

热电离质谱(TIMS) U-Th 年龄测定 及其应用研究初探*

韦刚健^① 李献华^① 李惠民^② 聂宝符^③
梁美桃^③ 孙 敏^④

(^①中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

(^②地质矿产部天津地质矿产研究所)

(^③中国科学院南海海洋研究所)

(^④香港大学地球科学系)

摘 要 尝试了用热电离质谱方法测定南海第四纪珊瑚的 U-Th 年龄, 并利用国家铀系年龄标准物质 GBW04413 来监测分析结果的合理性。结果显示, GBW04413 的 TIMS 年龄与作为推荐值的 α 记数方法测定结果一致, 反映出其可靠性; 而年龄在 1ka 左右的珊瑚样品的 TIMS 年龄与 ^{14}C 年龄一致, > 5ka 样品的 TIMS 年龄老于 ^{14}C 年龄, 体现两种方法的系统差别

关键词 热电离质谱 U-Th 年龄 年代学

1 前 言

^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th 放射性衰变体系中的 ^{234}Th 和 ^{230}Th 子体半衰期分别为 244.5ka 和 75ka, 是第四纪沉积物年代测定的有力工具。固结的碳酸盐沉积物, 如珊瑚、钟乳石等, 在沉积初期钍含量往往极低, 而且对 U、Th 等相对保持封闭体系, 是进行 U-Th 年代学研究的理想对象。自本世纪 60 年代末以来, 利用 α 记数方法进行的 U-Th 年代学研究在测定末次间冰期珊瑚阶地年龄、探讨晚更新世以来海平面变迁以及晚更新世以来全球气候变化等方面取得了较大成功^[1-5]。

80 年代以来, 同位素稀释法和热电离质谱 (thermal ionization mass spectrometry; TIMS) 测定技术的发展使得 U-Th 测量精度大大提高^[6], TIMS 测定珊瑚的 U-Th 年龄精度比 α 记数方法测定结果的精度也有显著提高^[7-9]: 一般 TIMS 方法对 > 100ka 的样品年龄精度好于 0.5%, 在 0.1-10ka 范围内年龄精度可达 1% 左右, 大大优于 α 记数方法所得结果(5% - 10%), 高精度的 TIMS U-Th 年代学方法应用于第四纪海平面变

第一作者简介: 韦刚健 男 28 岁 博士研究生 地球化学

* 国家自然科学基金资助项目(49473188)。中国科学院和国家教育委员会回国人员择优项目

收稿日期 1996-08-01, 改回日期 1996-10-03

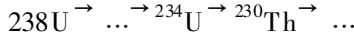
迁、全球气候演变等方面的研究,可大大促进这些领域研究的发展。

国外较为成熟的 TIMSU-Th 年龄分析技术形成于 80 年代中期^[6, 8, 9], 而国内近年对此方法也有所介绍^[10], 但目前尚无成功的结果发表。本文尝试以 TIMS 方法测定国家铀系年龄标准物质的 U-Th 年龄, 同时测定几个取自南海的全新世珊瑚样品以及一个现代珊瑚样品, 初步了解一些南海珊瑚的特点, 为进一步研究打下基础。

2 原理及实验方法

2.1 基本原理

^{234}U 和 ^{230}Th 是 ^{238}U 放射性衰变系列的两个中间子体:



如果以 λ_8 、 λ_4 和 λ_0 分别代表 238 、 ^{234}U 和 ^{230}Th 的衰变常数, 则 $\lambda_8 = 1.55125 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$, $\lambda_4 = 2.835 \times 10^{-6} \text{a}^{-1}$, $\lambda_0 = 9.195 \times 10^{-6} \text{a}^{-1}$, 如果体系满足不含初始 ^{230}Th 以及对 U、Th 等保持封闭两个基本条件, 则具有以下关系^[9]:

$$1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_8} \frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right) = e^{-\lambda_4 t} - \left(\frac{\delta^{234}\text{U}(0)}{1000} \right) \frac{\lambda_0}{\lambda_0 - \lambda_4} [1 - e^{-(\lambda_0 - \lambda_4)t}]$$

式中, $\delta^{234}\text{U}$ 代表样品 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的不平衡程度, 其定义如下:

$$\text{以来} \quad \delta^{234}\text{U} = \left[\frac{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})}{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{eq}}} - 1 \right] \times 10^3$$

以上 ^{230}Th 、 ^{234}Th 和 ^{238}U 均代表其原子含量, $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{eq}}$ 代表放射性平衡时的原子比值: $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{eq}} = 5.472 \times 10^{-5}$ 。 $\delta^{234}\text{U}(0)$ 代表被测样品的不平衡程度, 同时用另一个参数 $\delta^{234}\text{U}(T)$ 代表样品形成时的不平衡程度。对珊瑚来说, $\delta^{234}\text{U}(T)$ 是判断体系是否封闭的一个重要参数, 并具有以下关系:

$$\delta^{234}\text{U}(0) = \delta^{234}\text{U}(T) e^{-\lambda_4 t}$$

对符合基本条件的样品, 精确测定其 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值以及 ^{230}Th 和 ^{238}U 含量则可计算出其准确年龄值。

TIMSU-Th 方法适宜的年龄测定范围在数百年到五十万年之间, 其中未经成岩蚀变的第四纪珊瑚以及第四纪纯碳酸盐质洞穴沉积物等是最合适的研究对象。

2.2 样品与实验

本次试验选用了由中国科学院地质研究所研制的铀系年龄国家标准物质 GBW04413, 其铀含量为 $2.2 \mu\text{g/g}$, 与珊表现的铀含量相当 ($\sim 3 \mu\text{g/g}$); 全新珊瑚样品 LHT25 取自海南岛的鹿回头珊瑚礁, 水 7-3 取自雷州半岛, 西 6-4 和 NS94-31 样品则分别取自海南岛南岸的西瑁岛和南沙群岛的珊瑚礁, 其位置均高出出现代海平面, 而现代珊瑚 XDH91 为 1991 年取于海南岛小东海礁坪生长中的珊瑚。X 射线矿物相分析结果(表 1) 表明, 这些珊瑚样品文石含量均在 98% 以上, 其所受到的后期蚀变甚微。

表1 珊瑚样品矿物含量(%)

Table 1 Mineral compositions of coral samples (%)

样品号	文石	方解石	样品号	文石	方解石
LHT25	99.1	0.4	NS94- 31	98.0	1.5
水7- 3	99.0	0.5	XDH91	99.5	0.2
西6- 4	98.0	1.6			

分析者: 中国科学院广州地球化学研究所王冠鑫

TIMSU-Th 分析方法与常规的同位素稀释法类似。称取约 1g 样品, 用浓 HNO_3 溶解, 然后加入 $^{229}\text{Th}-^{233}\text{U}$ 混合稀释剂, 充分混匀后加入数滴 FeCl_3 溶液, 随后逐滴加入浓 NH_4OH 使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 其中的 U 和 Th 也随之共沉淀出来; 沉淀物用 HNO_3 溶解后, 经 AG1 \times 8 阴离子交换树脂进行离子交换处理, 分别收集和纯化 U 和 Th, 备质谱测量。

U-Th 的质谱测量在 VG354 型质谱计上进行。用石墨作为发射剂, 将接收下来的 U 和 Th 点在单铯带上; 钪的测量温度在 1800°C 以上, 相应的加热电流在 5.5A 以上, 在电子倍增器(Daly)上用单接收方法依次扫描 229、230 和 232 质量峰, 一般离子流强度 229 和 232 在 5000—20000 计数/s 左右, 230 则在 500 计数/s 以下(现代珊瑚 XDH91 检测不到 230 信号), 测量 230/229 和 232/229 比值, 精度可达 0.5% 左右, 最后计算出 ^{230}Th 和 ^{232}Th 含量。铀的测量温度为 $1600-1800^\circ\text{C}$, 相应的加热电流为 4.5—5.5A。测量铀时首先用法拉第杯(Farady Cup)以单接收方式扫描 235 和 238 质量峰, 测量 238/235 比值, 并将之校正为 137.88; 在 238/235 比值获得足够的精度后转用 Daly 以单接收方式依次扫描 233、234 和 235 质量峰; 离子流强度 233 和 235 约为 $1 \times 10^5-2 \times 10^5$ 计数/s, 234 则约 500 计数/s。测量 234/233、235/233 和 234/235 比值, 结合稀释剂的铀同位素组成, 分别计算出样品的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值、 ^{238}U 含量和 U 含量。

分析结果列于表 2。样品的化学处理和质谱测定分别在中国科学院广州地球化学研究所和地质矿产部天津地质矿产研究所进行。

为监测质谱分析的质量, 同时测量了美国国家标准物质 NBS U500, 得到 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$

表2 TIMSU-Th 测量结果

Table 2 Results of TIMSU-Th measurement

样品号	U ($\mu\text{g/g}$)	Th ($\mu\text{g/g}$)	$\delta^{234}\text{U}(0)$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ($\times 10^{-6}$)	$\delta^{234}\text{U}(T)$	t (Ka)	^{14}C 年龄 ¹⁾ (Ka)
GBW04413	2.114 ± 0.002	1.741 ± 0.005	587.7 ± 2.4	17.39 ± 0.01	790.0 ± 4.0	104.7 ± 0.5	-
LHT25	2.817 ± 0.001	11.49 ± 0.02	168.3 ± 0.7	1.560 ± 0.018	172.0 ± 1.1	8.339 ± 0.110	5.910 ± 0.120
水7- 3	2.318 ± 0.001	3.912 ± 0.009	168.7 ± 2.2	1.303 ± 0.015	173.0 ± 2.0	7.421 ± 0.078	6.550 ± 0.130
西6- 4	2.113 ± 0.001	3.590 ± 0.008	166.7 ± 2.4	1.146 ± 0.011	170.0 ± 2.0	6.513 ± 0.065	5.290 ± 0.120
NS94- 31	2.388 ± 0.002	0.4775 ± 0.0011	184.2 ± 2.6	0.2148 ± 0.0020	185.0 ± 3.0	1.175 ± 0.011	1.270 ± 0.090
XDH91	2.361 ± 0.001	4.760 ± 0.020	151.0 ± 4.0	-	151.0 ± 0.4		-

(1) ^{14}C 年龄引自文献[11]。

= 1.0026 ± 0.0012(参考值 1.0003 ± 0.0001); 而所有珊瑚样品的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 测量值均介于 136.54—138.99 之间, 校正幅度均小于 1%。

另外, 为了解实验的情况, 同时按以上流程进行了 U 和 Th 的全流程本底测定。在本底样品的质谱检测过程中, 均检测不到 234 和 230 的质量峰, ^{238}U 的全流程本底为 $8.3 \times 10^{-12}\text{g}$, 而所测样品中 ^{238}U 总量约为 $3 \times 10^{-6}\text{g}$; ^{232}Th 本底带则小于 $1 \times 10^{-12}\text{g}$, 而所测样品的 ^{232}Th 总量则为 10^{-9} 数量级。从全流程本底值来看, 实验过程中带入的 U、Th 污染是可以忽略的。

3 讨 论

GBW04413 国家标准物质给出了铀含量、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_A$ (强度比值)、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}_A$ (强度比值) 和年龄 t 的推荐值, 与本次的测量结果对比见表 3。

表 3 GBW04413 测定结果与推荐值对比

Table 3 Comparisons between TIMS results of GBW 04413 and their references

项 目	U ($\mu\text{g/g}$)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_A$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}_A$	t (ka)
测定值	2.114 ± 0.002	1.587 ± 0.007	0.6497 ± 0.0019	104.7 ± 0.5
推荐值	2.20 ± 0.17	1.42 ± 0.04	0.690.02	118 ± 6

GBW04413 的推荐值是以 α 记数方法测定的, 其测量精度在 5%—8% 之间, 这也是 α 记数方法所能达到的较好水平。而 TIMS 方法直接测量不同质量数的原子比值。即使对含量相差悬殊的比值, 如 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (137.88)、 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ (< 0.01) 和 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ (~ 0.01) 等, 都较容易达到 0.5%—1% 的精度。以上 GBW04413 的测量结果精度均在 0.4% 左右, 也正体现出 TIMS 方法所具有的优越性。

从以上各项参数分析结果来看, 两者基本一致, 相对偏差基本在 10% 以内, 其中 TIMS 年龄值低约 11%。这些偏差部分可能归因于两种方法之间的系统偏差, 考虑到这一点则可以认为 TIMS 测定结果是可靠的。Edwards *et al.* 的研究结果表明, 对年龄为 100ka 左右的样品, α 记数方法测量结果与 TIMS 方法结果基本一致, 但 TIMS 结果要偏年轻 5%—10%^[8]。不过对 GBW04413 样品来说, 目前的 TIMS 测量次数尚少, 需要再进行多次重复检测之后, 才可判定两种方法之间系统偏差的大小。

南海的珊瑚样品均已做过 ^{14}C 年龄测定^[11], 年龄结果列于表 2。

近年的 TIMSU-Th 年代学研究显示, ^{14}C 方法与 TIMSU-Th 方法存在有系统的差别: 对较年轻的样品 ($< 5\text{ka}$) 两者基本一致, 而对年龄大于 5ka 的样品, TIMS U-Th 年龄结果比 ^{14}C 结果要老约 1ka^[12,13] Bard; *et al.* 的研究指出, 在更老的样品中, 两种方法所得年龄结果相差更大^[12]。一般认为, 海洋中海气循环以及地球磁场的变化会导致 ^{14}C 定年的基本假设, 即 ^{14}C 产率恒定的条件不完全满足而使得其年龄值偏小^[9,12]。以上样品中, NS94-31 两种年龄结果基本一致, 而水 7-3 和西 6-4 样品 TIMSU-Th 年龄分别高出 871a 和 1223a, 相差幅度与约 1ka 左右的系统误差一致。但 LHT25 样品两种年龄的差别达 2429a, 明显超出系统误差的范围。

TIMS U-Th 定年的两个基本条件为: 初始 ^{230}Th 为零和封闭体系。对珊瑚及其他纯 CaCO_3 沉积物来说, 前一个条件容易满足, 以上珊瑚样品的钍含量均为 10^{-9} 数量级, 即使对钍含量最高的 LHT25 样品, 这部分钍引入的初始 ^{230}Th 也只占体系总 ^{230}Th 的 0.5%, 其他样品的这个比例则在 0.1% 以下, 基本上满足初始 ^{230}Th 为零的条件。不过, LHT25 样品钍含量高其他样品数倍至十多倍, 意味着其接收了体系以外的钍, 这可能是造成其 TIMS U-Th 年龄大大高于 ^{14}C 年龄的原因。

另外, 由于珊瑚在地表水影响下很容易蚀变(方解石化)而造成体系开放, 所以封闭体系条件是否满足往往是影响数据质量的关键。判断珊瑚是否受成岩蚀变影响最简便的方法是用 X 射线衍射(XRF)做矿物成分分析, 如果珊瑚中方解石含量较高则表示已经受成岩蚀变。然而, Matthews *et al.* 的研究表明, 方解石含量不高并不等于没有受到成岩蚀变, XRF 方法很难准确反映出珊瑚极微小的蚀变, 应通过分析其中 Sr、Mg 等微量元素含量以及珊瑚结构方可更精确了解蚀变情况, 而 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值则是对蚀变最灵敏的指示剂^[14, 15]。

铀在海水中的存留时间达 200—400ka, 所以全新世以来, 全球大洋中的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值均匀, 而且波动不大, 现代海水和珊瑚的 $\delta^{234}\text{U}$ 基本上为 140—150, 海水的平均值为 144.0 ± 0.3 ^[6], 相当于 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 强度比值为 1.144, 对生长于大洋的珊瑚而言, 如果珊瑚样品保持封闭, 则其初始值 $\delta^{234}\text{U}(T)$ 应在此范围内, 然而, 以上南海珊瑚表现样品中, 包括现代珊瑚样品 CDH91, 其 $\delta^{234}\text{U}(T)$ 值均高出大洋的现代水值。全新 4 全珊瑚样品可能经历过轻微的成岩蚀变, 由于 XDH91 样口取自生长中的珊瑚。没有露出海面, 不存在蚀变的问题。如以其 $\delta^{234}\text{U}(T)$ 代表南海现代海水比值, 那么 LHT25 等几个样品受到的蚀变导致 ^{234}U 增加了约 2%—3%, 其对年龄的影响为 1%—2% 左右。不过 $\delta^{234}\text{U}(T)$ 偏高对年龄的影响是使年龄值偏低, 而这些珊瑚样品 TIMS U-Th 年龄并无偏低的可能, 尤其是 LHT25 样品, 其年龄值更似是偏高。所以, 这些样品的 $\delta^{234}\text{U}(T)$ 偏高至少有相当一部分归因于其他方面的原因。

Hamelin *et al.* 指出, 局部海域 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值可能是有变化的: 河水 $\delta^{234}\text{U}$ 为 200—300 左右, 局部受河水输入影响的海区, 海水 $\delta^{234}\text{U}$ 有可能偏高^[16]。对全球多个大洋海区末次间冰期高出海平面的珊瑚样品, 获得的 $\delta^{234}\text{U}(T)$ 值大多比现代海水值高^[7, 8, 14, 16], 表明海水 $\delta^{234}\text{U}$ 波动是可能的。南海是紧靠大陆的半封闭边缘海, 大量高 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值的大陆铀输入为南海海水 $\delta^{234}\text{U}$ 波动提供了可能, 所以以上全新世珊瑚样品的高 $\delta^{234}\text{U}(T)$ 值可能意味着南海全新世以来海水 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值与现代大洋并不完全一致。

4 小 结

由对国家标准物质以及其他样品的分析结果可以看出, 本次试验的 TIMS U-Th 测定结果是合理的, 并在南海珊瑚礁的年代学研究及其相关的研究领域发挥作用。

地质矿产部天津地质矿产研究所的郭春华高级工程师以及中国科学院广州地球化学研究所涂汀林助理研究员、颖工程师在实验过程中予了热情的帮助和指导, 在此表示衷心

感谢。

参 考 文 献

- 1 Bender M L, Fairbanks R G, Taylor F W, *et al.* Uranium-series dating of the Pleistocene reef tracts of Barbados, West Indies. *Geol Soc Am Bull*, 1979, 90: 577—594.
- 2 Bloom A L, Broecker W S, Chappell J M A, *et al.* Quaternary sea level fluctuations on a tectonic coast: New $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating from the Huon Peninsula, New Guinea. *Quatern Res*, 1974, 4: 185—205.
- 3 Broecker W S, Thurber D L. Uranium-series dating of corals and oolites from Bahaman and Florida Key limestone. *Science*, 1965, 149: 58—60.
- 4 Broecker W S. Absolute dating and the astronomical theory of glaciation. *Science*, 1966, 151: 299—304.
- 5 Broecker W S, Thurber D L, Goddard J, *et al.* Milankovitch hypothesis supported by precise dating of coral reefs and deep sea sediments. *Science*, 1968, 159: 297—300.
- 6 Chen J H, Edwards R L, Wasserburg G J. ^{238}U , ^{234}U and ^{230}Th in seawater. *Earth Plant Sci Lett*, 1986, 80: 241—251.
- 7 Chen J H, Curran H A, White B, *et al.* Precise chronology of the last interglacial period: ^{234}U — ^{230}Th data from fossil coral reefs in the Bahamas. *Geol Soc Am Bull*, 1991, 103: 82—97.
- 8 Edwards R L, Chen J H, Wasserburg G J. ^{238}U — ^{234}U — ^{230}Th — ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500 000 years. *Earth Plant Sci Lett*, 1986/87, 81: 175—192.
- 9 Edwards R L, Chen J H, Ku T L, *et al.* Precise timing of the Last Interglacial Period from mass spectrometric determination of Thorium-230 in corals. *Science*, 1987, 236: 1547—1553.
- 10 李献华. 不平衡铀系定年的新技术突破——高精度、高灵敏度 ^{238}U — ^{234}U — ^{230}Th 同位素质谱测定和应用. *地球科学进展*, 1994, 9(3): 79—85.
- 11 聂宝符. 五千年来南海海面变化的研究. *第四纪研究*, 1996, (1): 80—87.
- 12 Bard E, Hamelin B, Fairbanks G, *et al.* Calibration of the ^{14}C timescale over the past 30 000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbados corals. *Nature*, 1990, 345: 405—410.
- 13 Eisenhauer A, Wasserburg G J, Chen J H, *et al.* Holocene sea-level determination relative to the Australian continent: U/Th (TIMS) and ^{14}C (AMS) dating of coral cores from the Abrolhos Islands. *Earth Plant Sci Lett*, 1993, 114: 529—547.
- 14 Henderson G M, Cohen A S, O'Nions R K. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios and ^{230}Th ages for Hateruma Atoll corals: Implications for coral diagenesis and seawater $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios. *Earth Plant Sci Lett*, 1993, 115: 65—73.
- 15 Matthews M, Wasserburg G J, Chen J H. Diagenesis of fossil coral skeletons: Correlation between trace elements, textures and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 257—276.
- 16 Hamelin B, Bard E, Zindler A, *et al.* $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mass spectrometry of corals: How accurate is the U-Th age of the last interglacial period? *Earth Plant Sci Lett*, 1991, 106: 169—180.

PRELIMINARY STUDY ON TIMS U- Th DATING TECHNIQUE AND THEIR APPLICATION

Wei Gangjian^① Li Xianhua^① Li Huimin^②
Nie Baofu^③ Liang Meitao^③ Sun Min^④

(^①Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

(^②Tianjin Institute of Geology and Mineral Resource)

(^③South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

(^④Department of Earth Science, Hongkong University)

Abstract

Thermal ionization mass spectrometry (TIMS) U- Th technique in dating pure carbonate has been established in our laboratory and was used to determine the ages of the Holocene coral samples from the South China Sea and a National Reference Material of uranium-series, GBW04413. The TIMS results of GBW04413 are in good agreement with their reference data determined from α -counting, indicating that the ages by TIMS U- Th method are reliable. The TIMS ages of the coral samples older than 5 ka have slightly older TIMS U- Th ages than their ^{14}C ages, which agrees with previous studies^[12, 13, 16].

Key words: thermal ionization mass spectrometry, U- Th dating, chronology