碳质样品铀系年龄研究

——两组份的混合模式*

夏 明 张承蕙 马志邦

（中国科学院地质研究所，北京）

应用两组份的混合线模式成功地测试了泥炭样品的年龄，为铀系年代学开拓了又一应用领域，为研究第四纪历史记录提供有意义的科学数据．对泥炭样品开展的实验研究以及若干测试结果已作了报道[1]，本文将从理论上阐述泥炭样品两组份的设想，混合线模式测定年龄的依据和例证以及若干问题的讨论．

一、泥炭样品的两组份——腐植酸的年龄

从测定地质年龄的意义上看，我们把泥炭样品人为地分成两个组份：腐植酸相和碎屑相．腐植酸的年龄代表泥炭形成的早期年代，而碎屑相由碱不溶的有机物和各种无机物质（矿物）组成．不言而喻，主要的任务是如何测定出腐植酸相的年龄．

另一方面，任何一种化学方法都不可能完全地把腐植酸相和碎屑相截然分开，只能使用某种溶剂把腐植酸相主要部分提取出来，与此同时，不可避免会有少量碎屑相物质也被提取．那么如何去掉这部分被提取碎屑物质的影响，或者说去掉碎屑污染，是混合线模式测定年龄之关键．

图 1 展示出泥炭样品的两相，即腐植酸相（h）和碎屑相（D）与碱溶部分（al）和碱不溶残渣部分（R）之间的关系．

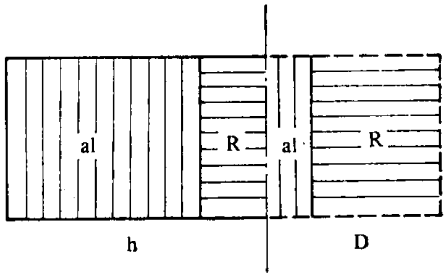


图 1　泥炭两组份设想示意图

泥炭是用稀碱溶液分解的，碱溶部分提取的是腐植酸和少量的碎屑物质（图 1），显然，碱不溶残渣部分主要含有碎屑相和少量的腐植酸．不同浓度的碱溶液提取腐植酸的量不同，即使同一浓度碱溶液也会因为实验条件的差异、操作的不一致性，也会使被提取腐植酸量有较大差别．

本文 1986 年 5 月 19 日收到．

* 中国科学院科学基金资助的课题．

应该强调的是，本文认为，各种核素在腐植酸相和碎屑相中的浓度、分布和存在状态是不同的．因而在碱溶和碱不溶残渣部分中，各种核素的浓度及其同位素强度比值也应有较大的差异．当碱溶和碱不溶残渣部分中，腐植酸和碎屑相之间的比例关系发生变化时，核素的浓度及同位素比值也应随之发生变化．

二、混合线模式

如图 1 所示，用稀碱溶解泥炭样品时，类似不纯碳酸盐[2]，各核素将有下列关系：

在碱溶部分 (al) 中

$$^{232}Th_{al} = a_1^{232}Th_h + a_2^{232}Th_D, \tag{1}$$

$$^{230}Th_{al} = a_1^{230}Th_h + a_2^{230}Th_D, \tag{2}$$

$$^{234}U_{al} = a_1^{234}U_h + aU_2^{234}{}_D, \tag{3}$$

$$^{238}U_{al} = a_1^{238}U_h + a_2^{238}U_D. \tag{4}$$

在碱不溶残渣部分 (R) 中

$$^{232}Th_R = a_3^{232}Th_h + a_4^{232}Th_D, \tag{5}$$

$$^{230}Th_R = a_3^{230}Th_h + a_4^{230}Th_D, \tag{6}$$

$$^{234}U_R = a_3^{234}U_h + a_4^{234}U_D, \tag{7}$$

$$^{238}U_R = a_3^{238}U_h + a_4^{238}U_D. \tag{8}$$

很明显，$a_1 + a_3 = 1$，$a_1 \gg a_3$；$a_2 + a_4 = 1$，$a_4 \gg a_3$．假定腐植酸相不存在^{232}Th，即$^{232}Th_h = 0$，则

$$a_2 = \frac{^{232}Th_{al}}{^{232}Th_D} \quad \left(\text{或 } a_4 = \frac{^{232}Th_R}{^{232}Th_D}\right). \tag{9}$$

从公式 (2) 和 (3) 并代入 a_2，可以得出

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{234}U}\right)_h = \frac{\left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)_{al} - \left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)_D}{\left(\frac{^{234}U}{^{232}Th}\right)_{al} - \left(\frac{^{234}U}{^{232}Th}\right)_D}. \tag{10}$$

公式 (5)、(6) 和 (7) 可以给出残渣 (R) 与碎屑相 (D) 之间的关系，并代入公式 (10)，则

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{234}U}\right)_h = \frac{\left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)_{al} - \left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)_R + a_3\frac{^{230}Th_h}{^{232}Th_R}}{\left(\frac{^{234}U}{^{232}Th}\right)_{al} - \left(\frac{^{234}U}{^{232}Th}\right)_R + a_3\frac{^{234}U_h}{^{232}Th_R}}, \tag{11}$$

运算后得出

$$\left(\frac{^{230}Th}{^{234}U}\right)_h = \frac{\left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)_{al} - \left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)_R}{\left(\frac{^{234}U}{^{232}Th}\right)_{al} - \left(\frac{^{234}U}{^{232}Th}\right)_R}. \tag{12}$$

同理可以得出

$$\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_h = \frac{\left(\frac{^{234}U}{^{232}Th}\right)_{al} - \left(\frac{^{234}U}{^{232}Th}\right)_R}{\left(\frac{^{238}U}{^{232}Th}\right)_{al} - \left(\frac{^{238}U}{^{232}Th}\right)_R}. \tag{13}$$

不难看出，如果以 $\frac{^{230}Th}{^{232}Th}$ 对 $\frac{^{234}U}{^{232}Th}$ 作图，直线的斜率就是 $\left(\frac{^{230}Th}{^{234}U}\right)_h$ 与此相似，在 $\frac{^{234}U}{^{232}Th}$ 对 $\frac{^{238}U}{^{232}Th}$ 的图中直线的斜率为 $\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_h$，求出腐植酸相中这两对同位素比值，就可以计算出年龄[3].

以 ^{230}Th-^{234}U（或 ^{234}U-^{238}U）为例，将公式（12）展示在图 2 .

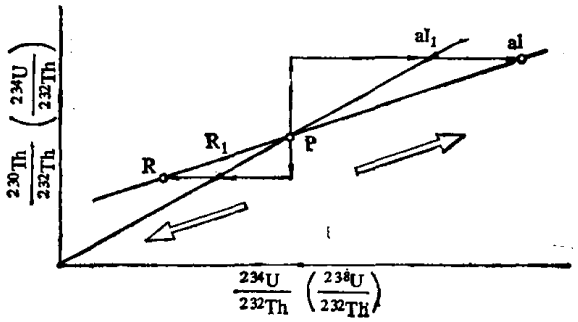


图 2　混合线模式的图解

当 P 点数据变化时，例如碱溶部分中 ^{232}Th 减少了 Δm 量，P 点将移至 al_1，考虑到初始的 $(^{230}Th/^{232}Th)_0$ 比值，al_1 点落在 al 点．与此同时，碱不溶残渣部分增多了 Δm 量的 ^{232}Th，P 点数据将通过 R_1 点移至 R 点．al_1-P-R_1 是通过座标零点，al-P-R 就是混合线，其斜率是经过校正碎屑污染之后的腐植酸的 $^{230}Th/^{234}U$（或 $^{234}U/^{238}U$）.

不难看出，尽管由于腐植酸提取量等因素使同位素比值发生变化，但碱溶和碱不溶残渣部分的数据对仍然会按混合线相反方向移动（图 2 箭头所示），也就是说，从理论上讲，这些数据对均应落在混合线上.

三、实 例 验 证

为了检验两组份的混合模式测定泥炭年龄的可行性，我们做了大量的实验，取得了成功的结果．这里仅举两个实例加以说明（图 3）.

在图 3 的实例中所有碱溶数据均在混合线的右上方，残渣部分数据在该线的左下方，全溶点位于中间．碱溶和残渣数据对的分布和移动方向与本文上述的理论推测完全一致．所有数据点全部落在混合线上，并且具有很好的线性关系．相关系数对于 B-5 的 $(^{234}U/^{238}U)_h$ 和 $(^{230}Th/^{234}U)_h$ 分别为 0.97 和 0.96．对于 K-29 的 $(^{234}U/^{238}U)_h$ 和 $(^{230}Th/^{234}U)_h$ 分别为 0.997 和 0.996.

B-5 全溶的 $^{230}Th/^{234}U$ 为 0.99，K-29 全溶的 $^{230}Th/^{234}U$ 为 1.05，处于放射性平衡状态．也就是说，泥炭样品作为一个整体，用铀系方法无法测定年龄．然而用两组份的设想处理样品时发现，腐植酸的 $^{230}Th/^{234}U$ 均小于“1”，分别为 43×10^3 a 和 37×10^3 a．这些年龄数据与 ^{14}C 年龄数据基本一致，与地质背景吻合，表明数据是可信的.

这些数据有说服力地证明，本文提出的把泥炭作为两组份的混合体，测定腐植酸的年龄是合理的；应用混合线模式校正碎屑污染的影响，测定年龄数据是可靠的.

四、讨　　论

混合线模式认为，腐植酸在泥炭样品中仍保持着封闭体系，即在它形成之后直到样品被分

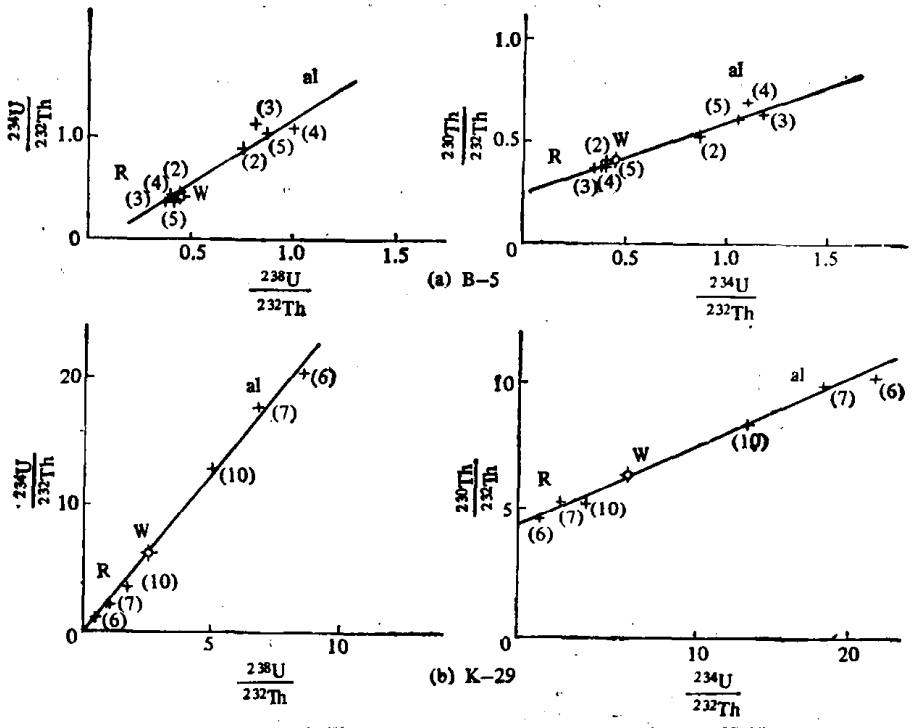


图 3　泥炭样品 B-5(a) 和 K-29(b) 的混合线模式

析测试这段时期内，^{230}Th，^{234}U 核素没有迁移出，也没发生过次生加入，同时也没有 ^{232}Th 的加入，这个前提是十分重要的.

应用混合线模式成功地测定出泥炭样品年龄的重要条件是腐植酸要占泥炭样品总重量的30%以上；在碱溶时碎屑相的核素应按公式 (1)—(4) 等比例的进入碱溶部分. 腐植酸量少或存在元素之间的分馏，都会给测定年龄带来很多不确定因素.

随着泥炭埋藏的深度，碳化程度加强，泥炭样品的主体转入褐煤，腐植酸愈来愈少. 与此同时，有可能在腐植酸中加入了新成分，或者说，在较老的腐植酸相加入年轻物质，有可能使铀系方法给出之泥炭年龄偏低.

从多数泥炭样品全溶数据来看，落在混合线上，同时位于碱不溶残渣一端居多数，表明各核素的量主要集中在碱不溶部分，或者说，与腐植酸相相比，碎屑相中各核素量大得多，因此才出现泥炭样品作为整体 $^{230}Th/^{234}U$ 比值处于放射性平衡这一现象.

在 ^{230}Th-^{234}U 坐标体系中，混合线不通过零点与 Y 轴相交为正值，意味着碎屑相物质的年龄大于腐植酸相的年龄. 分析测试结果表明，多数碎屑相中 $^{230}Th/^{234}U$ 趋于平衡值，即年龄相当老. 也就是说，碎屑相物质由老的有机和无机物质组成这一假定也是适宜的，同时也符合地质情况.

两组份的混合线模式为解决广泛分布泥炭的定年提供了有效的途径，也为解决较为复杂体系的定年提供了有价值的思路.

参　考　文　献

[1] 夏明、张承惠、马志邦，科学通报，31(1986)，8：600—603.

[2] Ku, T. L. and Liang Zhuocheng, The dating of impure carbonates with decay-series isotopes, *Nuclear Instr. and Methods in Physics Research*, 223(1984), 563—571.

[3] 夏明，地质科学，1984，1：13—25.