

电子自旋共振法年龄测定研究

彭子成 梁任又 金嗣昭 黄培华 全裕才*

(中国科学技术大学)

提 要: 电子自旋共振 (ESR) 法适用于第四纪样品的年龄测定。本文报道近 2 年来作者等对鹿角、丽蚌、石笋、黄土、珊瑚和贝壳样品的年龄测定, 其结果与地层、TL 和 ^{14}C 年龄相符。预示 ESR 法将会成为第四纪年代学研究的有力工具。

主题词: ESR 年龄 第四纪年代学

近 10 年来国外在第四纪年代学的研究中采用新的测试技术——电子自旋共振 (ESR) 法年龄测定^[1]。该方法可应用于骨化石、贝壳、珊瑚、泉华、洞穴沉积物 (如石笋、石钟乳、钙华板)、断层泥和黄土中石英、火山灰中长石等样品的年龄测定, 以及地热和活动断层史的研究。可测定的年龄范围从几千年至几百万年之间, 复盖了整个第四纪。已引起地学和考古界的重视。

矿物晶体自形成后受到了自身以及周围的 α 、 β 、 γ 等放射性的辐照, 可产生顺磁性的电子和空穴中心。这些中心 (或陷阱) 的数量 (可由特征的 ESR 峰的强度来度量) 与所受到的总辐照剂量 (TD) 成比例。TD 值用人工辅加辐照的方法得出。再测定样品以及周围介质中铕、钆、钾的含量, 并根据 Bell 表可计算得出矿物每年所受到的年剂量 (D)。样品的年龄即可由 (TD/D) 得到^[1]。

作者等从 1985 年开始 ESR 年代法的研究。实验使用西德 Brucker 公司制的 ER-200D-SRC 型电子共振波谱仪, 加拿大原子能公司生产的 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 源 (4 万居里), 英国制的级联 α 对铀钍测定仪, 以及美国 TL 公司的 951 型原子吸收分光光度计等仪器设备。

文献 [2] 研究了来自四川鲜水河地震活动带的泉华和鹿角样品。ESR 的测试表明, 鹿角样品在 $g=2.0013$ 处有一个明显的峰。它的强度随着人工 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 源的增强而线性地增加 (相关系数为 0.99)。由线性外延可得到 TD 值为 178.7 GY (戈瑞, 剂量单位)。同样, 从泉华样品的 ESR 峰强度的增长线得到了相应的 TD 值为 1.69 GY。已知泉华的 ^{14}C 年龄为 11.2 千年, 由此可得出泉华所受到的年剂量为 0.143 mGY (毫戈瑞)/a (年)。借用此值, 可估算出鹿角的年龄为 1.25 百万年, 它与野外地层背景相一致。但是, 由于没有直接测定鹿角的年剂量, 而不同样品所受到的年剂量可能是极不相同的。所以, 这个早期的年龄数据不够严谨。

处理泥河湾地层的丽蚌样品时^[8], 开始注意上述问题。丽蚌样品经丙酮清洗后, 轻微

本文 1988 年 3 月 25 日收到, 7 月 6 日收到修改稿。

* 徐玉平参加了石笋的研究工作。冯元保、陈跃、邱中朗、赵希涛提供了地质样品。李虎候指导了热释光方面的工作。

1) 彭子成: 一种第四纪地质年龄测定的新方法——电子自旋共振年龄测定法, (《海洋地质与第四纪地质》待刊)。

研磨成80—120目, 称重150mg, 并用 ^{60}Co - γ 源辐照。由天然和人工辐照的样品都能得到 $g = 2.0007$ 的ESR峰。这是由典型的 CO_3^{2-} 陷阱电子产生的。根据该峰强度随人工辐照剂量变化的增长线(相关系数为0.999)可得到TD值为2 KGY。另外, 该样品的铀、钍、钾的含量分别为2.51ppm、0.38ppm和0.21%。在取 $K\alpha$ 值(α 放射性相对于 β 和 γ 的辐照效率)为0.1后, 可根据Bell表^[1]计算出年剂量为1.64mGY/a。这样丽蚌-2样品的年龄为 1.22 ± 0.18 百万年。同时, 还测定了丽蚌-1样品的年龄为 1.37 ± 0.20 百万年。按更新世两分法的原则, 与丽蚌样品相应的第二层段应属早更新世晚期。此结果表明, 用ESR法测定碳酸盐化石样品对划分第四纪早期地层有着积极意义。

ESR法中 $K\alpha$ 的取值准确与否会影响到年剂量(D)的可靠性。国外学者对不同地质样品做了大量的测试工作^[1]。结果表明碳酸盐类的 $K\alpha$ 值在0.1—0.6范围内。若如国外某些文献报道, 按实践经验取 $K\alpha$ 值(即不进行实测), 就可以使年龄的误差高至 $\geq 30\%$ 。为此, 在研究北京周口店第四地点洞穴的石笋样品时¹⁾, 作了较繁复的 $K\alpha$ 测定。

为了探明当方解石矿物形成时其ESR时钟能否拨到零, 测试了分析纯的无水 CaCO_3 试剂样品。经x衍射分析证实这些粉末是由方解石晶体组成。纯的碳酸钙样品可在 $g = 1.986$, 2.0023, 2.006和2.0262处出现ESR峰。这些峰的强度增长线都是十分理想的直线, 各相关系数为0.995—0.996。这些直线都通过坐标零点, 即TD=0, 相应的年龄值($T = \text{TD}/D$)也为零(图1)。这样就证实了方解石矿物形成时, ESR时钟拨零的计时基础。随后用TL(热释光)

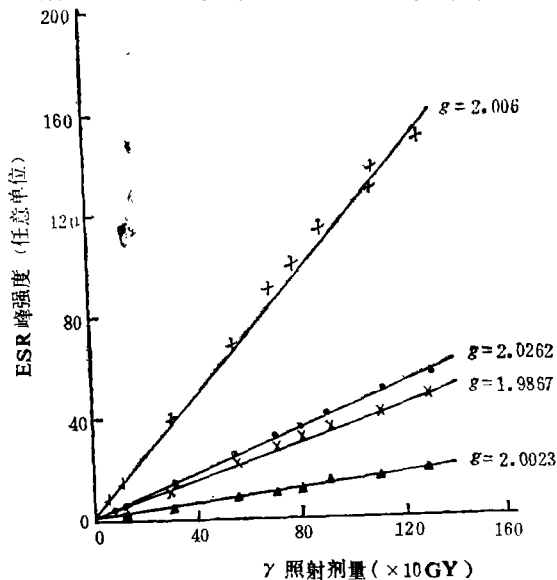


图 1: 合成方解石ESR谱的增长线

ESR signal growth lines for the synthetic calcite

和ESR法同时测定了周口店石笋样品的 $K\alpha$ 值, 分别为0.097和0.096。这两个结果的一致说明了国外研究ESR测年法的文献使用TL法测定 $K\alpha$ 值的合理性。同时, TL法测定程序比ESR法简单得多。在研究石笋样品时还注意到其内部铀、钍、钾的量很低。如周口店样品含铀量

1) 彭子成、徐玉平等: 方解石的辐照响应和ESR年代法的研究, (《地球化学》待刊)。

为 $0.13-0.24\text{ppm}$ ，而钍和钾的量近似为零。所以必须考虑洞穴的环境剂量。这里采用了李虎候同志提供的 0.7mG Y/a 的数据¹⁾。实验结果表明周口店石筍的平均年龄为 6.0 ± 0.9 千年。此与 6.5 ± 0.4 千年的 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 平均年龄十分相近。

洛川黄土的年龄测定是第四纪地质学者关注的问题之一。作者等研究了S-7古土壤层的年龄²⁾。在样品前处理的过程中把选出的石英经氢氟酸处理1小时。这样剥去表层(约 $10\mu\text{m}$ 厚度)的石英就可以忽略 α 辐照的影响，也就无需测定 $K\alpha$ 值，简化了实验的程序。在室温下把处理过的石英用ESR波谱仪测试，即可得到明显的 E' 峰($g=2.0005$)。这是因硅氧的 SP_3 杂化轨道上存在不成对电子产生的顺磁峰。由该峰的增长线(相关系数为 0.999)可得到TD值为 2.95KGY 。此外，从样品的铀(2.6ppm)、钍(13.5ppm)和钾(2.1%)的含量计算出年剂量 D 为 4mG Y/a 。这样，S-7层年龄为 73.8×10^4 年。此值与TL和古地磁法测定的结果一致。值得指出的是，我们曾用等温衰退法(thermal annealing method)测出了 E' 峰的平均寿命为 6×10^8 年，这与苏联学者测定其它来源的石英样品所得的结果相同。这个数值为黄土底界的研究，以及第四纪界面的划分提供了年代范围可测定的依据。

为了检验目前的实验条件能否测定几千年范围内的地质样品，曾测试过珊瑚和贝壳³⁾。珊瑚样品来自南海鹿回头水尾岭，属菊花珊瑚。从珊瑚的ESR谱(图2)表明有A($g=2.0058$)、B($g=2.0032$)、C($g=2.0007$)和D($g=1.998$)四个峰。它们相应由 CO_3^{2-} (空穴型)和 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (电子型)的陷阱中心产生。按文献(4)报道选用C峰为测年基础。由C峰的强度增长线可得出相关系数为 0.99 的线性方程，并计算出TD值为 3.22GY 。另外，已知该样品含

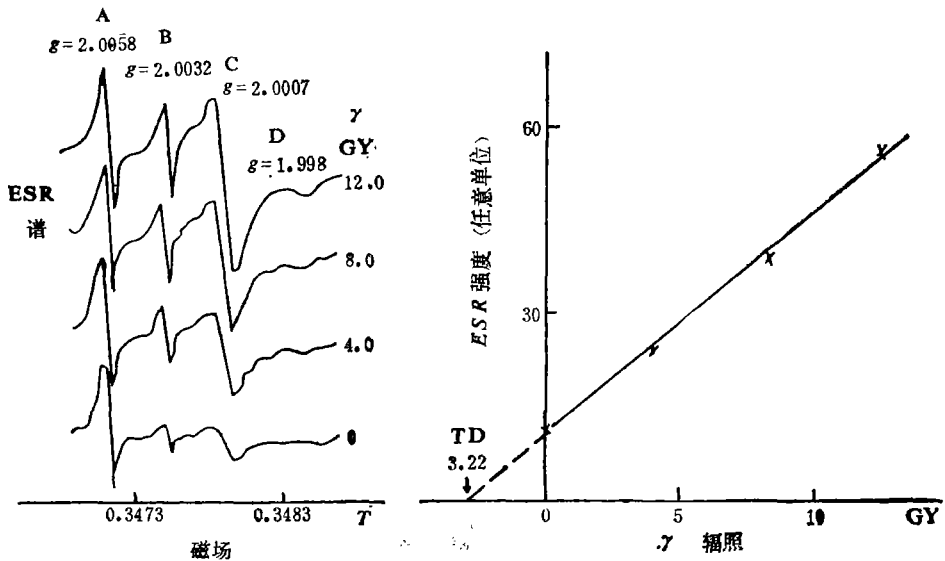


图2 珊瑚样品的ESR谱及其强度的增长线

ESR spectra and signal growth line for the coral sample

1) 据李虎候同志给作者的信。

2) 金嗣焰、彭子成等：洛川黄土的ESR研究(《科学通报》待刊)。

3) 彭子成、梁任又等：用电子自旋共振法测定珊瑚和贝壳的年龄研究，(《海洋学报》待刊)。

铀为2.73ppm, 含钍和钾为零。我们采用了封闭-不平衡年剂量模式¹⁾, 计算得到珊瑚的年龄为 4.09 ± 0.61 千年。此值落于 5.0 ± 0.2 千年 ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 法)和 3.75 ± 0.19 千年 (^{14}C 法)之间, 在误差范围内与 ^{14}C 法测定的结果一致。

贝壳的样品采自山东鲍鱼岛。该样品的ESR峰也十分典型, 与珊瑚的4个峰位一样。但贝壳的C峰随 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 源的强度增加呈饱和趋势。我们用对数拟合方法^[1]求出TD为5.31GY。同样用封闭-不平衡年剂量模式计算得到年龄值为 1.66 ± 0.25 千年, 此与 ^{14}C 法测得的 1.69 ± 0.10 千年一致。

二年多的实际工作表明用ESR法对第四纪的不同样品, 跨度在几千年至几百万年之间的年龄测定是有效的。诚然, 由于该方法的发展毕竟还只有10余年的历史, 很多理论和技术问题如沉积物的时钟拨零, 年剂量的模式计算, 骨化石的ESR辐照响应等都有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Henning, G.J. and Grun R., ESR dating in Quaternary geology, *Quaternary Science Reviews*, 2, 1983.
- [2] 黄培华、彭子成等: 电子自旋共振法测定第四纪物质年龄的研究, 科学通报, 第6期, 1986年。
- [3] 金嗣炤、梁任义等: 第四纪早期丽蚌的ESR年龄测定与泥河湾动物群的年代, 中国科学技术大学学报, 第4期, 1987年。
- [4] Ikeya, M., Dating and age determination of biological material, Billing & Sons Limited, Worcester, 1986.

1) 彭子成: TL和ESR年代测定法中年剂量模式计算的讨论, (《核技术》待刊)。

THE STUDIES OF AGE DETERMINATIONS BY ESR METHOD

Peng Zicheng, Liang Renyou, Jin Sizhao, Huang Peihua, Quan Yucai

(University of Science and Technology of China)

Subject terms: ESR dating, The Quaternary chronology

Abstract

ESR dating, suited for the Quaternary samples, has been developed abroad in recent decade. The determinations of deer horn, lamprotula, stalagmite, loess, coral and shell samples by ESR dating have been described in this paper.

The ESR age of deer horn from Xianshui River and lamprotula from Nihe-wan are 1.25 and $1.22-1.37 \times 10^6$ yrs, respectively, which are concordant with that of their stratigraphy. The average of the ESR age of the stalagmite from the fourth place cave of Choukoutien is 6×10^4 yrs, which is close to 6.5×10^4 yrs of the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ age. The ESR age of the loess from S-7 layer of Luochuan profile is 7.38×10^5 yrs corresponding to that by thermoluminescence and paleomagnetic methods. The ESR age of the coral at South Sea is 4.09 ± 0.61 dropped in the range of 5.0 ± 0.2 and 3.75 ± 0.19 ka by $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and ^{14}C methods, respectively, while much near to the ^{14}C age. The ESR age of the shell at Baoyu island is 1.66 ± 0.25 ka, which concords with 1.69 ± 0.09 Ka of the ^{14}C age. The ESR age determinations as mentioned above show that the method of ESR dating will be a powerful tool of the studies on the Quaternary chronology.