碳质样品的铀系年龄研究

——实验程序和初步结果

夏 明 张承蕙 马志邦

（中国科学院地质研究所，北京）

近二十年来，铀系不平衡法及其应用研究取得了很大进展．在广泛测定更新世纯碳酸盐沉积物年龄方面，铀系方法取得了很大成就．然而，很多碳酸盐沉积物不纯、含有碎屑物质，主要是硅酸盐矿物．碎屑物质的存在是铀系年代学的主要问题之一，因为不能用简单的物理方法把它与碳酸盐组份分开．为了尝试这种混合体系定年，不少作者，诸如 Szabo 和 Rosholt[1]、Kaufman 等[2]、Schwarcz[3]、Ku 等[4,5]、Ivanovich 等[6]在混合体系定年模式方面曾试用修改衰变方程式和数学处理不平衡数据．

然而把铀系方法应用在含碎屑杂质的碳质物质上的尝试几乎没有作过．普遍存在于泥炭沼泽和湖相沉积物区域的泥炭定年（作为例子）假如可能，将为对晚第四纪感兴趣的地球科学家提供一个重要工具．在这篇文章中，我们提出对这一可行性研究的某些结果和适用于这一研究的实验流程．

一、假 定 条 件

测定任何样品年龄的一项基本准则是从样品形成到实验测试这段时期，对于核素迁移而言保持了封闭体系．因此，未重结晶的文石和洞穴纯方解石被看成为理想的封闭体系．相反，很多碳酸盐中存在着 ^{232}Th，这意味着存在碎屑组份，表明样品中赋存一定数量的非放射成因的 ^{230}Th．我们提出分析泥炭样品方法的假定条件是，样品为两组份的混合：腐植酸相中全部 ^{230}Th 是放射成因的(不存在 ^{232}Th)；碎屑相含有 ^{230}Th、^{232}Th、^{234}U 和 ^{238}U 核素，母子体之间不一定处于放射性永久平衡．

生物岩类含有相当数量的植物碎屑(泥炭、褐煤、黑色褐煤等)，其本身含有大量的腐植酸，实际上，是腐植酸的矿物形式．因此，第二个假定条件：样品中腐植酸年龄是沉积物形成的年代，或者代表从有机物向褐煤泥炭发育的早期阶段．于是，^{232}Th 成为碎屑物质相占混合物中份额的指示标志．

二、实 验 程 序

用机械方法从碎屑中分离泥炭-腐泥充填物是困难的．为了达到分离目的，采用稀碱淋取泥炭样品流程．测定腐植酸年龄的实验程序，我们建议如下：

1. 粉末样称重～3 克，放入 200ml 烧杯．

本文 1985 年 7 月 10 日收到．

2. 加 50ml 1—10%NaOH，温热 0.5 小时.

3. 用 200ml 离心管离心样品. 上清液存坩埚.

4. 蒸馏水洗碱不溶残渣，离心，转入坩埚.

5. 蒸干坩埚中碱溶液和碱不溶残渣.

6. 马弗炉加热 500℃，4 小时.

7. 用水溶解碱部分，转入 500ml 烧杯，加浓 HCl 至酸形式，加少量 (5—10ml) H_2O_2.

8. 加 25mg Fe^{3+} 和适量的 ^{232}U-^{228}Th 示踪剂.

9. 加浓 NH_4OH 至溶液出沉淀 (pH = 7—8)，离心，去掉上清液，少量蒸馏水洗残渣.

10. 8*N* HCl 溶解残渣，倾入阴离子交换柱 (AG1×8 100—200 目 1×8cm)，100ml 8*N* HCl 洗柱，流速：1 滴/5 秒.

11. 100ml 0.1*N* HCl 从柱上洗脱铀.

12. 蒸干，10ml 10*N*HCl 取出，异丙醚萃取铁，加 20ml 60%NH_4NO_3，TBP-CCl_4 萃取，0.007% 铀试剂—III 反萃取.

13. 分光法测铀浓度.

14. 蒸干，0.4 mol/LTTA-二甲苯，pH = 3.5 萃取铀，点在不锈钢片上.

15. 向从阴离子洗脱的含钍流出液加 25mg Fe^{3+} 载体，用 NH_4OH 调 pH = 7—8，离心.

16. 4*N* NaOH 热溶液洗 Al.

17. 10ml 4*N*HCl 溶解 Th，通过阳离子交换柱 (AG50 × 8 200—400 目，1×8cm).

18. 100ml 4*N*HCl 洗柱.

19. 100ml 4.5*N*H_2SO_4 洗脱钍.

20. 蒸干，1ml 浓 HNO_3 取之.

21. 0.4 mol/LTTA-二甲苯，pH = 1.5 萃取钍，点在不锈钢片上.

22. 灼烧薄源(片)，~1000℃，测 α 谱.

用 HF 和 $HClO_4$ 混合液全溶碱不溶残渣，加热，蒸干，10ml 8N HCl 溶解. 铀和钍的化学分离及纯化同上述建议的碱溶步骤一致.

应用的 α 谱仪配备硅面垒探测器. U 和 Th 的 α 谱测试是在低真空室($(4—5)\times10^{-2}$毛)进行的，能量分辨率 (FWHM) 为 40—50KeV (5.15MeV). 测试时间视样品的强度、化学回收率和所要求误差而定. 每个薄源(片)的计数时间为 2—5 天，在这个时间范围内仪器系统十分稳定. 铀谱中的 ^{238}U、^{234}U 和 ^{232}U 和钍谱中的 ^{232}Th、^{228}Th 和 ^{230}Th 取 270KeV 范围内峰面积下的总计数. 所测得 U 和 Th 同位素 α 谱进行各种因素的校正，包括：(1) 可变本底的校正；(2)铀同位素 α 谱的校正；(3)钍同位素 α 谱的校正[7,8].

三、结　果

应用上述实验程序，碱溶 (al) 和碱不溶相 (R) 的分析数据列在表 1. 表 1 中引用的计数统计误差为 $\pm1\sigma$. 腐植酸含量值是近似的. 从不溶残渣重量估计得出，这些数据表明泥炭-褐煤成岩过程中泥炭碳化的程度.

根据表 1 $^{230}Th/^{232}Th$ 对 $^{234}U/^{232}Th$ 和 $^{234}U/^{232}Th$ 对 $^{238}U/^{232}Th$ 作图展示在图 1. 在混合线图中，K-29 样品的碱溶和碱不溶残渣相的各数据点在误差范围内均在一条直线上.

表 1　K-29 样品碱溶和不溶相的分析数据

样品编号		腐植酸 %	$^{238}U/^{232}Th$	$^{234}U/^{238}U$	$^{230}Th/^{232}Th$	$^{230}Th/^{234}U$	$^{234}U/^{232}Th$
K-29 (全)			2.63±0.11	2.26±0.05	6.26±0.09	1.05±0.02	5.94±0.14
K-29-5	al	58.9	6.15±0.32	2.68±0.05	8.88±0.40	0.55±0.02	16.14±0.79
	R		0.58±0.03	1.72±0.10	4.52±0.10	4.62±0.11	0.98±0.03
K-29-6	al	57.7	8.46±0.46	2.34±0.04	10.03±0.40	0.50±0.01	19.94±0.88
	R		0.53±0.03	1.49±0.05	4.59±0.12	5.81±0.12	0.79±0.03
K-29-7	al	47.0	6.90±0.39	2.50±0.04	9.71±0.50	0.56±0.01	17.28±0.99
	R		1.11±0.04	1.89±0.04	5.08±0.09	2.42±0.06	2.10±0.06
K-29-10	al	26.8	5.06±0.39	2.53±0.06	8.31±0.44	0.65±0.03	12.83±0.78
	R		1.73±0.05	2.10±0.04	5.08±0.14	1.40±0.03	3.63±0.11

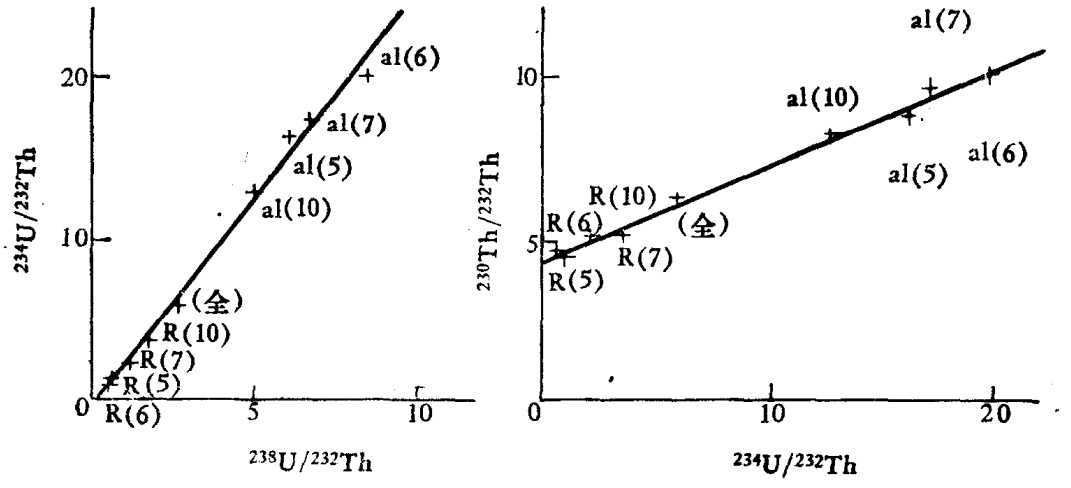

图 1　K-29 样品的 $^{230}Th/^{232}Th$ 对 $^{234}U/^{232}Th$ 和 $^{234}U/^{232}Th$ 对 $^{238}U/^{232}Th$ 图

K-29 样品中腐植酸各项同位素比值以及根据 Ku 等[9]混合线模式(对碳酸盐)计算的腐植酸年龄均列在表 2. 表 2 中的数据是用最小二乘法求出的. 相关系数对于 $(^{230}Th/^{234}U)_h$ 为 0.996, 对于 $(^{234}U/^{238}U)_h$ 为 0.997.

表 2　K-29 样品腐植酸的同位素比值和年龄

编　号	$^{230}Th/^{232}Th$*	$^{234}U/^{238}U$	$^{230}Th/^{234}U$	年龄×1000
K-29	4.32±0.07	2.54±0.07	0.30±0.01	37±1.5

* 初始比值.

K-29 样品的 ^{14}C 年龄为距今 40300±300 年*,与表 2 中给出的结果一致. 图 1 中各数据点非常好的线性表明, 满足了没有分馏的假定条件,如果没有分馏, 那么对于碱溶-不溶残渣

* 顾德隆教授 (Ku, T. L. 南加州大学)提供的.

各对数据而言，碱溶相数据点总是在不溶残渣相数据点的右上方．碱溶（腐植酸）和不溶残渣两组份分析结果似乎意味着本文提出的用于混合线模式测定碳质样品年龄的假定条件，可能是十分接近和合理的。

参 考 文 献

[1] Szabo, B. J. and Rosholt, J. N., *J. Geoph. Res.*, **74**(1969), 3253—3260.

[2] Kaufman, A., Broecker, W. S., Ku, T. L. and Thurber, D. L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**(1971) 1155—1183.

[3] Schwarcz, H. P., *McMaster Univ. Techn. Memo* 79-1, 1979, 14.

[4] Ku, T. L., Bull, W. B., Freeman, S. T. and Knauss, K. G., *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **90**(1979), 1063—1073.

[5] Ku, T. L. and Joshi, L. U., *J. Radioanalytical Chemistry*, **67**(1981), 2: 351—358.

[6] Ivanovich, M., in *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1982, 56—78.

[7] Xia Ming and Zhou Xiuyun, *Geochemistry*, **6**(1983), 3: 268—277.

[8] 夏明，地质科学，1984，1：13—25.

[9] Ku, T. L. and Liang, Z. C., *Nuclear Instr. and Meth. in Physics Res.*, **223**(1984), 563—571.