

石英 Al 心和 Ti-Li 心电子自旋共振信号测年结果对比: 以腾格里沙漠白碱湖地区 BJ14 钻孔中沉积物为例

李振军¹, 牟雪松¹, 范育新^{1,2}

1. 兰州大学 地质科学与矿产资源学院, 甘肃省西部矿产资源重点实验室, 兰州 730000
2. 兰州大学 西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000

摘要: 早—中更新世沉积年代的确定是第四纪研究领域亟待解决的难题, 电子自旋共振 (ESR) 测年法为该时段沉积物定年提供了可能。但已有的研究发现: 石英 Ti 心和 Al 心 ESR 信号完全衰退“回零”或达到较稳定“残留”所需时间较长, 因而其可信性备受质疑。本研究选取腾格里沙漠白碱湖地区 BJ14 钻孔中 5 个不同深度的沉积物, 分别基于其中石英 Ti 心和 Al 心信号进行了 ESR 定年。测年结果显示: (1) 2 个样品基于 Al 心 ESR 信号与基于 Ti-Li 心 ESR 信号的测年结果在年龄误差范围内一致, 其它 3 个样品 Al 心 ESR 测年结果较 Ti-Li 心测年结果偏老 200—500 ka; (2) 与该孔的古地磁测年结果对比表明, 石英 Ti-Li 心 ESR 测年结果相对可靠。上述研究结果表明石英 Ti-Li 心的 ESR 测年结果至少能提供中更新世更为可信的沉积年龄。

关键词: ESR 测年; Al 心; Ti-Li 心; 腾格里沙漠

Comparison of the electron spin resonance (ESR) dating results between Al signals and Ti-Li signals in quartz grains: a case from sediments of BJ14 core drilled from the Baijian Lake in the Tengger Desert

LI Zhenjun¹, MOU Xuesong¹, FAN Yuxin^{1,2}

1. Key Laboratory of Mineral Resources in Western China (Gansu Province), School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China
2. Key Laboratory of Western China's Environmental Systems (Ministry of Education), Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: Background, aim, and scope The determination of the depositional age of Early to Middle Pleistocene is an urgent problem for Quaternary studies, the ESR dating method provides the possibility for the dating of sediments during this period. However, previous works have found that it takes a long time for the signal associated with the titanium (Ti) and aluminum (Al) defects in detrital quartz grains to be reduced to zero or to constant residual value by sunlight exposure, which may cause the phenomenon that the ESR signals of quartz grains is incomplete bleaching

收稿日期: 2018-09-01; 录用日期: 2018-10-18

Received Date: 2018-09-01; Accepted Date: 2018-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41772169); 中央高校基本科研业务费项目 (Lzujbky-2018-it21)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41772169); Fundamental Research Funds for the Central Universities (Lzujbky-2018-it21)

通信作者: 李振军, E-mail: lizhj17@lzu.edu.cn

Corresponding Author: LI Zhenjun, E-mail: lizhj17@lzu.edu.cn

引用格式: 李振军, 牟雪松, 范育新. 2018. 石英 Al 心和 Ti-Li 心电子自旋共振信号测年结果对比: 以腾格里沙漠白碱湖地区 BJ14 钻孔中沉积物为例 [J]. 地球环境学报, 9(6): 589–598.

Citation: Li Z J, Mou X S, Fan Y X. 2018. Comparison of the electron spin resonance (ESR) dating results between Al signals and Ti-Li signals in quartz grains: a case from sediments of BJ14 core drilled from the Baijian Lake in the Tengger Desert [J]. Journal of Earth Environment, 9(6): 589–598.

prior to sediment deposition. On the other hand, when using ESR signal of quartz for dating, it is difficult to accurately determine whether the ESR signal has been reset to its constant residual value or to zero, moreover, the constant residual value of ESR signal for Al center is difficult to be estimated accurately. Therefore, the reliability by this method remains to be questioned. In this paper, we attempt to identify the best agreement between other age criteria established by paleomagnetic dating study with observed age and to determine whether ESR dating is reliable. **Materials and methods** Here we carried out ESR analyses on five samples with different depths from the BJ14 core drilled from the Baijian Lake in the present Tengger Desert based on Ti-Li signal and Al signal in detrital quartz grains. **Results** Our results show that: (1) this method yields agreement between the Al signal and Ti-Li signal ages for 2 samples, while Al signal ages were 200—500 ka older than Ti-Li signal ages for other 3 samples; (2) the dates obtained by this method based on Ti-Li signal are generally consistent with paleomagnetic dating results from BJ14 core and therefore appear to be reliable. **Discussion** The fact that the Al signal age is older than Ti-Li signal age is probably related to the previous recognition given Al center signal slower bleaching kinetics in comparison with the Ti center. In desert environment, the process of migration or accumulation for aeolian sand is rapid, for which ESR signal of Ti-Li center has been to reset to zero, while incomplete bleaching for ESR signal of Al center. **Conclusions** Finally, these results demonstrate that a great potential for using Ti-Li centres to date Early Pleistocene deposits, and the usefulness of using the multiple centres approach, here, although we only carried out ESR analyses based on two kinds of ESR signals (Ti-Li signal and Al signal) in detrital quartz grains. Meanwhile, we can infer that ESR optical age estimates to be reported as an accurate burial age based on Ti and Al signals should keep agreement between D_e values for both the Al and Ti signals. And if there is no independent age control, we obtain disagreement between the ages obtained by the two signals, and furthermore the Al signal age is less than that from the Ti signal age, then the Ti signal age can probably be taken as the age of burial. **Recommendations and perspectives** Our results show that the ESR dating has the potential to date much older deposits, and the importance to measure both Al and Ti centers for dating purpose. We recommend that the MC approach (the multiple center) should be finally very most tested for dating purpose.

Key words: ESR dating; Al center; Ti-Li center; Tengger Desert

第四纪沉积物年代学研究中常用的测年方法有¹⁴C、热释光(TL)、光释光(OSL)、铀系(U-series)或电子自旋共振(ESR)等。其中,ESR的测年原理与OSL、TL相似,但ESR信号的饱和速率相较于OSL和TL信号来说更慢,其测年上限甚至大于5 Ma(Rink et al, 2007),因此,采用ESR测量较老沉积物的年龄更具优势。而且ESR法测年材料相对丰富,包括碳酸盐沉积物,各种生物化石、湖相石膏、火山岩、沉积物中石英颗粒等。对于石英颗粒可供ESR信号测定的顺磁中心包括E'心、OH心、Ge心、Al心和Ti心等。

在最后一次埋藏前,石英ESR信号是否完全“回零”是获取沉积物可靠年龄的关键(Liu et al, 2010, 2014)。前人利用实验室人工模拟太阳光源和自然光源开展的石英不同顺磁中心ESR信号晒退实验发现:实验的晒退条件、样品性质和来源都会影响信号晒退结果和“回零”的时间,但一般情况下Ti心ESR信号在经过数十至上百

小时可以完全衰退“回零”,而Al心ESR信号需要数百至上千个小时也只能衰退到稳定“残留值”(根据石英样品性质不同一般为初始值的50%—80%)(Toyoda et al, 2000; Tissoux et al, 2007, 2008; 高璐等, 2009; Gao et al, 2009; Duval et al, 2017),因此在利用Al心ESR法测年时需要扣除Al心的残余信号。在自然光照条件下,Ti心和Al心ESR信号完全晒退所需的时间可能更长,Duval et al(2017)认为在排除各种对ESR信号晒退不利影响的情况下,如云量、阴雨天气等,在自然界Al心信号完全晒退到稳定“残留值”至少需要8个月,这可能造成沉积物在最后一次沉积时石英ESR信号未完全晒退的现象;另一方面,在利用石英ESR信号开展测年时无法准确判断ESR信号是否已经接受了充分的光照晒退,并且Al心ESR信号稳定“残留值”的大小也很难被准确估计。虽然目前石英ESR测年利用Al心和Ti心两种顺磁中心的ESR信号在河流阶

地、河湖相沉积物及海岸风成沉积物的测年中都得到广泛应用 (Beerten and Stesmans, 2006; Rink et al, 2007; Tissoux et al, 2007; Liu et al, 2010, 2014; Rosina et al, 2014), 但测年结果都是基于沉积物在最后一次埋藏前, 石英 ESR 信号已经接受了充分的光照晒退的实验假设。

因此, 部分学者对 ESR 测年的可靠性提出了质疑 (Olley et al, 2004; Sun et al, 2011; Li et al, 2014)。Yin et al (2007) 利用石英 Al 心再生剂量法对洛川黄土古土壤序列不同层位的黄土进行埋藏年代测试, 发现样品的 ESR 年龄普遍比古地磁年龄低 50%。Sun et al (2011) 和 Li et al (2014) 利用 Ti-Li 心 ESR 信号对塔克拉玛干沙漠和腾格里沙漠钻孔石英样品进行测年, 发现 ESR 测年结果线性关系并不明显, 与古地磁测年存在较大偏差, 认为在沙漠地层中 ESR 所测得的年代只能为古地磁年代框架提供约束, 并不能确定所测地层的绝对年龄。

本文在腾格里沙漠白碱湖地区 BJ14 钻孔中选取 5 个不同深度的石英样品进行了 ESR 信号的测定, 分别基于 Ti-Li 心和 Al 心信号计算了测年结果, 并与该孔的古地磁结果进行对比, 以期验证石英 Al 心和 Ti-Li 心 ESR 测年的可靠性。

1 研究区概况及样品采集

腾格里沙漠南北长约 240 km, 东西长约 160 km, 总面积达 $4.3 \times 10^4 \text{ km}^2$, 为我国第四大沙漠。其西南部临近青藏高原, 东南部临近黄土高原, 西部、西南部和东部分别被雅布赖山、祁连山和贺兰山所包围 (Zhang et al, 2004)。BJ14 钻孔位于腾格里沙漠西北部白碱湖的现代湖岸地区 (图 1), 钻孔地理坐标为 $39^\circ 05' 23.89'' \text{N}$, $104^\circ 11' 50.82'' \text{E}$, 总长度为 104 m, 取芯率达 90% 以上。钻孔地层整体以青灰色及灰黑色砂质沉积为主, 棕色及灰绿色黏土质沉积次之, 无砾石层, 部分层位出现钙质胶结, 根据钻孔地层特征, 可划分为 6 个沉积单元 (Fan et al, 2018)。第 1—2 单元 (103.80—64.19 m) 以棕色黏土、粉砂质黏土及青灰色细砂沉积为主, 其中黏土层夹有青灰色、棕色细砂, 多段细砂具水平层理及明显斜层理, 为深湖沉积环境。第 3—6 单元 (64.19—0 m) 主要以青灰色的细砂层夹有薄层的灰黑色细砂及棕色黏土层沉积为主, 其中风成沙组分含量自 64.19 m 以上明显增加, 沉积环境也从深湖环境逐渐向浅湖环境过渡 (Fan et al,

2018)。岩芯管从钻孔中提出后立即封口并装入遮光罩。岩芯运回实验室后, 在暗室内微弱红光条件下采集样品。本文用于 ESR 定年的 5 个样品的深度分别为 33.35 m、41.70 m、50.71 m、58.97 m、73.28 m。

2 实验方法

2.1 石英颗粒提纯

石英颗粒的分离提纯在暗室环境中微弱红色灯光下进行, 按照 Fan et al (2010) 的提纯流程, 首先分别用浓度为 10% 的 HCl 溶液和 30% 的 H_2O_2 溶液去除碳酸类矿物和有机质组分, 用湿筛法筛选出粒径为 125—150 μm 的组分, 样品烘干后用磁选仪去除磁性矿物, 依次过比重为 $2.62 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $2.72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的多钨酸钠重液, 选取 2.62 — $2.72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的组分, 然后用浓度为 40% 的 HF 溶液溶蚀约 40 min, 去除残余的长石矿物及石英颗粒受 α 辐射贡献的表层部分, 最后用浓度为 10% 的 HCl 溶液去除样品中残余的氟化物, 用去离子水清洗后得到纯净的石英颗粒。

2.2 ESR 信号的测定和等效剂量 (D_e) 的获得

D_e 值的获取方法有附加剂量法和再生剂量法。由于再生剂量法需要先将样品的 ESR 信号充分晒退后再进行辐照, ESR 信号完全晒退相对困难、操作繁琐、测试周期也较长, 而附加剂量法直接对样品进行辐照, 反向外推获得相应的等效剂量, 测试周期较短, 所以本文石英样品的测试采用附加剂量法。首先将样品分成等质量的若干份 (每份质量为 $(0.2 \pm 0.0002) \text{ g}$), 然后送北京大学分子化学学院钴源 (^{60}Co) 实验室进行样品人工辐照, 选取辐照剂量为 0—11000 Gy, 辐照后的样品放置一段时间 (2 个月左右) 去除辐照后产生的短寿命干扰信号。

石英样品的 ESR 信号测定在中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室 ESR 测量室完成, 测量仪器采用德国 Bruker 公司生产的 X 波段 EMX-6 型 ESR 谱仪, 在 77 k (液氮) 温度下, 使用指状杜瓦对石英样品的 Al 心和 Ti-Li 心 ESR 信号进行测定。参照古地磁测量结果估计 5 个沉积物样品时代大致为中更新世至晚更新世, 设定仪器的测量参数如下: 测量功率 5.0 mW; 微波频率 9.46 GHz; 中心磁场 3400 G; 扫场宽度 320 G; 转换时间 20.48 ms; 时间常数 40.96 ms。为减少石英

晶体各向异性对 ESR 信号的影响, 每个样品测定六个方向, 取平均值。测试完成后, 对样品中未增加辐照剂量的组分, 在实验室内利用人工模拟

太阳光源持续曝光约 1100 h, 然后测定石英 Al 心残留的 ESR 信号, 目的是确定样品 Al 心 ESR 信号充分晒退后稳定的“残留值”。

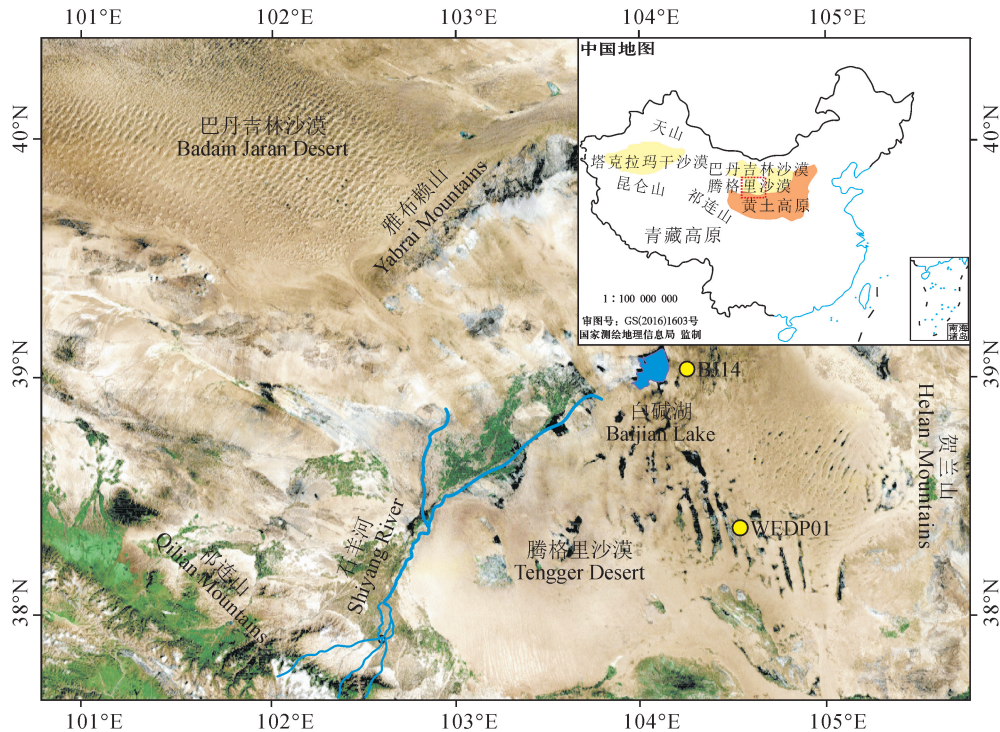


图1 BJ14 钻孔位置图

Fig.1 Location of BJ14 core

代表性石英样品的 Ti-Li 心和 Al 心 ESR 信号图谱如图 2。石英 Al 心只能在低温下测量, 但由于未配对电子会与附近其它顺磁中心相互作用而产生复杂的光谱, Toyoda and Falguères (2003) 对 Al 心在 77 K 温度下的光谱进行了分析, 认为 E' 心、OH 心的 ESR 信号会与 Al 心第七峰到第十二峰之间的信号重叠, 建议 Al 心 ESR 信号强度的测定从第一个峰 ($g=2.0185$) 峰顶到第十六个峰峰底 ($g=1.9928$)。Ti-Li 心 ESR 信号强度测量选取 g 值为 1.979 峰顶至 1.913 峰底的信号部分 (Rink et al, 2007; Liu et al, 2010)。

对于测量得到的 Al 心信号应扣除其残余值, 然后进行拟合, 拟合公式根据辐照的最大剂量及样品的预估年龄进行选择 (Duval and Guilarte, 2015)。本文选择单指数函数 (SSE) 拟合, 拟合公式为 $y=S \times (1 - e^{-L \times (x+D)})$ 。其中, S 为饱和信号强度, 根据最大剂量点的 y 轴坐标进行设置, 可取其 y 轴坐标值的 2—3 倍; L 为饱和剂量的倒数,

根据样品剂量增长曲线实际情况进行设置; D 为待求 D_0 值, 根据样品的估计年龄进行大致推算。样品在测试过程中受人为因素和机器运行不稳定等各种因素的影响, 测量值会出现异常情况, 拟合过程中, 应对拟合曲线进一步调整以获得该样品真实的剂量响应曲线, 将剂量响应曲线外推至 x 轴相交, 交点的截距对应的剂量即为 D_0 值。单个样品中部分辐照剂量点获得的 ESR 信号出现异常值, 过度偏离拟合曲线, 为获得真实的剂量响应曲线, 并减小等效剂量偏差, 拟合回归时将剂量曲线影响较大的异常辐照剂量点删除后再进行拟合, 但所有样品的辐照剂量点均保持在 9 个以上。

2.3 环境剂量率计算

环境剂量率指埋藏过程中石英样品在单位时间内接受周围环境及自身含有的放射性元素 (主要是 U、Th、K、Rb) 衰变产生的 α 、 β 、 γ 以及宇宙射线产生的放射性剂量。石英颗粒自身所含

有的放射性元素因含量较低, 衰变所产生的辐照往往可以忽略不计。本文采用中子活化法及 α 计数法测量了 5 个样品中 U、Th、K、Rb 的含量。然后依照 Guérin et al (2011) 提供的转换函数计算了 α 、 β 、 γ 射线所产生的剂量率, 根据采样点纬度、经度、海拔以及样品的埋藏深度计算了宇宙射线对年剂量率的贡献 (Prescott and Hutton, 1994)。沉积物中的水分对射线有一定的吸收作用, 对剂量率计算会产生重要的影响, 但是样品在沉积埋藏过程中的含水量会随埋藏时间发生变化从而难以准确估测, 本文根据样品在实验室内实测含水量和饱和含水量估测了样品在埋藏过程中的平均含水量 ($20\% \pm 10\%$), 基于估测含水量计算了所有样品的环境剂量率。表 1 为测量得到的放射性元素含量和含水量相关数据以及计算得出的样品环境剂量率。

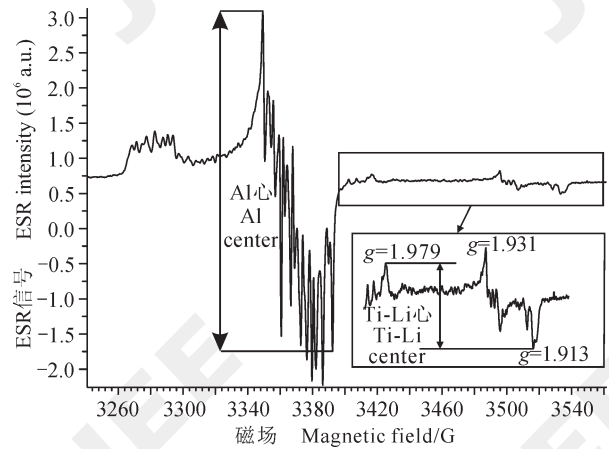


图 2 代表性样品 (16243) 低温 (液氮, 77 K) 条件下的石英 Ti-Li 心和 Al 心 ESR 信号图谱

Fig.2 ESR signal spectrum regarding Ti-Li center and Al-center of the representative quartz sample 16243 observed at low temperature (liquid nitrogen, 77 K)

表 1 样品环境剂量率及相关数据
Tab.1 Dose rate and related data of samples

| 样品编号 Sample number | 深度 Depth /m | K /% | U / 10^{-6} | Th / 10^{-6} | Rb / 10^{-6} | 含水量 Water content /% | 粒径 Grain size / μm | 剂量率 Gamma dose rate /($\text{Gy} \cdot \text{ka}^{-1}$) |
|-----------------------|----------------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------------|--|
| 16241 | 33.35 | 1.82 ± 0.05 | 1.27 ± 0.06 | 5.56 ± 0.19 | 70.1 ± 4.91 | 20 ± 10 | 125—150 | 2.04 ± 0.15 |
| 16242 | 41.70 | 2.01 ± 0.06 | 1.21 ± 0.06 | 4.93 ± 0.18 | 91.5 ± 5.31 | 20 ± 10 | 125—150 | 2.15 ± 0.16 |
| 16243 | 50.71 | 1.92 ± 0.06 | 1.06 ± 0.06 | 4.34 ± 0.16 | 77.8 ± 5.06 | 20 ± 10 | 125—150 | 2.01 ± 0.15 |
| 16244 | 58.97 | 1.96 ± 0.06 | 1.16 ± 0.06 | 4.92 ± 0.18 | 85.3 ± 5.20 | 20 ± 10 | 125—150 | 2.10 ± 0.16 |
| 16245 | 73.28 | 2.24 ± 0.11 | 1.21 ± 0.06 | 6.06 ± 0.30 | / | 20 ± 10 | 125—150 | 2.39 ± 0.19 |

3 结果与讨论

3.1 基于 Al 心和 Ti-Li 心 ESR 信号的 D_e 值

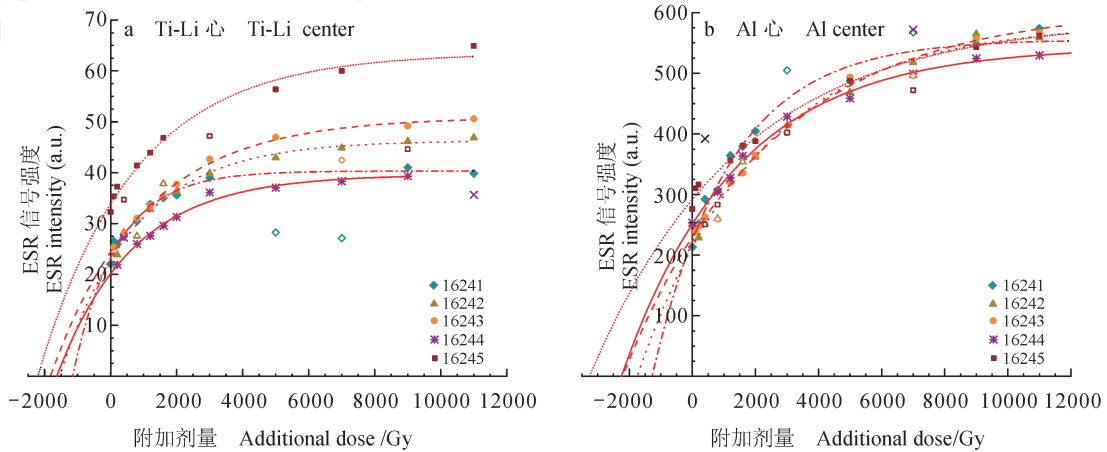
图 3 为本研究样品 D_e 值的剂量响应曲线, 所有响应曲线都较为相似。系统拟合优度是判断拟合结果可靠性的关键。根据 Duval and Guilarte (2015) 的研究, Ti 心的 D_e 值应满足两个标准, 以此确定其可靠性: ①系统拟合优度 (R^2) 应大于 0.98, ②拟合参数的相对误差应小于 50%。本研究中的所有样品除 16241 外, 其它 4 个样品的系统拟合优度都大于 0.98 (表 2), 相对误差介于 5%—16%, 表明拟合结果较为可靠。关于 Al 心, Duval (2012) 认为当系统拟合优度 (R^2) 小于 0.99, 且拟合参数的相对误差大于 25% 时, 拟合结果可能会受到质疑, 本研究 16241 和 16245 两个样品

的系统拟合优度 (R^2) 介于 0.98—0.99, 小于 0.99 (表 2), 拟合结果可能并不令人满意, 但拟合后 D_e 值的相对误差都小于 25%。

ESR 信号饱和性研究也是 ESR 测年研究领域的重点, 因为 ESR 信号的饱和性决定测年的上限, 前人的研究指出 Ti-Li 心信号增长在 10000 Gy 左右出现拐点, 信号开始减小。从图 3a 中可以看出样品在被辐照 9000 Gy 时, Ti 心信号依然保持增长, 在被辐照到 11000 Gy 时样品 16241 信号有轻微的减少, 16244 信号明显减少, 其它样品的信号依然保持增长的趋势, 各个样品在较大剂量辐照下表现出不同剂量的饱和性, 本文猜测这种现象与样品性质、经历和来源有关, 而目前对于 Ti 心信号在大剂量辐照下信号减少的现象从 ESR 物理机理上仍没有一个很好的解释, 其研究还有待继续。

基于石英 Al 心和 Ti-Li 心 ESR 信号获得的 5 个样品中, D_e 值都随深度呈现增大的趋势(表 2), 表现出良好的线性关系。在样品 16241 和 16242 中 Al 心与 Ti-Li 心 D_e 值在误差范围内一致, 而其它 3 个样品(16243、16244 和 16245), Al 心 D_e 值较 Ti-Li 心 D_e 值大 400—1000 Gy。前人的研究指出

石英 Al 心信号较 Ti 心信号晒退速率要慢的多, 时间差距在十倍以上(Gao et al, 2009; Duval et al, 2017)。本文的两个样品(16241 和 16242) Al 心和 Ti-Li 心 D_e 值在误差范围内一致, 表明这两个样品在埋藏前 Ti 心信号已经完全晒退, 而 Al 心信号已经晒退到稳定的“残留值”。



图中单个样品中实心点代表此辐照剂量点参与了等效剂量 (D_e) 的拟合, 空心点代表此辐照剂量点未参与拟合。

In the figure, the solid symbol represents that the radiation dose point is used for the equivalent dose (D_e) fitting, while the hollow symbol represents that the radiation dose point is not used for the equivalent dose (D_e) fitting.

图3 样品 Ti-Li 心和 Al 心 ESR 信号的剂量响应曲线

Fig.3 Dose response curves of samples of ESR signals regarding Al center and Ti-Li center, respectively

表2 利用石英 Al 心和 Ti-Li 心 ESR 信号获得样品的 D_e 值结果

Tab.2 The results of D_e values of samples obtained by using the quartz Al center and Ti-Li center ESR signals

| 样品编号 Sample number | 深度 Depth/m | Al 心 Al center | | | Ti-Li 心 Ti-Li center | |
|-----------------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
| | | 相对晒退率 Relative bleached rate/% | 拟合优度 Goodness-of-fit (R^2) | D_e /Gy | 拟合优度 Goodness-of-fit (R^2) | D_e /Gy |
| 16241 | 33.35 | 43.9 | 0.9827 | 1279±149 | 0.9667 | 1154±185 |
| 16242 | 41.70 | 43.3 | 0.9954 | 1751±155 | 0.9849 | 1545±238 |
| 16243 | 50.71 | 48.9 | 0.9973 | 2219±118 | 0.9973 | 1823±94 |
| 16244 | 58.97 | 42.6 | 0.9934 | 2252±214 | 0.9877 | 1626±202 |
| 16245 | 73.28 | 46.1 | 0.9809 | 3262±513 | 0.9799 | 2208±350 |

3.2 ESR 年代结果

表 3 列出了 5 个样品的 ESR 测年结果, 从表 3 可以看出: 16241 和 16242 两个样品中 Ti-Li 心和 Al 心的 ESR 年龄在误差范围内一致。样品 16243、16244 和 16245 的 Al 心 ESR 年龄普遍较 Ti-Li 心大 200—500 ka, 偏差为 15%—20%。在考虑到年龄误差的情况下, 除样品 16244 外, 其余 4 个样品中 Ti-Li 心和 Al 心年龄总体上都是随

深度增加而增大, 呈现递增趋势, 符合沉积规律。样品 16244 年龄出现倒置, 年代偏小, 主要原因可能是样品环境剂量率的异常。样品 16244 的实测含水量高达 44.88%, 且该样品取自黏土层夹杂的砂层内, 该层位孔隙水不易流失, 在埋藏过程中含水量应该保持在相对较高的含量范围内, 而本文对该样品的估测含水量仅为 20%±10%, 可能对埋藏过程中真实含水量存在低估的现象, 计

算得到的环境剂量率偏大, 造成该样品年龄的低估。按 $40\% \pm 10\%$ 对该样品的含水量重新估测, 得到的剂量率结果为 $(1.831 \pm 0.12) \text{ Gy} \cdot \text{ka}^{-1}$, 计算得出的 Al 心年龄为 $(1230 \pm 142) \text{ ka}$, Ti-Li 心年龄为 $(925 \pm 129) \text{ ka}$ 。按照样品 16244 重新获得

的年龄, 5 个样品的 Al 心和 Ti-Li 心年龄随深度都未出现倒置, 但 16243、16244 和 16245 三个样品 Ti-Li 心的年龄相对接近, 可能指示了该孔从 73.28 m 至 58.97 m 的沉积过程中沉积速率相对较高。

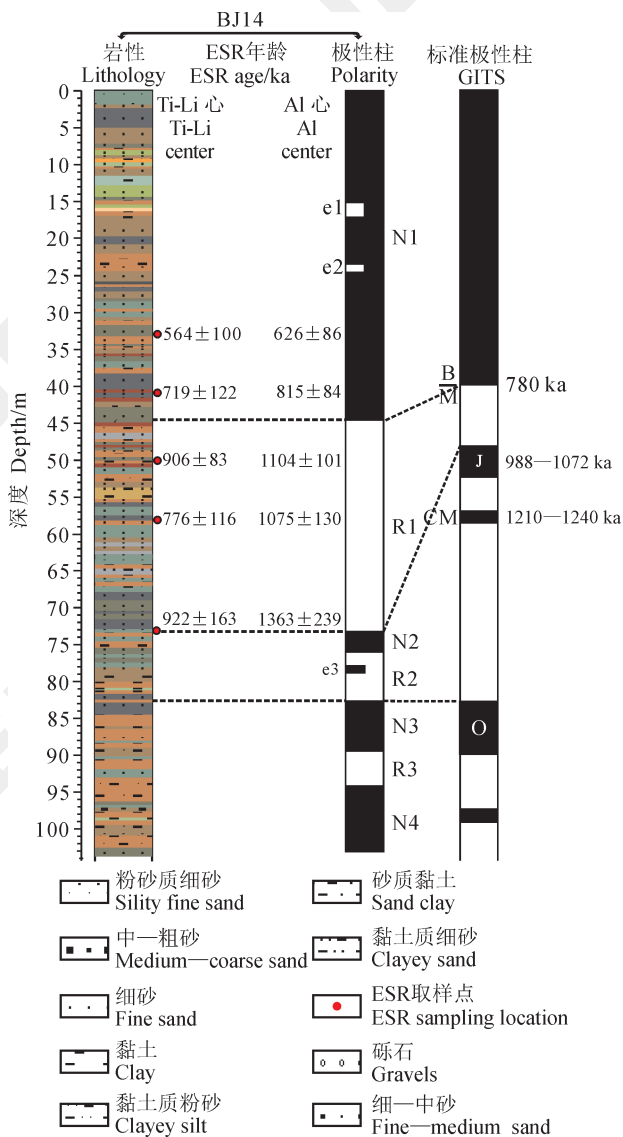
表 3 利用石英 Al 心和 Ti-Li 心 ESR 信号获得的样品年代结果
Tab.3 The results of age values of samples obtained by using the quartz Al center and Ti-Li center ESR signals

| 样品编号 Sample number | 深度 Depth/m | 剂量率 Gamma dose rate/ $(\text{Gy} \cdot \text{ka}^{-1})$ | Al 心 Al center | | Ti-Li 心 Ti-Li center | |
|-----------------------|---------------|---|-----------------|----------------|----------------------|---------------|
| | | | D_e/Gy | 年龄 Age /ka | D_e/Gy | 年龄 Age /ka |
| 16241 | 33.35 | 2.04 ± 0.15 | 1279 ± 149 | 626 ± 86 | 1154 ± 185 | 564 ± 100 |
| 16242 | 41.70 | 2.15 ± 0.16 | 1751 ± 155 | 815 ± 94 | 1545 ± 238 | 719 ± 122 |
| 16243 | 50.71 | 2.01 ± 0.15 | 2219 ± 118 | 1104 ± 101 | 1823 ± 94 | 906 ± 83 |
| 16244 | 58.97 | 2.10 ± 0.16 | 2252 ± 214 | 1075 ± 130 | 1626 ± 202 | 776 ± 117 |
| 16245 | 73.28 | 2.39 ± 0.19 | 3262 ± 513 | 1363 ± 239 | 2208 ± 350 | 922 ± 163 |

3.3 年龄可靠性的讨论——与古地磁极性年代的对比

Fan et al (2018) 对 BJ14 孔进行了详细的古地磁测年研究, 且与腾格里沙漠腹地 WEDP01 钻孔 (图 1) 的古地磁测年结果 (Li et al, 2014) 进行了对比, 可以认为古地磁结果是比较准确和可靠的, 故本文将古地磁年代作为参考年龄与 ESR 年龄进行对照。古地磁分析结果显示 BJ14 孔的 B/M (松山 (Matuyama) - 布容 (Brunhes)) 界线 ($\sim 780 \text{ ka}$) (Singer, 2014) 置于该孔深度 44.45 m 处, B/M 界线上部的 2 个样品 (16241、16242) Al 心和 Ti-Li 心年龄在误差范围内一致, 且均小于 780 ka (图 4), Rink et al (2007) 指出如果获得的沉积物 Al 心和 Ti 心年龄在误差范围一致, 则可认为 ESR 年龄是相对可靠的, 由此可以判断 16241、16242 的 Ti-Li 心和 Al 心年龄为真实的埋藏年龄。通过钻孔 41.70 m (16242) 和 50.71 m (16243) 获得的 Ti-Li 心年龄 (假设沉积速率在 41.70 m 至 50.71 m 保持定值) 推算钻孔 B/M 界线深度的沉积物 ESR 年龄为 781 ka , 与松山 (Matuyama) - 布容 (Brunhes) 倒转的时间一致, 基于以上推论, 样品 16243 的 Ti-Li 心年龄同样相对可靠。根据样品 16242、16243 的 Al 心年龄推算的结果为 905 ka , 较极性倒转时间大 110 ka , 且样品 16243 的 Al 心年龄较 Ti-Li 心年龄偏大约 200 ka (图 4), 由此可以得出样品 16243 的 Al 心较真实年龄偏大的结论。Jaramillo 极性亚时顶界位于

该孔 73.50 m, 深度为 73.28 m 的沉积物 (16245) 测得的 Ti-Li 心 ESR 年龄为 $(922 \pm 163) \text{ ka}$, Al 心年龄为 $(1363 \pm 239) \text{ ka}$ (图 4), Jaramillo 极性亚时结束的时间为 988 ka (Singer, 2014), 因此可推断 16245 Ti-Li 心接近于真实沉积年代, 而 Al 心年龄偏大。样品 16244 采集于 Jaramillo 极性亚时结束 ($\sim 988 \text{ ka}$) 至 Brunhes 正向极性时开始 ($\sim 780 \text{ ka}$) 阶段的深度范围之内 (图 4), 16244 的 Ti-Li 心年龄为 $(776 \pm 117) \text{ ka}$, Al 心年龄为 $(1075 \pm 130) \text{ ka}$, 但这两个年龄由于环境剂量率的异常造成低估 (详细解释见 3.2 章节)。根据重新估测的含水量计算的 Al 心年龄为 $(1230 \pm 142) \text{ ka}$, Ti-Li 心年龄为 $(925 \pm 129) \text{ ka}$, 这两个年龄中 Al 心年龄超出了 $988\text{--}780 \text{ ka}$, Ti-Li 心年龄在这一年龄范围内, 由于没有绝对年龄作为参考, 因此理论上可认为 Ti-Li 心年龄接近真实的地层年龄, 而 Al 心年龄偏大。样品 16243、16244 和 16245 的 Ti-Li 心年龄相对接近则指示了该孔从 73.28 m 至 58.97 m 的沉积过程中沉积速率相对较高, 该孔及腾格里沙漠腹地 WEDP01 孔的古地磁测年结果同样可以证明这一结论 (Li et al, 2014; Fan et al, 2018)。基于“多心法” (multiple-center method) 对比原则, Al 心信号晒退速率较 Ti 心慢 (Toyoda et al, 2000; Duval et al, 2015), 因此 16243、16244 和 16245 三个样品 Al 心和 Ti-Li 心年龄上的差异可以解释为沉积物在沉积前 Al 心 ESR 信号未完全晒退到稳定“残留值”。



BJ14孔磁极性地层引自 Fan et al (2018), 地磁极性年表引自 Singer (2014)。

Magnetic polarity of BJ14 core is from Fan et al (2018), while the geomagnetic instability time scale (GITS) is from Singer (2014).

图4 BJ14孔的岩石地层和磁极性地层及其与地磁极性年表的对比

Fig.4 Lithostratigraphy and magnetic polarity stratigraphy of BJ14 core and their correlations with the geomagnetic polarity time scale

白碱湖属于我国西北干旱区内有河流注入的内陆封闭性湖泊, 西北地区沙尘活动频繁, 其沉积的湖相地层必定接受了大量的风成沉积。在相对稳定的沉积盆地内, 具有相同搬运方式的沉积物在粒度特征上体现为具有一个特定范围的众数粒径 (Ashley, 1978), 沉积物的粒度分布服从自然分布函数, 粒度曲线上表现出单峰分布, 两

个或多个的搬运过程的相关沉积物为多个自然函数的和, 粒度曲线上表现出多峰分布。图5a是5个样品对应深度沉积物粒度分布频率曲线, 结果显示5个样品对应深度沉积物粒径为典型正态单峰分布, 众数粒径大约位于150—300 μm , 峰值在180—200 μm 。Dietze et al (2014) 研究表明: 粒径90—250 μm 的碎屑颗粒由风成沙组成, 主要为近地表搬运的跃迁和滚动组分; Li et al (2014) 对腾格里沙漠现代沙丘沙和钻孔表层沉积物粒度分析表明: 风成沙组分的粒径集中于120—298 μm 。5个样品对应深度沉积物粒度分布频率曲线与典型风成沙粒度频率曲线相吻合 (图5), 表明这5个样品对应深度的沉积物中风成沙成分占主导, 为典型的风成沉积。

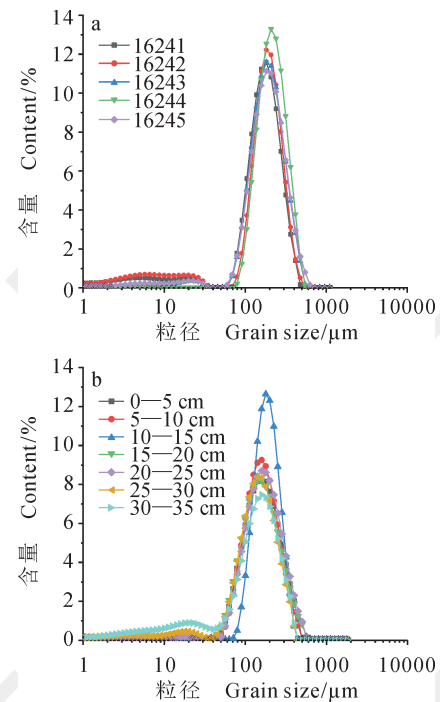


图5 样品对应深度沉积物 (a) 和腾格里沙漠表层现代沙丘沙 (b) 粒度分布频率曲线 (腾格里沙漠表层风成沙粒度数据引自李再军, 2013)

Fig.5 Grain-size distribution curves of the sediments of the depth corresponded to samples (a) and modern sand dunes on the surface of the Tengger Desert (b)

本文推测 16243、16244 和 16245 三个样品 Al 信号未完全晒退到稳定“残留值”的原因可能与特殊的沙漠环境中风成沙高速迁移的堆积过程有关, 由于沙漠环境中沙尘活动频繁, 沙粒的侵蚀、搬运和堆积本就是一个快速过程 (王飞,

2015), 在强劲的风力驱动下已埋藏一定时间的风成沙石英颗粒(已累积定量的 ESR 信号)会被重新侵蚀、搬运, 然后在极短的时间内大量堆积到湖泊水体环境中, 甚至多数沙尘天气在夜间发生(Wintle, 2008), 同时上空移动的风尘会影响阳光强度, 从而减少对近地面风尘的曝光程度。这些特殊情况都不利于 ESR 信号的晒退“回零”, 使沉积物在最后一次埋藏前其中的石英颗粒 ESR 信号有所保留, 虽然很难准确估计沉积物中石英颗粒 ESR 信号总的晒退时间, 但预计不会超过 8 个月, 由于石英 Al 心信号较 Ti 心信号完全晒退“回零”或达到“稳定值”要慢的多, 时间差距在十倍以上, 因此较短时间的暴晒足以使 Ti 心 ESR 信号充分晒退“回零”, 但难以使 Al 心 ESR 信号晒退到稳定“残留值”, 造成 Al 心测年结果的偏大。总之, ESR 信号测年可靠性的关键是基于样品在最后一次曝光前 ESR 信号已经完全晒退“回零”或达到了“稳定残留值”, 但是这种情况往往无法准确判断, 最好的方法就是测量现今采样点表层沉积物石英 Al 心 ESR 信号, 对比人工晒退前后信号的差异(Duval et al, 2015), 但这种方法受很多因素的制约, 例如无法确定过去与现今沉积物 ESR 信号晒退环境是否一致(Jain et al, 2004), 因此会对测年结果带来很多不确定的因素。

Al 心信号的稳定残留值与石英晶格深部陷阱中 Al 顺磁性中心(deep aluminium traps, DAT)的强度有关, Tissoux et al (2012) 研究指出石英的 DAT 强度依赖于样品的性质, 并且发现火山岩中石英的 DAT 强度随实验室辐照的剂量增加而增加, 而沉积物中石英的 DAT 强度不会随人工剂量的辐照而发生变化, 由此得出沉积物中石英的 DAT 继承了被剥蚀的火成岩中石英晶体的 DAT, 并且在源岩侵蚀时期 DAT 就已经达到了饱和的结论。但是如果在埋藏前沉积物中石英的 DAT 未饱和, 而在沉积过程中继续受到周围地层 α 、 β 、 γ 以及宇宙射线的辐照, 而重新达到饱和, 如此通过人工晒退得到的 Al 心信号稳定的残留值, 即 DAT, 就与计算 D_e 值时需要扣除的残余值不同, 导致 Al 心测年结果出现偏差, 这可能也是导致本文三个样品 Al 心和 Ti-Li 心 ESR 信号测年结果不一致的原因, 但是根据目前对大多数样品的统计研究, 这种现象并不普遍。

4 结论

腾格里沙漠白碱湖地区 BJ14 钻孔中 5 个不同深度的石英样品中 2 个样品的 Ti-Li 心和 Al 心测年结果在年龄误差范围内一致, 其它 3 个样品 Al 心获得的年龄较 Ti-Li 心大 200—400 ka, 偏差在 15%—20%。5 个样品中 Ti-Li 心和 Al 心年龄总体上都是随深度而增大, 呈现递增趋势, 未出现年龄倒转现象, 符合沉积规律。通过与该孔的古地磁测年结果对比发现: Ti-Li 心获得的年龄是相对可靠的, 而这 3 个样品中 Al 心测年结果偏大的原因可能与沙漠环境中风成沙高速迁移的堆积过程有关, 使得 Al 心的 ESR 信号未完全晒退, 所测年代偏大。该研究结果表明沙漠环境中风成沙石英 Ti-Li 心信号的 ESR 测年结果至少能提供中更新世更为可信的沉积年代。

致谢: 感谢中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室刘春茹研究员在实验过程及数据分析中的指导和帮助。

参考文献

- 高璐, 尹功明, 刘春茹, 等. 2009. 石英 Ti 心的 ESR 信号光晒退行为特征 [J]. *核技术*, 32(2): 116–118. [Gao L, Yin G M, Liu C R, et al. 2009. Nature sunlight bleaching of Ti center ESR signal in quartz [J]. *Nuclear Techniques*, 32(2): 116–118.]
- 李再军. 2013. 腾格里沙漠腹地钻孔揭示的沙漠形成与古环境演化历史 [D]. 兰州: 兰州大学. [Li Z J. 2013. The desert formation and paleoenvironmental evolution of the Tennger Desert from a drill core in its interior [D]. Lanzhou: Lanzhou University.]
- 王飞. 2015. 巴丹吉林沙漠形成演化的地质历史与亚洲内陆干旱化研究 [D]. 兰州: 兰州大学. [Wang F. 2015. Investigation on the geological history of Badain Jaran Desert linked with Asian inland aridification [D]. Lanzhou: Lanzhou University.]
- Ashley G M. 1978. Interpretation of Polymodal Sediments [J]. *Journal of Geology*, 86(4): 411–421.
- Beerten K, Stesmans A. 2006. The use of Ti centers for estimating burial doses of single quartz grains: a case study from an aeolian deposit ~2 Ma old [J]. *Radiation Measurements*, 41(4): 418–424.
- Dietze E, Maussion F, Ahlborn M, et al. 2014. Sediment transport processes across the Tibetan Plateau inferred from robust grain-size end members in lake sediments [J]. *Climate of the Past*, 10(1): 91–106.

- Duval M, Arnold L J, Guilarte V, et al. 2017. Electron spin resonance dating of optically bleached quartz grains from the Middle Palaeolithic site of Cuesta de la Bajada (Spain) using the multiple centres approach [J]. *Quaternary Geochronology*, 37: 82–96.
- Duval M, Guilarte V. 2015. ESR dosimetry of optically bleached quartz grains extracted from Plio-Quaternary sediment: evaluating some key aspects of the ESR signals associated to the Ti-centers [J]. *Radiation Measurements*, 78: 28–41.
- Duval M, Sancho C, Calle M, et al. 2015. On the interest of using the multiple center approach in ESR dating of optically bleached quartz grains: some examples from the Early Pleistocene terraces of the Alcanadre River (Ebro basin, Spain) [J]. *Quaternary Geochronology*, 29: 58–69.
- Duval M. 2012. Dose response curve of the ESR signal of aluminum center in quartz grains extracted from sediment [J]. *Ancient TL*, 30(2): 1–9.
- Fan Y X, Mou X S, Wang Y D, et al. 2018. Quaternary palaeoenvironmental evolution of the Tengger Desert and its implications for the provenance of the loess of the Chinese Loess Plateau [J]. *Quaternary Science Reviews*, 197: 21–34.
- Fan Y X, Zhao H, Chen F H. 2010. The equivalent dose of different grain size quartz fractions from lakeshore sediments in the arid region of north China [J]. *Quaternary Geochronology*, 5(2): 205–211.
- Gao L, Yin G M, Liu C R, et al. 2009. Natural sunlight bleaching of the ESR titanium center in quartz [J]. *Radiation Measurements*, 44(5): 501–504.
- Guérin G, Mercier N, Adamiec G. 2011. Dose-rate conversion factors: update [J]. *Ancient TL*, 29: 5–8.
- Jain M, Murray A S, Botter-Jensen L. 2004. Optically stimulated luminescence dating: how significant is incomplete light exposure in fluvial environments? [J]. *Quaternaire*, 15(1): 143–157.
- Li Z J, Sun D H, Chen F H, et al. 2014. Chronology and palaeoenvironmental records of a drill core in the central Tengger Desert of China [J]. *Quaternary Science Reviews*, 85(1): 85–98.
- Liu C R, Yin G M, Deng C L, et al. 2014. ESR dating of the Majuangou and Banshan Paleolithic sites in the Nihewan Basin, North China [J]. *Journal of Human Evolution*, 73(4): 58–63.
- Liu C R, Yin G M, Gao L, et al. 2010. ESR dating of Pleistocene archaeological localities of the Nihewan Basin, North China — preliminary results [J]. *Quaternary Geochronology*, 5(2): 385–390.
- Olley J M, Pietsch T, Roberts R G. 2004. Optical dating of Holocene sediments from a variety of geomorphic settings using single grains of quartz [J]. *Geomorphology*, 60(3/4): 337–358.
- Prescott J R, Hutton J T. 1994. Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: large depths and long-term time variations [J]. *Radiation Measurements*, 23(2/3): 497–500.
- Rink W J, Bartoll J, Schwarcz H P, et al. 2007. Testing the reliability of ESR dating of optically exposed buried quartz sediments [J]. *Radiation Measurements*, 42(10): 1618–1626.
- Rosina P, Voinchet P, Bahain J J, et al. 2014. Dating the onset of Lower Tagus River terrace formation using electron spin resonance [J]. *Journal of Quaternary Science*, 29(2): 153–162.
- Singer B S. 2014. A Quaternary geomagnetic instability time scale [J]. *Quaternary Geochronology*, 21(1): 29–52.
- Sun D H, Bloemendal J, Yi Z Y, et al. 2011. Palaeomagnetic and palaeoenvironmental study of two parallel sections of late Cenozoic strata in the central Taklimakan Desert: implications for the desertification of the Tarim Basin [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 300(1/2/3/4): 1–10.
- Tissoux H, Falguères C, Voinchet P, et al. 2007. Potential use of Ti-center in ESR dating of fluvial sediment [J]. *Quaternary Geochronology*, 2(1/2/3/4): 367–372.
- Tissoux H, Toyoda S, Falguères C, et al. 2008. ESR dating of sedimentary quartz from two pleistocene deposits using Al and Ti-centers [J]. *Geochronometria*, 30(1): 23–31.
- Tissoux H, Voinchet P, Lacquement F, et al. 2012. Investigation on non-optically bleachable components of ESR aluminium signal in quartz [J]. *Radiation Measurements*, 47(9): 894–899.
- Toyoda S, Falguères C. 2003. The method to represent the ESR signal intensity of the aluminum hole center in quartz for the purpose of dating [J]. *Advances in ESR applications*, 20: 7–10.
- Toyoda S, Voinchet P, Falguères C, et al. 2000. Bleaching of ESR signals by the sunlight: a laboratory experiment for establishing the ESR dating of sediments [J]. *Applied Radiation & Isotopes*, 52(5): 1357–1362.
- Wintle A G. 2008. Luminescence dating: where it has been and where it is going [J]. *Boreas*, 37(4): 471–482.
- Yin G M, Lin M, Lu Y C, et al. 2007. Preliminary ESR dating results on loess samples from the loess-paleosol sequence at Luochuan, Central Loess Plateau, China [J]. *Quaternary Geochronology*, 2(1/2/3): 381–385.
- Zhang H C, Peng J L, Ma Y Z, et al. 2004. Late quaternary palaeolake levels in Tengger Desert, NW China [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 211(1/2): 45–58.