

文章编号: 1001-8166(2005)04-0414-07

洞穴碳酸盐 ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U 测年 初始钍校正的等时线研究*

蔡演军¹, Cheng Hai², 安芷生¹, Edwards R. Laurence²,
王先锋², Shen Chuan-Chou³

(1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 陕西 西安 710054;

2. Department of Geology and Geophysics, University of Minnesota, MN 55455 USA;

3. Department of Geosciences, National Taiwan University, Taipei 106, China)

摘要:初始钍的校正是不纯沉积碳酸盐 ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U 测年的一个重要方面, 洞穴石笋初始 Th 校正通常采用 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的原子比值为 $(4.4 \pm 2.2) \times 10^{-6}$ 。多年来 4 种不同的等时线方法应用到不纯碳酸盐测年初始 Th 的校正中, 其中全样品的等时线方法是目前公认的较为完善的一种方法。通过测定云南同一石笋 2 个不同层位的 9 个样品的 U、Th 同位素组成, 并进行等时线分析, 结果表明 2 层样品初始钍 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 原子比值分别为 $(3.5 \pm 2.8) \times 10^{-6}$ 和 $(10.6 \pm 2.2) \times 10^{-6}$, 这说明即使在同一地区, 由于其混入 Th 来源的复杂性, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 初始比值在同一样品不同层位仍可能有较大的差异, 因此不能够完全采用单一层位等时线获得的初始值对整个样品进行校正。考虑到在实验测量过程中, ^{232}Th 含量的过高对于 ^{230}Th 的准确测定也有很大的影响, 应尽量选择纯净石笋样品进行测年研究, 在样品的选择和前处理过程中就减少初始钍的影响, 这对获得高精度的测年结果有着重要的意义。

关键词:洞穴次生碳酸盐; ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U 测年; 初始钍校正; 等时线

中图分类号: P597 **文献标识码:** A

作为一种良好的陆相沉积记录, 洞穴次生碳酸盐古气候和古环境研究已经成为当前古全球变化研究的热点, 并相继发表了诸多重要的研究论文^[1-7]。洞穴次生碳酸盐之所以日益受到世界各国研究者的高度重视, 主要是由于它不仅能够提供高分辨率的气候和环境变化记录, 而且通过热电离质谱 (TMS) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U 不平衡铀系测年可以获得高精度的年代测定结果^[8,9]。然而, 对于不纯的次生碳酸盐沉积, 初始钍的混入使获得的铀系年龄可能偏离真实值, 因此不纯碳酸盐高精度 ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U 年代的获得就需要对

初始钍进行正确的校正。本文对不纯碳酸盐铀系测年中初始钍校正的等时线方法进行介绍, 并就云南同一石笋 2 个层位样品的等时线研究结果进行讨论。

1 初始钍对碳酸盐 ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U 测年的影响

在沉积碳酸盐 ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U 的测年方法中, 假设碳酸盐堆积形成时没有初始 Th 的混入, 这对于大多数的样品来说是基本正确的。因为在自然界中, 元素 Th 主要以 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 形式存在, 其一般不溶于

* 收稿日期: 2004-01-19; 修回日期: 2004-10-12

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目“我国自然环境分异耦合过程与发展趋势”(编号: KZCX2-SW-118); 中国科学院知识创新工程重要方向项目“我国环境敏感带全新世温暖期的高分辨率环境记录”(编号: KZCX3-SW-120)资助。

作者简介: 蔡演军 (1974-), 男, 陕西武功人, 助研, 主要从事第四纪地质与全球变化的研究工作。E-mail: caiyj@bess.llqg.ac.cn

水,却极易粘附于碎屑颗粒,所以大多数较为纯净的次生碳酸盐沉积物(无论生物沉积还是化学沉积)中仅含有极少量的 ^{230}Th ,这些 ^{230}Th 对于样品的年龄计算影响不大,一般情况下较少考虑。如在海水中, ^{230}Th 与 ^{238}U 的原子比值约为 3×10^{-10} [10, 11], Edwards 等 [12, 13] 通过测定现代正在生长的珊瑚样品年龄,并通过与之相独立的纹层计数相对比,证明在珊瑚的生长过程中,由海水中带入的 ^{230}Th 的量仅相当于珊瑚中放射性 U 在 3~6 年衰变产生的 ^{230}Th 。因此,对于年龄大于 20 年的纯净珊瑚(目前 20 年珊瑚的测量误差为 ± 3 年,4 ka 珊瑚的测量误差为 ± 20 年)来说,初始 ^{230}Th 混入所带来的误差可以忽略不计。又如作者研究的石笋之一 XBL-1,该样品中 ^{232}Th 含量(可代表元素钍的含量)最大为 664 pg/g,最小仅为 0.2 pg/g,由初始钍所引入的误差非常小,几乎可以忽略不计(也就是经过初始钍校正后的年龄和未校正年龄在误差范围内一致),数据见文献 [14]。

尽管 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 在水溶液中不溶,但却极易吸附在颗粒物的表面。在次生碳酸盐的沉积过程中,尤其是一些颜色较深的洞穴次生碳酸盐样品中,总有一定数量的吸附有元素 Th 的碎屑物质同时沉积下来。虽然海水中的 ^{230}Th 的地球化学特征和含量已经较为清楚,但在喀斯特地下水中元素 Th 的地球化学特征是否与海水中的一致,至今还没有太多的研究。更重要的是, $\text{Th}(\text{OH})_4$ 还很可能以胶体态 [15, 16], 或吸附在有机质颗粒上 [17, 18], 或以碳酸盐螯合物 [19, 20] 的形式在洞穴水中存在,并随同碳酸盐一起沉积下来。因此,这些多种钍的来源对于某些正在沉积的洞穴次生碳酸盐就有一定的不可忽视的贡献。如 Whitehead 等 [21] 通过对新西兰多个洞穴,尤其是 Aurora 洞穴多个石笋测年的研究,发现正在沉积次生碳酸盐中混入的初始 ^{230}Th (也包括 ^{231}Pa) 使这些石笋的年龄变老 2 ka 左右,说明确实有相当数量的初始 Th (也包括 Pa) 的沉积。因此,在洞穴石笋的不平衡铀系 ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U 测年过程中,初始钍 ($^{230}\text{Th}_0$) 的校正相当重要。

元素钍有 6 种同位素 (^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th , ^{234}Th), 均为放射性同位素,除 ^{232}Th 外,其他 5 种同位素均是放射性衰变系列中半衰期较短的中间子体 (^{234}Th 为 ^{238}U 经 α 衰变的产物,其半衰期为 24.1 天; ^{230}Th 为 ^{234}U 经 α 衰变的产物,其半衰期为 7.5690×10^4 年; ^{231}Th 为 ^{235}U 经 α 衰变的产物,其半衰期为 25.64 小时; ^{227}Th 和 ^{228}Th 则分别是 ^{227}Ac

和 ^{228}Ac 经 β 衰变的产物,半衰期分别为 18.6 天和 1.90 年)。由于 ^{232}Th 的半衰期为 1.401×10^{10} 年,与其它钍的同位素相比,可以被认为是“稳定同位素”。又由于 ^{230}Th 和 ^{232}Th 在化学性质上一致且 ^{232}Th 的丰度比 ^{230}Th 的丰度大得多,因此,可通过测定 ^{232}Th 的含量来计算初始 $^{230}\text{Th}_0$ 的含量。

根据铀系定年计算公式,彭子成等 [22] 推导出样品中混入初始钍 ($^{230}\text{Th}_0$) 的放射性随时间变化的公式为:

$$^{230}\text{Th}_{\text{AC}} = ^{230}\text{Th}_{\text{AC}}^0 e^{-\lambda_{230}t} \quad (1)$$

两边同除以 $^{238}\text{U}_A$, 并在等式右边引入 $^{232}\text{Th}_A$, 考虑到 ^{232}Th 为长半衰期母体,可认为 $^{232}\text{Th}_{\text{AC}} = ^{232}\text{Th}_{\text{AC}}^0$, 这时上式可变为:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{AC}} = \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{AC}}^0 \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{AC}} e^{-\lambda_{230}t} \quad (2)$$

其中 $\left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{AC}}$ 可通过质谱测定值计算获得,所以给定 ^{230}Th 与 ^{232}Th 的初始放射性比值,也就是 $\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{AC}}^0$, 就可以对初始钍进行校正,从而获得真实年龄 [23, 24]。

对于一个不知道初始 $\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{AC}}^0$ 的地区,国际上现在通行的办法是,依据地壳中 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 的平均值 3.8, 根据久期平衡计算相应的 $\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_A$ 为 $\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{AC}}^0$ 。如果取 $\lambda_{230} = 9.1577 \times 10^{-6}$ 、 $\lambda_{232} = 4.9475 \times 10^{-11}$ 、 $\lambda_{234} = 2.8263 \times 10^{-6}$ 、 $\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{-10}$, 则初始 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的放射性强度比值为:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{AC}}^0 = \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_A = \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right)_A \times \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right)_A = 1 \times \frac{^{238}\text{U}_N}{^{232}\text{Th}_N} = 0.8251$$

这里的 N 为原子数,下同。对应的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 原子数比为:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_N = 4.46 \times 10^{-6}$$

在实际的年龄计算过程中,均任意假设初始 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的变化为 50%, 所以通常采用的 $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_N$ 的校正值为 $(4.4 \pm 2) \times 10^{-6}$ 。

然而,在不同的地区, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的初始值可能并不相同,而且差异较大。如 1993 年 Kaufman [25] 在总结当时全球不同区域得出的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的初始放射性比值后,认为在一个初始值未知的区域,

$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的放射性比值取 1.7 ± 0.7 ,也就是 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 原子数比为 $(9.2 \pm 3.8) \times 10^{-6}$ 为宜。2001年, Beck等^[26]用于研究过去大气 ^{14}C 浓度变化的石笋的 $^{230}\text{Th}-^{234}\text{U}-^{238}\text{U}$ TMS测年和等时线分析结果表明,该石笋中初始 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的放射性比值是 Kaufman提出的全球不同区域初始值的 10 倍多,为 18.7 ± 2.9 ,也就是初始 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的原子数比为 $(101 \pm 15.7) \times 10^{-6}$ 。而美国明尼苏达 Spring Valley Cave 洞穴石笋的等时线研究结果表明,该洞穴石笋中初始 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的原子数比为 $(4.4 \pm 0.2) \times 10^{-6}$,与现在国际通用的初始比值相同,但其误差减小 10 倍,仅为常用任意设定 50%变化的 1/10,大大的减小了由碎屑钍校正引入的误差^[27]。另外,值得注意的是, Dorale等^[27]在美国密苏里州 Crevice Cave 洞穴石笋初始钍校正的等时线研究中还发现,使用(同一层)不同的采样点组合,得出的初始 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的原子数比值不同, ^{232}Th 含量相对较高的 2 个样品得出的初始钍原子数比值为 2.4×10^{-6} , ^{232}Th 含量相对较低的 2 个样品得出的初始钍原子数比值为 11.0×10^{-6} ,因此认为该洞穴初始 Th 的来源有 2 个,并且高 ^{232}Th 含量的混入物中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的原子数比值较低,而低 ^{232}Th 含量的碎屑混入物中,其 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 原子数比值较高。

上述研究结果表明,尽管在未知初始钍校正值的区域,可以使用国际通用的初始值来校正,但是对于高 ^{232}Th 含量的样品,初始 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的不确定必然会引入相当大的误差。因此在有条件时,对样品进行等时线研究得出确定的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值就显得非常必要。

2 初始钍校正的等时线方法

使用等时线方法对不纯碳酸盐的测年结果进行校正,最早可以追溯到不平衡铀系测年法发展之初。1970年 Osmend^[28]在测定肯尼迪海岬软体动物贝壳和壳灰岩的年代时,为了对初始钍进行校正而获得可靠的年龄结果,提出通过对同一层位至少 2 个样品酸溶滤液中 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 的测定值进行线性回归,直线的截距为纯的碳酸盐中的 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 放射性比值,直线的斜率则是碎屑物中 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射性比值。该方法后被称为 L/L 方案。这种等时线方法假设由碎屑物中进入到酸溶液中的 ^{230}Th 、 ^{234}U 和 ^{238}U 的浓度比值和酸不溶残余物中的比值相等,这样通过下面的公式就可以获得碎屑中 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 和 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的放射性比值。

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = [(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{L1} - (^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{L2}] / [(^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})_{L1} - (^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})_{L2}] \quad (3)$$

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = [(^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})_{L1} - (^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})_{L2}] / [(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})_{L1} - (^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})_{L2}] \quad (4)$$

其中 L1、L2 分别代表样品 1 和样品 2 的酸溶滤液,上述公式的比值均为放射性比值。

1977年, Hamon等^[29]提出了被称之为 SL 方案的等时线年龄校正方法。该方法通过给定初始钍 ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)₀原子比值(也就是 R_0),通过下面公式进行校正。

$$^{230}\text{Th}_A = ^{230}\text{Th}_L - ^{232}\text{Th}_L * R_0 \quad (5)$$

这种校正方法与现在未知初始 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 值时,采用国际惯用值进行校正的方法类似。不同的是该方法测定的仅是硝酸溶液中的 U、Th 比值,而现代测定的是样品全溶(对于硝酸不溶物,通过加入 HClO_4 和 HF 来溶解)后的 U、Th 比值。

1979年 Ku等^[30]提出了通过测定样品 IN HCl 溶解后的滤液和酸不溶残余物的同位素比值进行校正的方法。该方法利用公式:

$$\text{Th}_C^{230} = \text{Th}_L^{230} - \text{Th}_R^{232} (\text{Th}_R^{230} / \text{Th}_R^{232}) \quad (6)$$

$$\text{U}_C^{234} = \text{U}_L^{234} - \text{Th}_R^{232} (\text{Th}_R^{230} / \text{Th}_R^{232}) - (f_R / f_L) (\text{Th}_R^{230} - \text{U}_R^{234}) \quad (7)$$

$$\text{U}_C^{238} = \text{U}_L^{238} - \text{Th}_R^{232} (\text{Th}_R^{230} / \text{Th}_R^{232}) - (f_R / f_L) (\text{Th}_R^{230} - \text{U}_R^{238}) \quad (8)$$

进行计算。其中 C 代表纯的碳酸盐, L 代表酸溶滤液, R 代表酸不溶残余物, f_R 和 f_L 分别代表样品在酸溶滤液和酸不溶残余物中的百分比。该校正方法引入了 3 项假设:纯的碳酸盐本身不含有 ^{230}Th 和 ^{232}Th ,或具有和碎屑物质相同的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值;碎屑相中存在放射性平衡,也就是 $^{238}\text{U}_A = ^{234}\text{U}_A = ^{230}\text{Th}_A$;硝酸溶解样品的过程中,不会发生 Th 同位素的分馏。这样通过测定单个样品的酸溶液和酸不溶物的同位素比值,就可以获得原始的纯的碳酸盐的同位素比值。该方法被称之为方案 I。

1976年 Rosholt^[31]提出了与方案 I 类似的方案 II,但是没有假设碎屑中 ^{230}Th 、 ^{234}U 、 ^{238}U 以及 ^{232}Th 达到了久期平衡。该方案利用公式:

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = [(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_L - (^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_R] / [(^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})_L - (^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})_R] \quad (9)$$

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = [(^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})_L - (^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})_R] / [(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})_L - (^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})_R] \quad (10)$$

进行校正和计算。该方案在某种程度上和方案 L/L 有点类似,只是在方案 L/L 中,另一个酸溶液替代

了方案 II 中硝酸不溶物。但是本质不同的是 2 个方案对于碎屑分辨能力的不同,如果沉积碎屑物中有硝酸可溶物,那么方案 L/L 就会依然有效,而方案 I 则不能分辨。

1991 年, B ischoff 等^[32]通过对 100 多个样品的详细分析和对比,提出了全样品分析的等时线方法。该方法中,通过化学处理,完全溶解样品中的碳酸盐及其包容的碎屑物质,多个不纯样品的测定值绘制在一条直线上,类似于 L/L 方法,但不同的是该方法所用的同位素比值是全样的同位素比值,而 L/L 方法则仅仅利用硝酸溶解样品后溶液的同位素比值。在该项研究中, B ischoff 通过对人工混合的纯碳酸盐和粘土碎屑物质的混合物测定、已知年龄但含有碎屑物样品的测定以及多个湖泊样品的测定,认为全样的测定值与其他方法相比,能够给出较精确的样品初始²³⁰Th/²³²Th、²³⁴U/²³⁸U 同位素比值的估计。同年 Luo 等^[33]也得出了同样的结果。

然而在实际年代学研究过程中,初始钍的混入对于校正年龄及误差影响的大小并不完全是取决于²³²Th 含量的高低。原因是即使样品中²³²Th 含量较高,但当²³⁴U_{initial}足够大时,由过剩²³⁴U 衰变产生的²³⁰Th 远远超过了碎屑钍所携带的²³⁰Th,沉积时混入的初始²³⁰Th 所占比例就很小或可以忽略不计。这时初始钍校正对于年代的影响并不是很大,而且在测量过程中²³⁴U_{initial}增大造成的²³⁰Th 计数的增加也有效降低了仪器测定过程中的计数误差,从而样品测年误差就明显减小。这是因为当²³⁰Th/²³²Th 放射性强度比值小于 20 时,混入的初始²³⁰Th 占整个样品中²³⁰Th 相当大的比例(约百分之几甚至更高),初始²³⁰Th/²³²Th 比值的不确定性将使计算年龄有很大的误差。同时测量过程中²³²Th 的强峰拖尾的影响也将十分明显(对于 TMS-RPQ 将不存在这一问题)。所以一般情况下是根据样品中²³⁰Th/²³²Th 放射性强度比值大于还是小于 20,也就是²³⁰Th/²³²Th 的原子比值大于还是小于 108×10^{-6} 时,确定是否应该建立等时线,进而准确获取样品的初始值。

3 洞穴碳酸盐初始钍校正的实验研究

作者在云南石笋样品的年代学研究过程中,发现部分层位样品的²³⁰Th/²³²Th 放射性比值小于 20,初始钍校正引入的误差较大,因此通过等时线方法,对云南白龙洞石笋 MN04 两个层位样品初始²³⁰Th/²³²Th 比值进行了研究。

能否运用等时线方法计算样品²³⁰Th 的初始值,取决于是否能够在同一层位,获得具有不同²³²Th/²³⁸U 比值的重复样品,也就是能否在同一层位取到碎屑钍含量不一的平行样品,这样样品点同位素比值的差异就非常明显,从而可以获得一条良好的回归直线。本文在石笋 MN04 (具体描述见文献[14]) 上选取了从中心到边部颜色变化较明显的两层,进行等时线分析。其中距顶部 15.0~15.3 cm 处采取 4 块平行样品,距顶 23.4~23.7 cm 处采取 5 块平行样品。

样品的化学处理和仪器测定在美国明尼苏达大学地质与地球物理系同位素实验室完成。铀钍的化学分离和提纯在超净实验室内完成。样品经准确称量后,在特氟龙杯中用 14N HNO₃ 溶解,然后加入一定量的²³³U-²³⁶U-²²⁹Th 稀释剂,再加入 HClO₄,蒸干。对于硝酸溶解后仍存在少许沉淀的个别样品,转移上面清液到另外一个样品反应杯,在硝酸不溶物中加入 HF 和 HClO₄,并加热,待所有的样品完全溶解后,两份溶液混合,再蒸干。蒸干后用 2N HCl 溶解并回流。将回流后的溶液移入离心管中,加入一滴 FeCl₃ 后震荡均匀,然后逐滴加入 NH₃·H₂O,使元素铀钍的氢氧化物和 Fe(OH)₃ 共沉淀,离心分离后用 14N HNO₃ 溶解、蒸干。8N HNO₃ 溶解后,再用 AGI ×8 Cl 型(150 目)离子交换树脂分离铀钍。分离后的铀钍样品蒸干后用 1% 的 HNO₃ 溶解后即可在 CPMS 上进行测量。

仪器测量在 Finnigan MAT Element I 上进行。通过在该仪器等离子体炬上增加一个镍屏蔽电极有效降低等离子体的高频震荡,以及尽可能缩短单扫描周期而减少样品导入时低频波动的影响解决了 CPMS 的离子流不及 TMS 稳定的问题。同时,应用高效的雾化系统(MCN6000)大大提高了样品的离子化效率,综合离子化和传输效率,Element I 的灵敏度 U 为 2.4‰~3.2‰,Th 为 1.3‰~2.1‰,通过测定标准物质的基线获得强峰拖尾对弱峰同位素的影响,建立经验方程进行校正,进而获得样品中²³⁰Th/²³⁸U、²³⁴U/²³⁸U 以及²³²Th/²³⁸U 的原子比值。有关样品测定及经验方程建立的详细论述可见文献[34]。本文 2 层 9 个样品的分析结果见表 1。

有关 U、Th 等时线中 U、Th 初始值、年龄和误差的计算, Ludwig 等^[34] 1994 年就给出了一个比较完善的三维等时线计算方法。但是对于我们这次进行等时线分析的样品,由于²³⁴U/²³⁸U 比值的变化很小,可以忽略不计,所以在这里我们依然采用相对简便

表 1 研究样品 ²³⁰Th 测年结果
Table 1 ²³⁰Th dating result of the samples

层位	样品号	样品量 (mg)	²³⁸ U (μg/g)	²³² Th (ng/g)	²³⁰ Th/ ²³² Th (atomic)	²³⁴ U/ ²³² Th (atomic)	²³⁴ U/ ²³⁸ U (atomic)	未校正年龄 (a)	校正年龄 (a)
上层:距顶 15.0 ~ 15.3 cm	ST-2	773.5	293.6 ± 0.6	6 074.4 ± 24.4	0.000106 ± 0.000001	0.002693 ± 0.000036	57.064 ± 0.080 × 10 ⁻⁶	14 923 ± 148	14442 ± 397
	U-L	1 287.4	315.0 ± 0.5	4 929.6 ± 15.2	0.000144 ± 0.000001	0.003567 ± 0.000035	57.199 ± 0.087 × 10 ⁻⁶	15 294 ± 115	14 946 ± 301
	U-C	1174.3	271.0 ± 0.4	816.0 ± 2.6	0.000726 ± 0.000009	0.018715 ± 0.000246	57.231 ± 0.081 × 10 ⁻⁶	14 826 ± 71	14 760 ± 89
	U-R	1 133	270.3 ± 0.4	470.3 ± 2.3	0.0012456 ± 0.000008	0.03269 ± 0.000715	57.340 ± 0.080 × 10 ⁻⁶	14 644 ± 72	14 606 ± 79
下层:距顶 23.4 ~ 23.7 cm	ST-7	674.5	305.8 ± 0.7	1 194.0 ± 5.2	0.000579 ± 0.000004	0.014355 ± 0.000198	57.070 ± 0.096 × 10 ⁻⁶	15 385 ± 112	15 124 ± 124
	D-L-1	817.9	264.3 ± 0.4	5 569.7 ± 15.3	0.000117 ± 0.000001	0.002668 ± 0.000030	57.493 ± 0.079 × 10 ⁻⁶	16 795 ± 132	15 379 ± 323
	D-L-2	1 076.7	337.1 ± 0.5	1 617.0 ± 4.0	0.000481 ± 0.000004	0.011756 ± 0.000111	57.519 ± 0.085 × 10 ⁻⁶	15 611 ± 74	15 290 ± 100
	D-L-3	997.5	356.2 ± 0.6	789.0 ± 2.9	0.001033 ± 0.000015	0.025605 ± 0.000384	57.499 ± 0.083 × 10 ⁻⁶	15 476 ± 69	15 328 ± 75
	D-L-4	1 193.2	315.6 ± 0.5	804.1 ± 2.7	0.000905 ± 0.000011	0.022259 ± 0.000287	57.604 ± 0.080 × 10 ⁻⁶	15 576 ± 74	15 406 ± 82

这里半衰期 ${}_{230} = 9.1577 \times 10^{-6} / a$, ${}_{234} = 2.8263 \times 10^{-6} / a$, ${}_{238} = 1.55125 \times 10^{-10} / a$ [37]; 上层样品初始 Th 校正采用等时线获得的 ²³⁰Th/²³²Th 初始原子比值 $(3.5 \pm 2.8) \times 10^{-6}$, 下层样品初始 Th 校正采用等时线获得的 ²³⁰Th/²³²Th 初始原子比值 $(10.6 \pm 2.2) \times 10^{-6}$ 。误差以 2 个标准偏差给出

和直观的二维等时线来计算和表示。考虑到误差计算的复杂和认识上的差异 [35, 36], 在这里我们仅以实测测量误差 (最大误差) 来表示。

石笋 MN04 两层样品的等时线回归分析结果表明, 距顶部 15.0 ~ 15.3 cm 的 4 个平行样品的初始 ²³⁰Th/²³²Th 原子比值为 $(3.5 \pm 2.4) \times 10^{-6}$, 距顶部 23.4 ~ 23.7 cm 的 5 个平行样品的初始 ²³⁰Th/²³²Th 原子比值为 $(10.6 \pm 2.2) \times 10^{-6}$, 这说明该地区碎屑钍的混入至少有 2 个来源, 各个来源的初始值不同, 而且差异较大, 也说明了当该地区石笋样品中 ²³⁰Th/²³²Th 放射性比值小于 20 时, 就有必要通过等时线方法获得样品初始钍 (²³⁰Th/²³²Th)₀ 的比值 (图 1、2)。

4 结论与讨论

洞穴碳酸盐 ²³⁰Th-²³⁴U-²³⁸U 不平衡铀系测年中初始钍含量高的样品, 其测年结果由于 ²³⁰Th/²³²Th 初始比值的不确定而使得其校正存在一定的误差, 虽然国际通用值可以作为基准进行校正, 但在不同地区该初始值可能存在很大的偏差。因此, 对于初始钍含量较高的样品, 需要进行等时线研究以获得可靠的年代结果。另外, 即使在同一地区, 初始值由于其混入 Th 来源的复杂性, 同一样品不同层位仍可能有较大的差异, 完全采用单一等时线获得的初始值对整个样品进行校正也可能引入较大的误差。

与未校正年代相比, 虽然采用等时线研究获得初始 ²³⁰Th/²³²Th 比值校正后的同一层位不同样品间的年龄差异已大大减小, 而且在误差范围内基本一致, 年龄的可靠性大大提高, 但不同样品间的年龄差异仍然存在。这或许说明了洞穴碳酸盐中初始钍来

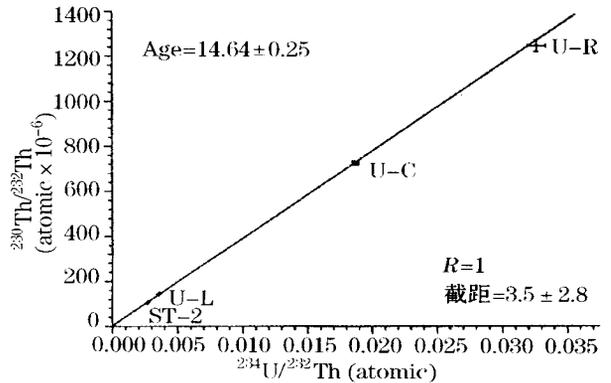


图 1 石笋 MN04 上层 4 个样品的等时线图
Fig 1 Isochron of 4 sub-samples from upside of stalagmite MN04

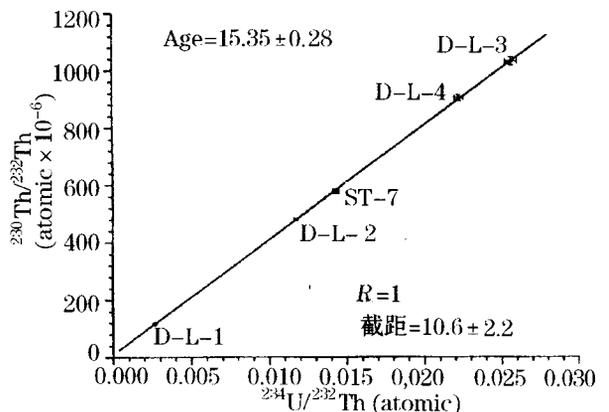


图 2 石笋 MN04 下层 5 个样品的等时线图
Fig 2 Isochron of 5 sub-samples from downside of stalagmite MN04

源的复杂性,以及在迁移和沉淀过程中元素不同存在形式之间的可能同位素分馏。考虑到在实验测量过程中, ^{232}Th 含量的过高对于 ^{230}Th 的准确测定也有很大的影响(如强峰拖尾校正,以及单道 CPMS 测量过程中 ^{232}Th 计数过高时的稀释使 ^{230}Th 计数的减少等^[34]),尽量选择纯净石笋样品进行测年研究,从洞穴碳酸盐样品的选择和前处理过程中就尽量减少初始钍的影响,这对获得高精度的测年结果有着重要的意义。

参考文献 (References):

- [1] Winograd I J, Coplen T B, Landwehr J M, et al. Continuous 500,000 year climate record from vein calcite in Device Hole, Nevada[J]. *Science*, 1992, 258: 255-260.
- [2] Gascoyne M. Palaeoclimate determination from cave calcite deposits[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1992, 11: 609-632.
- [3] Burns S J, Matter A, Frank N, et al. Speleothem-based palaeoclimate record from northern Oman [J]. *Geology*, 1998, 26 (6): 499-502.
- [4] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu cave [J]. *Science*, 2001, 294: 2 345-2 348.
- [5] Baldini J U L, McDermott F, Fairchild I J. Structure of the 8200-year cold event revealed by a speleothem trace element record[J]. *Science*, 2002, 296: 2 203-2 206.
- [6] Tan M, Liu T S, Hou J, et al. Cyclic rapid warming on centennial-scale revealed by a 2650-year stalagmite record of warm season temperature[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30: 1 617-1 620.
- [7] Yuan D X, Cheng H, Edwards R L, et al. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon [J]. *Science*, 2004, 304: 575-578.
- [8] Lauritzen S E, Lundberg J. Speleothems and climate: A special issue of the Holocene[J]. *The Holocene*, 1999, 9: 643-647.
- [9] Peng Z C, Wang Z R, Sun W D, et al. High-precision timing of the Quaternary standard samples with the thermal ionization mass spectrometry (TMS) U-series method [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43 (4): 333-338.
- [10] Chen J H, Edwards R L, Wasserburg G J. ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, 80: 241-255.
- [11] Moran S B, Hoff J A, Buesseler K O, et al. High precision ^{230}Th and ^{232}Th in the Norwegian Sea and Denmark by the thermal ionization mass spectrometry[J]. *Geophysical Research Letter*, 1995, 22: 2 589-2 592.
- [12] Edwards R L. High Precision Thorium-230 Age of Corals and the Timing of Sea Level Fluctuations in the Late Quaternary [D]. California Institute of Technology, 1988.
- [13] Edwards R L, Chen J H, Wasserburg G J. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematic and the precise measurement of time over the past 500,000 years [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 81: 175-192.
- [14] Cai Yanjun. Variation of the Indian Monsoon during the Last 50ka: Inferred from Speleothem Records[D]. Xi'an: Institute of Earth Environment, CAS, 2003. [蔡演军. 石笋记录的最近 5 万年印度季风气候变化 [D]. 西安:中国科学院地球环境研究所, 2003.]
- [15] Short S A, Lowson R T, Ellis J. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 2 555-2 563.
- [16] Dearlove J P L, Longworth G, Ivanovich M, et al. A study of groundwater-colloids and their geochemical interactions with natural radionuclides in the Gorleben aquifer systems[J]. *Radiochimistry Acta*, 1991, 52/53: 83-89.
- [17] Langmuir D, Herman J S. The mobility of thorium in natural water at low temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1 753-1 766.
- [18] Gaffney J S, Marley N S, Orlandini K A. Evidence for thorium isotopic disequilibria due to organic complexation in natural waters[J]. *Environmental Science Technology*, 1992, 26: 1 248-1 250.
- [19] Dervin J, Faucherre J. Study of carbonate complexes of thorium and cerium, II Constitution of the complexes in solution, III Solubility and nature of the complex ions in solution[J]. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1973, 11: 2 926-2 933.
- [20] Joao A, Bigot S, Fromage F. Study of the carbonate complexes of VB elements: I determination of the stability constant of Th(IV) pentacarbonate[J]. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1987, 1: 42-44.
- [21] Whitehead N E, Ditchburn R G, Williams P W, et al. ^{231}Pa and ^{230}Th contamination at zero age: A possible limitation on U/Th series dating of speleothem material [J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 359-366.
- [22] Peng Z C, Liu W G, Zhang P X, et al. Precise timing of lacustrine gypsum in Luobubo, Xinjiang using the thermal ionization mass spectrometry U-series method[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(18): 1 538-1 541.
- [23] Faure G. Principles of Isotope Geology[M]. New York: John Wiley & Sons Press, 1986. 363-381.
- [24] Ivanovich M, Latham A G, Ku T L. Uranium-Series disequilibrium applications in geochemistry[A]. In: Ivanovich M, Hamon R S, eds. Uranium-Series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences (Second Edition) [C]. Oxford: Calrendon Press, 1992. 63-94.
- [25] Kaufman A. An evaluation of several methods for determining $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages in impure carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 2 303-2 317.
- [26] Beck J W, Richards D A, Edwards R L, et al. Extremely large variations of atmospheric ^{14}C concentration during the last glacial period[J]. *Science*, 2001, 292: 2 453-2 458.
- [27] Dorale J A, Edwards R L, Alexander E C, et al. Uranium series dating of speleothems: Current techniques, limits and applica-

- tions[A]. In: Sasowskym ID, Mylroie J, eds Studies of Cave Sediments[C]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. 171-195.
- [28] Osmend J K, May J P, Tanner F. Age of the Cape Kennedy Barrier and Lagoon complex[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1970, 75 (2): 469-479.
- [29] Hamon R S, Ford D C, Schwarcz H P. Interglacial chronology of the Rocky and Mackenzie Mountains based upon ^{230}Th - ^{234}U dating of calcite speleothem[J]. *Canadian Journal of Earth Science*, 1977, 14: 2 543-2 552.
- [30] Ku T L, Bull W B, Freeman S T, et al ^{230}Th - ^{234}U dating of pedogenic carbonates in gravelly desert soils of Vidal Valley, southeast California[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1979, 90: 1 063-1 073.
- [31] Rosholt J N. $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of travertine and calcite rinds[J]. *GSA Abstract Progress*, 1976, 8: 1 076.
- [32] Bischoff J L, Fitzpatrick J A. U-series dating of impure carbonates: An isochron technique using total-sample dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 543-554.
- [33] Luo S D, Ku T L. U-Series isochron dating: A generalized method employing total-sample dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 555-564.
- [34] Shen C C, Edwards R L, Cheng H, et al Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 2002, 185: 165-178.
- [35] Ludwig K R, Titterton D M. Calculation of $^{230}\text{Th}/\text{U}$ isochrons, ages, and errors[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58 (22): 5 031-5 042.
- [36] Schwarcz H P, Latham A G. Dirty calcites. I. Uranium-series dating of contaminated calcite using leachates alone[J]. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1989, 80: 35-43.
- [37] Cheng H, Edwards R L, Hoff J, et al The half-lives of uranium-234 and thorium-230[J]. *Chemical Geology*, 2000, 169: 17-33.

THE STUDY ON THE INITIAL THORIUM CORRECTION OF THE ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U DATING OF THE SPELEOTHEM BY USING ISOCHRON METHOD

CAI Yan-jun¹, CHENG Hai², AN Zhi-sheng¹, Edwards R. Laurence²,
WANG Xian-feng², SHEN Chuan-chou³

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment,
Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710054, China; 2. Department of Geology and Geophysics,
University of Minnesota, MN 55455 USA; 3. Department of Geosciences,
National Taiwan University, Taipei 106, China)

Abstract: The correction of initial ^{230}Th is very important for the ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U dating of impure speleothem. The corrected ^{230}Th ages usually assume an initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ atomic ratio of $(4.4 \pm 2.2) \times 10^{-6}$. During the last 30 years, various leach-leach, leach-residue methodologies have been promoted to distinguish between the isotopic ratios in the authigenic and detrital phases, and the total dissolution techniques are the most reliable method to set up meaningful isochrones. In this paper, Uranium and Thorium isotopic composition of 9 sub-samples in two different layers of stalagmite MN04 have been analyzed and the respective isochrones have also been setup. The results show that the initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ atomic ratio of the sub-samples from up layer is $(3.5 \pm 2.8) \times 10^{-6}$, and that of from down layer is $(10.6 \pm 2.2) \times 10^{-6}$. It suggests that, even in the same area, the initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ atomic ratio in various layers of the same stalagmite could have sizable difference because of the complicated origin of the detrital thorium. Therefore, it is insufficient to use the initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio obtained from the single isochron to correct the whole sample as well as other samples from the same area. Considering the high content of ^{232}Th would also have significant influence on the measurement of ^{230}Th , choosing pure carbonates to the best in sample selecting and preprocessing will greatly reduce the age deviation caused by the incorporated detrital thorium.

Key words: Speleothem; ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U dating; Initial ^{230}Th correction; Isochron