

О. Б. Лысенко<sup>1</sup>, Н. А. Скульский<sup>1</sup>, Э. В. Собонович<sup>1</sup>, И. В. Флоринский<sup>2</sup>**ОГРАНИЧЕНИЯ В РАДИОУГЛЕРОДНОМ МЕТОДЕ ДАТИРОВАНИЯ***(Рекомендовано акад. НАН Украины П. Ф. Гожиком)*

Проведено систематизацію обмежень у радіовуглецевому методі датування. Пропонується гіпотеза про вплив магнітного ізотопного ефекту на швидкість та напрямок процесів накопичення ізотопних молекул вуглецю різної парності, що може відбитися на точності та достовірності результатів радіовуглецевого методу датування.

A systematization of restrictions in the radiocarbon dating method is performed. We present a hypothesis of the influence of the magnetic isotope effect on the rate and direction of processes of accumulation of carbon isotopic molecules of different parity, which can affect the accuracy and reliability of the radiocarbon dating method.

**Введение**

Основным методом датирования органического вещества является радиоуглеродный метод, который был предложен американским физико-химиком У. Ф. Либби в 1947 г. (Нобелевская премия по химии 1960 г.). Метод позволяет проводить оценки возраста на глубину не более 60–70 тыс. лет. При использовании ускорительной техники возможно датирование на глубину до 100 тыс. лет.

Теоретическая идея измерения содержания радиоуглерода очень проста. Для этого необходимо следующее [7]:

а) содержание  $^{14}\text{C}$  в обменном резервуаре, в момент выхода объекта из обменного фонда; б) точный период полураспада  $^{14}\text{C}$ ; в) условия равновесия для живых организмов и неравновесия для умерших организмов, в которых  $^{14}\text{C}$  распадается без пополнения извне.

При этом всегда актуальна проблема коррекции активности  $^{14}\text{C}$  на фракционирование изотопов углерода [13].

Радиоуглеродный метод широко применяется в четвертичной геологии и палеогеографии, палеоклиматологии, вулканологии, океанологии, гидрогеологии, почвоведении, гляциологии и некоторых других областях наук. Но наиболее важен и необходим он для археологии, палеонтологии, истории материальных культур и др., т. е. для диапазона

времени от 200 до 60–70 тыс. лет, в котором практически не работают другие методы радиометрического датирования.

По мере накопления радиоуглеродных дат вскрывались серьезные трудности при интерпретации результатов в случаях расхождения геохронологических дат, полученных радиоуглеродным и калий-аргоновым методами [3], поскольку иногда для органического геологического материала возможно применение как радиоуглеродного, так и калий-аргонового методов радиометрического датирования. Принцип датирования во всех методах ядерной геохронологии состоит в сравнении концентраций определенного химического элемента (или его изотопа) в ископаемом предмете с содержанием этого элемента в аналогичных современных предметах. Если в радиоуглеродном методе судят по распаду самого  $^{14}\text{C}$ , то в других методах – по накоплению дочернего радиоизотопа (например, в калий-аргоновом методе).

Проблема "точности" радиоуглеродного датирования и "широты" его применения, возникшая в конце 50-х годов прошлого века, не решена до настоящего времени, особенно в области датирования ископаемых раковин моллюсков, привязанных к геологической (эволюционной) временной шкале [13].

В настоящей статье изложена гипотеза о влиянии магнитного изотопного эффекта (МИЭ) на скорость и направления процессов накопления изотопных молекул углерода разной четности, что может сказываться на точности и достоверности результатов радиоуглеродного метода датирования.

© О. Б. Лысенко, Н. А. Скульский, Э. В. Собонович, И. В. Флоринский, 2012

## **Систематизация ограничений в радиоуглеродном методе датирования**

В настоящее время известно, что имеется ряд факторов, которые глобально или локально влияют на содержание радиоуглерода – как в атмосфере, гидросфере, так и в растительных и других тканях, что осложняет и ограничивает применение этого метода в хронологии [21, 29, 30].

К глобальным факторам можно отнести следующие:

- кратковременные изменения солнечной активности;
- состояние атмосферы и магнитосферы;
- круговорот  $\text{CO}_2$  в природе;
- влияние вулканических газов возле мест их выхода на удельное содержание радиоуглерода в атмосфере [31];
- изменения относительного содержания радиоуглерода за счет крупных вулканических выбросов карбонатов во время извержений, что может сильно исказить радиоуглеродное датирование в окрестностях, близких к этим вулканам;
- изменение размеров обменного резервуара в связи с проведением ядерных испытаний в атмосфере, что привело в 1950–1960 годах к существенному выбросу (около 0,5 т) радиоуглерода в атмосферу, так называемый бомбовый эффект [8, 12];
- эффект Зюсса, возникший с началом промышленной революции в XIX в., связанный с уменьшением относительного содержания радиоуглерода в атмосфере за счет сжигания большого количества ископаемого топлива древнего возраста, не содержащего радиоуглерода [11];
- замедление процесса достижения радиоуглеродного равновесия в Мировом океане вследствие замедления обмена углеродом с атмосферным резервуаром, так называемый резервуарный эффект [26];
- увеличение скорости перемешивания воды в Мировом океане, полное перемешивание которой в Тихом океане, по оценке Зюсса, происходит приблизительно через 1500 лет, а в Атлантическом океане, по оценке Э. Э. Олсон и У. Ц. Брекер, за 750 лет. Но так как на перемешивание воды

в океане сильно влияет температура, то показано, что увеличение скорости перемешивания поверхностных и глубинных вод на 50% приводит к снижению концентрации радиоуглерода в атмосфере на 2% [23];

– изменение содержания радиоуглерода вследствие вымывания карбонатных геологических образований, которое может привести как к повышению содержания радиоуглерода в океане, так и в отдельных карбонатных образованиях.

К локальным факторам можно отнести процессы, протекающие после смерти организма и приводящие к изменению в нем содержания радиоуглерода [17, 20, 30,]:

- процессы гниения, т. е. процессы разложения органического вещества;
- процесс обмена с посторонним углеродом;
- адсорбция углерода из окружающей среды;
- колебания концентрации радиоуглерода в зависимости от местоположения и типа растений;
- скорость перемешивания между различными частями обменного резервуара, при этом под обменным резервуаром понимается сфера распространения углерода, состоящая из атмосферы, биосферы, поверхностных и глубинных вод океана;
- разделение изотопов в обменном резервуаре, в частности обмен углерода между образцами и обменным резервуаром;
- разделение изотопов в обменном резервуаре, основанное на эффекте изотопного фракционирования, так как разница в атомных массах изотопов, а также наличие или отсутствие магнитного момента ядер предполагает, что некоторые химические реакции и процессы в живых организмах могут идти с разными скоростями.

Многолетнее изучение этих факторов говорит о том, что реальная проверка построенных на них гипотез очень затруднительна. Более того, каждая вновь выдвигаемая гипотеза вынуждена опираться на другие гипотезы, которые также трудно проверяемы. Поэтому любая ошибка радиоуглеродного метода, по-видимому, должна слагаться из суммы всех ошибок, которые возникают при определении всех исходных данных образца.

## Обсуждение некоторых ограничений радиоуглеродного метода

В данном разделе обсуждаются некоторые факторы, влияющие на изменения содержания радиоуглерода в обменном резервуаре углерода и, соответственно, находящие свое отражение в вариациях изотопных соотношений в живых организмах.

Из существующих оценок общего объема  $^{14}\text{C}$  на Земле следует, что в современном образце 1 атом  $^{14}\text{C}$  приходится на  $0,8 \cdot 10^{12}$  атомов стабильного углерода. Это означает, что в 1 г природного углерода происходит в среднем 15 распадов в 1 мин. Следовательно, если в момент смерти объекта содержание  $^{14}\text{C}$  в обменном резервуаре отличалось от современного на 1%, то ошибка составит примерно 80 лет. А при больших отклонениях, как известно, линейный закон нарушается, и отклонение в 20% дает ошибку в определении возраста около 1760 лет [14].

В основе радиоуглеродного метода, как уже указывалось в начале статьи, лежит гипотеза Либби: момент выхода объекта из обменного резервуара углерода совпадает с моментом его смерти. Однако известно, что после смерти объекта обмен углеродом не прекращается. Кроме того, известны основные процессы, протекающие после смерти и приводящие к изменению содержания радиоуглерода в образце [7].

Так, еще в работах Н. Дж. Эйткина утверждалось [21], что единственный возможный тип гниения – это образование окиси и двуокиси углерода, который, однако, не имеет большого значения, так как он связан только с уходом углерода. А поскольку окисление изотопов углерода происходит с одинаковой скоростью, то оно не нарушает процентного содержания радиоуглерода. Однако этот же автор подчеркивает, что хотя  $^{12}\text{C}$  в химическом отношении идентичен  $^{14}\text{C}$ , но эффект большей массы последнего непременно должен сказаться в химических и биохимических природных процессах с его участием [21].

Механизм обмена между атмосферным углекислым газом и карбонатом океана обуславливает несколько большую (на 1,2%) концентрацию  $^{14}\text{C}$  в карбонатах. Следовательно, повышенная его концентрация

в карбонатах океана будет приводить к заниженной оценке их возраста.

Хорошо известно, что при условии снижения концентрации  $^{14}\text{C}$  в разлагающихся образцах последние "становятся" более древними, чем они есть на самом деле [14].

Изменение обменного резервуара углерода определяется в основном колебаниями уровня океана. Так, W.F. Libby утверждал, что снижение уровня моря на 100 м уменьшает размеры обменного резервуара на 5% [7, 23]. А если предположить, что вследствие наступающего оледенения уменьшилась температура воды и, следовательно, уменьшилось количество растворимого кальция, то общее уменьшение углерода в обменном резервуаре может достигать до 10% и, соответственно, увеличится удельная активность радиоуглерода.

Наиболее инертными к обмену считаются обугленное органическое вещество и древесина. Именно по этим объектам проводится тщательная калибровка, учитывающая изменение соотношения углерода для различных эпох и географических регионов, а также специфику накопления радиоактивных веществ в живых существах. Последняя версия калибровочной кривой получена на основании тысяч измерений точно датированных древесных колец деревьев (последние 12 тыс. лет), годовых приростов кораллов и отложений фораминифер. Эта калибровочная кривая охватывает последние 50 тыс. лет [9].

Разделение изотопов в обменном резервуаре долгое время оставалось без внимания из-за тождества химических свойств изотопов, что определяло одинаковое поведение изотопов в химических реакциях, однако открытие кинетического изотопного эффекта (КИЭ), которое лежит в основе многих выдающихся достижений в химии и биохимии, стимулировало развитие многих методов разделения изотопов, в том числе и метода лазерно-стимулированного разделения. КИЭ, составляющий десятки и сотни процентов для пары H/D и не превосходящий единиц и даже долей процента для тяжелых элементов (после углерода), вызывает эффект изотопного фракционирования, который может сказаться на разных скоростях изотопных молекул в биохимических процессах в живых организмах [16].

Классический масс-зависящий изотопный эффект сортирует изотопные ядра по массам [20], магнитный изотопный эффект (МИЭ) по магнитным моментам. Рождением молекулы в химии управляют два фактора: энергия и спин (угловой момент движения электронов и ядер). Они разрешают или запрещают реакции, и если запреты по энергии относительно невелики, то запреты по спину очень жесткие, т. е. если электронный спин реагентов и продуктов реакции не совпадает, то реакция строго запрещена. За классическим масс-зависящим эффектом (разность энергии изотопных молекул) стоит изотопия легких и тяжелых ядер, за МИЭ (разность угловых моментов реагирующих частиц) – изотопия магнитных и немагнитных ядер. МИЭ показывает зависимость скоростей реакции от магнитного момента ядер реагентов, управляет реакционной способностью через сверхтонкое электрон-ядерное магнитное взаимодействие и сопровождается фракционированием магнитных (нечетных) и немагнитных (четных) ядер по химически разным продуктам, что обуславливает их различия в поведении в природных системах, в том числе и в живых организмах [15].

### **Процессы биоминерализации раковин моллюсков**

В биосфере процессы биоминерализации являются одними из наиболее распространенных (например, образование раковин моллюсков).

Раковины моллюсков представляют собой сложную минерально-органическую систему. Вначале образуется кожистый покров, в который заключено слизистое тело моллюска. Кожистый покров выделяет в слизистое вещество так называемую матрицу. На органической матрице происходит кристаллизация карбонатов кальция с образованием минеральной части раковин. Состав матрицы представлен различными белками и сложными аминокислотами, причем различие в биохимическом составе слоев матрицы зависит от неодинакового содержания в последнем ионов кальция, влияющих на минеральный состав и расположение слоев матрицы. В теле моллюска кальций находится в двух фор-

мах – связанной и ионной. Связанный кальций не участвует в построении раковины, так как в соединении с органическим веществом является только потенциальным источником для использования его моллюском [24].

Раковина моллюска образуется из ионного кальция: растворенные в воде соли кальция интенсивно поглощаются слизью на жабрах моллюска. Попадая в кишечник животного, слизь под действием ферментов расщепляется, высвобождая при этом кальций, который с током крови переносится в полостную жидкость. Здесь в присутствии органических веществ кальций взаимодействует с углекислотой, образуя минеральную фазу. Углекислота накапливается в организме моллюска в результате сложных биохимических, в том числе радикальных и ион-радикальных реакций, протекающих в клетках. Здесь может происходить изотопная селекция углерода, в результате чего может возникнуть различная реакционная способность молекул, в составе которых находится углерод разной четности.

Повышенное содержание кальция в организме моллюска обусловлено не только значительным количеством элементов в водной среде, но и необходимостью накопление его во время интенсивного роста раковины, т. е. кальций не только интенсивно накапливается, но и не менее интенсивно расходуется на построение раковины [24].

Обычно более 99% растворенного в морской воде ( $\text{pH} < 8,5$ ) неорганического углерода содержится в виде  $\text{HCO}_3^-$ , который идет как на образование углекислоты, так и на взаимодействие с кальцием, образуя минеральную фазу, т. е. на построение карбонатной оболочки моллюска. Таким образом, весь углерод, поступающий в моллюск, является утяжеленным углеродом, так как содержит повышенное количество  $^{13}\text{C}$  по сравнению с атмосферным  $\text{CO}_2$ . Пресные воды в основном кислые ( $\text{pH} 5-7$ ) и содержат главным образом молекулы  $\text{CO}_2$ . Следовательно, изотопные различия между пресными (легкими) и морскими (тяжелыми) водами нельзя объяснить только большим поступлением  $\text{CO}_2$  в реки и озера [1,17].

## Изотопный состав неорганического углерода в океанической воде

Изотопный состав растворенного в океане неорганического углерода изучали многие исследователи [2, 5, 13, 29]. Было установлено, что минимальное количество кислорода на глубине 2000–3000 м в различных районах Мирового океана соответствует минимальному значению  $\delta^{13}\text{C}$  растворенного неорганического углерода. М. L. Keith и J. N. Weber [4] еще в 1964 г. определили отношение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в 56 образцах морских раковин моллюсков, обитающих в поверхностной воде при температуре 21–31°C (побережье Мексики) до –0,5–1°C (Гудзонов залив и северо-западная территория Канады), в которых значение  $\delta^{13}\text{C}$  изменялось от 0,17 до 0,42‰. Для серии из 26 морских раковин (Флоридский залив)  $\delta^{13}\text{C}$  составляло от –0,35 до 0,24‰, причем упомянутые авторы не обнаружили зависимости изотопного состава от вида моллюска. Ими же было установлено, что различия изотопного состава раковин моллюска обусловлены различиями изотопного состава растворенного в морской воде неорганического углерода. Соотношение кислых углеродсодержащих веществ в растворе зависит в основном от pH и температуры [4, 6].

Результаты определений  $\delta^{13}\text{C}$  многих сотен проб морского известняка показали довольно узкий диапазон изменения  $\delta^{13}\text{C}$  – от –0,26 до –0,30‰, со средним значением  $\delta^{13}\text{C}$ , близким к нулю [20].

Разность между концентрациями  $^{13}\text{C}$  в атмосферной  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  уменьшается от 9,2 до 0,8% при росте температуры от 0 до 30°C, при этом фракционирование идет на стадии гидратации, а не при прохождении через границу "воздух – вода". Вследствие этого при изотопном равновесии молекулярный  $\text{CO}_2$ , содержащийся в любой природной воде, должен иметь такое же значение  $\delta^{13}\text{C}$ , как и атмосферный углерод. А ион  $\text{HCO}_3^-$  должен быть обогащен  $^{13}\text{C}$ , по сравнению с атмосферным  $\text{CO}_2$ , примерно на 7–9% [22].

Вариации  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  растворенного неорганического углерода в поверхностной воде океана в основном обусловлены фотосинтезом планктона, циркуляцией водных масс и приносом континентального растворен-

ного углерода. При фотосинтезе преимущественно ассимилируется  $^{12}\text{C}$ , а океанический неорганический углерод обогащается  $^{13}\text{C}$ .

## Коррекция активности $^{14}\text{C}$ на фракционирование изотопов углерода

Как известно, коррекция активности радиоуглерода на его фракционирования базируется на следующей формуле:

$$A_{\text{корр}} = A_{\text{изм}} [1 - 2(2,5 + \delta^{13}\text{C}_{\text{обр}}) / 100].$$

Для образцов, имеющих  $\delta^{13}\text{C} = -2,5\text{‰}$  (древесина, уголь и др.), скорректированная активность  $^{14}\text{C}$  ( $A_{\text{корр}}$ ) равна измеренной активности ( $A_{\text{изм}}$ ).

В этой формуле заложено, что обогащение  $^{14}\text{C}$  углерода образца равно удвоенному обогащению  $^{13}\text{C}$  углерода этого же образца. То есть строго соблюдается правило плейда (правило 0,5), при котором чем больше масса изотопа, тем меньше он подвижен и тем больше должно быть его накопление в изучаемом образце [25]. Скорости процессов накопления изотопов разных масс обусловлены фундаментальными свойствами ядер – массой, которая индуцирует в идеале только масс-зависящие изотопные эффекты. В случае легких ядер – КИЭ.

А. Л. Бучаченко отмечал, что магнитное взаимодействие, ничего не внося в химическую энергию и будучи пренебрежительно малым даже по сравнению с тепловой, фоновой энергией, изменяя спины реагирующих молекул в предреакционном состоянии, превращает спин-запрещенные в спин-разрешенные реакции [15]. Стабильный изотоп углерода  $^{13}\text{C}$ , являясь нечетным изотопом, кроме массы, обладает еще и ядерным спином (1/2) и, следовательно, магнитным моментом, запрещающим процесс обмена. Таким образом, скорость химической реакции зависит от магнитного момента ядра, причем исходная молекула обогащается магнитным изотопом ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  и др.), а немагнитные изотопы уходят в другие продукты реакции ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{24}\text{Mg}$  и др.). Следовательно, в этих положениях практически и заложено, что процессы накопления четных изотопов, обладающих массой, и нечетных изотопов, обладающих массой и спином, могут быть противоположно направлены. В этих случаях МИЭ сохраняет память о биохимии.

Таблица 1. **Содержание изотопов углерода в изучаемых объектах**

Проба	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	A $^{14}\text{C}$ , Бк/г
Мясо	-22,9	0,239
Шкура	-21,5	0,239
Шерсть	-22,5	0,238
Сало свиньи	-26,0	0,241

Таблица 2. **Содержание  $\delta^{13}\text{C}$  в изучаемых объектах**

Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰
Атмосферный воздух	-7
Сало свиньи	-27,4
Мясо свинина	-25,4
Зерно пшеницы	-26,8

мическом происхождении молекул в процессах биоминерализации.

В Институте геохимии окружающей среды НАН Украины нами с 2009 г. исследуются особенности поведения изотопов углерода и водорода в биосистемах [10, 27, 28], в частности изучается накопление стабильных и радиоактивных изотопов углерода и водорода в современных биологических объектах, содержащих белки, липиды и углеводы. Причем измерения всех стабильных и радиоактивных изотопов водорода и углерода проводились во всех исследуемых образцах параллельно.

При исследовании особенностей поведения триады углерода в биосистемах нами было обнаружено ожидаемое уменьшение значений  $\delta^{13}\text{C}$  в липидных фракциях (табл. 1). Для  $^{14}\text{C}$ , следуя масс-зависимому изотопному эффекту, значения фракционирования радиоуглерода в изучаемых биологических объектах должны были бы достигать гораздо больших величин по сравнению с  $^{13}\text{C}$ , чем было определено.

Литературные источники [18] свидетельствуют о том, что происходит концент-

рирование  $^{14}\text{C}$  в трофических цепочках живых организмов по отношению к его содержанию в приземном воздухе. Имеются данные [18] о том, что содержание  $^{14}\text{C}$  в растениях (зеленая трава, пшеница) превышает содержание  $^{14}\text{C}$  в приземном воздухе в два раза. Наши и литературные данные по изотопному составу  $\delta^{13}\text{C}$  некоторых объектов, в том числе и пшенице, показывают отсутствие какого-либо концентрирования  $^{13}\text{C}$  в трофических цепочках (табл. 2). Как видно из данных табл. 2, происходит снижение концентрации  $^{13}\text{C}$  изучаемых объектов, по сравнению таковой атмосферного воздуха.

Факт накопления  $^{14}\text{C}$  в трофических цепочках, скорее всего, указывает на разное поведение  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{C}$ .

Первые же работы по изучению поведения дейтерия и трития,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{C}$  в одних и тех же образцах поставили новые задачи, изучение которых позволит получить дополнительную информацию о механизмах поведения триад изотопов основных биогенных элементов в природных образцах. Возможны случаи отклонения от правила плейд (правило 0,5) для изотопов разной четности, т. е. процессы накопления для четных и нечетных изотопов триад могут быть разнонаправленные. Поэтому радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$  в биологических системах должен вести себя аналогично распространенному стабильному изотопу этой триады той же четности, т. е.  $^{12}\text{C}$ .

Упоминания в литературе о различном поведении изотопов Н и С в их триадах ( $\text{H-D-T}$  и  $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}-^{14}\text{C}$ ) в биосистемах и, тем более, его научного объяснения нами не было найдено. Большинство исследований ограничиваются изучением либо стабильных, либо радиоактивных составляющих разных биологических образцов без сопоставления особенностей их поведения.

## Заключение

Таким образом, авторами было выявлено различие в процессах накопления четных и нечетных радиоактивных изотопов триад водорода и углерода в различных компонентах живых организмов. Поэтому при изучении процессов разделения изотопов водорода и углерода целесообразно опираться на фундаментальные свойства их

ядер, которые могут привести к изменению скорости и направления фракционирования в триадах этих изотопов.

Проведенные нами экспериментальные работы позволяют предположить, что противоположно направленные процессы накопления изотопов углерода могут нарушать их естественные внутримолекулярные соотношения в живых организмах в зависимости от степени отклонения их от правила плейд.

Установлен факт аномального поведения  $^{14}\text{C}$  в живых экосистемах, заключающийся в том, что вопреки правилу плейд  $^{14}\text{C}$  по своему поведению ближе к  $^{12}\text{C}$ , чем к  $^{13}\text{C}$ .

Именно это явление МИЭ может приводить к искажению радиоуглеродных датировок раковин моллюсков, развивающихся в различных условиях своей жизнедеятельности. По-видимому, то же самое наблюдается и при фракционировании других изотопов в живых организмах.

1. Арсланов Х. А. Радиоуглерод: геохимия и геохронология. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. – 300 с.
2. Бутото С. И. Радиоуглеродное датирование и построение абсолютной хронологической шкалы археологических памятников // Археология и естественные науки. – М.: Наука, 1965. – С. 35–45.
3. Бучаченко А. Л. Новая изотопия в химии и биохимии. – М.: Наука, 2007. – 189 с.
4. Бучаченко А. Л. Магнитная изотопия: новые горизонты // Вест. РАН. – 2010. – Т. 80, № 2. – С. 108–113.
5. Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. – М.: Мир, 1967. – 299 с.
6. Демин С. Н. Проблема углерода-14 в районе ПО "Маяк" // Вопр. радиац. безопасности. – 2000. – № 1. – С. 61–66.
7. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов. – М.: Наука, 1981. – 247 с.
8. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
9. Эйткин М. Дж. Физика и археология. – М.: Изд-во иностр. литер., 1963. Aitken M. Physics and Archaeology. – New York: Interscience Publishers, 1961.
10. Краткий справочник по химии / Под ред. О. Д. Куриленко. – Киев: Наук. думка, 1974. – 992 с.
11. Либби У. Ф. Углерод-14 – ядерный хронометр археологии // Курьер ЮНЕСКО. – 1968. – № 7 (№ 139).
12. Михайлова И. А., Бондаренко О. Б., Обручева О. П. Общая палеонтология. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 389 с.
13. Поляков В. Б., Устинов В. И. Правило плейд в изотопных исследованиях природных объектов // Геохимия. – 1993. – № 4. – С. 276–286.
14. Радіонукліди у водних екосистемах України / За ред. Лябах М. та ін. – К.: Чорнобильінтерформ, 2001. – 318 с.
15. Скульский Н. А., Лысенко О. Б., Демихов Ю. Н., Соботович Э. В. Различия в поведении стабильных и радиоактивных изотопов водорода и углерода в биосистемах // Тез. докл. XIX симпоз. по геохимии изотопов им. акад. Виноградова, 16–18 нояб. 2010 г., Москва. – М.: Акварель, 2010. – С. 359–360.
16. Скульский Н. А., Лысенко О. Б., Демихов Ю. Н., Соботович Э. В. Особенности поведения стабильных и радиоактивных изотопов водорода и углерода в биологических системах // Фундаментальные проблемы геотектоники: Материалы Первой междунар. науч.-практ. конф. "Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине". – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – С. 122–129.
17. Соботович Э. В., Бондаренко Г. Н., Ковалюх Н. Н. Изотопно-геохимические особенности морских осадков. – Киев: Наук. думка 1983. – 239 с.
18. Старик И. Е. Ядерная геохронология. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
19. Чердынцев В. В., Сулержицкий Л. Д. Актуальные вопросы современной геохронологии. – М., 1976.
20. Degens E. T., Behrendt M., Getthard B. et al. // Deep-Sea. – Vol. 15, № 1. – P. 11–20.
21. Craig H. // J. Geophys. Res. – 1970. – Vol. 75, № 3. – P. 691–695.
22. Hayatsu A. K-Ar isochron age of the North // Con. I. of Earth Scien. – 1979. – № 4. – P. 974.
23. Keith M. L., Weber J. N. // Geochim. et cosmochim. acta. – 1968. – Vol. 28, № 11. – P. 1787–1816.
24. Kroopnick P., Deuser W. G., Craig H. // J. Geophys. Res. – 1975. – Vol. 15, № 36. – P. 7668–7671.
25. Lloid R. M. // J. Geology. – 1964. – Vol. 72, № 1. – P. 82–112.
26. Libby W. F. Radiocarbon dating. – Second ed. – Chicago: Univ. of Chicago Press, 1955.

27. Oeschger H., Siegenthaler U., Schotterer U. and Gugelmann A. A box diffusion model to study the carbon dioxide exchange in nature // *Tellus*. – 1975. – Vol. 27. – P. 168–192.
28. Skripkin V. V., Kovalyukh N. N. Recent Developments in the Procedures Used at the SSCER Laboratory for the Routine Preparation of Lithium Carbide // *Radiocarbon*. – 1998. – Vol. 40. – P. 211–214.
29. Sobotovich E. V., Florinsky I. V., Lysenko O. B., Grodzinsky D. M. Role of isotopes in the biosphere / Florinsky I.V. (Ed.), *Man and the Geosphere*. – New York: Nova Science Publishers, 2010. – P. 33–68.
30. Suess H. E. Radiocarbon content in modern wood // *Science*. – 1955. – Vol. 122. – P. 17.
31. Young J. A. and Fairhall A. W. Radiocarbon from nuclear weapons tests // *J. Geophys. Res.* – 1968. – Vol. 73. – P. 1185–1200.

<sup>1</sup> Ин-т геохимии окружающей среды НАН Украины, Киев

E-mail: nskul86@gmail.com

<sup>2</sup>Ин-т мат. пробл. биологии РАН, Пущино, Россия

E-mail: iflor@mail.ru

Статья поступила 05.12.11