

文章编号: 1000-0550(2000)01-0162-03

高精度热电离质谱(TIMS)铀系法 洞穴沉积物(石笋)年龄的研究^①

王兆荣 彭子成 孙卫东 仇守斌

(中国科学院技术大学 合肥 230026)

(第三世界科学院中国科学技术大学地球科学和天文学高级研究中心 合肥 230026)

摘要 用高精度热电离质谱技术测定石笋的年龄,初步建立了热电离质谱铀系年龄的方法。4个样品的测定结果复现性较好,铀含量、同位素比值及年龄值与标准值吻合,数据的精度大大提高,显示了质谱铀系年龄方法具有样品量少、时间短、精度高的优点。

关键词 热电离质谱 铀系年龄 石笋

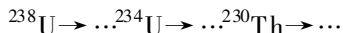
第一作者简介 王兆荣 男 1952 年出生 副教授 地球化学

中图分类号 P642.25 **文献标识码** A

洞穴碳酸钙(石笋、流石、方解石脉等)是陆地环境中一种极为重要的古气候信息库^[1]。人们已逐渐认识到它们与树木年轮、冰芯、黄土以及湖泊沉积物一样,对环境的敏感性而留下对过去变化的高分辨记录^[2]。为了破译这些“密码”,对它们进行高精度和高分辨率的研究,有助于我们对过去全球变化及环境演化的了解,才能较好地预测未来地理气候和环境变化的趋势,合理地安排人类的生存与发展,有着极其重要的科学意义和现实意义。

1 基本原理

²³⁴U 和 ²³⁰Th 是 ²³⁸U 放射性衰变的两个中间子体:



如果以 λ_8 、 λ_4 、 λ_0 分别代表 ²³⁸U、²³⁴U、²³⁰Th 的衰变常数,则 $\lambda_8 = 1.55125 \times 10^{-10}/\text{a}$, $\lambda_4 = 2.835 \times 10^{-6}/\text{a}$, $\lambda_0 = 9.195 \times 10^{-6}/\text{a}$ 。体系满足下列条件(1)初始的 ²³⁰Th/²³⁸U 放射性比值近似等于零;(2)样品对铀系和 ²³⁸U 和 ²³⁰Th 之间的核类来说是封闭体系;(3)²³⁴U/²³⁸U 的初始比值必须已知。则其有下列关系式^[3]。

$$1 - (\lambda_0^{234}\text{Th} / \lambda_8^{238}\text{U}) = e^{-\lambda_0 t} - (\delta^{234}\text{U}(0) / 1000 \times \lambda_0 / (\lambda_0 - \lambda_4)) \times [1 - e^{-(\lambda_0 - \lambda_4)t}]$$

其中, $\delta^{234}\text{U}$ 代表样品 ²³⁴U/²³⁸U 不平衡程度,其定义

如下:

$$\delta^{234}\text{U} = [(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) / (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{aq}} - 1] \times 10^3$$

以上 ²³⁰Th、²³⁴U 和 ²³⁸U 均代表其原子含量, (²³⁴U/²³⁸U)_{aq} 代表放射性平衡时的原子比值: (²³⁴U/²³⁸U)_{aq} = 5.472 × 10⁻⁵。 $\delta^{234}\text{U}(0)$ 代表被测样品的不平衡程度,同时用另一个参数 $\delta^{234}\text{U}(T)$ 代表样品形成时的不平衡程度。对石笋来说, $\delta^{234}\text{U}(T)$ 是判断是否封闭的一个重要参数。并具有以下关系:

$$\delta^{234}\text{U}(0) = \delta^{234}\text{U}(T) e^{-\lambda_4 t}$$

对符合基本条件的样品,精确测定其 ²³⁴U/²³⁸U 以及 ²³⁰Th 和 ²³⁸U 含量则可计算出准确年龄值。

热电离质谱铀系年龄方法测年范围在数百年到五十万年之间,其中未经蚀变的第四纪珊瑚和第四纪碳酸盐质沉积物等是最合适的研究对象。

2 实验方法

铀和钍的分离和纯化在超净化学实验室内完成。样品用浓 HNO₃ 溶解,加入适量 ²²⁹Th 和 ²³³U 的稀释剂及几滴 HClO₄, 蒸干。用 2N HCl 取出。加入 10 mg FeCl₃ 做载体,用 NH₄OH 调 pH=7~8。微量的铀和钍的氢氧化合物与 Fe(OH)₃ 共沉淀,静置过夜。离心沉淀后以 7.5N HNO₃ 倒入体积为 0.5ml 的 AGI×8(Cl⁻ 型, 100~200 目)阴离子树脂

① 国家自然科学基金(批准号:498772061)和中国科学院西安黄土研究室开放实验室资助。

交换柱,分离 U 和 Th。8N HCL 洗 Th, 0.1N HCL 洗 U。含 Th 溶液蒸干转化为 7.5N HNO₃ 体系,经 0.15ml 与上述相同的交换树脂柱,进一步纯化 Th。该流程效率高,本底低。经 Th 标准液的示踪检验, U 和 Th 的回收均达 90% 以上, U 的本底为 0.05 ng, Th 本底为 0.1 ng。

铀和钍同位素比值测量及含量分析是在 Finnigan 公司的 MAT-262 质谱仪上进行的。该仪器等效效率半径为 64 cm,有 7 个法拉第杯接收器和一个离子计数器,并配有 RPQ 装置。这是当今商用热电离质谱仪器中最先进的类型之一。暗电流计数 0.6 个/分,丰度灵敏度为 6×10^{-9} ,可测离子电流为 $10^{-19} \sim 10^{-20}$ A。

我们先后对贵州犀牛洞石笋(GBW4412、GBW4413)、墨西哥恰帕斯州(Chiapas)苏来德罗泰贾帕(Sumidero Terjapa)一个层状结构的盖板(7001),北京周口店新洞(BJX-01)的石笋进行了测定。

经纯化和富集后的样品,用 0.1N HNO₃ 溶解,转移涂有石墨的铼带上,采用单带热电离发射测定铀的同位素比值。测试温度在 1 600 ~ 1 700 °C 之间。由于受进口限制,我们只用 ²³³U 稀释剂,质量分馏的影响可用 ²³⁵U/²³⁸U 为 0.007 252 7 值校正。钍的质谱测定用 ²²⁹Th 为稀释剂。石墨涂层,单带发射,温度在 1 800 ~ 1 950 °C 范围。钍的测定比较困难,因绝对含量在 0.002 ng 左右,需要高的电离效率。经反复实验我们测量钍的电离效率为 0.085%,在 Edword^[3]发表的 0.07% ~ 0.13% 范围内。

3 结果讨论

4 个石笋样品的分析结果见表 1。我们对(BJX-01)石笋三个平行样品进行了分析,从结果可以看

出数据的复现性很好,它们的年龄分别为 $76.90 \pm 1\%ka$ 、 $76.06 \pm 1\%ka$ 、 $75.30 \pm 1\%ka$ 。GBW4412, GBW4413 和 76001 石笋样品的年龄分别为 $85.01 \pm 0.81\%ka$ 、 $125.7 \pm 1.2\%ka$ 、 $47.50 \pm 0.42\%ka$ 。而 α 谱铀系法该三个样品的标准值^[4]分别为 $85 \pm 4\%ka$ 、 $118 \pm 6\%ka$ 、 $48 \pm 5\%ka$ 。从上面两组数据可以看出它们在误差范围是一致的,但是质谱铀系法年龄的精度为 0.9%,而 α 谱仪铀系年龄的精度为 5% ~ 11%。同时样品用量仅为 α 谱铀系法的 1/10。用热电离质谱铀系法测定铀和钍只需 3 ~ 4 小时,而用 α 谱仪铀系法测定铀和钍需要几天的时间。

热电离质谱铀系法测定年龄的分析精度受多种因素影响。首先保证质谱测定中获得高离子流强度是提高数据精度的关键。这就需要在化学分离时具有高的回收率,同时质谱仪器有高的电离效率。经多次实验我们化学流程 U 和 Th 的回收率 > 90%,电离效率介于 Edwards 等的范围(0.07% ~ 0.13%),达到 0.085%,表明实验程度是可行的^[5]。其次洞穴沉积物(石笋等)样品本身的含铀量,样品用量等与测定数据的质量也有直接关系。热电离质谱铀系法测定技术与 α 谱仪铀系法一样,也要求被测样品中含有一定量的放射性母体,即有足够的铀含量。在铀含量较多的样品中,放射性元素母体(²³⁸U)与子体(²³⁴U、²³⁰Th)之间经历的时间越长,由 ²³⁸U 衰变形成的 ²³⁰Th 就越多。因此,测定样品年龄的精度在很大程度上依赖于分析 ²³⁰Th 的灵敏度。当样品铀含量较低时,通过加大样品量来实验 ²³⁰Th 的高离子强度。Holmgren 等^[6]对博茨瓦纳东南的若巴策(Lobatse)洞穴的一个铀含量(0.13 ~ 1.16) $\times 10^{-6}$ 、年龄 22.8 ~ 43.2ka 的石笋研究中取 1.6 ~ 3.5g 样品。TIMS 年龄的精度为 0.5% ~ 1.3%。

综上所述,热电离质谱(TISM)铀系法测定年龄

表 1 洞穴碳酸钙样品的 TIMS 分析数据

Table 1 Analytical data of TIMS method for cave deposit samples

样品号	样品量 / g	U 含量 / ng·g ⁻¹	²³⁴ U 含量 / ng·g ⁻¹	²³⁰ Th 含量 / ng·g ⁻¹	TIMS 年龄/ ka	α 铀系年龄/ ka
GBW4412	0.2181	9.310 ± 0.012	0.9247 ± 0.039	0.1600 ± 0.0008	85.01 ± 0.81	85 ± 4
GBW4413	0.5017	2.226 ± 0.003	0.1679 ± 0.0007	0.03652 ± 0.00018	125.7 ± 1.2	118 ± 6
76001	2.1599	0.842 ± 0.003			47.50 ± 0.42	48 ± 5
BJX-01	4.027	0.180 ± 0.01			76.90 ± 1.0	
BJX-01	4.005	0.179 ± 0.01			76.06 ± 0.98	
BJX-01	4.035	0.1788 ± 0.01			75.30 ± 1.1	

与 α 谱仪铀系法年相比,具有以下优点:(1)样品用量少,一般为1~5g;(2)测试时间短,铀和钍测量分别为3~4小时;(3)测年精度高,通常可达1%~3%;(4)测年范围广,可以测试500ka以来的样品。由于它具有许多优点,因此在第四纪年代学的研究中起着越来越重要的作用^[7]。并已在古气候、古环境、古海洋、以及活动火山作用的研究中取得了一系列重要成果。

4 结语

本实验室用电离质谱铀系法对洞穴沉积物(石笋)的年龄进行测定,分析结果与 α 谱仪铀系法结果一致,而精度的提高和样品用量的减少,显示了热电离质谱铀系法的优点。

我们已初步建立了热电离质谱铀系法测年程序,经研究表明:实验程序是可行的,数据是可靠的。目前,我们天上在开展测穴沉积物、南海珊瑚礁和年轻活动火山岩的年代学研究,进一步完善TIMS测

年技术。

参 考 文 献

- 1 谭明,刘东生. 洞穴碳酸钙沉积的古气候记录研究[J]. 地球科学进展, 1996, 11(4): 383~395
- 2 袁道先. 岩溶与全球变化研究[J]. 地球科学进展, 1995, 10(5): 471~474
- 3 Edwards R L, Chen J H, Ku T L, et al. Precise timing of the last interglacial period from mass spectrometric determination of Thonim230 in Corals[J]. Science, 1997, 236: 1 547~1 553
- 4 夏明,张承惠,马志邦. 铀系国内对比计划的结果和讨论[J]. 中国科学, B辑, 1986, (4): 417
- 5 彭子成,王兆荣,孙卫东等. 高精度热电离质谱(TISM)铀系法对第四纪标样年龄测定的研究[J]. 科学通报, 1997, 42(19): 2 090~2 093
- 6 Holmgren K, and Karlen W, et al. Paleoclimate significance of the stable isotopic composition and petrology of late Pleistocene stalagmite from Botswana[J]. Quaternary Research, 1995, 43: 320~328
- 7 彭子成. 第四纪年龄测定的新技术—热电离质谱铀系法的发展近况[J]. 第四纪研究, 1997, 3: 258~264

Timing on Cave Deposit (Stalagmites) by High-Precision Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS)

WANG Zhao-rong PENG Zi-cheng SUN Wei-dong

(University of Science and Technology of China Hefei 230026)

(Advanced Centre for Earth Science and Astronomy, USTC Third world Academy of Sciences Hefei 230026)

Abstract

Cave calcium has turned out to be a very important data-bank of paleoclimatic evolution. Stalagmite, flow stone and calcite veins in caves, like tree rings, ice cores, loess and lacustrine deposits, contain precise records of past environmental variation. Deciphering of these "codes" would contribute significantly to a better understanding of environmental changes on a global scale and would thereby enable us to make a better prediction of the future trend of climatic and environmental evolution.

Highly precise dating is one of the problems in global change study and is recently considered as a hot point in the Quaternary geology. With high-sensitive and high-precision U-Th disequilibrium method, Quaternary geology age by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) has been determined. This has obtained significant achievements in palaeoclimate, palaeoenvironment, palaeo-ocean, archaeology and modern volcanism-magmatism studies. In this paper, we have determined Chinese standard sample stalagmite (GBW4412, GBW4413) and international standard sample Cpra;s(RKM-4) By MAT-262 mass spectrometer. The measured U content, isotopic ration and age value comply with that of the standard sample very well, indicating that an ideal tool for precise timing, which is the TIMS method is analysis also of advantages such as rapid, high precision and low sample consumption.

Key words Thermal-ionization mass spectrometry (TIMS) U-Th disequilibrium age determination stalagmites