	Возраст, млн лет	Цвет	Направление ветра при извержении
E	0,27	N8	Западное, северо-западное
D	0,31	5YR8/1	Западное, юго-западное
C	0,67	5YR8/1	Западное, северо-западное
B	0,73	10YR8/2	—
A	0,86	10YR8/2	Западное, юго-западное

al., 1987). Четыре из изученных прослоя надежно фиксируются и в колонках донных осадков, пробуренных с судна "Гломар Челленджер" на ст. 34, 36, 173, 470 в северо-восточной части Тихого океана. Надежной идентификации прослоев способствовали детальные геохимические исследования состава пеплов, отобранных на континенте и в океане. Усредненные по некоторым станциям определения концентрации элементов приведены в табл. 53. Определение возраста прослоев проводилось комплексом методов, включающих калий-argonовый, трековый, торий-урановый, палеомагнитный, аминокислотный и датировочные уровни планктонных организмов (фораминифер, радиолярий и известкового нанопланктона).

Центральная Америка. В бассейне Тихого океана, примыкающем к Центральной Америке, в донных осадках зафиксировано 9 пепловых прослоев во временном интервале до 300 тыс. лет (Bowles et al., 1973; Ledbetter, 1985). Результаты определения химического состава стекол электронным микрозондированием приведены в табл. 54. Наиболее широко распространены пепловые прослои D(Y8) и L, остальные пеплы преимущественно встречаются в непосредственной близости к континенту. Возраст пепловых прослоев определялся корреляцией относительно изотопно-кислородной шкалы. Временной интервал (≤ 300 тыс. лет) ограничен сравнительно высокими скоростями накопления осадков. В пробуренной с судна "Гломар Челленджер" колонке на ст. 503 в плейстоцене (31 м длины колонки) обнаружено 10 достаточно мощных пепловых прослоев. Большое количество действующих и четвертичных вулканов в Центральной Америке затрудняет выявление конкретного источника для каждого пеплового прослоя.

Южная часть Тихого океана. Большая часть колонок донных осадков, отобранных восточнее Новой Зеландии и островов Тонга и Кермадек, содержит вулканические пеплы, диспергированные по всей колонке, но иногда образующие отчетливые прослои, стекло в пеплах бесцветное или имеет коричневый цвет (Ninkovich, 1968). Коричневое стекло встречается в осадках лишь вблизи островов Тонга и Кермадек, бесцветные стекла содержатся в колонках, отобранных восточнее и северо-восточнее Новой Зеландии южнее 30° с.ш. Пространственное распределение пеплов указывает, что коричневые стекла образуются при извержении вулканов островов Тонга и Кермадек, а бесцветные — при извержении вулканов Новой Зеландии. Бесцветные стекла составляют 95% состава тефры, остальная часть представлена минералами, химический состав тефры соответствует

риолитовым лавам. Коэффициент преломления стекла меняется в небольшом интервале 1,498–1,504, такой же показатель преломления имеют стекла из пемзовидных отложений Северного острова. Стекла имеют три цветовых оттенка: очень светлый (N8), розовато-серый (YR8/1) и палево-оранжевый (10YR8/2). Гранулометрическая размерность стекла уменьшается по мере удаления от Северного острова. По цвету и расположению в колонках выделено 5 различных пепловых прослоев (табл. 55).

Коричневые стекла имеют значительно меньший возраст, в одной из колонок зафиксированы два прослоя, имеющие возраст соответственно 30 и 130 тыс. лет.

2. Атлантический океан

Северная Атлантика. На огромных пространствах Северной Атлантики площадью несколько миллионов квадратных километров от 60° с.ш. на севере до 45° с.ш. на юго-востоке и 35° с.ш. на юго-западе в донных отложениях за последние 620 тыс. лет фиксируются три пепловых прослоя с возрастами 9,65 и 320 тыс. лет (Ruddiman, Glover, 1972). Пеплы представлены бесцветными, несколько искривленными пузырчатыми пластинками вулканического стекла с размерностью песчаной фракции (70–1000 мкм). В Северной Атлантике имеется три района вулканизма, которые могли бы являться источниками этого вулканического стекла: острова Азорские, Исландия и Ян-Майен. Пеплы песчаной размерности встречаются между Азорскими островами и Исландией на расстояниях ~ 1800 км от них, вулканическое стекло не могло быть перенесено на подобные расстояния золовым путем. Механизм поставки пепла в этих районах несколько отличен, пеплы первоначально отлагались на лед вблизи от вулкана, льды переносились течениями на юг и после их таяния стекло поступало в осадки. Азорские острова следует исключить как возможный источник обнаруженных пеплов, так как уже на 42° с.ш. в колонках, отобранных в восточной части океана, пеплы отсутствуют. Химический состав кислого вулканического стекла отвергает как возможный источник о-в Ян-Майен. По мнению авторов, вулканическое стекло наиболее вероятно поступает в осадки после эruptивных извержений вулканов Исландии.

Мексиканский залив. На основе изучения 31 колонки донных осадков, отобранных в западной части Мексиканского залива, авторы работы (Rabek et al., 1985) выделили 6 пепловых прослоев в возрастном интервале до 185 тыс. лет. Химический состав стекла этих прослоев и их возраст приведены в табл. 54. Лишь один пепловой прослой (Y8) был обнаружен и вблизи Тихоокеанского побережья Центральной Америки. Наиболее отчетливо выделенные прослои разделяются на диаграмме $\text{CuO}-\text{FeO}-\text{TiO}_2$. Именно эти три окисла наиболее отличаются между различными тефрами и наиболее неизменны в пределах одного слоя. Более широко распространены прослои тефры Y6, Y8, W1, остальные встречены преимущественно в юго-западной части залива и имеют ограниченное применение. Определение возраста проводилось коррелированием положения пепловых прослоев относительно изотопной шкалы с использованием фораминиферовых зон Эриксона (ч. II, гл. 2, § 3.1), причем буквенная часть индекса прослоя соответствует индексу зоны Эриксона.

В юго-западной части Карибского моря у Панамского перешейка с бурового судна "Гломар Челленджер" на ст. 502 ($11^{\circ} 29,42' \text{ с.ш.}$, $79^{\circ} 22,78' \text{ з.д.}$, глубина моря 3050 м) была пробурена скважина. В пределах 40-метровой длины колонки, соответствующей возрасту плейстоцена, зафиксировано 25 отчетливо выраженных пепловых прослоев.

3. Южный океан

Сектор Атлантического океана. Авторами работы (Ninkovich et al., 1964) были проанализированы 11 колонок донных осадков, отобранных между Южными Сандвичевыми островами и Срединно-Атлантическим хребтом по $54\text{--}57^{\circ}$ ю.ш. Пепловые прослои встречены в 6 колонках, наиболее близких к островам, и отсутствуют в колонках, близких к хребту. Колонка, отобранная на южном склоне о-ва Высокий на глубине 1542 м, целиком состоит из плохо сортированных вулканических обломков, вулканическое стекло из этих обломков имеет показатель преломления, меняющийся в интервале 1,562–1,576, но для большей части стекла этот показатель меняется в более узком диапазоне 1,572–1,576. По химическому составу и величине показателя преломления тефра в этой колонке образовалась из базальтовой или андезито-базальтовой магмы, аналогичной по минеральному составу породам Южных Сандвичевых островов. Мощность пепловых прослоев в следующих (по мере удаления от островов) шести колонках последовательно уменьшается от 1–4 до 0,2–0,5 см; уменьшается и гранулометрический размер тефры от среднего значения 0,5 мм вблизи островов до 0,05 мм на удалении 400 миль. Пеплы на 40–60% состоят из желто-коричневого вулканического стекла, в котором в виде включений встречаются минералы магнетита, плагиоклаза, пироксена, газовые и жидкие фрагменты. В остальной части тефры встречаются плагиоклазы, магнетит, авгит, гиперстен и амфибол. Наиболее широко представлен плагиоклаз, его кристаллы достигают размера 1 мм. По величине показателя преломления пепловые прослои были разделены на три типа со значениями 1,54; 1,57 и 1,585. По величине показателя преломления и составу минералов все пепловые прослои связаны с андезито-базальтовой или базальтовой магмой. В работе была предпринята попытка определения возраста по данным диатомового анализа, но получить удовлетворительные результаты не удалось.

В работе (Smith et al., 1982) было проанализировано 16 колонок донных осадков, отобранных по траверсу северо-восток–юго-запад восточнее о-ва Буве между Антарктидой и Африкой. Отчетливо выраженных прослоев тефры обнаружено не было, но две колонки, имеющие длину 17 м и возраст в пределах палеомагнитной эпохи Брюнес, были проанализированы через интервалы 20 см на содержание вулканогенных продуктов. Проба осадка отмывалась от солей дистиллированной водой, обрабатывалась ультразвуком и просеивалась через сите с размерами ячеек 38 мкм. Фракция > 38 мкм высушивалась и взвешивалась. Количественный анализ стеклянных шариков, фрагментов пемзы, обломков пород ледового разноса, кремнистых и карбонатных планктонных организмов анализировались под микроскопом по критериям: отсутствие, следы, редко, обогащение, сильное обогащение.

Таблица 56. Основные параметры, характеризующие эруптивный вулканизм в колонках донных осадков Тихоокеанского сектора Южного океана (A – скорость поставки вулканического стекла размерностью 88–11 мкм, $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{тыс. лет})$, n – весовое отношение тонкой и грубой фракций) (Huang et al., 1973)

Зона	Интервал, млн лет	Колонка E27-3				Колонка E11-9			
		№ изверже-ния	время изверже-ния, млн лет	A	n	№ изверже-ния	время изверже-ния, млн лет	A	n
A	2,38–2,24	A1	2,37	16,70	4,60	–	–	–	–
		A2	2,33	15,20	8,56	A2	2,33	0,89	146,67
		A3	2,27	23,67	6,51	A3	2,27	2,74	273,00
B	2,04–2,85	B1	2,01	25,71	9,85	B1	2,01	1,43	14,89
		B2	1,97	20,65	6,91	B2	1,98	2,24	111,00
		B3	1,95	61,65	8,75	B3	1,88	2,77	33,62
C	1,82–1,61	C1	1,79	150,03	7,57	C1	1,79	16,59	13,05
		–	–	–	–	C1	1,74	20,81	2,36
		C2	1,71	78,18	4,11	C2	1,72	12,52	2,76
D	1,59–1,49	–	–	–	–	D1	1,56	3,62	5,96
		D2	1,52	19,43	4,12	D2	1,52	1,98	98,00
		D3	1,49	21,19	6,21	–	–	–	–
E	1,08–0,60	E1	1,02	13,96	6,46	–	–	–	–
		E2	0,93	23,74	7,51	–	–	–	–
		E3	0,72	16,32	4,63	–	–	–	–
		E4	0,65	10,65	12,18	E4	0,65	1,27	9,58
		E5	0,61	10,29	3,42	E5	0,61	0,93	153,33
F	0,49–0,28	F1	0,47	7,42	7,53	–	0,44	2,17	53,25
		F2	0,37	37,32	5,39	–	0,36	0,70	69,00
		F3	0,30	9,01	14,53	–	0,30	0,61	11,20
G	0,07–0,00	G1	0,06	14,01	4,56	–	–	–	–
		G2	0,03	13,64	3,82	G2	0,04	0,04	20,0
		G2	0,01	24,97	3,62	–	–	–	–

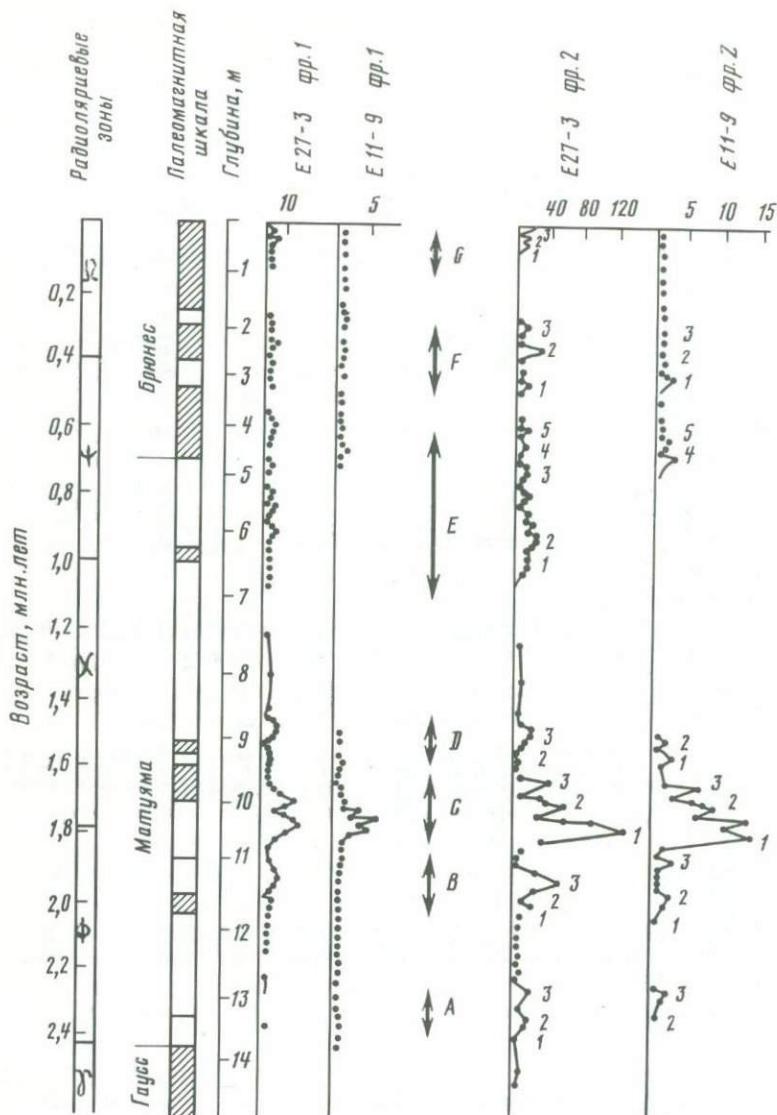


Рис. 80. Серия пепловых прослоев для двух колонок (E27-3 и E11-9) двух фракций различной гранулометрической размерности (фр. 1 – 88–36 мкм и фр. 2 – 36–11 мкм). Выделено 7 периодов (А–Г) максимальных скоростей накопления вулканического стекла. В каждом периоде выделяются цифрами (1–5) единичные извержения или серии извержений, разделенные небольшими интервалами. Скорости накопления приведены в абсолютных массах, $\text{мг}/(\text{тыс. лет} \cdot \text{см}^2)$ (Huang, 1975)

На химический анализ отбирались стеклянные шарики их трех последних градаций. Как показали исследования, обогащение вулканогенным материалом связано с ледовым разносом. Анализ химического состава стекла свидетельствует о том, что источником тефры являются Южные Сандвичевы острова, но имеется и примесь продуктов вулканизма о-ва Буве. Возраст выделенных максимумов концентрации вулканического стекла определялся по климатическому изменению видового состава диатомей с последующей корреляцией с изотопно-кислородной шкалой.

Сектор Тихого океана. Авторами работы (Huang et al., 1975b) детально изучены две колонки: E27-3 ($66^{\circ} 04'$ ю.ш., $176^{\circ} 30'$ в.д., глубина океана 3530 м) и E11-9 ($62^{\circ} 41'$ ю.ш., $115^{\circ} 04'$ з.д., глубина океана 4930 м). Методами биостратиграфии и палеомагнитным методом был надежно определен возраст различных частей колонки. По их длине через интервалы 10 см комплексом методов выделены две фракции вулканического стекла: грубая 88–36 и тонкая 36–11 мкм – и рассчитаны скорости его поставки в единицах $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{тыс. лет})$. Анализ кривых изменения скорости поставки вулканического стекла позволил выделить 7 временных интервалов усиленной вулканической активности (зоны A–G), в пределах которых удалось выделить до 5 отдельных мощных извержений или серий извержений, разделенных небольшими временными интервалами (табл. 56, рис. 80). Источником стекла, по мнению авторов, является вулканизм о-ва Баллени, колонка E27-3 расположена в 600 км от этого острова, а E11-9 – на расстоянии 3700 км. Скорость поставки вулканического стекла в колонке E27-3 меняется в интервале от 7 до 150, а в колонке E11-3 – от 0,1 до 20 $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{тыс. лет})$; величина отношения тонкой к грубой фракции значительно меньше в первой колонке. Значения этих двух параметров и свидетельствуют в пользу источника вулканизма на о-ве Баллени.

Этими же авторами и Д. Кеннетом (Huang et al., 1973) по разрезу между рассмотренными выше колонками было изучено еще 7 колонок донных осадков; в четырех из них интервал отбора проб, из которых выделялись вулканические стекла, составлял 10 см, в трех колонках пробы отбирались через интервалы 50 см. Эти исследования подтвердили достоверность выделенных событий и позволили более детально охарактеризовать и выделить различные типы вулканического стекла.

4. Средиземное море

Наиболее интенсивно вулканизм в Средиземноморье в четвертичное время проявляется в Эгейском, Тирренском морях и на Апеннинском полуострове. За историческое время в этих районах произошло два мощных извержения: Везувия в 79 г. до н.э. и Санторина 1500 лет до н.э. Хорошая сохранность материала и доступность Везувия для исследований позволили детально выявить две фазы извержения и построить карты мощностей распределения пеплового материала (Liner et al., 1973). По объему выброшенной тефры (28 км^3) извержение Санторина является самым мощным, при взрыве вулкана погибла минойская культура; северо-западные ветры разнесли тефру практически по всей юго-восточной от вулкана части Средиземного моря. Изучение состава мощных тефровых прослоев, достигающих 40 см в донных отложениях вблизи вулкана, позволило выявить три фазы

Таблица 57. Основные характеристики прослоев тефры в восточной части Средиземного моря (Keller et al., 1978)

Слой	Минерал	Показатель преломления стекла	Петрографический тип магмы	Источник вулканизма
1	2	3	4	5
Z1	Оливин, авгит, роговая обманка, биотит, апатит, сфен, меланит, плагиоклаз, санидин, лейцит	$1,511 \pm 0,003$	Лейцит-тефритовая	Везувий
Z2	Аугит, гиперстен, плагиоклаз	$1,509 \pm 0,003$	Риодакитовая	Эгейское море
Y1	Оливин, авгит, роговая обманка, плагиоклаз	$1,560 \pm 0,010$	Базальтовая	Этна
Y2	Аугит, гиперстен, роговая обманка, плагиоклаз	$1,514 \pm 0,002$	Риодакитовая	Эгейское море
Y3	Оливин, эгирин-авгит, роговая обманка, биотит, апатит, плагиоклаз, санидин	$1,520 \pm 0,002$	Трахитовая	Тоскана, Италия
Y4	Аугит, гиперстен, плагиоклаз	$1,518 \pm 0,003$	Анdezито-дакитовая	Эгейское море
Y5	Эгирин-авгит, роговая обманка, биотит, апатит, санидин, содалит	$1,520 \pm 0,004$	Трахитовая	Тоскана, Италия
Y6	Эгирин-авгит, апатит, Нарамфибол, плагиоклаз, санидин	$1,525 \pm 0,002$	Перщелочная	о-в Пантеллерия
Y7	Эгирин-авгит, желтый акимит, биотит, апатит, сфен, циркон, плагиоклаз, санидин	$1,519 \pm 0,002$	Трахитовая	Тоскана, Италия
Y8	Аугит, гиперстен, роговая обманка, апатит, циркон, плагиоклаз	$1,550 \pm 0,010$	Анdezитовая	Липарские о-ва
X1	Аугит, гиперстен, апатит, плагиоклаз	$1,546 \pm 0,004$	Анdezитовая	Эгейское море
X2	Эгирин-авгит, роговая обманка, биотит, апатит, сфен, плагиоклаз, санидин, содалит	$1,521 \pm 0,002$	Трахитовая	Тоскана, Италия
X3	Оливин, авгит, гиперстен, плагиоклаз	$1,550 \pm 0,010$	Анdezитовая	Липарские о-ва
X4	Оливин, авгит, роговая обманка, апатит, плагиоклаз	$1,560 \pm 0,010$	Щелочно-базальтовая	Этна
X5	Эгирин-авгит, биотит, апатит, сфен, плагиоклаз, санидин	$1,522 \pm 0,003$	Трахитовая	Тоскана, Италия
X6	Эгирин-авгит, роговая обманка, биотит, апатит, сфен, плагиоклаз, санидин	$1,520 \pm 0,003$	Трахитовая	Тоскана, Италия
W1	Аугит, эгирин-авгит, биотит, апатит, плагиоклаз, санидин, содалит, лейцит	$1,531 \pm 0,004$	Тефритовая	Римская вулканическая область
V1	Аугит, гиперстен, роговая обманка, апатит, плагиоклаз	$1,509 \pm 0,002$	Риодакитовая	Эгейское море

Таблица 57 (окончание)

1	2	3	4	5
V2	Авгит, эгирин–авгит, биотит, апатит, мелилит, плагиоклаз, санидин, содалит, лейцит	$1,526 \pm 0,002$	Мелилит–тефритовая	Римская вулканическая область
V3	Авгит, гиперстен, апатит, плагиоклаз	$1,517 \pm 0,003$	Дацитовая	Эгейское море

извержения, в каждую из которых в осадки поступала тефра с сильно отличающимися гранулометрическими размерами (Watkins, 1978). Анализ распределения пепловых прослоев позволил построить карты мощностей пепловых прослоев в донных отложениях, при этом авторами работы (Sparks et al., 1983/1984) было показано, что пеплы, толщина которых первоначально была меньше 0,62 см, полностью диспергированы в окружающих осадках в результате деятельности придонных организмов. Пеплы толщиной $> 2,5$ см сохраняются в форме дискретных прослоев, но и в них четко фиксируется лишь основание прослоя, а верхняя часть обычно размыта.

В целом в восточной части Средиземного моря авторами работы (Keller et al., 1978) во временном интервале до 200 тыс. лет выделено 20 пепловых прослоев. За основу выделения были приняты химический состав стекла, его показатель преломления и состав сопутствующих минералов, по этим же параметрам были оценены и источники вулканизма (табл. 57). Буквенный индекс тефры соответствует зонам Эриксона, возрастные границы которых приведены в ч. II, гл. 2 § 3.1; в дальнейшем авторы предполагают провести более детальные геохронологические исследования.

Длинная колонка, отобранная в Ионическом море, достигшая осадков 17-й изотопно-кислородной стадии (~ 630 тыс. лет), не зафиксировала прослоев тефры старше 200 тыс. лет. Глубоководное бурение судна "Гломар Челленджер" на ст. 125, 127, 128 выявило лишь один мощный горизонт тефры вблизи границы палеомагнитных эпох Брюнес и Матуяма (730 тыс. лет). Ни в раннем плейстоцене, ни в плиоцене никаких прослоев тефры зафиксировано не было. В четвертичных разрезах Италии встречаются прослои тефры и с возрастом старше 200 тыс. лет, но, вероятно, эти извержения не были достаточно мощными и в донных отложениях они не фиксируются, возможно, и вследствие неблагоприятного направления ветра. Пеплы в донных отложениях плиоцена встречены лишь на ст. 132 бурового судна "Гломар Челленджер", пробуренной в центральной части Тирренского моря.

Как показали экспериментальные результаты, тефрохронология является эффективным методом четвертичной геохронологии в районах активного вулканизма. Усовершенствование методики выделения вулканического стекла позволило сильно расширить район исследований до нескольких тысяч километров от источника. Расширению тефрохронологических исследований за пределы четвертичного периода противодействуют два

фактора: 1) диагенетические преобразования вулканического стекла, его замещение цеолитами и глинистыми минералами искажают картину распределения тефры; 2) при выявлении источника вулканизма необходимо проводить реконструкции положения плит.

Кроме задач, связанных с геохронологией, изучение тефры позволяет получать и ряд других сведений, важных для палеовулканических реконструкций: объем выброшенного материала, силу извержения, геохимические особенности вулканических очагов и их изменения во времени.

Г л а в а 2. КЛИМАТОХРОНОЛОГИЯ

Состав и распределение осадков Мирового океана определяется четырьмя типами зональности: климатической, вертикальной, циркумконтинентальной и тектонической (Лисицын, 1974, 1978). Условия среды, определяемые этими типами зональности, приводят к формированию специфических по составу и свойствам осадков. За четвертичное время в соответствии с концепцией тектоники литосферных плит три последних типа зональности практически не менялись, поэтому все фиксируемые за это время изменения обусловлены изменениями климата. Разномасштабные изменения климата в четвертичное время прослеживаются в разные временные интервалы от минимальных сезонных, проявляемых в отдельных регионах со специфическими условиями накопления осадков, до глобальных с периодом в несколько десятков тысяч лет, проявляющихся практически повсеместно, за исключением, может быть, областей медленно накапливающихся красных глубоководных глин.

§ 1. СЕЗОННЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ (ВАРВОХРОНОЛОГИЯ)

Сезонные изменения климата проявляются в осадках при выполнении двух предположений: осадки должны накапливаться со скоростями, достаточными для выделения сезонных прослоев (от долей миллиметра за сезон); должно отсутствовать перемешивание осадков бентическими организмами и их переотложение. Согласно первой предпосылке метод может быть применен лишь к осадкам шельфа, внутренних морей и озер. Второе предположение выполняется для внутренних водоемов с низкой биологической продуктивностью вод при низких же концентрациях органического вещества, поступающего с терригенной компонентой осадка, или для регионов с дефицитом кислорода в придонном слое. Предположение об отсутствии переотложения является достаточно общим, но в областях быстро накапливающихся осадков переотложение происходит значительно чаще, чем на равнинах пелагических частей океанов.

1. Озерно-ледниковые отложения

Впервые для целей геохронологии сезонные климатические ритмы были выделены Г. де Геером в ленточных глинах Швеции. Образование ленточных глин связано с медленным отступанием ледников последнего похолода. Талые воды ледников выносили ил, отлагающийся в приледниковых озерах. Интенсивное таяние летом приводило к отложению осадков песчаной размерности, зимой отлагались преимущественно глинистые осадки. Чередование песчаных и глинистых прослоев и образует ленточные глины, парная прослойка соответствует одному году. Зимние и летние прослои отличаются по вещественному составу и цвету; летние прослои обычно более светлые. Колебания климата приводят и к изменениям мощности прослоев. В жаркое и дождливое лето отлагаются более мощные летние слои; в продолжительную и суровую зиму и короткое лето образуются маломощные варвы, в которых преобладает зимний глинистый слой.

Сопоставляя серию разрезов по траверсу отступающего ледника, можно определять время и скорость этого отступания. Для сопоставления разрезов используются выделяющиеся по определенным параметрам (в основном мощности) маркирующие прослои либо характерные сочетания прослоев, как это делается в дендрохронологии. Серия взаимно дополняющих разрезов вдоль отступающего ледника позволяет построить единую хронологическую последовательность для определенного региона. На рис. 81 из работы (Пуннинг, Раукас, 1983) приведена хронология стадий отступления ледника в Швеции, основанная на подобном анализе.

Построение варвометрической шкалы, охватывающей всю стадию перехода к межледниковью, требует преодоления значительных трудностей, прежде всего связанных с необходимостью сопоставления большого количества разрезов. Наиболее успешно отдельные элементы шкалы могут быть построены для системы проточных озер, в каждом из которых можно выделять значительные по мощности прослои варв. Но, с другой стороны, многометровые толщи обычно накапливаются в неодинаковых условиях, так как край ледника постоянно отодвигается и в верхних горизонтах мощность и разрешение прослоев падают.

Большие затруднения возникают, если в последовательности разрезов обнаруживается разрыв, компенсировать его можно лишь возрастными датировками, точность которых значительно ниже точности метода варвометрии. Выделение последовательных ритмов осложняется и осцилляциями положения ледников и дифференциацией материала в пределах годичных ритмов.

Наиболее разработанными являются хронологии отступания ледников в Швеции и Северной Америке. Шведская варвохронологическая шкала прослеживает динамику отступания ледника от юга Швеции до оз. Рагунда, в котором годичные кольца отлагались до спуска озера в 1974 г. По мере накопления экспериментальных данных шкала регулярно пересматривается, один из ее последних вариантов приведен в работе (Stromberg, 1985), он охватывает временной интервал от 12,7 тыс. лет до современности. По оценкам некоторых авторов, точность метода варвометрии составляет ± 400 лет для предельного возраста, для более молодых возрастов она снижается. Как отмечают авторы обзора (Пуннинг, Раукас, 1983), варво-



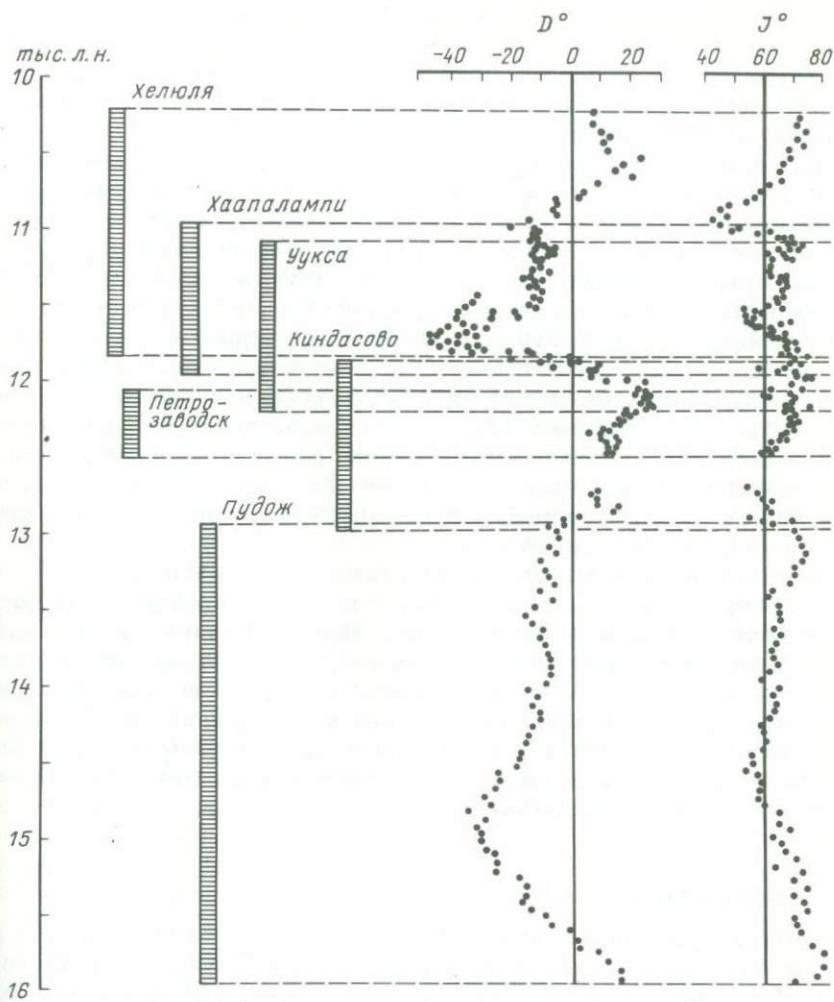


Рис. 82. Изменение компонент геомагнитного поля по ленточным глинам Карелии (сводный разрез) (Экман, 1987)

метрические исследования проводятся и в СССР и в Финляндии, но имеющиеся последовательности осадочных толщ являются нарушенными, что не позволяет создать глобальную временную шкалу.

Для геохронологических исследований могут быть использованы и отдельные региональные последовательности годичных ритмов, но в этом случае необходима их геохронологическая привязка, которую обычно проводят радиоуглеродным методом (Stuiver, 1970).

Во время последнего оледенения современная территория Балтийского моря была покрыта ледником. По мере отступания ледника первоначально

← Рис. 81. Хронология стадий отступания ледника в Швеции, основанная на анализе озерно-ледниковых ленточных глин (Пуннинг, Раукас, 1983)

образовалась система Балтийских приледниковых озер (12,7–11,8 тыс. лет), которые затем сформировали Балтийское ледниковое озеро (11,8–10,2 тыс. лет). На обеих стадиях в донных отложениях формировались ленточные глины, слоистость которых хорошо прослеживается под рентгеновскими лучами (Duphorn et al., 1979).

Для осадков, не содержащих органического вещества, полезным может оказаться использование вековых вариаций геомагнитного поля (см. ч. I, гл. 2, § 3). Авторы работы (Экман и др., 1987) изучили закономерности изменения склонения и наклонения по ленточным глинам Карелии во временном интервале 16–10 тыс. лет, указанный интервал обеспечивался шестью перекрывающимися разрезами (рис. 82). Изучение магнитных свойств осадков показало, что природа естественной остаточной намагниченности является ориентационной, ее носителем служит мелкозернистый магнетит. Большие амплитуды вариаций склонения (до 70°) и наклонения (до 35°) значительно превышали внутрипластовый разброс векторов остаточной намагниченности. Приведенная шкала палеовековых вариаций может рассматриваться как опорная для Северо-Запада СССР и, по мнению авторов, с ее помощью можно проводить корреляцию разрезов с точностью до первых десятков лет.

Годовые ритмы образуются необязательно в ледовой обстановке. В глубоких озерах, защищенных от ветрового волнения, в районах с контрастными сезонными изменениями климата, высокой биологической продуктивностью поверхностных вод и застойным режимом глубинных вод изменения состава осадков связаны с сезонностью биологического цикла, приводящего к обогащению осадков органическим веществом. Проблемы построения геохронологических шкал по осадкам пресноводных озер рассмотрены в обзоре (O'Sullivan, 1983), важную роль при этих исследованиях играют палинологические методы.

2. Отложения шельфа

Возможности формирования годичных слойков осадков на шельфе прежде всего определяются закономерностями распределения кислорода в водной толще Мирового океана. Кислород поверхностные воды в вегетационный период года получают при фотосинтезе, в холодный период — из атмосферы. Промежуточные воды имеют два источника кислорода: турбулентный обмен с поверхностными водами, происходящий по всей площади Мирового океана, и зоны формирования промежуточных и глубинных вод в субполярных и полярных широтах. Биохимическое потребление кислорода на глубинах ~200 м характеризуется монотонной функцией. Область минимальной концентрации кислорода образуется и существует на глубинах, где величина отношения скорости поступления к скорости потребления минимальна. Очагами формирования вод с низким содержанием кислорода являются мелководные высокопродуктивные области с резкой стратификацией вод. Эти районы составляют 1% от площади Мирового океана, но потребление кислорода в них может быть на два порядка выше, поэтому влияние этих зон оказывается на значительных расстояниях.

В Атлантическом океане воды с минимальным содержанием кислорода формируются на шельфе северо-западной и юго-западной Африки в районе апвеллингов, а также в области циклонических круговоротов в восточной части экваториально-тропического района с высокой первичной продукцией и резкой стратификацией вод; в Индийском океане — в Персидском заливе и на шельфах Аравийского моря, Бенгальского залива и Андоманского моря; в Тихом океане — на шельфах Мексики, Центральной и Латинской Америки, заливе Аляска и районах циклонических круговоротов в восточной части экваториально-тропической области.

Сезонные циклы в отложениях шельфа будут проявляться на глубинах, соответствующих слою минимальных концентраций кислорода, при достаточно высоких скоростях накопления осадков, контрастном изменении климата между сезонами и отсутствии переотложения.

На Тихоокеанском побережье Америки осадки с сезонными циклами накопления обнаружены более чем в 10 районах от фьорда Саанич в Британской Колумбии (Канада) до континентального склона северной части Чили (Soutar, Crill, 1977). Наиболее известны диатомовые ленточные глины бассейна Гуаймас в Калифорнийском заливе и обломочные ленточные осадки бассейна Санта-Барбара на Калифорнийском полуострове.

Слоистые осадки встречаются в колонках, отобранных на склонах всей центральной и южной частях Калифорнийского залива на глубинах 450–800 м, соответствующих горизонтам минимального содержания кислорода океанских вод, но наиболее детально изучены осадки бассейна Гуаймас. В работе (Donegan, Schrader, 1982) приведены результаты исследований двух колонок, отобранных на склонах по обеим сторонам глубоководной впадины. Слоистые осадки встречаются по длине колонок в виде отдельных пачек, состоящих из чередующихся светлых и темных прослоев. Светлые прослои на 90% состоят из опаловых скелетов диатомовых водорослей; темные содержат больше терригенного материала, имеющего размерность ~4 мкм в колонке B29 ($26^{\circ}42,0' с.ш., 111^{\circ}25,0' з.д.$, глубина 635 м), отобранной со стороны континента; и 4–20 мкм в колонке E9 ($27^{\circ}53,2' з.д.$, глубина 664 м) — со стороны полуострова. Темные прослои колонки B29 содержат каолинит, смектит, иллит; эти минералы практически не встречаются в колонке E9, содержащей кварц, плагиоклаз и кальцит. В целом прослои отличаются друг от друга содержанием диатомовых, микро- и макрокомпонентов, текстурой, минеральным составом. Скорости накопления осадков в обеих колонках приблизительно одинаковы: 9 прослоев на 1 см в колонке B29 и 11,5 — в E9, но прослои занимают разное положение в колонках, соответственно 37,5–42,5 и 87–91 см. Это свидетельствует о разновременности условий, способствующих выделению сезонных прослоев, что связано, по-видимому, с особенностями гидрологического режима.

Светлые прослои формируются в сухой зимний сезон с преобладанием северо-западных ветров, темные — во время летнего влажного сезона при юго-восточных ветрах. Увеличение поставки терригенного материала связано с усилением роли речного стока, а отличия состава терригенной компоненты в обеих колонках связаны с различиями дренируемых областей.

В работе (Demaster, 1980) проанализирована колонка, отобранная в этом же районе ($26^{\circ}23,8' с.ш., 110^{\circ}00,0' з.д.$, глубина 527 м). Сезонные

слои зафиксированы в верхнем 40-сантиметровом слое осадков, ниже они встречаются лишь в виде отдельных фрагментов длиной 6–10 см. Толщины годичных слойков меняются от 0,16 до 0,25 см, при среднем значении 0,20 см; практически такое же значение скорости седиментации (0,19 см/год) получено методом неравновесного свинца.

В 64-м рейсе "Гломар Челленджер" в бассейне Гуаймас на склоне, на глубине 655 м была пробурена скважина, вскрывшая осадки возрастом 250 тысяч лет. Ритмические пары встречаются в виде сравнительно редких пачек, представленных различными пропорциями биогенного и терригенного вещества. Светлые прослои состоят на 70–80% из скелетов диатомовых водорослей и на 15–25% из терригенного вещества; в темных прослоях содержание этих компонент составляет соответственно 45–60 и 15–45%. Аппеллинг вдоль склона возникает как в сухой период, так и во время дождей, и в каждый сезон формируется свой специфический видовой состав диатомовых. Во время влажного периода в осадки добавляется доминирующее количество терригенного материала.

В работе (Gardner, Hemphill-Haley, 1986) исследована 31 колонка донных осадков, отобранных на Тихоокеанском склоне Калифорнийского полуострова; в 18 колонках с глубин 508–1508 м были обнаружены годичные ритмы, но они никогда не фиксировались в поверхностном слое осадков. Как и в осадках Калифорнийского залива, слоистость обусловлена разным содержанием скелетов диатомовых водорослей. Наиболее сильно зона кислородного минимума в водах проявлялась в интервале от максимума последнего оледенения до раннего голоцен. Наиболее детально на Тихоокеанском побережье Калифорнийского полуострова исследовался бассейн Санта-Барбара. Тщательное изучение выявило закономерную связь толщины варв с мощностью древесных колец сосны в горах Южной Калифорнии и интенсивностью выпадения дождей, что свидетельствует о возможности использования варв как инструмента палеоклиматических реконструкций. Детальная реконструкция климата бассейна Санта-Барбара за последние 700 лет была проведена Н. Писиасом (см.: Кеннет, 1987).

§ 2. КЛИМАТИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ ДЛЯТЕЛЬНОСТЬЮ ДО НЕСКОЛЬКИХ ДЕСЯТКОВ ЛЕТ

Как неоднократно отмечалось в предыдущем параграфе, варвы в отложениях шельфа обычно представлены отдельными по длительности пачками слоистых осадков, отлагающихся в разное время даже на близко расположенных станциях. Поэтому вполне естественно, что предпринимались попытки построения единых региональных шкал и по отложениям шельфа, особенно учитывая возможность палеоклиматических реконструкций.

Создание подобных шкал создало принципиальную возможность изучения вариаций климата в интервале до нескольких десятков лет и такие вариации были обнаружены. Правда причины их известны недостоверно, но вариации эти играют важную роль в жизнедеятельности человека (миграции пелагических рыб: анчоуса, сардины, хека; прогноз климата, колебания уровня океана). С другой стороны, знание закономерностей изменения климата позволяет использовать их для геохронологической привязки отдельных пачек слоистых осадков к общей региональной шкале.

В обзоре А. Фишера (Fischer, 1986) приведены результаты исследований, полученные для 1800-летней серии осадков бассейна Санта-Барбара (Калифорния), выявившие периодичность изменения климата в 53–55, 70–71, 81–82, 95, 118–121 и 156–161 лет. По данным этого же обзора, в голоценовых варвах Адриатического моря обнаружена периодичность в 6,8 и 14 лет; в ряде озер СССР (Онежское, Телецкое и др.) обнаружена периодичность толщины варв 12–16, 21–24 и менее четко 7,5–9 лет. В работе (Baumgartner et al., 1985) детально исследовалась колонка, отобранная на склоне в центральной части Калифорнийского залива ($27^{\circ}53'$ с.ш., $111^{\circ}36'$ з.д., глубина 670 м). Возраст верхней части колонки определялся методом неравновесного ^{210}Pb , результаты которого хорошо совпадали с подсчетом годичных слоек (2,4 мм/год). В каждом сезонном прослое анализировался видовой состав диатомовых, радиолярий и фораминифер, позволивший выделить холодно- и теплолюбивые виды. Анализ распределения числа видов, их плотности, соотношений холодно- и теплолюбивых форм позволил выделить ритмы с периодом от 3 до 7 лет, которые, по мнению авторов, отражают короткомасштабные вариации климатической системы океан–атмосфера и наиболее четко выражены в тропических и субтропических районах Тихого океана.

§ 3. ГЛОБАЛЬНЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ

Глобальные климатические циклы четвертичного периода рассмотрены в ч. I, гл. 1; они выделены по изменению величины изотопного состава кислорода в карбонатных скелетах бентосных фораминифер, изменения которого отражают изменение объема ледников на Земле (изотопно-кислородные стадии). Эти стадии хорошо отхронометрированы методами изотопной геохронологии и палеомагнитным методом. Изменения климата приводят к синхронным изменениям состава осадков, поэтому изотопно-кислородные стадии могут быть выделены и по изменению содержания макро- и микрокомпонентов, минерального и гранулометрического состава осадков.

1. Карбонатные циклы

Содержание биогенного карбоната кальция в донных осадках определяется одновременным действием трех факторов: продуктивностью планктона в верхнем фотическом слое океана; интенсивностью поставки абиогенного материала и интенсивностью растворения. Сложные и неоднозначные изменения этих факторов с изменениями климата могут приводить к прямо противоположным закономерностям даже для достаточно близкорасположенных регионов.

Поставка абиогенного материала, по мнению большинства исследователей, увеличивалась в ледниковые времена, так как пояса влажного гумидного климата, главного поставщика терригенного материала, значительно расширялись. В отдельных регионах, где основная часть абиогенного материала в четвертичное время поступает при золовом переносе, поставка этого материала в ледниковые времена могла снижаться за счет уменьшения площади аридных зон.

Изменения направления и интенсивности течений с изменением климата также могут оказывать существенное влияние на распределение abiогенного материала.

Продуктивность биогенного карбоната, исходя из общих представлений, должна быть выше в ледниковые времена. Как указывает А.П. Лисицын (1974), интенсивность жизнедеятельности планктонных организмов строго ограничена поставкой солей речным стоком с суши, так как состав океанской воды за четвертичное время практически не изменился. Усиление речного стока и должно приводить к увеличению первичной продукции в ледниковое время. Это представление хорошо подтверждается результатами исследований в экваториальной части Тихого океана, но в северной приэкваториальной зоне Атлантического океана карбонатное биогенное вещество обнаружено в большем количестве в межледниковые времена. Эти расхождения многие исследователи связывают с тем, что содержание биогенного карбоната в донных осадках определяется не первичной продукцией, а прежде всего их растворением.

Растворимость биогенного карбоната характеризуется положением лизоклина (ч. I, гл. 1, § 1.6), но часто используются и два других параметра: критическая глубина карбонатонакопления (КГК) — уровень, ниже которого содержание карбоната кальция в осадках составляет менее 10%, и глубина карбонатной компенсации (КГл, или calcite compensation depth, CCD) — глубина, на которой скорость поступления карбоната кальция в осадок уравновешивается скоростью его растворения; ниже уровня КГл карбонатные осадки отсутствуют.

В большей части Северной Атлантики и в некоторых районах Южной Атлантики значение КГл составляет 5 км, или даже глубже, такое же значение КГл и в водах высокопродуктивной экваториальной зоны Тихого океана, но для большей части Тихого океана ее значение лежит в интервале 4–4,5 км. Значительно меньшие значения (3–3,5 км) КГл имеет в агрессивных приантарктических водах и вдоль Тихоокеанского побережья Америки.

Атлантический океан. Наиболее детальные исследования, включающие определения биогенного карбоната, гранулометрического состава осадков, видового состава планктонных организмов, изотопного состава кислорода и изотопного возраста, выполнены по программе КЛИМАП (США) (Investigation ..., 1976) в западной экваториальной, северо-восточной частях Северной Атлантики, Карибском и Норвежском морях. В осадках этих регионов содержание биогенного карбоната меняется синхронно с изменением его изотопного состава кислорода, высокие концентрации соответствуют межледниковому времени, низкие — ледниковому.

Наиболее детально изотопные стадии и события выделяются по содержанию карбоната в осадках Карибского моря, накапливающихся с высокими скоростями. Результаты, полученные В. Преллем и Д. Хейсом, позволяют надежно выделять пики стадии 1 и события 3,1; 3,2; 5,1; 5,3 и 5,5 (см. табл. 5).

В донных отложениях Норвежского моря Т. Келлог для характеристики пиков содержания карбоната кальция использовал введенное в 1970 г. В. Брокером и Ж. Ван-Донком понятие "терминация", характеризующее время резкого перехода от ледникового периода к межледниковью. Так,

Таблица 58. Основные характеристики зон Д. Эрикссона

Зона	Временной интервал зоны, тыс. лет	Содержание <i>G. menardii</i>	Содержание карбоната кальция
<i>Z</i>	0–11	Обогащение	Высокое
<i>Y</i>	11–75	Отсутствуют	Низкое
<i>X</i>	75–128	Обогащение	Высокое
<i>W</i>	128–170	Отсутствуют	Низкое
<i>V</i>	170–400	Обогащение	Высокое
<i>U</i>	400–~510	Отсутствуют	Низкое

терминация 1 (11^{-1}_{+2} тыс. лет) соответствует времени перехода между стадиями 1 и 2, изотопный состав стадии 3 менялся незначительно, поэтому терминация $2^{+28^{-1}}_{+10}$ тыс. лет) соответствует времени перехода между стадиями 5 и 6, терминация 3 (240^{-20}_{+10} тыс. лет) — переходу между стадиями 7 и 8 и т.д. Содержание биогенного карбоната в колонках также резко меняется во время терминации, поэтому пики содержания карбоната кальция удобно обозначать именно этим термином. В осадках Норвежского моря надежно выделяются пики, соответствующие терминациям 1 и 2, высокие скорости накопления практически не позволяли достигать терминаций с большим номером. Геохронологические исследования в этом море значительно облегчались наличием трех пепловых прослоев (ч. II, гл. 1, § 2.2).

Для осадков северо-восточной части Атлантического океана В. Руддиман при выделении интервалов интенсивного накопления биогенного карбоната использовал термин "климатический цикл", который соответствовал временному интервалу между терминациями. Циклы обозначались буквами А, В, С и т.д., цикл А соответствовал временному интервалу от современности до терминации 1, В — интервалу между терминациями 1 и 2, С — между 2 и 3 и т.д. Внутри каждого цикла выделялся интервал, которому соответствовали повышенные концентрации биогенного карбоната.

В 60-е годы Д. Эрикссоном (Ericson et al., 1961) была предложена для Северной Атлантики геохронологическая шкала, основанная на изменении содержания фораминифер вида *Globorotalia menardii*. Им в плейстоцене выделено 11 зон, из которых надежно определены границы лишь первых пяти (табл. 58).

Шкала Д. Эрикссона безусловно является упрощенной, первоначально она разрабатывалась для экспрессной оценки возраста, но неожиданно получила большое признание, при этом, кроме содержания *G. menardii*, стали использовать и другие характеристики: содержание карбоната кальция, гранулометрический состав, степень растворимости биогенного карбоната, другие виды фораминифер. Так, А. Бе и его соавторы для западной экваториальной Атлантики в пределах 5 изотопно-кислородных стадий выделили 8 пиков в кривых распределения биогенного карбоната (I–VIII). Наиболее типичное распределение в одной из колонок приведено на рис. 83. Зона *Z* характеризуется наиболее высоким содержанием карбоната каль-

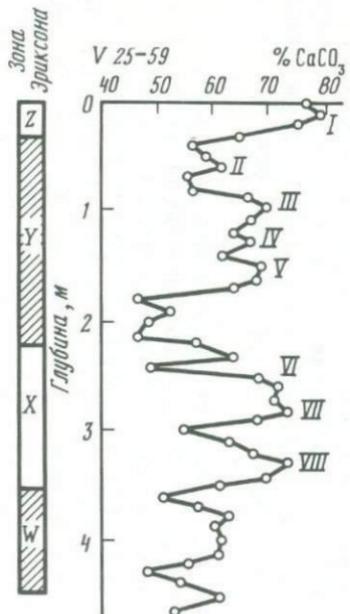


Рис. 83. Карбонатные циклы донных отложений колонки V25-59 из Атлантического океана (Investigation..., 1976)

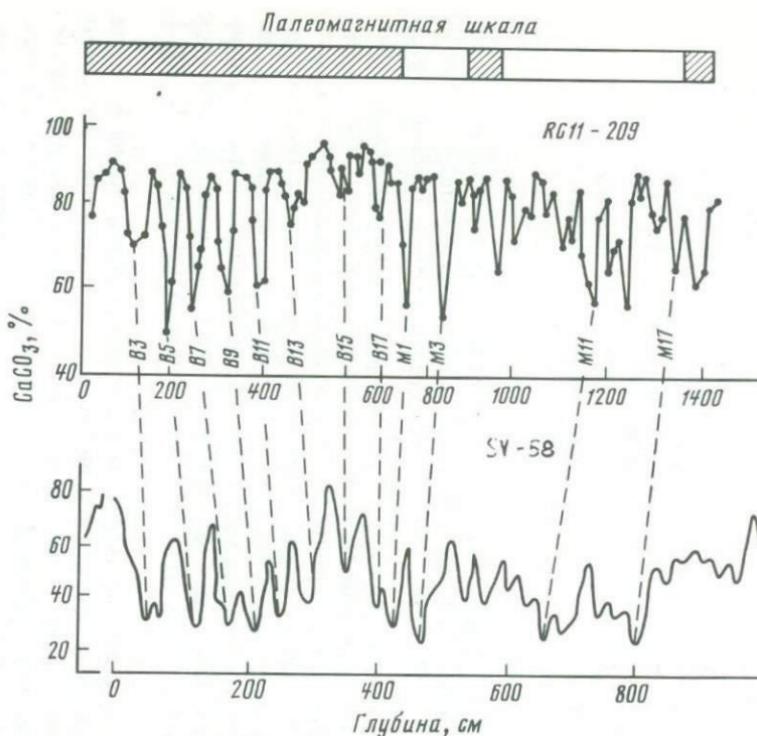


Рис. 84. Сравнение магнитной стратиграфии и карбонатных циклов для колонок из экваториальной части Тихого океана (Hays et al., 1969)

ция, максимум его достигается в середине голоцен (пик I), в осадках преобладает грубая фракция. В зоне Y выделяются три участка: верхний представляет явно выраженную депрессию в распределении грубой фракции и карбоната с небольшим, но ярко выраженным пиком (II); средний участок характеризуется наиболее высокими значениями концентрации карбоната и грубой фракции, регистрируемыми в зоне Y с тремя отчетливо выраженными пиками (III–V), разделенными небольшими депрессиями; нижняя треть зоны Y характеризуется наименьшими значениями содержания карбоната и грубой фракции. В зоне X содержания карбоната и грубой фракции близки к параметрам зоны Z, отчетливо фиксируются три пика (VI–VIII), которые соответствуют событиям 5,1; 5,3 и 5,5 изотопно-кислородной шкалы, уровням высокого стояния вод Мирового океана. Все пики достаточно отчетливо проявляются в колонках исследуемого региона, в которых отсутствует переотложение осадочного материала, что позволяет с высокой надежностью проводить геохронологические корреляции. В районах с меньшими скоростями накопления осадков разрешение значительно падает, часть пиков практически не проявляются.

Тихий океан. Еще в 1969 г. Д. Хейсом и его соавторами (Hays et al., 1969) в колонках восточной экваториальной части Тихого океана был выявлен циклический характер изменения концентрации биогенного карбоната, но, в отличие от Атлантического океана, межледниковому периоду соответствуют низкие концентрации, а ледниковому – высокие. В пределах палеомагнитной эпохи Брюнес авторами было выделено 9 циклов, уровни низких значений концентрации обозначались последовательными нечетными цифрами с индексом *B* (Brunhes). Так, современное межледниковые обозначено индексом *B*1; небольшое потепление, соответствующее третьей изотопно-кислородной стадии, не выделялось; *B*3 соответствует пятой, *B*5 – седьмой изотопно-кислородным стадиям и т.д. В палеомагнитной эпохе Матуяма выделено также 9 циклов, обозначенных по аналогии буквой *M* (Matuyama) с нечетными цифрами от *M*1 до *M*17. Результаты, полученные для двух колонок, приведены на рис. 84. Как отмечает А.П.Лицицын, подобная закономерность отмечается не по всей акватории Тихого океана; в умеренных и ледовых зонах может проявляться и обратная закономерность.

Для осадков Индийского океана к настоящему времени получено немногих результатов, но в колонке, отобранный в экваториальной части ($1^{\circ}58'$ с.ш., $78^{\circ}55'$ в.д., глубина 3540 м), закономерность изменения содержания биогенного карбоната такая же, как в Тихом океане (Volat et al., 1980).

Объяснение обнаруженных закономерностей большая часть исследователей видит в доминирующем влиянии растворения на содержание биогенного карбоната. Многочисленные экспериментальные результаты, приведенные в обзоре (Volat et al., 1980), свидетельствуют о том, что растворение карбонатов действительно увеличивается в экваториальной части Тихого океана в межледниковое время, есть данные о подобных же закономерностях и для более южных, а также северных районов. В работе (Berger, Killingley, 1977), на основе изучения изотопного состава кислорода и углерода планктонных фораминифер, показано, что усиление растворения в экваториальной части Тихого океана в последний интерглациональ началось

12 тыс. лет назад и за сравнительно короткое время достигло стационарного значения. Отдельные детали механизма растворения для этого же района, связанные с перемешиванием верхнего слоя осадков бентическими организмами, рассмотрены в работе (Jahnke et al., 1986).

Тем не менее Ч. Аделсек и Т. Андерсон (Adelseck, Anderson, 1978) на основании изучения мелководных колонок в экваториальной части Тихого океана показали, что наблюдаемая закономерность обусловлена увеличением продуктивности в ледниковые времена.

Имеются и многочисленные экспериментальные результаты, свидетельствующие об усилении растворения в ледниковые периоды в осадках Атлантического океана (Volat et al., 1980). Результаты изучения растворимости в различные ледниковые стадии для этого океана рассмотрены в работе (Crowley, 1983/1984). Интенсивность растворения меняется в пространстве и во времени в зависимости от особенностей циркуляции придонных холодных Антарктических вод. С. Хонжо и Ж. Эрез (Honjo, Erez, 1978) проводили прямое изучение растворимости биогенного карбоната с использованием седиментационных ловушек.

Гипотеза, объясняющая наблюдаемые особенности распределения биогенного карбоната, рассмотрена авторами работы (Volat et al., 1980). Согласно этой гипотезе в межледниковые времена придонные воды в Индийский и Тихий океаны поступают из Атлантического океана. Первоначально богатые кислородом, проходя через Атлантический океан, по мере окисления органического вещества, они обогащаются CO_2 и становятся агрессивными, что и обуславливает повышенную растворимость биогенного карбоната в Индийском и Тихом океанах. В ледниковые времена придонная циркуляция значительно снижается и придонные воды обогащаются CO_2 уже в пределах Атлантического океана. Замедление циркуляции снижает и обмен между океанами, в это время в придонных горизонтах Индийского и Тихого океанов присутствуют богатые кислородом воды, сформировавшиеся в Антарктике.

2. Изменение гранулометрического состава абиогенной части осадков

Индикатором континентальных оледенений в донных отложениях является материал ледового разноса. Изучение интенсивности его поставки, пространственного и временного распределения — достаточно надежный метод выявления климатических изменений в северных частях Атлантического и Индийского океанов и вокруг Антарктиды.

Для северной части Тихого океана материал ледового разноса фиксируется до $43\text{--}45^\circ$ с.ш. Д. Кентом и его соавторами (Kent et al., 1971) проведены исследования распределения фракции $> 250 \text{ мкм}$ в 9 колонках, отобранных в квадрате между $45\text{--}50^\circ$ с.ш. и 165° в.д. и 160° з.д. Фракция подобной размерности состоит из различного рода фрагментов пород; радиолярий и диатомовые водоросли в эту фракцию не попадают, золовым путем в указанный район подобные частицы доставлены быть не могут (см. ч. II, гл. 1, § 1); отсутствие турбидитных потоков контролировалось тщательным анализом структуры осадков. Поэтому частицы размерами $> 250 \text{ мкм}$ в осадках представлены исключительно материалом ледового

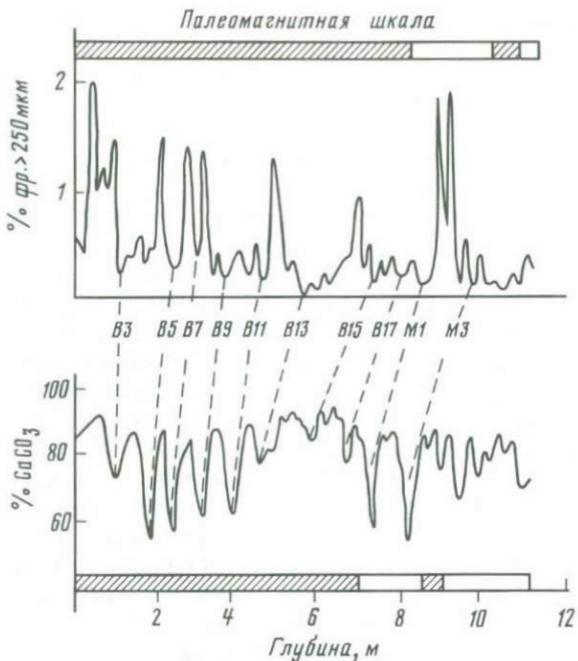


Рис. 85. Распределение гранулометрической фракции размером > 250 мкм и CaCO_3 для колонки из северной части Тихого океана (В и М – карбонатные циклы) (Kent et al., 1971)

разноса. Во временном интервале до 1,2 млн лет фиксируется 11 циклов изменения содержания исследуемой фракции и лишь четыре для интервала 1,2–2,5 млн лет. Геохронология выделенных циклов проводилась по положению пепловых прослоев, палеомагнитным методом и методами биостратиграфии.

На рис. 85 для одной из колонок (RC 10-182) приведено распределение процентного содержания в осадке исследуемой фракции. Выявленные циклы хорошо коррелируют с климатическими циклами, выделенными в колонке RC 11–209 из экваториальной части Тихого океана по распределению карбоната кальция.

В Северной Атлантике радиолярии и диатомовые водоросли практически отсутствуют, и материал ледового разноса соответствует фракции > 62 мкм, он встречается в осадках вплоть до 40° с.ш. В. Руддиман (Ruddiman, 1977a,b) провел детальное изучение скоростей поставки материала ледового разноса для центральной и восточной частей Северной Атлантики между 40° с.ш. и Исландией для 7 временных интервалов: 13–25, 25–40, 40–57, 57–70, 70–80, 80–115, 115–125 тыс. лет. Гистограмма этого распределения хорошо коррелирует с кривой изменения уровня Мирового океана, характеризующей изменение объема ледникового покрова.

3. Изменения состава минералов в осадках

Основным источником золового материала в донных осадках являются пустынные и полупустынные районы суши. Изменение климата приводит к смещению аридных зон и изменению их площади; с другой стороны, меняются сила и направление ветра. Оба эти фактора и приводят к изменению содержания минералов в осадках.

Индикатором вещества, поставляемого золовым переносом, является кварц, образующийся только в изверженных породах суши. Этот минерал, стойкий к химическому и механическому разрушению, легко определяется рентгено-дифрактометрическим методом вместе с другими глинистыми минералами. Методика приготовления препарата для измерения проста, а измерение и обработка результатов на ЭВМ не отнимают много времени.

Наиболее мощный источник золовой пыли — пустыня Сахара. Осадки Атлантического океана в области, простирающейся клином от 5° ю.ш. до 30° с.ш. вблизи Африки до 5–10° с.ш. вблизи Центральной Америки, обогащены золовым материалом. В этом регионе, по данным Ф. Бовлеса (Bowles, 1975), за последние 600 тыс. лет на приблизительно постоянном фоне концентраций глинистых минералов отчетливо фиксируются чередующиеся области повышенных и пониженных концентраций кварца. Сравнение вариаций отношения концентраций кварца к иллиту с изотопно-кислородной кривой показывает, что повышенные значения этого отношения соответствуют ледниковым периодам. Детальность выделения зон повышенных значений этого отношения очень высока. Так, в пределах зоны Эриксона Y (11–75 тыс. лет) выделено 5 циклов (A, B, C, D, E), которые хорошо прослеживаются во всех колонках разреза.

Детальные исследования колонок донных осадков, отобранных вдоль Африканского побережья между 15° и 27° с.ш., показали (Diester-Haass, 1976), что в ледниковое время область северной гумидной зоны сдвигалась до 20° с.ш. Область максимальных концентраций золового материала вблизи Африки в голоцене лежит около 23° с.ш., в ледниковое время она сдвигалась к югу до 15° с.ш.; на такое же расстояние к югу сдвигалась и область распространения максимальных ветров (Kolla et al., 1979).

В юго-западной части Тихого океана, восточнее Австралии и Новой Зе-

Таблица 59. Схема периодизации голоцена

Период	Индекс	Характеристика климата	Границы, тыс. лет		
			по Нильссону	по Хотинскому	по Кенигссону
Субатлантический	SA	Влажный, прохладный	0–2,1	0–(2,2–2,5)	0–2,5
Суббореальный	SB	Теплый	2,1–5,0	(2,2–2,5)–(4,5–5)	2,5–5,0
Атлантический	AT	Климатический оптимум	5,0–8,0	(4,5–5,0)–~8	5,0–8,0
Бореальный	BO	Теплый	8,0–9,5	~8–(9,0–9,5)	8,0–9,0
Предбореальный	TB	Сухой прохладный	9,5–10,2	(9,0–9,5)– (10,3–10,5)	9,0–10,0
Поздний дриас	DR-3	—	10,2–11,0	—	—
Аллерёд	AL	—	—	—	—

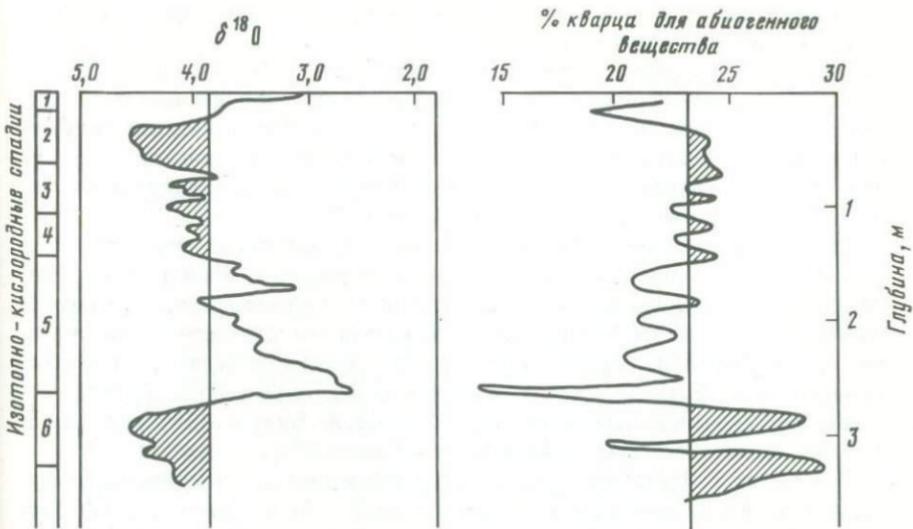


Рис. 86. Распределение кварца и ^{18}O по длине колонки из юго-западной части Тихого океана (Thiede, 1979)

ландии в осадках регистрируется материал золового переноса из пустынь Австралии. На рис. 86, по данным работы (Thiede, 1979), приведено распределение кварца для одной из колонок; закономерности изменения концентрации такие же, как и в Атлантическом океане. Автор считает, что причина вариаций обусловлена в основном изменениями силы и направления ветра, но не исключается возможность расширения аридных областей в ледниковое время. Зона максимальных концентраций фиксируется около 30° ю.ш., в ледниковое время область распространения золового материала сдвигается на 20° восточнее по долготе и на значительные расстояния на север.

Двукратное увеличение содержания кварца в ледниковое время, связанного с золовым переносом, обнаружено в двух колонках донных осадков, отобранных вблизи Южно-Американского континента ($3,6^{\circ}$ и $16,4^{\circ}$ ю.ш.). Это увеличение связывается с усилением в это время юго-восточных ветров.

§ 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизм изменения состава осадков вследствие вариаций климата не ограничивается рассмотренными в предшествующих параграфах примерами. Часто причиной изменения состава осадков является изменение уровня океана. Его понижение приводило к отделению заливов, пересыхание которых фиксировалось по солевому прослою, возраст этих прослоев достаточно надежно может определяться $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -методом (Купцов, 1986).

Подъем уровня океана после последнего оледенения 7,2 тыс. лет назад привел к соединению Анцилового озера с океаном и образованию Балтийского моря. В осадках глубоководных впадин этот временной интервал отчетливо выявляется по цвету. Отличаются по составу и осадки Черно-

го моря после возобновления его связи со Средиземным морем. В донных осадках Красного моря повсеместно фиксируется черный прослой сапропелевого ила, возраст которого составляет 10150 ± 200 лет, ниже располагается протяженный горизонт, содержащий литифицированные карбонатные корки с возрастом от 12 до 24 тыс. лет. Формирование этих маркирующих горизонтов связано с режимом обмена моря с Индийским океаном через Баб-эль-Мандебский пролив, который определяется положением уровня Мирового океана (Купцов, Палкина, 1986).

Геохронологическое расчленение осадков по их литологическому составу может быть произведено и для осадков голоцен. Наиболее признанной является модифицированная схема Блитта—Сернандера, по которой голоцен разделяется на 5 периодов, различающихся климатическими условиями. Р. Сернандер провел хроностратиграфическое расчленение растительности о-ва Готланд с использованием терминологии по географии распределений Норвегии, которая была введена ранее А. Блиттом. Полученная зональная схема получила название схемы Блитта—Сернандера.

В 1964 г. Т. Нильссон провел геохронологические определения выделенных периодов для Южной Швеции, в 1977 г. Н.А. Хотинский выделил эти границы для осадков голоценов Северной Евразии, некоторые дополнительные уточнения проведены Л.-К. Кенигссоном в 1984 г. по Швеции, результаты этих определений приведены в табл. 59.

Несмотря на то что схема разработана по результатам споропыльцевого анализа растительности Швеции, она нашла широкое применение при расчленении голоценовых осадков морей и океанов, ее детальность может снижаться, границы перемещаться, но в целом последовательная смена климата в пределах голоценов находит свое отражение в составе осадков всех океанов.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьянов В.С., Штейнберг Г.С. Использование вариаций магнитного поля Земли для оценки возраста Авачинского вулкана // Проблемы изучения палеовековых вариаций магнитного поля Земли. Владивосток: Ин-т вулканологии ДВНЦ АН СССР, 1979. С. 52–60.

Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966. С. 164.

Бахмутов В.Г., Загний Г.Ф., Карукяп Р.Я. Палеомагнетизм и варвометрия ленточных глин Эстонии и Ленинградской области // Новые данные по геохронологии четвертичного периода. М.: Наука, 1987. С. 225–229.

Большаков В.А., Фаустов С.С. Об определении возраста плеистоценовых отложений по вязкой намагниченности // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1979. № 4. С. 118–121.

Большаков В.А., Виршина Е.И., Фаустов С.С., Чернова Л.М. Магнитные свойства донных осадков озера Иссык-Куль // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1986. № 3. С. 99–105.

Боузен Д. Четвертичная геология. М.: Мир, 1981. 272 с.

Будыко М.И. Эволюция биосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. 488 с.

Бурков В.А., Кошлиаков М.Н., Степанов В.Н. Поля солености в Мировом океане // Океанология. Физика океана. М.: Наука, 1978. Т. 1. С. 14–39.

Варданян А.А., Кирьянин В.Ю., Колчегура В.В. и др. Вековые вариации магнитного поля Земли по голоценовым отложениям озера Севан // Вопросы геологии голоцена. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1985. С. 68–80.

Власов В.К., Куликов О.А. Влияние радиационных факторов на определение абсолютного возраста термолюминесцентным методом // Вестн. МГУ. Сер. 5, География. 1977а. № 6. С. 95–103.

Власов В.К., Куликов О.А. Расчет скорости накопления дозы при термолюминесцентном датировании // Докл.

АН СССР. 1977б. Т. 233, № 3. С. 467–469.

Власов В.К., Куликов О.А. Определение дозной чувствительности детекторов, используемых для термолюминесцентного датирования // Использование результатов исследования люминесценции минералов в геологии. Таллинн: Ин-т геологии АН ЭССР, 1978. С. 20–22.

Власов В.К., Куликов О.А. Методические аспекты радиотермолюминесцентного датирования геологических и археологических объектов // Изотопно-геохимические исследования в Прибалтике и Белоруссии. Таллинн: Институт геологии АН ЭССР, 1986. С. 56–72.

Власов В.К., Карпов Н.А. Определение скорости накопления поглощенной дозы в термолюминесцентных палеодозиметрах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 9. С. 92–97.

Власов В.К., Куликов О.А., Карпов Н.А. Определение остаточной термолюминесценции кварца в современных (поверхностных) отложениях // Использование результатов исследования люминесценции минералов в геологии. Таллинн: Институт геологии АН ССЭССР, 1978а. С. 23–25.

Власов В.К., Куликов О.А., Карпов Н.А. и др. К вопросу о "нуль-моменте" при термолюминесцентном датировании // Там же. 1978б. С. 26–28.

Власов В.К., Карпов Н.А., Куликов О.А. Границы применимости ТЛ метода датирования новейших отложений // Вестн. МГУ. Сер. 5, География. 1979. № 4. С. 56–64.

Власов В.К., Карпов Н.А., Куликов О.А. и др. Определение возраста плеистоценовых отложений ледниковых районов радиотермолюминесцентным методом // Там же. 1981. № 6. Страница 110–113.

Власов В.К., Куликов О.А., Карпов Н.А. Современное состояние, перспективы и возможность РТЛ-метода датирования // Новейшая тектоника,

- новейшие отложения и человек. М.: Изд-во МГУ, 1982. № 8. С. 25–32.
- Войтекевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С. и др.* Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1970. 278 с.
- Вулис И.Л., Монин А.С.* Об астрономических колебаниях инсоляции Земли // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242, № 5. С. 1034–1037.
- Вилюс И.Л., Монин А.С.* К астрономической истории колебаний климата Земли // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1979. Т. 15, № 1. С. 3–16
- Геологическая история и геохимия Балтийского моря / Под ред. А.П. Лисицына. М.: Наука, 1984. 172 с.
- Гончаров Г.И., Храмов А.Н.* Опыты определения физического возраста четвертичных отложений по вязкой намагниченности // Хронология ледникового века. Л.: ВСЕГЕИ, 1971. С. 89–92.
- Громов В.В., Москвин А.И., Сапожников Ю.А.* Техногенная радиоактивность Мирового океана. М.: Энерготомиздат, 1985. 271 с.
- Гурарий Г.З., Петрова Г.Н.* Особенности геомагнитного поля в кайнозое // Магнитостратиграфия и геодинамика. М.: Радио и связь, 1981. С. 715.
- Гурарий Г.З., Петрова Г.Н., Поспелова Г.А. и др.* Тонкая структура геомагнитного поля // Современное состояние исследований в области геомагнетизма. М.: Наука, 1983. С. 42–61.
- Дмитриенко О.Б., Купцов В.М., Линькова Т.И. и др.* Сопряженный анализ определения скоростей осадкообразования по данным ионового, палеомагнитного и биостратиграфического методов // Металлоносные осадки юго-восточной части Тихого океана. М.: Наука, 1979. С. 96–108.
- Зубаков В.А.* Глобальные климатические события плейстоцена. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 287 с.
- Зубаков В.А., Борзенкова И.И.* Палеоклиматы позднего кайнозоя. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 213 с.
- Зубов А.Г., Кочегура В.В., Ткачева Н.А.* Изучение палеонапряженности геомагнитного поля на Камчатке // Проблемы изучения палеовековых вариаций магнитного поля Земли. Владивосток: Ин-т вулканологии ДВНЦ АН СССР, 1979. С. 68–73.
- Карасик А.М., Красный М.Л., Литвинов Э.М. и др.* Магнитные аномалии океанов: итоги, проблемы, перспективы // Современное состояние исследований в области геомагнетизма. М.: Наука, 1983. С. 90–107.
- Каяк К.Ф., Раукас А.В., Хютт Г.И.* Опыт изучения разновозрастных морен Эстонии термолюминесцентным методом // Геология плейстоцена Северо-Запада СССР. Апатиты: Ин-т геологии Кол. фил. АН СССР, 1981. С. 3–10.
- Кеннет Д.П.* Морская геология. М.: Мир, 1987. 780 с.
- Кочегура В.В.* Опыт изучения длиннопериодных палеовариаций по эфузивам Карымской структуры // Проблемы изучения палеовековых вариаций магнитного поля Земли. Владивосток: Ин-т вулканологии ДВНЦ АН СССР, 1979. С. 68–73.
- Кригер К.М.* Палеомагнетизм четвертичного периода // Магнитостратиграфия и геодинамика. М.: Радио и связь, 1981. С. 16–25.
- Купцов В.М.* Изотопная геохронология донных осадков океанов и морей: Авт. дис... д-ра геол.-минерал. наук. М., 1985. 40 с.
- Купцов В.М.* Абсолютная геохронология донных осадков океанов и морей. М.: Наука, 1986. 271 с.
- Купцов В.М., Палкина А.М.* Радиоуглеродное датирование донных отложений Красного моря // Океанология. 1986. Т. 26, вып. 3. С. 474–480.
- Линькова Т.И.* Палеомагнитная стратиграфия глубоководных донных осадков Тихого океана // Геолого-геофизические исследования в юго-восточной части Тихого океана. М.: Наука, 1976. С. 234–239.
- Линькова Т.И.* Палеомагнетизм верхнекайнозойских осадков Мирового океана. М.: Наука, 1984. 136 с.
- Лисицын А.П.* Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 438 с.
- Лисицын А.П.* Процессы океанской седimentации. М.: Наука, 1978. 392 с.
- Лисицын А.П.* История ложа океана и его влияние на осадочную толщу // Геология океана: Геологическая история океана. М.: Наука, 1980. С. 14–35.
- Люрин И.Б., Морозов Г.В.* К методике реконструкции условий образования антропогенных отложений по термолюминесценции ископаемых моллюсков // Тектоника и стратиграфия. 1984. № 25. С. 67–71.
- Моисеев Б.М.* Палеодозиметрический метод определения возраста месторождений

ний радиоактивных элементов // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, № 5. С. 1227–1229.

Молодьков А.Н. Электронно-парамагниторезонансный (ЭПР) метод датирования в четвертичной геологии и возможности его использования для определения возраста раковин субфоссильных моллюсков // Методы изотопной геологии: Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара. М.: АН СССР, 1987. Ч. 2. С. 279–281.

Молодьков А.Н. Электронно-парамагниторезонансное датирование раковин субфоссильных моллюсков: проблема оценки палеодозы // Изотопно-геохимические исследования в Прибалтике и Белоруссии. Таллинн: Институт геологии АН ЭССР, 1988. С. 144–160.

Молодьков А.Н., Хютт Г.И., Кесслер Х.Я. и др. Методические особенности ЭПР датирования раковин голоценовых субфоссильных моллюсков // Изотопно-геохимические исследования в Прибалтике и Белоруссии. Таллинн: Ин-т геохимии АН ЭССР, 1986. С. 158–172.

Молодьков А.Н., Хютт Г.И., Макеев В.М. и др. Определение возраста раковин моллюсков из морских отложений островов Октябрьской революции и Котельного методом ЭПР // Новые данные по геохронологии четвертичного периода. М.: Наука, 1987. С. 236–243.

Морозов Г.В., Еськов Б.Г. Опыт стратификации антропогена в дельте Днепра методом термolumинесценции // Материалы по изучению четвертичного периода на территории Украины. Киев: Наук. думка, 1982. С. 138–143.

Никиторова К.В. Стратиграфическое расчленение и корреляция верхнеплиоценовых и четвертичных отложений // Проблемы геологии и истории четвертичного периода. М.: Наука, 1982. С. 36–89.

Николаев В.И. Эволюция климата юго-восточной части Тихого океана в плейстоцене по изотопно-кислородным данным: Авт. дис... канд. геогр. наук. М., 1981. 24 с.

Паркинсон У. Введение в палеомагнетизм. М.: Мир, 1986. 528 с.

Парунин О.Б. Применение кинетики рацемизации аминокислот в геохронологии // Изучение палеогеографической обстановки осадконакопления в морях и океанах в плейстоцене. М.: Изд-во МГУ, 1982. С. 197–239.

Пэзнер М.А. Палеомагнитная шкала верхнего плиоцена и четвертичной систе-

мы // Проблемы геологии и истории четвертичного периода. М.: Наука, 1982. С. 89–99.

Петрова Г.Н., Бурлацкая С.П. Современные представления о вековых вариациях // Проблемы изучения палеовековых вариаций магнитного поля Земли. Владивосток: Ин-т вулканологии ДВНЦ АН СССР, 1979. С. 5–15.

Писаревский С.А. Статистическое моделирование процесса палеомагнитной записи в осадочных породах различного генезиса // Палеомагнетизм верхнего докембрия СССР. Л.: ВНИГИИ Мингео СССР, 1983. С. 25–32.

Писаревский С.А. Тонкая временная структура геомагнитного поля в прошлом и ее место в магнитной стратиграфии. Л.: ВНИГРИ, 1984. С. 81–93.

Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Химия, 1978. 683 с.

Постолова Г.А., Панычев В.А., Шмырева З.Л. Палеомагнитное и радиометрическое доказательство экскурса Моно на осадочных породах юга Западной Сибири // Тонкая структура геомагнитного поля. М.: Ин-т физики Земли им. О.Ю. Шмидта АН СССР, 1986. С. 63–72.

Пуннинг Я.-М.К., Раукас А.В. Методы датирования четвертичных образований в целях палеогеографических реконструкций. М.: ВИНИТИ, 1983. 184 с. (Итоги науки и техники. Сер. геоморфологии; Т. 7).

Смирнов А.В. Термолюминесцентная модель и возраст отложения // Новые методы в геологии Эстонии. Таллинн: Ин-т геологии АН ЭССР, 1981. С 115–124.

Тарлинг Д.Г. Геологические и геофизические аспекты ледниковых эпох // Изменение климата. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. С. 16–44.

Третяк А.Н. Естественная остаточная намагниченность и проблема палеомагнитной стратиграфии осадочных толщ. Киев: Наук. думка, 1983. 256 с.

Третяк А.Н., Вичилянская Л.И., Дудкин В.П. Стратиграфический аспект палеомагнитных исследований донных осадков океанов и морей // Геофиз. журн. 1986а. Т. 8, № 5. С. 23–35.

Третяк А.Н., Дудкин В.П., Вичилянская Л.И. Изучение динамики магнитного поля Земли и вопросы палеомагнитной стратиграфии // Там же. 1986б. Т. 8, № 1. С. 28–33.

Фаустов С.С., Большаков В.А., Виринна Е.И. и др. Методы применения магне-

тизма в изучении плейстоцена. М.: ВИНИТИ, 1986. 195 с. (Итоги науки и техники. Палеогеография; Т. 3).

Харленд У.Б., Кокс А.В., Ллевеллин П.Г. и др. Шкала геологического времени. М.: Мир, 1985. 140 с.

Храмов А.Н. Ориентационная намагниченность тонкодисперсных осадков // Изв. АН СССР. Сер. геофиз. 1968. № 1. С. 115–119.

Храмов А.Н., Печерский Д.М., Молостовский Э.А. и др. Палеомагнитная шкала палеозоя и мезозоя СССР // Магнитостратиграфия и геодинамика. М.: Радио и связь, 1981. С. 38–51.

Хюйт Г.И., Молодьков А.Н. Прогресс в области применения термoluminesценции природных минералов для определения возраста геологических и археологических объектов // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Тарту: Тарт. ун-т, 1987. С. 44–55.

Хюйт Г.И., Раукас А.В. Перспективы использования термoluminesцентного метода для определения возраста четвертичных отложений // Бюл. Комис. по изучению четвертич. периода. 1977. № 47. С. 77–83.

Хюйт Г.И., Чонка Я.Я. Оптическое датирование: новый перспективный метод определения возраста отложений четвертичного периода // Методы изотопной геологии: Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара. М.: АН СССР, 1987. Ч. 2. С. 296–297.

Хюйт Г.И., Смирнов А.В., Пуннинг Я.-М.К. Опыт использования термoluminesцентных (ТЛ) дозиметров на основе CaSO_4 : Для определения годичной дозы // Использование результатов исследования люминесценции минералов в геологии. Таллинн: Ин-т геологии АН ЭССР, 1978. С. 124–125.

Хюйт Г.И., Молодьков А.Н., Мора Т.Х. Определение возраста некоторых древних эстонских поселений методом термoluminesцентного датирования // Изотопно-геохимические исследования в Прибалтике и Белоруссии. Таллинн: Ин-т геологии АН ЭССР, 1986. С. 185–191.

Хюйт Г.И., Пуннинг Я.-М.К., Смирнов А.В. Методика термoluminesцентного датирования в геологии // Изв. АН ЭССР. Сер. Химия. Геология. 1977. Т. 26, № 4. С. 284–288.

Хюйт Г.И., Яэк И.В., Чонка Я.Я. Оптическое датирование как перспективный метод определения возраста отложе-

ний: методический аспект // Изотопно-геохимические исследования в Прибалтике и Белоруссии. Таллинн: Институт геологии АН ЭССР, 1988. С. 219–224.

Черноус М.А., Щербаков В.П. Роль гидродинамических факторов в образовании осадочной намагниченности // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1980. № 1. С. 120–124.

Чистяков В.К. Опыт определения дозы радиации, необходимой для восстановления природной термoluminesценции при облучении на естественных и искусственных источниках // Использование результатов исследования люминесцентных минералов в геологии. Таллинн: Ин-т геологии АН ЭССР, 1978. С. 126–128.

Шаховец С.А. Термoluminesцентный метод датирования четвертичных отложений // Палеогеографические рубежи и методы их изучения. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. С. 121–125.

Шаховец С.А., Шлюков А.И. Термoluminesцентное датирование отложений Нижней Волги (новый методический подход) // Новые данные по геохронологии четвертичного периода. М.: Наука, 1987. С. 197–204.

Щербаков В.П. Физические основы палеомагнетизма // Современное состояние исследований в области геомагнетизма. М.: Наука, 1983. С. 162–171.

Щербаков В.П., Щербакова В.В. Физика образования постседиментационной остаточной намагниченности // Тонкая структура геомагнитного поля. М.: Ин-т физики Земли им. О.Ю. Шмидта АН СССР, 1986. С. 110–122.

Шехматьев Р.И. Влияние облучения альфа-частицами на термoluminesценцию кварца // Использование результатов исследования люминесценции минералов в геологии. Таллинн: Ин-т геологии АН ЭССР, 1978. С. 129–132.

Шлюков А.И. Возможность применения термoluminesцентного метода для определения возраста морских четвертичных отложений // Изучение новых отложений морей и океанов физико-геологическими методами для целей палеогеографии. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 268–328.

Шлюков А.И. Кинетика наполнения и стирания светосуммы термoluminesцентного датирования // Методы изотопной геологии. М.: Наука, 1983. Страница 194–196.

Шлюков А.И., Голованова Е.Н., Гузенко А.В. Некоторые проблемы тер-

молюминесцентного датирования четвертичных отложений // Новейшая тектоника, новейшие отложения и человек. М.: Изд-во МГУ, 1982. № 8. С. 33–44.

Шлюков А.И., Перников Т.Е. Исследование искусственной и естественной термolumинесценции кварцевого песка // Использование результатов исследования люминесценции минералов в геологии. Таллинн: Ин-т геологии АН ЭССР, 1978. С. 133–135.

Шлюков А.И., Шаховец С.А. О правомочности термolumинесцентного датирования // Методы изотопной геологии: Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара. М.: Изд-во АН СССР, 1987. Ч. 2. С. 305–307.

Экман И.М., Загний Г.Ф., Бахмутов В.Г. Палеомагнитная стратификация осадочных толщ позднего плейстоцена юго-восточной части Балтийского щита // Новые данные по геохронологии четвертичного периода. М.: Наука, 1987. С. 218–224.

Aitken M.I., Rhodes E.J., Robinson P.D. et al. Optical dating: progress report // Intern. TL Workshop. Methodol. Dat. Apr. 20–24, 1986. Tallinn: Inst. Geol. Acad. Sci. ESSR, 1986. P. 9.

Adelseck C.G., Anderson T.F. The late pleistocene record of productivity fluctuations in the eastern equatorial Pacific ocean // Geology. 1978. Vol. 6. P. 388–391.

Aston S.R., Stanners D.A. The determination of estuarine sedimentation rates by $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ and other artificial radionuclide profiles // Est. and Coast. Mar. Sci. 1979. Vol. 9. P. 529–541.

Atwater B.F., Ross B.E., Wehmiller J.F. Stratigraphy of late quaternary estuarine deposits and amino acid stereochemistry of Oyster shell beneath San Francisco Bay, California // Quatern. Res. 1981. Vol. 16. P. 181–200.

Bada J.L. Racemization of amino acids in fossil bones and teeth from the Olduvai Gorge region, Tanzania. East Africa // Ibid. 1981. Vol. 55. P. 292–298.

Bada J.L. Amino acid racemization dating of fossil bones // Annu. Rev. Earth and Planet. Sci. 1985. Vol. 13. P. 241–268.

Bada J.L., Deems L. Accuracy of dates beyond the ^{14}C dating limit using the aspartic acid racemization reactions // Nature. 1975. Vol. 255. P. 218–219.

Bada J.L., Luyendyk B.P., Maynard J.B. Marine sediments: dating by the racemization of amino acids // Science. 1970. Vol. 170. P. 730–732.

Bada J.L., Schroeder R.A., Carter G.F. New evidence for the antiquity of men in North America deduced from aspartic acid racemization // Ibid. 1974a. Vol. 184. P. 791–793.

Bada J.L., Schroeder R.A., Protsch R., Berger R. Concordance of collagen-based radiocarbon and aspartic-acid racemization ages // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1974b. Vol. 71. P. 914–917.

Baumgartner T., Ferreira-Bartrina V., Schrader H., Soutar A. A 20-year varve record of siliceous phytoplankton variability in the central gulf of California // Mar. Geol. 1985. Vol. 64. P. 113–129.

Belperio A.P., Smith B.W., Polack H.A. et al. Chronological studies of the quaternary marine sediments of northern Spencer gulf, South Australia // Ibid. 1984. Vol. 61. P. 265–296.

Benko L., Koszorus L. Thermoluminescence dating of dental enamel // Nucl. Instrum. and Meth. 1980. Vol. 175. P. 227–229.

Berger A.L. Support for the astronomical theory of climatic change // Nature. 1977. Vol. 269. P. 44–45.

Berger W.H. Oxygen-18 stratigraphy in deep-sea sediments: additional evidence for the deglacial melt water effect // Deep-Sea research, 1978. Vol. 25. P. 473–480.

Berger G.W. Thermoluminescence dating studies of rapidly deposited silts from south-central British Columbia // Canad. J. Earth Sci. 1985a. Vol. 22. P. 704–710.

Berger G.W. Thermoluminescence dating applied to a thin winter varve of the late glacial South Thompson silt, south-central British Columbia // Ibid. 1985b. Vol. 22. P. 1736–1739.

Berger G.W. Thermoluminescence dating of volcanic ash // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 1985c. Vol. 25. P. 333–347.

Berger W.H., Killingley J.S. Glacial-Holocene transition in deep-sea carbonates: selective dissolution and the stable isotope signal // Science. 1977. Vol. 197. P. 563–566.

Berry A.J. Thermoluminescence of Hawaiian basalts // J. Geophys. Res. 1973. Vol. 78. P. 6863–6867.

Bischoff J.L. and Childers W.M. Temperature calibration of amino acid racemization: age implications for the Yuha skeleton // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. Vol. 45. P. 172–180.

Blattner P., Hulston J.R. Proportional variations of geochemical $\delta^{18}\text{O}$ scales – an interlaboratory comparison // Geochim.

- et cosmochim. acta. 1978. Vol. 42. P. 59–62.
- Blomendal J., Oldfield F., Thompson R.* Magnetic measurements used to assess sediment influx at Llun Goddindion // Nature. 1979. Vol. 280. P. 50–53.
- Blunt D.J., Kvenvolden K.A., Sims J.D.* Geochemistry of amino acids in sediments from Clear lake, California // Geology. 1981. Vol. 9. P. 378–382.
- Bowles F.A.* Paleoclimatic significance of quartz/illite variations in cores from the eastern equatorial North Atlantic // Quatern. Res. 1975. Vol. 5. P. 225–235.
- Bowles F.A., Jack R.N., Carmichael I.S.E.* Investigation of deep-sea volcanic ash layers from equatorial Pacific cores // Bull. Geol. Soc. Amer. 1973. Vol. 84. P. 2371–2388.
- Brigham J.K.* Intrashell variation in amino acid concentrations and isoleucine epimerization ratios in fossil Hiatularia arctica // Geology. 1983. Vol. 11. P. 509–513.
- Broecker W.S., van Donk J.* Isolation changes, ice volume and the $\delta^{18}\text{O}$ record in deep-sea cores // Rev. Geophys. and Space Phys. 1970. Vol. 8. P. 169–198.
- Buesseler K.O., Livingston H.D., Honjo S. et al.* Chernobyl radionuclides in a Black Sea sediment trap // Nature. 1987. Vol. 329. P. 825–828.
- Chan L.S., Chu C.L., Ku T.L.* Magnetic stratigraphy observed in ferromanganese crust // Geophys. J. Roy. Astron. Soc. 1985. Vol. 80. P. 715–723.
- Cochran J.K.* Particle mixing rates in sediments of the eastern equatorial Pacific: evidence from ^{210}Pb , $^{239},^{240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs distributions at MANOP sites // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49. P. 1195–1210.
- Crecelius E.A., Carpenter R., Merrill R.T.* Magnetism and magnetic reversals in ferromanganese nodules // Earth and Planet. Sci. Lett. 1973. Vol. 17. P. 391–396.
- Creer K.M.* Geomagnetic secular variations during the last 25000 years: an interpretation of data obtained from rapidly deposited sediments // Geophys. J. Roy. Astron. Soc. 1977. Vol. 48. P. 91–109.
- Crowley T.J.* Depth-dependent carbonate dissolution changes in the eastern north Atlantic during the last 170000 years // Mar. Geol. 1983/1984. Vol. 54. P. 1425–1431.
- Cunningham R., Burnett W.C.* Amino acid biogeochemistry and dating of offshore Peru/Chile phosphorites // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Vol. 49. P. 1413–1419.
- Dansgaard W., Johnsen S.J., Moller J., Langway C.C.* One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet // Science. 1969. Vol. 166. P. 377–380.
- Debenham N.C.* Reliability of thermoluminescence dating of stalagmitic calcite // Nature. 1983. Vol. 304. P. 154–156.
- Delaune R.D., Patrick W.H., Buresh R.J.* Sedimentation rates determined by ^{137}Cs dating in a rapidly accreting salt marsh // Ibid. 1978. Vol. 275. P. 532–533.
- DeMaster D.J.* The half life of ^{32}Si determined from a varved gulf of California sediment core // Earth and Planet. Sci. Lett. 1980. Vol. 48. P. 209–217.
- DeMaster D.J., Mc Kee B.A., Nittrouer C.A. et al.* Rates of sediment reworking of the HEBBLE site based on measurements of ^{234}Th , ^{137}Cs and ^{210}Pb // Mar. Geol. 1985. Vol. 66. P. 133–148.
- Denham C.R.* Blake polarity episode in two cores from the Greater Antilles Outer Ridge // Earth and Planet. Sci. Lett. 1976. Vol. 29. P. 422–434.
- Denham C.R., Anderson R.F., Bacon M.P.* Paleomagnetism and radiochemical age estimates for late Brunhes polarity episodes // Ibid. 1977. Vol. 35. P. 384–397.
- Diester-Haas L.* Late quaternary climatic variations in northwest Africa deduced from east Atlantic sediment cores // Quatern. Res. 1976. Vol. 6. P. 299–314.
- Donegan D., Schrader H.* Biogenic and abiogenic components of laminated hemipelagic sediments in the central gulf California // Mar. Geol. 1982. Vol. 48. P. 215–237.
- Duphorn K., Kogler F.S., Stay B.* Late-glacial varved clays in the Bornholm basin and Hano bay // Boreas. 1979. Vol. 8. P. 137–140.
- Duplessy J.C., Lalou C., Vinot A.C.* Differential isotopic fractionation in benthic foraminifera and paleotemperatures reassessed // Science. 1970. Vol. 168. P. 250–251.
- Emiliani C.* Pleistocene temperatures // J. Geol. 1955. Vol. 63. P. 538–578.
- Emiliani C.* The cause of the ages // Earth and Planet. Sci. Lett. 1978. Vol. 37. P. 349–352.
- Engel M.H., Macko S.A.* Stable isotope evolution of the origins of amino acids in fossils // Nature. 1986. Vol. 323. P. 531–533.
- Ericson D.B., Ewing M., Wollin G., Heezen B.C.* Atlantic deep-sea sediment cores // Bull. Geol. Soc. Amer. 1961. Vol. 72. P. 193–286.

- Fischer A.G.* Climatic rhythms recorded in strata // *Annu. Rev. Earth and Planet. Sci.* 1986. Vol. 14. P. 351–376.
- Fisher R.V.* Setting velocity of glass shards // *Deep-Sea Res.* 1964. Vol. 12. P. 345–353.
- Foster I.D.L., Dearing J.A., Appleby P.G.* Historical trends in catchment sediment yields: A case study in reconstruction from lake sediment records in Warwickshire, UK // *Hydrol. Sci. J.* 1986. Vol. 31. P. 427–443.
- Friedman I., Obradovich J.* Obsidian hydration dating of volcanic events // *Quatern. Res.* 1981. Vol. 16. P. 37–47.
- Friedman I., Peterson N.* Obsidian hydration dating applied to dating of basaltic volcanic activity // *Science*. 1971. Vol. 172. P. 1028.
- Funder S., Simonarson L.A.* Bio- and aminostratigraphy of some quaternary marine deposits in west Greenland // *Canad. J. Earth Sci.* 1984. Vol. 21. P. 843–852.
- Gardner J.V., Hemphill-Haley E.* Evidence for a stronger oxygenminimum zone off central California during late pleistocene to early holocene // *Geology*. 1986. Vol. 14. P. 691–694.
- Garrison E.G., Rowlett R.M., Cowan D.L., Holroyd L.V.* ESR dating of ancient flints // *Nature*. 1981. Vol. 290. P. 44–45.
- Glass B.P.* Solution of naturally-occurring glasses in the geological environment // *J. Non-Cryst. Solids*. 1984. Vol. 67. P. 265–286.
- Goksu H.Y., Fremlin J.H., Irvin H.T., Fryxell R.* Age determination of buried flint by a thermoluminescent method // *Science*. 1974. Vol. 183. P. 651–654.
- Goodfriend G.A.* Evaluation of amino-acid racemization / epimerization dating using radiocarbon-dated fossil land snails // *Geology*. 1987. Vol. 15. P. 698–700.
- Hammond S.R., Theyer F., Sutton G.H.* Paleomagnetic evidence of northward of the Pacific plate in deep-sea cores from the Central Pacific Basin // *Earth. and Planet. Sci. Letters*, 1974. Vol. 22. P. 22–28.
- Hays J.D., Saito T., Opdyke N.D., Burckle L.H.* Pliocene-pleistocene sediments of the equatorial Pacific: their paleomagnetic, biostratigraphic and climatic record // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1969. Vol. 80. P. 1481–1514.
- Hearty P.J., Miller G.H., Stearns C.E., Szabo B.J.* Aminostratigraphy of quaternary shorelines in the Mediterranean basin // *Ibid.* 1986. Vol. 97. P. 850–858.
- Hennig G.J., Grun R.* ESR-dating in quaternary geology // *Quatern. Sci. Rev.* 1983. Vol. 2. P. 157–238.
- Hennig G.J., Heer W., Weber E., Xiroiris N.I.* ESR-dating of the fossil hominid cranium from Petralona cave, Greece // *Nature*. 1981. Vol. 292. P. 533–536.
- Holcomb R., Champion D., Mc Williams M.* Dating recent Hawaiian lava flow: Using paleomagnetic secular variation // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1986. Vol. 97. P. 829–839.
- Honjo S., Erez J.* Dissolution rates of calcium carbonate in the deep ocean: an in situ experiment in the north Atlantic ocean // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1978. Vol. 40. P. 287–300.
- Huang T.C., Watkins N.D., Shaw D.M., Kenneth J.P.* Atmospherically transported volcanic dust in south Pacific deep-sea sedimentary cores at distances over 3000 km from the eruption source // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1973. Vol. 20. P. 119–124.
- Huang T.C., Watkins N.D., Shaw D.M.* Atmospherically transported volcanic glass in deep-sea sediments: development of a separation and counting technique // *Deep-Sea Res.* 1975a. Vol. 22. P. 185–196.
- Huang T.C., Watkins N.D., Shaw D.M.* Atmospherically transported volcanic glass in deep-sea sediments: Volcanism in subantarctic latitudes of the south Pacific during late pliocene and pleistocene time // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1975b. Vol. 86. P. 1305–1315.
- Huh C.A., Ku T.L.* Radiochemical observations on manganese nodules from three sedimentary environment in the North Pacific // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1984. Vol. 48. P. 951–963.
- Huntley D.J., Godfrey-Smith D.I., Thewalt M.L.W.* Optical dating // *Nature*. 1985. Vol. 313. P. 105–107.
- Huxtable J., Aitken M.J.* Thermoluminescent dating of lake Mungo geomagnetic polarity excursion // *Nature*. 1977. Vol. 265. P. 40–41.
- Hyntley D.J., Johnson H.P.* Thermoluminescence as a potential means of dating siliceous ocean sediments // *Canad. J. Earth Sci.* 1976. Vol. 13. P. 593–596.
- Ikeya M.* Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance // *Nature*. 1975. Vol. 255. P. 48–50.
- Ikeya M., Miki T.* Electron spin resonance dating of animal and human bones // *Science*. 1980. Vol. 207. P. 977–979.
- Ikeya M., Miki T., Tanaka K.* Dating of a fault by electron spin resonance on intrafault materials // *Ibid.* 1982. Vol. 215. P. 1392–1393.
- Ikeya M., Ohmura K.* Comparison of

ESR ages of corals from marine terraces with ^{14}C and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages // Earth and Planet. Sci. Lett. 1983. Vol. 65. P. 34–38.

Imai N., Shimokawa K., Hirota M. ESR dating of volcanic ash // Nature. 1985. Vol. 314. P. 81–83.

Imbrie J. Astronomical theory of the pleistocene ice age: a brief historical review // Icarus. 1982. Vol. 50. P. 408–422.

Investigation of late quaternary paleoceanography and paleoclimatology / Ed. R.M. Cline, J.D. Hays. 1976. 464 p. (Geol. Soc. Amer. Mem.; Vol. 145).

Jahnke R.A., Emerson S.R., Cochran J.K., Hirschberg D.J. Fine scale distribution of porosity and particulate excess ^{210}Pb , organic carbon and CaCO_3 in surface sediments of the deep equatorial Pacific // Earth and Planet. Sci. Lett. 1986. Vol. 77. P. 59–69.

Jasinska M., Niewiadomski T. Thermoluminescence of biological material // Nature. 1970. Vol. 227. P. 1159–1160.

Karrow P.E., Bada J.L. Amino acid racemization dating of quaternary raised marine terraces in San Diego County, California // Geology. 1980. Vol. 8. P. 200–204.

Keigwin L.D. (Jr.) Late cenozoic stable isotope stratigraphy and paleoceanography of DSDP sites from the east equatorial and central north Pacific ocean // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. Vol. 45. P. 361–382.

Keller J., Ryan W.B.F., Ninkovich D., Altherr R. Explosive volcanic activity in the Mediterranean over the past 200 000 yr as recorded in deep-sea sediments // Bull. Geol. Soc. Amer. 1978. Vol. 89. P. 591–604.

Kennedy G.L., Lajoie K.R. Aminostratigraphy and faunal correlations of the late quaternary marine terraces, Pacific coast, USA // Nature. 1982. Vol. 299. P. 545–547.

Kent D.V. Apparent correlation of palaeomagnetic intensity and climate records of deep-sea sediments // Ibid. 1982. Vol. 299. P. 538–539.

Kent D.V., Opydke N.D., Ewing M. Climate change in the north Pacific using ice rafted detritus as a climatic indicator // Bull. Geol. Soc. Amer. 1971. Vol. 82. P. 2741–2754.

Kimber R.W., Griffin C.V., Milnes A.R. Amino acid racemization dating: evidence of apparent reversal in aspartic acid recemicization with time in shells of Ostrea // Geochim. et cosmochim. acta. 1986. Vol. 50. P. 1159–1161.

King K. (Jr.), Hare P.E. Amino acid composition of planktonic foraminifera: a paleobiochemical approach to evolution // Ibid. 1972. Vol. 175. P. 1461–1463.

King K. (Jr.), Neville C. Isoleucine epimerization for dating marine sediments: Importance of analyzing monospecific foraminiferal samples // Science. 1977. Vol. 195. P. 1333–1335.

Kittleman L.R. Tephra // Sci. Amer. 1979. Vol. 241. P. 132–142.

Koide M., Goldberg E.D. $^{241}\text{Pu}/^{239},^{240}\text{Pu}$ ratios in polar glaciers // Earth and Planet. Sci. Lett. 1981. Vol. 54. P. 239–247.

Kolla V., Biscaye P.E., Hanley A.F. Distribution of Quartz in late quaternary Atlantic sediments in relation to climate // Quatern. Res. 1979. Vol. 11. P. 261–277.

Kominz M.A., Health G.R., Ku T.L., Pisias N.G. Brunes time scales and the interpretation of climatic change // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. Vol. 45. P. 394–410.

Kriausakul N., Mitterer R.M. Isoleucine epimerization in peptides and proteins: kinetic factors and application to fossil proteins // Science. 1978. Vol. 201. P. 1011–1014.

Krishnaswami S., Benninger L.K., Al-ler R.C., Damm K.L. von. Atmospherically-derived radionuclides as tracers of sediment mixing and accumulation in near-shore marine and lake sediments: evidence from ^{7}Be , ^{210}Pb and $^{239},^{240}\text{Pu}$ // Earth and Planet. Sci. Lett. 1980. Vol. 47. P. 307–318.

Kvenvolden K.A., Blunt D.J., Clifton H.E. Amino-acid racemization in quaternary shell deposits at Willapa bay, Washington // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. Vol. 43. P. 1505–1520.

Kvenvolden K.A., Peterson E. Racemization of amino acids in sediments from Saanich inlet, British Columbia // Science. 1970. Vol. 169. P. 1079–1082.

Ku T.L., Kusakabe M., Nelson D.E. et al. Constancy of oceanic deposition of ^{10}Be as recorded in manganese crust // Nature. 1982. Vol. 299. P. 240–242.

Kukla G.J. Pleistocene land-sea correlations. I. Europe // Earth and Planet. Sci. Lett. 1987. Vol. 13. P. 307–374.

Lamothe M. Apparent thermoluminescence ages of St-Pierre sediments at Pierreville, Quebec and the problem of anomalous fading // Canad. J. Earth Sci. 1984. Vol. 21. P. 1406–1409.

Laursen T., Lauford W.A. Hydration of obsidian // Nature. 1978. Vol. 276. P. 153–154.

- Ledbetter M.T.* Tephrochronology of marine tephra adjacent to central America // Bull. Geol. Soc. Amer. 1985. Vol. 96. P. 77-82.
- Lee R.R., Leich D.A., Tombrello T.A.* et al. Obsidian hydration profile measurements using a nuclear reaction technique // Nature. 1974. Vol. 250. P. 44-47.
- Liner L., Pescatore T., Booth B., Walker G.P.L.* Two plinian pumice-fall deposits from somma Vesuvius, Italy // Bull. Geol. Soc. Amer. 1973. Vol. 84. P. 759-772.
- Livingston H.D., Bowen V.* Pu and ^{137}Cs in coastal sediments // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. Vol. 43. P. 29-45.
- Loucks V., Elmore R.D.* Absolute dating of dedolomitization and the origin of magnetization in the cambrian Morgan Creek limestone, central Texas // Bull. Geol. Soc. Amer. 1986. Vol. 97. P. 486-496.
- Lyle M.* Estimating growth rates of ferromanganese nodules from chemical compositions: implications for nodule formation processes // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. Vol. 46. P. 2301-2306.
- Macko S.A., Aksu A.E.* Aminoacid epimerization in planktonic foraminifera suggests slow sedimentation rates for alpha-ridge, Arctic ocean // Nature. 1986. Vol. 322. P. 730-732.
- Masters P.M., Bada J.L.* Racemization of isoleucine in fossil molluscs from Indian middens and interglacial terraces in southern California // Earth and Planet. Sci. Lett. 1977. Vol. 37. P. 173-183.
- Matsuura S., Ueta N.* Fraction dependent variation of aspartic acid racemization age of fossil bone // Nature. 1980. Vol. 286. P. 883-884.
- May R.J.* Thermoluminescence dating of Hawaiian alcalic basalts // J. Geophys. Res. 1977. Vol. 82. P. 3023-3029.
- Mc Cartan L., Owens J.P., Blackwelder B.W.* et al. Comparison of amino acid racemization geochronometry with aminostratigraphy, uranium-series coral dating and magnetostratigraphy in the Atlantic coastal plain of the southeastern United States // Quatern. Res. 1982. Vol. 18. P. 337-359.
- Mc Coy W.D.* Quaternary aminostratigraphy of the Bonneville basin western United States // Bull. Geol. Soc. Amer. 1987. Vol. 98. P. 99-112.
- Mc Morris D.W.* ESR detection of fossil alpha damage in quartz // Nature. 1970. Vol. 226. P. 146-148.
- Mehringer P.J., Blinman E., Petersen K.L.* Pollen influx and volcanic ash // Science. 1977. Vol. 198. P. 257-261.
- Miller G.H., Hollin J.T., Andrews J.T.* Aminostratigraphy of UK pleistocene deposits // Nature. 1979. Vol. 281. P. 539-543.
- Mitterer R.M.* Ages and diagenetic temperatures of pleistocene deposits of Florida based on isoleucine epimerization in Mercenaria // Earth and Planet. Sci. Lett. 1975. Vol. 28. P. 275-282.
- Miz A.C., Ruddiman W.F.* Oxygen-isotope analyses and pleistocene ice volume // Quatern. Res. 1984. Vol. 21. P. 1-20.
- Morley J.J., Hays J.D.* Towards a high resolution global deep-sea chronology for the last 750000 years // Earth and Planet. Sci. Lett. 1981. Vol. 53. P. 279-295.
- Morner N.A.* Geomagnetic excursions in late Brunhes time European long-core data // Phys. Earth and Planet. Intern. 1986. Vol. 44. P. 47-52.
- Nayudu Y.R.* Volcanic ash deposits in the gulf of Alaska and problems of correlation of deep-sea ash deposits // Mar. Geol. 1964. Vol. 1. P. 194-212.
- Nelson A.R.* Aminostratigraphy of quaternary marine and glaciomarine sediments, Quivity Peninsula, Baffin island // Canad. J. Earth Sci. 1982. Vol. 19. P. 945-961.
- Ninkovich D.* Pleistocene volcanic eruptions in New Zealand recorded in deep-sea sediments // Earth and Planet. Sci. Lett. 1968. Vol. 4. P. 89-102.
- Ninkovich D., Heezen B.C., Conolly J.R., Burckle L.H.* South Sandwich tephra in deep-sea sediments // Deep-Sea Res. 1964. Vol. 11. P. 605-619.
- Ninkovich D., Opdyke N., Heezen B.C., Foster J.H.* Paleomagnetic stratigraphy, rates of deposition and tephrochronology in north Pacific deep-sea sediments // Earth and Planet. Sci. Lett. 1966. Vol. 1. P. 476-492.
- Noshkin V.E., Bowen V.T.* Concentrations and distributions of longlived fallout radionuclides in open ocean sediments // Radioactive contamination of the marine environment. Vienna: IAEA, 1973. P.671-688.
- Olsen C.R., Simpson H.J., Peng T.H.* et al. Sediment mixing and accumulation rate effects on radionuclide depth profiles in Hudson estuary sediments // J. Geophys. Res. 1981. Vol. 86. P. 11020-11028.
- O'Sullivan P.E.* Annually-laminated lake sediments and the study of quaternary environmental changes: A review // Quatern. Sci. Rev. 1983. Vol. 1. P. 245-313.

- Patel B., Patel V., Pawar S.* Desorption of radioactivity from nearshore sediment // Est. and Coast. Mar. Sci. 1978. Vol. 7. P. 49-58.
- Pierce K.L., Obradovich J.D., Friedman I.* Obsidian hydration dating and correlation of Bull lake and Panedale glaciations near west Yellowstone, Montana // Bull. Geol. Soc. Amer. 1976. Vol. 87. P. 703-710.
- Pillans B.* Upper quaternary marine terrace chronology and deformation, South Taranaki, New Zealand // Geology. 1983. Vol. 11. P. 292-297.
- Pisias N.G., Moore T.C. (Jr.).* The evolution of pleistocene climate: a time series approach // Earth and Planet Sci. Lett. 1981. Vol. 52. P. 450-458.
- Pisias N.G., Martinson D.G., Moore T.C. (Jr.).* High resolution stratigraphic correlation of benthic oxygen isotopic record spanning the last 300000 years // Mar. Geol. 1984. Vol. 56. P. 119-136.
- Prell W.L., Imbrie J., Martinson D.G.* et al. Graphic correlation of oxygen isotope stratigraphy application to the late quaternary // Oceanography. 1986. Vol. 1. P. 137-162.
- Rabek K., Ledbetter M.T., Williams D.F.* Tephrochronology of the western gulf of Mexico for the last 185000 years // Quatern. Res. 1985. Vol. 23. P. 403-416.
- Rehm E., Halbach P.* Hawaiian-derived volcanic ash layers in equatorial northeastern Pacific sediments // Mar. Geol. 1982. Vol. 50. P. 25-40.
- Robins G.V., Seeley N.J., Mc Neil D.A.C., Symons M.R.C.* Identification of ancient heat treatment in flint artifacts by ESR spectroscopy // Nature. 1978. Vol. 276. P. 703-704.
- Robinson S.G.* The late pleistocene paleoclimatic record of north Atlantic deep-sea sediments revealed by mineral-magnetic measurements // Phys. Earth and Planet. Intern. 1986. Vol. 42. P. 22-47.
- Rooth C.G., Emiliani C., Poor H.W.* Climate response to astronomical forcing // Earth and Planet. Sci. Lett. 1978. Vol. 41. P. 387-394.
- Ruddiman W.F.* Late quaternary deposition of ice-rafter sand in the subpolar North Atlantic (lat 40° to 65° N) // Bull. Geol. Soc. Amer. 1977a. Vol. 88. P. 1813-1827.
- Ruddiman W.F.* North Atlantic ice-rafter a major change at 15000 years before the present // Science. 1977b. Vol. 196. P. 1208-1211.
- Ruddiman W.F., Glover L.K.* Vertical mixing of ice-rafter volcanic ash in North Atlantic sediments // Bull. Geol. Soc. Amer. 1972. Vol. 83. P. 2817-2835.
- Sarna-Wojcicki A.M., Morrison S.D., Meyer C.E., Hillhouse J.W.* Correlation of upper cenozoic tephra layers between sediments of the western United States and eastern Pacific ocean and magnetostratigraphic age data // Ibid. 1987. Vol. 98. P. 207-223.
- Schroeder R.A., Bada J.L.* Glacial-postglacial temperature difference deduced from aspartic acid racemization in fossil bones // Ibid. 1973. Vol. 182. P. 479-481.
- Schrader H., Kelts K., Curran Y.* et al. Laminated diatomaceous sediments from the Guaymas basin slope (central gulf of California): 250000-year climate record // Science. 1980. Vol. 207. P. 1207-1209.
- Scinner A.F.* Overestimate of stalagmitic calcite ESR dates due to laboratory heating // Nature. 1983. Vol. 304. P. 152-154.
- Scott D.B., Baki V., Younger C.D.* et al. Empirical method for measuring seasonality in deep-sea cores // Geology. 1986. Vol. 14. P. 643-646.
- Scott M.R., Rotter R.J., Salter P.F.* Transport of fallout plutonium to the ocean by the Mississippi river // Earth and Planet. Sci. Lett. 1985. Vol. 75. P. 321-326.
- Shackleton N.J., Opdyke N.D.* Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V 28-238: oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10⁶ year scale // Quatern. Res. 1973. Vol. 3. P. 39-55.
- Shackleton N.J., Opdyke N.D.* Oxygen isotope and palaeomagnetic evidence for early northern hemisphere glaciation // Nature. 1977. Vol. 270. P. 216-219.
- Shaw D.M., Watkins N.D., Huang T.C.* Atmospherically transported volcanic glass in deep-sea sediments: Theoretical consideration // J. Geophys. Res. 1974. Vol. 79. P. 3087-3094.
- Simokawa K., Imai N.* Simultaneous determination of alteration and eruption ages of volcanic rocks by electron spin resonance // Geochim. et cosmochim. acta. 1987. Vol. 51. P. 115-119.
- Simpson H.J., Trier R.M., Olsen C.R.* et al. Fallout plutonium in an alkaline, saline lake // Science. 1980. Vol. 207. P. 1071-1073.
- Singhvi A.K., Deraniyagala S.U., Sen-gupta D.* Thermoluminescence dating of quaternary red-sand beds: a case study of coastal dunes in Sri Lanka // Earth and

Planet. Sci. Lett. 1986. Vol. 80. P. 139–144.

Singhvi A.K., Sharma Y.P., Agrawal D.P. Thermoluminescence dating of sand dunes in Rajasthan, India // Nature. 1982. Vol. 295. P. 313–315.

Smith D.G., Ledbetter M.T., Ciesielski P.F. Ice-rafterd volcanic ash in the south Atlantic sector of the southern ocean during the last 100000 year // Mar. Geol. 1983. Vol. 53. P. 291–312.

Smith J.N., Boudreau B.P., Noshkin V. Plutonium and ^{210}Pb distributions in northeast Atlantic sediments: subsurface anomalies caused by non-local mixing // Earth and Planet. Sci. Lett. 1986/1987. Vol. 81. P. 15–28.

Smith J.D., Foster J.N. Geomagnetic reversal in Brunhes normal polarity epoch // Science. 1969. Vol. 163. P. 565–567.

Somayajulu B.L.K., Walsk T.J., Radhakrishnamurti C. Magnetic susceptibility stratigraphy of Pacific pleistocene sediments // Nature. 1975. Vol. 253. P. 616–617.

Soutar A., Crill P.A. Sedimentation and climatic patterns in the Santa Barbara basin during the 19th and 20th centuries // Bull. Geol. Soc. Amer. 1977. Vol. 88. P. 1161–1172.

Sparks R.S.J., Brazier S., Huang T.C., Muerdter D. Sedimentology of the minoan deep-sea tephra layer in the Aegean and eastern Mediterranean // Mar. Geol. 1983/1984. Vol. 54. P. 131–167.

Steiger R.H., Jager E. Subcommission on geochronology: Convention of the use of decay constants in geo- and cosmochemistry // Earth and Planet. Sci. Lett. 1977. Vol. 36. P. 359–362.

Stordal M.C., Johnson J.W., Guinaso N.L., Schink D.R. Quantitative evaluation of bioturbation rates in deep ocean sediments. II Comparison of rates determined by ^{210}Pb and $^{239,240}\text{Pu}$ // Mar. Geol. 1985. Vol. 17. P. 99–114.

Stormer L. Thermoluminescent determination of prehistoric heat treatment of chert artifacts // Science. 1977. Vol. 197. P. 1359–1362.

Stromberg B. Revision of the late glacial Swedish varve chronology // Boreas. 1985. Vol. 14. P. 101–105.

Stuiver M. Tree ring, varve and carbon-14 chronologies // Nature. 1970. Vol. 228. P. 454–455.

Szabo B.J., Miller G.H., Andrews J.T., Stuiver M. Comparison of uranium-series, radiocarbon and amino acid data from

marine molluscs, Baffin island, Arctic Canada // Geology. 1981. Vol. 9. P. 451–457.

Thiede J. Wind regimes over the late quaternary southwest Pacific ocean // Geology. 1979. Vol. 7. P. 259–262.

Tsang I.S.T., Houser C.A., Yusef N.A. et al. Obsidian hydration profiles measured by sputter-induced optical emission // Science. 1978. Vol. 201. P. 339–341.

Tsang I.S.T., Smith G.A., Michels J.W. et al. Dating of obsidian artifacts by depth-profiling of artificially hydrated surface layers // Nucl. Instrum. and Meth. 1981. Vol. 191. P. 403–407.

Turner D.L., Triplehorn D.M., Naecker C.W., Wolfe J.A. Radiometric dating of ash partings in Alaskan coal beds and upper tertiary paleobotanical stages // Geology. 1980. Vol. 8. P. 92–96.

Valladas H. Investigation of thermoluminescence of burnt sandstones from prehistoric sites // Nucl. Instrum. and Meth. 1980. Vol. 175. P. 230–232.

Van Donk J. ^{18}O record of the Atlantic ocean for the entire pleistocene epoch // Geol. Soc. Amer. Mem. 1976. N 145. P. 147–163.

Van Sickle J., Weimer W.C., Larsen D.P. Mixing rates in Shagawa lake, Minnesota, sediments as determined from ^{106}Ru profiles // Geochim. et cosmochim. acta. 1983. Vol. 47. P. 2189–2197.

Verosub K.L. Depositional and post-depositional processes in the magnetization of sediments // Rev. Geophys. and Space Phys. 1977. Vol. 15. P. 129–143.

Volat J.L., Pastouret L., Vergnaud-Grazzini C. Dissolution and carbonate fluctuations in pleistocene deep-sea cores: A review // Mar. Geol. 1980. Vol. 34. P. 1–18.

Wagner G.A. Radiation damage dating of rocks and artifacts // Endeavour. 1976. Vol. 35. P. 3–8.

Wan G.J., Santschi P.H., Sturm M. et al. Natural (^{210}Pb , ^7Be) and fallout (^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{90}Sr) radionuclides as geochemical tracers of sedimentation in Greifensee, Switzerland // Chem. Geol. 1987. Vol. 63. P. 181–196.

Watkins N.D., Sparks R.S.J., Sigurdsson H. et al. Volume and extent of the Minoan tephra from Santorini volcano: new evidence from deep-sea sediment cores // Nature. 1978. Vol. 271. P. 122–126.

Wehmiller J.F. Amino acid studies of the Del Mar, California, midden site: apparent rate constants, ground temperature

models and chronological implications // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1977. Vol. 37. P. 184–196.

Wehmiller J.F. Interlaboratory comparison of amino acid enantiomeric ratios in fossil pleistocene mollusks // *Quatern. Res.* 1984. Vol. 22. P. 109–120.

Wehmiller J.F., Belknap D.F. Amino acid age estimates quaternary Atlantic coastal plain: comparison with U-series dates, biostratigraphy and paleomagnetic control // *Ibid.* 1982. Vol. 18. P. 311–336.

Wehmiller J.F., Hare P.E. Racemization of amino-acids in marine sediments // *Science*. 1971. Vol. 173. P. 907–911.

Wintle A.G. Anomalous fading of thermoluminescence in mineral samples // *Nature*. 1973. Vol. 245. P. 143–144.

Wintle A.G., Huntley D.J. Thermoluminescence dating of a deep-sea sediment core // *Nature*. 1979. Vol. 279. P. 710–712.

Wintle A.G., Huntley D.J. Thermoluminescence dating of ocean sediments // *Canad. J. Earth. Sci.* 1980. Vol. 17. P. 348–360.

Wintle A.G., Huntley D.J. Thermoluminescence dating of sediments // *Quatern. Sci.* 1982. Vol. 1. P. 31–53.

Wintle A.G., Westgate Y.A. Thermoluminescence age of old crow tephra in Alaska // *Geology*. 1986. Vol. 14. P. 594–591.

Wollin G., Ericson D.B., Ryan W.B.R., Foster J.H. Magnetism of the earth and climatic changes // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1971. Vol. 12. P. 175–183.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
ЧАСТЬ I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	
Глава 1. Геохронология, основанная на изотопном составе биогенных карбонатов	6
§ 1. Палеотемпературы и изотопный состав кислорода	6
1. Введение	6
2. Изотопный состав океанских вод	8
3. Температурная стратификация вод и глубина обитания планктонных фораминифер	10
4. Витальный эффект	11
5. Сезонность жизненного цикла	12
6. Изменение изотопного состава кислорода в постседиментационных процессах	13
7. Заключение	16
§ 2. Причины климатических колебаний	17
§ 3. Изотопно-кислородная геохронологическая шкала	19
1. Геохронологическая привязка изотопных стадий	19
2. Детализация изотопных стадий	24
3. Корреляция изотопно-кислородной и континентальных шкал	32
Глава 2. Палеомагнитный метод	32
§ 1. Введение. Общие понятия	32
§ 2. Геохронология, основанная на смене направления магнитного поля	36
1. Шкала морских магнитных аномалий	36
2. Палеомагнитная шкала верхнего плиоцена и четвертичной системы	41
3. Эпизоды и экскурсы эпохи Брюнес	43
4. Ориентационная намагниченность и геохронология донных осадков	46
4.1. Механизм формирования ориентационной намагниченности	46
4.2. Геохронология донных отложений	51
4.3. Железомарганцевые конкреции	55
4.4. Определение времени диагенетических преобразований	57
4.5. Наклонение вектора остаточной намагниченности глубоководных осадков и тектоника плит	57
§ 3. Вековые вариации геомагнитного поля и их использование в геохронологии	57
1. Озерные осадки	58
2. Изверженные породы	65
§ 4. Климато- и литохронология по магнитным свойствам осадков	68
1. Климатохронология	68
2. Литохронология	72
3. Изучение потоков магнитных минералов	75
§ 5. Возможности геохронологических исследований по вязкой намагниченности	76

Глава 3. Термolumинесцентный метод датирования.	79
§ 1. Основные предпосылки метода датирования	80
1. Механизм термolumинесценции	80
2. Дозная зависимость светосуммы	82
3. Скорость накопления дозы	90
3.1. Расчетный метод определения скорости накопления дозы	91
3.2. Определение скорости накопления дозы дозиметрами	94
4. Начальная (прогенетическая) светосумма	97
5. Краткая характеристика палеодозиметров	101
5.1. Общие требования	101
5.2. Кварц	103
5.3. Полевые шпаты	105
5.4. Карбонаты	107
5.5. Кости	108
6. Возрастные пределы метода и погрешности датирования	109
§ 2. Геохронология осадочных образований	112
1. Осадочные отложения со следами жизнедеятельности древнего человека	112
2. Осадки пелагических частей океана	115
3. Пеплы	121
4. Осадки шельфа и континентального склона	124
5. Озерно-ледниковые и аллювиальные отложения	127
6. Песчаные дюны	132
7. Коренные породы	134
8. Заключение	137
Глава 4. Оптическое датирование	139
Глава 5. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)	142
§ 1. Введение	142
§ 2. Основы метода	145
§ 3. Спектры ЭПР органических радикалов и эксперименты, связанные с нагревом	152
§ 4. Карбонаты	155
1. Раковины моллюсков	157
2. Кораллы	161
3. Фораминиферы	164
4. Травертины и спелеотемы	165
§ 5. Кремни содержащие минералы	165
1. Кварц (возраст изверженных пород, тектонических движений и гидротермальной деятельности)	166
2. Кремни	168
3. Вулканические стекла	170
§ 6. Другие минералы	170
§ 7. Органические вещества	171
1. Кости	172
2. Зубы	174
§ 8. Заключение	175
Глава 6. Геохронология по степени гидратации вулканического стекла	175
§ 1. Основы метода	175
§ 2. Объекты исследований	181
1. Изверженные породы	181
2. Осадочные породы	181
Глава 7. Геохронология по степени рацемизации аминокислот	184
§ 1. Введение	184
§ 2. Основы метода	186
§ 3. Биогенные карбонаты	191
1. Раковины моллюсков	193

1.1. Общее рассмотрение	193
1.2. Модели	197
1.3. Аминостратиграфия	200
2. Фораминиферы	205
3. Кораллы	208
§ 4. Ископаемые кости	210
§ 5. Конкремции	214
§ 6. Определение палеотемператур	215
Глава 8. Геохронология по распределению техногенных элементов	218
§ 1. Общие сведения	218
§ 2. Геохронология биотурбированных осадков	226
§ 3. Геохронология ненарушенных осадков	229
ЧАСТЬ II. ЛИТОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	235
Глава 1. Тефрохронология	236
§ 1. Основы метода	236
1. Механизм образования тефры	236
2. Модельные представления о распространении тефры	237
3. Выделение и идентификация прослоев тефры	240
§ 2. Хронология донных отложений	242
1. Тихий океан	242
2. Атлантический океан	247
3. Южный океан	248
4. Средиземное море	251
Глава 2. Климатохронология	254
§ 1. Сезонные климатические циклы (варвохронология)	254
1. Озерно-ледниковые отложения	255
2. Отложения шельфа	258
§ 2. Климатические циклы длительностью до нескольких десятков лет	260
§ 3. Глобальные климатические циклы	261
1. Карбонатные циклы	261
2. Изменения гранулометрического состава абиогенной части осадков	266
3. Изменение состава минералов в осадках	268
§ 4. Заключение	269
Литература	271

CONTENTS

Introduction	3
P A R T 1. PHYSICAL-CHEMICAL METHODS.	
Chapter 1. Geochronology based on the oxygen isotopic composition	6
§ 1. Paleotemperatures and oxygen isotopes	6
1. Introduction	6
2. Oxygen isotopes of sea water	8
3. Temperature stratification of water and depth of planctonic foraminiferal environment	10
4. Vital effect	11
5. Seasonal life cycle patterns	12
6. Changes of oxygen isotope composition in postsedimentation processes	13
7. Conclusion	16
§ 2. Causes of climatic variations	17
§ 3. Oxygen isotope geochronology scale	19
1. Age of isotopic stages	19
2. Detrialisation of isotopic stages	24
3. Correlation of oxygen isotopic scale with continental scales	32
Chapter 2. Paleomagnetic method	32
§ 1. Introduction. Principal terms	32
§ 2. Geomagnetic reversals method	36
1. Scale of marine magnetic anomalies	36
2. Paleomagnetic scale of early Pliocene and Quaternary	41
3. Events and excursions in Brunhes time	43
4. Detrital remanent magnetization and geochronology of sea-bottom sediments	46
4.1. Nature of detrital remanent magnetization	46
4.2. Geochronology of sea-bottom sediments	51
4.3. Ferromanganese nodules	55
4.4. Detection time of diagenesis	57
4.5. Inclination of remanent magnetization vector in sea-bottom sediments and plate tectonics	57
§ 3. Secular geomagnetic variations in the geochronology	57
1. Lake sediments	58
2. Igneous rocks	65
§ 4. Climatic and litho-chronology after sea-bottom sediments magnetic properties	68
1. Climatic chronology	68
2. Litho-chronology	72
3. Study of magnetic minerals fluxes in sea-bottom sediments	75
§ 5. Viscous remanent magnetization geochronology	76
Chapter 3. Termoluminescence dating	79
§ 1. Principles of dating method	80

1.	Nature of thermoluminescence	80
2.	Dose dependence of light sum	82
3.	Dose rate	90
3.1.	Calculation of dose rate	91
3.2.	Detection of dose rate by dosimeter	94
4.	Residual light sum	97
5.	Brief description of paleodosimeters	101
5.1.	General principles	101
5.2.	Quartz	103
5.3.	Feldspars	105
5.4.	Carbonates	107
5.5.	Bones	108
6.	Age limit and errors of method	109
§2.	Dating of sediments	112
1.	Dating of cultural layers	112
2.	Pelagic sediments	115
3.	Ash	121
4.	Shelf and continental slope sediments	124
5.	Glacial lake and alluvial deposits	127
6.	Sand dunes	132
7.	Volcanic rocks	134
8.	Conclusion	137
Chapter	4. Optical dating	139
Chapter	5. Electron spin resonance method (ESR-method)	142
§1.	Introduction	142
§2.	Principles of ESR method	145
§3.	ESR spectra of organic radicals and thermal experiments	152
§4.	Carbonates	155
1.	Shells	157
2.	Corals	161
3.	Foraminifera	164
4.	Travertines and speleothems	165
§5.	Siliceous minerals	165
1.	Quartz (age of igneous rocks, tectonic movements and hydrothermal activity)	166
2.	Flints	168
3.	Volcanic glass	170
§6.	Other minerals	170
§7.	Organic matter	171
1.	Bones	172
2.	Teeth	174
§8.	Conclusion	175
Chapter	6. Hydration dating of volcanic glasses	175
§1.	Principles of method	175
§2.	Dating materials	181
1.	Igneous rocks	181
2.	Sediments	181
Chapter	7. Amino acid racemization dating	184
§1.	Introduction	184
§2.	Principles of method	186
§3.	Biogenic carbonates	191
1.	Shells	193
1.1.	General	193
1.2.	Models	197
1.3.	Aminostratigraphy	200
2.	Foraminifera	205
3.	Corals	208

§ 4. Fossil bones	210
§ 5. Nodules	214
§ 6. Paleotemperature determination	215
Chapter 8. Artificial radionuclides geochronology	218
§ 1. Principles of method	218
§ 2. Geochronology of bioturbated sediments	226
§ 3. Geochronology of undisturbed sediments	229
P A R T II. LITHO-CHRONOLOGY	235
Chapter 1. Tephrachronology	236
§ 1. Principles of method	236
1. Nature of method	236
2. Model	237
3. Identification of ash	240
§ 2. Geochronology of sediments	242
1. Pacific Ocean	242
2. Atlantic Ocean	247
3. South Ocean	248
4. Mediterranean sea	251
Chapter 2. Climatic chronology	254
§ 1. Seasonal climatic rhythms (varve chronology)	254
1. Glacial lake deposits	255
2. Shelf deposits	258
§ 2. Climatic rhythms of up to several decades	260
§ 3. Global climatic rhythms	261
1. Carbonate rhythms	266
2. Changes in granulometric composition of abiogenic portion of sediments	268
3. Changes in content of minerals of sediments	269
§ 4. Conclusion	269
Reference	271

Научное издание

Купцов Владимир Матвеевич

МЕТОДЫ ХРОНОЛОГИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОКЕАНОВ И МОРЁЙ

Утверждено к печати Институтом океанологии АН СССР

Художник С.Б. Генкина. Художественный редактор Л.В. Кабатова
Технический редактор Г.П. Каренина. Корректор Г.В. Дубовицкая

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатывающих автоматах

ИБ № 40116

Подписано к печати 26.05.89. Т—00178. Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл.печл. 18,0. Усл.кр.-отт. 18,3
Уч.-изд.л. 21,6. Тираж 600 экз. Тип. зак. 1466. Цена 4р. 50к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

4 p. 50 κ.

5157