

文章编号: 0254 - 5357(2013)03 - 0353 - 05

年轻沉积物³⁶Cl测年研究进展

张楠, 安树清, 林源贤

(天津地质矿产研究所, 天津 300170)

摘要: 宇宙成因核素³⁶Cl对第四纪地层及第四纪时代的厘定具有独特的优势。近年来随着加速器质谱(AMS)技术的不断发展,³⁶Cl已经被高灵敏测量,使得³⁶Cl测年技术前景广阔。本文介绍了³⁶Cl测年的研究现状和研究难点,对于陆相沉积物的³⁶Cl测年方法进行了探索,对制约其发展的测年公式中早期放射性比度 I_0 对测年精度的影响以及在地球科学中的应用前景进行了探讨,进一步提出不同海拔高度对 I_0 存在叠加效应。同时介绍了³⁶Cl样品的制备流程,该流程采用离子交换树脂驱除试样中的硫和可能产生“盐效应”的常量金属元素,有效地排除了³⁶S对³⁶Cl的干扰,建立了动态的AgCl制样技术流程,方法高效快捷。

关键词: 年轻沉积物; ³⁶Cl; 测年

中图分类号: P736.211; O613.42; O657.63

文献标识码: A



随着AMS和³⁶Cl样品制备技术的发展,³⁶Cl测年法从20世纪70年代末期逐渐发展起来,³⁶Cl作为示踪剂在地球科学和环境科学等领域具有广泛应用,³⁶Cl测年技术被认为是第四纪地层年代测定最有前途的方法,但该方法对于测定年轻沉积物的适用性研究还存在瓶颈,³⁶Cl测年公式中 I_0 的确定需进一步研究。这样有助于提高测年精度,从而可以填补许多年轻沉积地层以往无法确定沉积年龄的空白,对海洋沉积物的测年研究也能发挥出重要作用。

1 ³⁶Cl测年研究现状

1.1 ³⁶Cl测年技术在地学研究中的应用

1977年,美国Rochester大学和加拿大McMaster大学的科学家,使用离子加速器作为高能质谱计,在测定同位素丰度时,获得超常的灵敏度^[1]。这种后来被称为AMS的新型仪器的探测灵敏度达到 10^4 atm,测定同位素丰度比达到 10^{-16} ,它对许多科学技术和交叉学科的发展起着重要的支撑作用。AMS广泛用于¹⁰Be、¹⁴C、²⁶Al、³⁶Cl、⁴¹Ca和¹²⁹I等长寿命放射性核素在“封闭系统”中放射性比度(放射性核素原子/稳定

性原子总和)的测定,为新核素测年方法的建立奠定了基础,其中,³⁶Cl测年方法被认为是最有应用潜力的方法^[2],对第四纪地层及第四纪时代的厘定有独特的优势。AMS应用于³⁶Cl测定始于20世纪70年代末期。Elmore等^[3]和Bentley^[4]采用AMS测定了天然样品中的³⁶Cl,其检测下限为 5×10^{-16} (³⁶Cl/Cl)。随着AMS的发展,³⁶Cl在地质学中的应用也飞速发展。Phillips等^[5]首先应用³⁶Cl测年法测定了美国Searles盐湖中的沉积年龄。20世纪80年代后期³⁶Cl测年法才逐步引进国内,分别在中国科学院盐湖研究所和中国地质大学建立了³⁶Cl制样实验室,在中国原子能科学研究院建立了测定³⁶C/Cl工作室。黄麒等^[6]应用³⁶Cl测年法测定了中国柴达木盆地朵斯库勒湖和大浪滩盐湖钻孔岩心中石岩的沉积年龄。任麦收等^[7]应用³⁶Cl测年法测定了中国泥河湾盆地湖相地层沉积年龄。³⁶Cl还在地下水示踪^[8-11]、油气资源的示踪及对核废料储藏地放射性污染监控示踪方面有良好的应用^[12-13]。

1.2 ³⁶Cl测年研究难点和挑战

纵观以往的工作程度,国际和国内对地下水非

收稿日期: 2012 - 10 - 16; 接受日期: 2012 - 11 - 21

基金项目: 中国地质大调查项目(199920190114, 20020190118)

作者简介: 张楠,工程师,分析化学专业。E-mail: nan5460@126.com。

宇宙成因 ^{36}Cl 测年研究较多,陆相、海相沉积地层年轻沉积物沉积年龄测定的成果报道较少。这是由于宇宙成因,由年轻沉积物诱导吸附的 ^{36}Cl ,其“沉积封闭”时的 ^{36}Cl 早期放射性比度 I_0 的定值,是一个复杂的科学问题,长期未能得到解决,导致沉积年龄的研究成果的报道甚少。Mahaney^[2]在1996年评估各种核素测年应用前景时,对 ^{36}Cl 寄托极大的期待,主要是因为 ^{36}Cl 的半衰期 $t_{1/2}=0.305\text{ Ma}$ 。测年范围最大可达 3.05 Ma (10倍半衰期),涵盖第四纪以来的时段,方法的成功应用能够填补许多年轻沉积物以往无法确定沉积年龄的空白,对海洋沉积物的测年研究也能发挥重要作用。

在中国地质调查局的支持下,天津地质矿产研究所(以下简称“天津所”)开展了年轻沉积物沉积年龄测定的研究^[14],以宇宙成因 ^{36}Cl 为对象,研究了三类典型的海相沉积物(包括海底沉积物、深海碳酸盐和大洋高钴结壳)。研究的陆相沉积物有代表性的冰喷层(庐山)、湖积层(元谋)、风积层(白鹿原)和陆源碎屑沉积地层(柴达木盆地西部地区),测定这些沉积地层的沉积年龄,取得预期的研究成果,在测年公式中关键要素(沉积封闭时的 ^{36}Cl 早期放射性比度 I_0)的定值问题上取得突破。 I_0 的定值既有科学性,又具有可操作性; I_0 的定值既体现全球性的客观规律,又包含着地域性的自然特点。对于海相和海底沉积物 ^{36}Cl 测年研究,测试体系都有能力测定其 ^{36}Cl 放射性比度,但由于海相沉积有别于陆相沉积的特点,对它们的 I_0 定值机制和测年应用的适应性,尚须开展进一步的研究。

2 年轻沉积物 ^{36}Cl 测年样品的制备

^{36}Cl 测量时的主要本底是其同质异位素 ^{36}S 。在束流传输过程中, ^{36}S 和 ^{36}Cl 就有相同的能量、质量数和电荷态,高能分析系统无法排除 ^{36}S ,只能通过探测器将二者鉴别。天然样品中 ^{36}S 的含量比 ^{36}Cl 要高出几个乃至十几个数量级,因此样品制备过程中应设法将 ^{36}S 的含量降至最低^[15]。为了满足AMS应用于分析 ^{36}Cl 的需要,现在一般采用的方法是将样品中的Cl经过处理制备成高纯的AgCl。如Roman等^[16]公布的蒸馏法制取 ^{36}Cl ,郭起风等^[17]设计的“搅拌—沉淀—吸附”法,汪越等^[18]设计的沉淀分离方法等等。本课题组对国内外开展较多的 ^{36}Cl 测年所采用的化学制样技术进行比较和研究,结合Rb-Sr、Sm-Nd测年法的经验,设计为“浓缩—除去 SO_4^{2-} —除去阳离子—形成NaCl”,建立了动态驱除

试样中的S和可能产生“盐效应”的常量金属元素创新性AgCl制样技术流程^[19],所制样品质量得到承担样品测定单位中国原子能科学研究院AMS国家重点实验室专家小组的认可。期间,开展了地下水测年和一些盐湖年轻沉积物、大气降水、海水、岩石样品的 ^{36}Cl 放射性比度测定,取得一批有意义的的数据资料。此 ^{36}Cl 样品制取流程见图1。

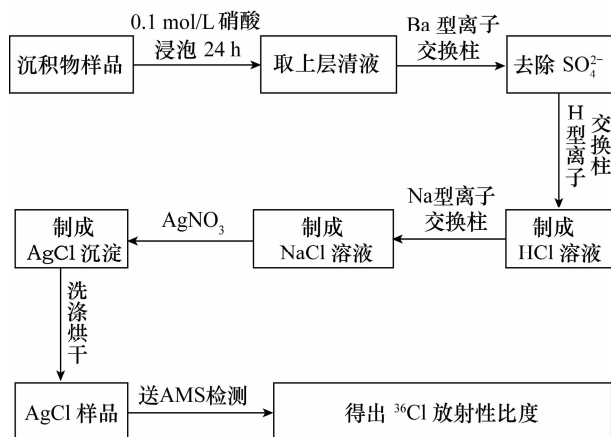


图1 ^{36}Cl 制样流程图

Fig. 1 Flow chart of ^{36}Cl sample preparation

(1) 每个地下水样品用 1.0 L 的水量,在温度低于 60°C 的电热板上蒸发浓缩,剩下 15 mL 左右的水量(如果有碳酸盐沉淀,可用 0.1 mol/L 硝酸溶解)。

(2) 浓缩后的水样流经Ba型离子交换柱[柱子 $\Phi=6.0\text{ mm}$,柱内装高约 15 cm 的阳离子交换树脂。先用经过纯化处理的 5 mol/L 硝酸 15 mL 清洗柱中的树脂,用水洗至中性;然后用饱和 10 mL 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液流过柱子,再洗至中性]。这时样液中的 SO_4^{2-} 与Ba树脂柱中的 Ba^{2+} 形成 BaSO_4 ,在树脂表面形成白色固层。这是清除 SO_4^{2-} 的可视性方法,只要Ba型离子交换柱的下端留有白色不变的Ba树脂,说明样液中的 SO_4^{2-} 被吸附干净,流出液中残留 ^{36}S 的可能性极小。

(3) 从Ba树脂柱流出的样液经过 H^+ 型离子交换树脂柱(柱子 $\Phi=1.0\text{ mm}$,内装强酸性阳离子交换树脂,高度为 15 cm ,树脂先用 5 mol/L 硝酸 15 mL 清洗,再用水洗至中性)。这时样液中的阳离子被树脂吸收,含Cl的样液得到二次净化,流出的样液转化为HCl溶液。

(4) HCl样液流过Na型离子交换柱(柱子 $\Phi=1.0\text{ mm}$,内装阳离子交换树脂,高度为 15 cm ,树脂先用 5 mol/L 硝酸 15 mL 清洗,用水洗至中性;然后

用10 mL饱和NaNO₃溶液流过柱子,再次洗至中性)。这时流出的样液转化为NaCl形式,样品中的Cl得到充分的转化。NaCl溶液在低于80℃的电热板上蒸发,蒸干之后在300℃高温下烘烤,以去掉可能存在的碘成分(对海相沉积物样品有必要)。

(5)NaCl样液与AgNO₃溶液作用,生成AgCl白色沉淀,用无Cl水多次清洗,烘干后送中国原子能科学研究院进行AMS测量。

本方法采用离子交换技术脱硫的方法,简化了流程,有效地排除了³⁶S对³⁶Cl的干扰。在制样过程中应注意以下事项:①制样过程须在超净实验室进行;②所用去离子水的电阻率须达到18 MΩ·cm;试剂为高纯试剂;③AgCl样品制成后,需避光存放,防止见光分解,以免样品损失。

3 年轻沉积物³⁶Cl测年公式探讨

3.1 地下水³⁶Cl测年公式探讨

³⁶Cl有非宇宙(线)成因和宇宙(线)成因两种。非宇宙(线)成因的³⁶Cl,产自地下的³⁶Cl,主要由岩石中的²³⁸U自发裂变产生的中子,引发核反应[³⁵Cl(n,r)³⁶Cl]不断进行,导致地下岩石圈中居留着³⁶Cl。在地下水的泡浸渗透下,这些产于地下的³⁶Cl会由地下水的带动,迁移,溢出地表,它是地下水³⁶Cl测年的对象。Bentley等^[4]最早研究和测定了地下水³⁶Cl的年龄并总结全球范围内的资料,推断出:地下岩石圈存在一个长期平衡的³⁶Cl放射性比 I_{se} (其值为 5×10^{-15})和由渗透作用生长的³⁶Cl早期放射性比度 I_0 (其值为 39×10^{-15})。³⁶Cl衰变遵循放射性衰变定律 $I = I_0 \times e^{-\lambda t}$ 。由此式演变为³⁶Cl测年计算通式为:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{I_0}{I}$$

$$\text{因为 } \lambda = \ln \frac{2}{t_{1/2}} = 2.272614 \times 10^6 \text{ (a}^{-1}\text{)}, t_{1/2} =$$

$$0.305 \text{ Ma, 所以 } t = 0.44 \ln \frac{I_0}{I} \times 10^6 \text{ (a)}$$

那么,地下水的³⁶Cl测年公式应为:

$$t = 0.44 \ln \frac{39 - 5}{I - 5} \times 10^6 \text{ (a)}$$

地下水³⁶Cl测年和示踪应用在国际和国内都有许多报道^[20-21]。在地下水测年时,Bentley等^[4]赋予 I_0 以一个统计平均值的数值(常数),中国同行通过河北平原地下水的³⁶Cl测年研究之后,提出了另一个 I_0 的数值(常数)。在地下水测年问题上,争论

不多,因为地下水³⁶Cl测年受到地下水本身复杂的地下迁移背景制约,可变因素很多,所以地下水³⁶Cl常作为示踪剂或含水层年龄对比。

3.2 陆相沉积物³⁶Cl测年公式探讨

宇宙(线)成因的³⁶Cl,它产自大气平流层,有宇宙线里的中子照射大气中的⁴⁰K、⁴⁰Ca和⁴⁰Ar而产生,它在大气平流层滞留的时间约1.5年,尔后顺从大气沉降、大气降水落到地球表面(陆地、海洋),与地球表面原有的³⁶Cl通过Cl的生物地球化学循环而充分混合在一起。当地球表面的³⁶Cl被沉积埋藏而构成“封闭体系”之后,³⁶Cl的计时时钟立刻启动,这就是年轻沉积物宇宙成因³⁶Cl沉积年龄测定的机理。

陆相沉积地层年轻沉积物颗粒外表面“诱导吸附”的宇宙成因³⁶Cl蕴藏着沉积年龄的信息。³⁶Cl的半衰期 $t_{1/2} = 0.305 \text{ Ma}$ 早已被科学界确定,但³⁶Cl的衰变并没有“衰变产物”(子体)产出,以释放 γ 射线而自行逐渐消亡为特色,导致在同位素测年通式中, I_0 的定值成为尚待解决的长期的“瓶颈”问题。张楠等^[14]研讨了国际原子能机构分布的大气核物理的研究成果,并引用其地球表面不同纬度地区上空大气平流层的³⁶Cl产率呈“高斯分布”的资料,试图从³⁶Cl的产率求得放射性比度。³⁶Cl的产率与放射性比度意义不同,数值不相等,但二者应呈正比例关系,其比例常数的厘定成为 I_0 定值问题的研究焦点。天津所委托中国原子能科学研究院进行了4°18'N,161°09'E赤道附近太平洋中部无人烟区的无污染海水的³⁶Cl放射性比度的准确测定,又从国际原子能机构的资料中查得该纬度地区应有的³⁶Cl产率,从而算得比例常数为23.65238的“放/产比”,解开了宇宙成因³⁶Cl测年的早期放射性比度 I_0 的求算无从下手、不可操作的“瓶颈”。

3.3 陆相沉积物³⁶Cl测年公式现有问题及解决思路

I_0 既受大气平流层沉降而来的宇宙成因³⁶Cl制约,同时也受大气对流层中主要来自海水表面的³⁶Cl通过雨水带来的叠加制约。关于雨水(海水)的 I_0 加入量的思考,不能只从地域纬度考虑,而同一纬度地区的地域不同海拔高度表面的 I_0 叠加的差异性还未加以研究和测定,这项工作需进一步研究, I_0 的定值会更准确,测年会更精细。另外,沉积地层的沉积年龄的测定是以“沉积封闭”后被“诱导吸附”在年轻沉积物颗粒外表面上的³⁶Cl为指示剂和测定对象的,不同性质的沉积母质对³⁶Cl肯定有不尽相同的吸引能力,直接影响³⁶Cl测年的效果,应进一步研

究 ^{36}Cl 测年应用的适用性,对于进一步有的放矢地开展 ^{36}Cl 测年用于地质调查研究极为重要。

4 结语

^{36}Cl 测年方法中 ^{36}Cl 样品的制备和 ^{36}Cl 测年方法的适用性是两大关键要素。高效的 ^{36}Cl 样品制备流程,为 ^{36}Cl 的测定打下了良好的基础。 ^{36}Cl 测年公式中 I_0 的确定已经取得重要进展,但仍有一个因素尚待研究,即同一纬度而不同海拔高度的差异对 I_0 的叠加效应有必要加以考虑。这是提高测年结果准确度的重要因素,因此建议应进一步深化 ^{36}Cl 测年适用性研究,这将对第四纪地层的厘定有重大意义。

5 参考文献

- [1] Bennett C L, Beukens R P, Clover M R, Gove H E, Liebert R B, Litherland A E, Purser K H, Sondheim W E. Radio-carbon dating using electrostatic accelerators: Negative ions provide the key [J]. *Science*, 1977, 198 (4316): 508-510.
- [2] Mahaney W C. Dating methods: A review for 1995 [J]. *Progress in Physical Geography*, 1996, 20: 351-358.
- [3] Elmore D, Fulton B R, Glover M R. Analysis of Cl in environmental water samples using an electrostatic accelerator [J]. *Nature*, 1979, 277: 22.
- [4] Bentley H W. Some Comments on the Use of Chlorine-36 for Dating Very Old Ground Water [M] // Davis S N, ed. Workshop on Dating Old Ground Water. Arizona: University of Arizona Tucson, 1978: 11-138.
- [5] Phillips F M, Smith G I, Bentley H W. Chlorine-36 dating of saline sediments: Preliminary results from Searles Lake, California [J]. *Science*, 1983, 222: 925-927.
- [6] 黄麒, Phillips F M. 柴达木盆地盐湖中食盐的 ^{36}Cl 断代法的初步研究[J]. *科学通报*, 1989, 34(10): 765-767.
- [7] 任收麦, 葛肖虹, 杨振宇, 林源贤, 胡勇, 刘永江, Genser J, Rieser A B. ^{36}Cl 断代法应用于青藏高原末次快速隆升的构造事件研究[J]. *地质学报*, 2006, 80(8): 1110-1117.
- [8] 周炼, 刘存富, 姜山, 张利. 河北沧州地区第四纪地下水 ^{36}Cl 示踪[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2001, 20(4): 418-420.
- [9] 周炼, 刘存富, 蒋崧生, 姜山. 加速器质谱计测定地下水中的 ^{36}Cl 及其应用[J]. *岩矿测试*, 1999, 18(2): 92-96.
- [10] 董悦安, 何明, 蒋崧生, 武绍勇, 姜山. 河北平原第四系深层地下水 ^{36}Cl 同位素年龄的研究[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2002, 27(1): 105-109.
- [11] Andrews J N, Jeans Charles F. Comment on "chlorine 36 dating of very old groundwater; 3. Further results on the Great Artesian Basin, Australia" by T. Torgersen *et al* [J]. *Water Resources Research*, 1993, 29(6): 1871-1874.
- [12] Jiang S S, Jiang S, Guo H, Yang B F. Accelerator mass spectrometry at the China Institute of Atomic Energy [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 1994, 92: 61-64.
- [13] Green J R, Cecil L D, Synal H A, Santos J, Kreutz K J, Wake C P. A high resolution record of chlorine-36 nuclear-weapons-tests fallout from Central Asia [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004, 223-224: 854-857.
- [14] 张楠, 刘卉, 安树清, 林源贤. 海相年轻沉积物 ^{36}Cl 定年研究[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(6): 655-658.
- [15] 管永精, 王慧娟, 阮向东, 吴伟明, 姜山, 何明. ^{36}Cl 的加速器质谱测量及其应用[J]. *原子核物理评论*, 2010, 27(1): 71-76.
- [16] Roman D, Fabryka-Martin J. Iodine-129 and chlorine-36 in uranium ores. 1. Preparation of samples for analysis by AMS [J]. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1988, 72: 1-6.
- [17] Guo Q F, Ruian D. Chemical methods of extracting and purifying ^{129}I and ^{36}Cl from the uranium deposit and ground water and their application [J]. *Uranium Geology*, 1994, 10(4): 242-248.
- [18] 汪越, Nagashima Y, Seki R, 刘存富, 武绍勇, 仇九子, 何明, 吴伟明, 姜山. 通过 ^{36}Cl 的 AMS 测定研究灰岩的侵蚀速率[J]. *物理实验*, 2005, 25(3): 11-14.
- [19] Jiang S S, Lin Y X, Zhang H Y. Improvement of the sample preparation method for AMS measurement of ^{36}Cl in natural environment [J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Section B*, 2004, 223-224: 318-322.
- [20] 董悦安, 何明, 蒋崧生, 武绍勇, 姜山. 应用 ^{36}Cl 同位素对河北平原深层含水组渗透系数的初步研究[J]. *北京师范大学学报: 自然科学版*, 2002, 38(3): 346-351.
- [21] Andrews H R, Koslowsky V T, Cornett R J J. AMS measurements of ^{36}Cl at Chalk River [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 1994, B92: 74-78.

Progress in ³⁶Cl Dating of Young Sediments

ZHANG Nan, AN Shu-qing, LIN Yuan-xian

(Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, Tianjin 300170, China)

Abstract: The cosmogenic ³⁶Cl has a unique advantage for the dating of quaternary strata and the quaternary period. Due to the continuous development of Accelerator Mass Spectrometry (AMS), ³⁶Cl can now be measured to a high degree of sensitivity. The research status and difficulties surrounding the use of ³⁶Cl as a dating tool are discussed, especially the dating method in continental sediments. The early specific activity I_0 in the dating formula which restricts the application of this technique is also discussed including the theory that the superimposition effect has to I_0 at different elevations. The process of the sample's preparation is also introduced as a dynamic AgCl sample preparation process, namely that the ion exchange resin is applied to remove S and the metallic elements which maybe produce the 'salt effect', effectively eliminate the interference to ³⁶Cl by ³⁶S. This method has the advantage of being very efficient.

Key words: young sediments; ³⁶Cl; dating progress

第九届全国地质与地球化学分析学术报告会暨 第三届全国地质与地球化学分析青年论坛 征文通知

为推动全国地质与地球化学分析技术的发展,促进国内与国际学术交流,培养、造就青年科技人才,中国地质学会岩矿测试技术专业委员会定于2014年6~7月举办“第九届全国地质与地球化学分析学术报告会暨第三届全国地质与地球化学分析青年论坛”。

本届大会主题“生态、能源与实验技术”。涵盖以下主要领域:

- 岩石与矿物分析
- 生态与环境地球化学分析
- 油气与有机地球化学分析
- 生物地球化学实验技术与方法
- 微区、形态、物相分析技术与方法
- 标准物质研制及相关技术与方法
- 数据处理、分析仪器研制与软件研发
- 材料、建材、核工业、煤等相关应用分析技术

大会将邀请国内外著名学者作大会特邀报告。

热忱欢迎广大地质与地球化学分析及相关领域的人员踊跃投稿并积极参加。欢迎国内外厂商到会报告并参展。会议将出版会议文集,《岩矿测试》将择优发表相关论文。

对于本届及此前第一届、第二届青年论坛获奖者,将在会议期间由专委会全体会议按第二届青年论坛所定条例统一审定执行。

投稿者(含青年论坛)请将论文摘要(1500字以内)于2014年3月1日前用电子邮件发给联系人。

联系人:吴晓军 沈亚婷

电话:010-68999770,传真:010-68998605

电子邮件:xrs_chn2007@sina.com

通讯地址:北京市西城区百万庄大街26号,国家地质实验测试中心(邮编100037)

中国地质学会岩矿测试技术专业委员会

2013年5月4日