

中国海岸风成沙 ESR 测年的研究*

业渝光 刁少波 和 杰

(地质矿产部海洋地质研究所, 青岛 266071)

高 钧 成

(中国计量科学研究院, 北京 100013)

提要 介绍 ESR 测年的基本原理, 并讨论风成沙 Ge 心测年的可行性、风成沙 E' 心的特征、测年误差及可靠性等问题。1992—1993 年在渤、黄、东、南海沿岸采集的 100 余个风成沙样品 ESR 测年实验表明, 绝大部分海岸风成沙的年龄为 1—7 万年。

关键词 海岸风成沙 ESR Ge 心

海岸风成沙年代学是海岸风成沙沉积学研究的一个重要组成部分。从测定海岸风成沙的形成年代中可取得许多古地理的信息, 并可以和同时期的沉积物进行对比, 从而可在更高的层次上揭示其沉积环境和古气候的意义。中国海岸风成沙多为粗颗粒的石英, 由于受到测年技术的限制, 以前很少有直接测年的证据, 大都通过测定其上覆和下伏层的年龄来确定, 近年来报道了一些热释光技术测定海岸风成沙年龄的研究成果(卢演传等, 1991)。本文主要介绍用 ESR 方法对中国海岸风成沙进行大量测试的情况。

1 基本原理与 ESR 谱图

构成物质的分子是由原子组成, 而原子则是由带正电荷的原子核及绕核旋转的电子所组成。电子是一个带负电荷的球体, 它在绕核旋转的同时也做自旋运动, 这就是所谓的电子自旋现象。电子自旋在电子周围产生一个环行电流, 在电子附近形成弱磁场, 它相当于一个很小的磁铁。在通常情况下, 轨道上成对的电子由于彼此自旋方向相反, 磁矩相互抵消, 不显示磁性。但是当轨道上只有未偶电子时, 就显示出磁矩, 这些未偶电子的浓度可用 ESR 谱仪来测试。

石英是最重要的造岩矿物之一, 产于所有三大类岩石中, 分布广泛, 是一种很难变化和破坏的矿物, 因为它很硬并且没有解理, 同时在地表及附近地表处很难与其它元素发生反应。尽管如此, 但是在复杂而漫长的地质环境中, 石英的某些特性(如 ESR 特性)还是发生了一些变化。

风成沙中的石英晶体由于受到本身或周围环境物质中铀、钍、钾等放射性衰变所造成的电离辐射作用时, 石英的晶体能产生一些缺陷, 同时形成一些游离电子。这些被电离的电子被石英晶体中的晶格或杂质缺陷捕获, 形成了捕获电子心, 而原来的原子由于失去了

* 国家自然科学基金资助项目, 49173177 号; 地质行业科学技术发展基金, 90053 号。业渝光, 男, 出生于 1946 年 5 月, 高级工程师。

收稿日期: 1994 年 5 月 20 日, 接受日期: 1994 年 10 月 28 日。

电子而形成空穴心。风成沙中的石英随着埋藏时间的增长,受到的电离辐射作用亦越强,产生的电子心或空穴心也就越多,这些心中的未偶电子浓度与时间成正比增加,它们可以在 ESR 波谱中显示出来,从而达到测年的目的。

风成沙石英的 ESR 谱图和其它沉积物中石英的 ESR 谱图没有什么根本的不同,在室温下同样有 3 个特征性信号 (OHC, E' 和 Ge 心),其典型的 ESR 谱图见图 1。

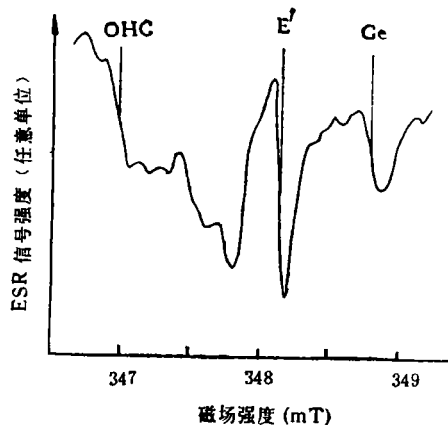


图 1 风成沙石英 ESR 谱图

Fig. 1 Typical ESR spectrum of quartz in wind sand
OHC($g = 2.010$); E' ($g = 2.001$); Ge($g = 1.997$)

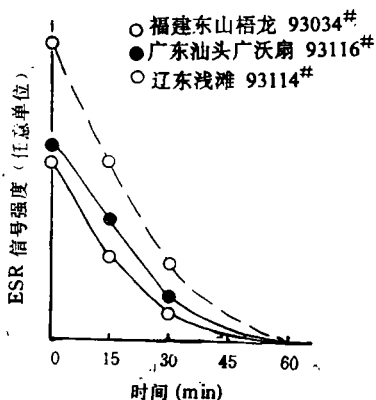


图 2 石英的晒褪曲线

Fig. 2 Bleaching curve of quartz

2 ESR 测年的可行性

在用海岸风成沙样品进行 ESR 测年时,前提应该是样品在埋藏前必须经过阳光照射,阳光使石英中的某些 ESR 信号全部或大部分晒退,所测试的信号仅是在埋藏后形成的。石英 E' 心光效应实验表明, E' 心信号经照射后不但不消失反而增长(赵兴田等, 1991; 金嗣韶等, 1991), 因此 E' 心的信号不满足 ESR 测年的前提。业渝光等(1993a, 1993b, 1993c)曾报道过石英中 Ge 心的光效应情况, Ge 心经阳光照射 1h 后即可完全消退。最近笔者又进行了几次石英 Ge 心天然信号(未加任何人工辐照剂量)的光照晒实验,把样品均匀散布在培养皿内,没加任何薄膜和玻片,于阳光中直接曝晒(表面温度 36—37℃),连续照射 15, 30 和 60min 取回,然后进行 ESR 测试,测试结果见图 2。由图 2 可看出 Ge 心信号在 1h 内已完全晒退,它满足于海岸风成沙 ESR 测年的前提。鉴于这种情况,所有海岸风成沙样品的 ESR 测年,都是用石英 Ge 心信号的变化进行的。

3 海岸风成沙的 E' 心特征

在用 Ge 心进行 ESR 测年时,同时也观测了 E' 心的变化。大多数的风成沙样品 E' 心的天然信号都大于人工辐照后的信号,在辐照几百 Gy 剂量后逐渐趋向一恒定值(见图 3)。这种现象以前未见报道过,目前在理论上也不能做出很好的解释,有待于以后作为专题研究。这一现象在海岸风成沙样品中是客观存在的,和以前测试过的一些海洋沉积物样品的 E' 心辐照响应情况大不相同,如南黄海 QC₂ 孔¹⁾、南海 ZQ₂, ZQ₄ 孔²⁾、东海

1) 业渝光等, 1994, 南黄海 QC₂ 孔的 ESR 年代学, 海洋地质与第四纪地质。(待刊)

2) 业渝光等, 1993, 南海 ZQ₂, ZQ₄ 孔晚更新世 ESR 年代学的研究。(待刊)

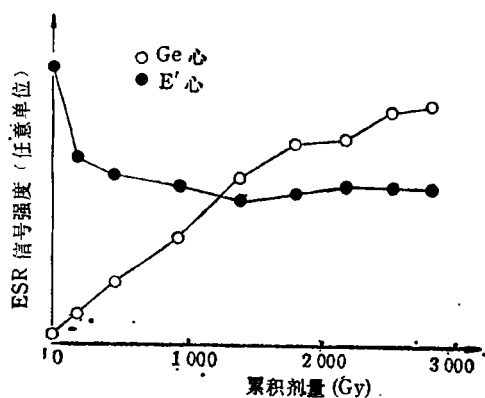


图3 风成沙中石英的 ESR 信号和辐照剂量之间的关系图

Fig. 3 Dependence of the ESR intensity on the irradiation dose of quartz in wind sand

福建东山梧龙 93034#, 2mW, 60—120 目, 230mg。

嵎泗一井¹⁾和冲绳海槽的样品²⁾。这些海洋沉积物样品中的石英 E' 心的天然信号都比人工辐照后的信号小。笔者初步认为 E' 心对人工辐照响应的这一情况可作为判断海岸风成沙样品的一个特征,有可能和风成沙特定的沉积环境有关。

4 实验方法和测试结果

于 1992—1993 年在渤、黄、东、南海沿岸采集风成沙石英样品,其预处理过程同业渝光等(1991, 1993a)。所有的 ESR 实验都是在海洋地质所年代学实验室用新购进的德国 Bruker 公司生产的 ECS106 型 ESR 谱仪(具高灵敏度 4103TM 腔)进行的。测试条件是室温、X 波段、中心磁场 348mT, 扫宽 5mT, 微波功率 2mW, 转换时间 5.12ms, 时间常数 81.92ms, 调制幅度 0.1mT, 所有样品都连续测试 3 次,然后取其平均值。

100 余个风成沙样品的 ESR 测年结果表明,绝大部分风成沙的年龄在 1—7 万年,具体数据将另文陆续报道。在冰期有可能使裸露在陆架上的表层沉积物在季风的作用下暴露于大气中,而使风成沙石英的 Ge 心信号消退为零。

5 测年的误差和可靠性

ESR 测年公式非常简单, $T = AD/d$, 式中 AD 为累积剂量 (Gy); d 为年剂量 (mGy/a); T 为年龄 (a)。然而影响 AD 和 d 的因素却很多,这些因素都或多或少影响年龄的求取。

5.1 年剂量的估算 影响年剂量估算因素主要有以下几方面。

5.1.1 环境物质中铀、钍、钾浓度的测定 笔者曾用国家一级标样做过不同实验室和不同测试方法的监控实验,测试结果表明微量 U, Th 含量的测试重复性较差,而用原子吸收技术测试 K_2O 含量重复性好,精度高。对于风成沙而言, U, Th 的含量较低,其测试误差对年剂量的影响不明显。

5.1.2 宇宙射线的贡献 宇宙射线是宇宙空间射向地面的高能离子束,它象 γ 射线

1) 业渝光等, 1993, 地质矿产部海洋地质研究所实验测试中心, 实验测试报告, 93y-5 号。

2) 业渝光等, 1993, 地质矿产部海洋地质研究所实验测试中心, 实验测试报告, 93y-4 号。

一样作用在矿物的晶体上,在时间尺度上可认为它的年剂量率是相同的,一般来说海平面的宇宙射线剂量率为 $0.3\text{--}0.35\text{mGy/a}$,随着埋藏深度的增加而减少。这些海岸风成沙都是地表样品,仅在表面大约 30cm 以下,因此所有样品皆取宇宙射线的贡献为 0.3mGy/a 。

5.1.3 含水量 水对电离辐射有阻止能力,含水量越大,年剂量越小,在相同 AD 值的情况下年龄也就越老。这里有两个问题:一是在实验室测试的含水量是否就是野外取样时的含水量,也就是说样品要保持新鲜;二是,现在的含水量是否就代表了过去地质历史上的含水量。前一个问题比较好解决,后一个问题目前看来还是无法解决,因此必定带来了年剂量估算上的误差。

5.1.4 α 辐射效率 k 在铀的衰变系列中 α 衰变的能量占全部能量的 91% 以上,但 α 粒子在与晶体碰撞中失去了大部分能量,因此 α 射线的辐射效率较低,射程也较短,在普通的岩石中 α 粒子的影响范围只有 $30\mu\text{m}$ 。在预处理过程中,已用浓 HF 酸腐蚀掉石英的表面部分,因此 α 辐射的影响可忽略不计。

5.1.5 石英晶体的内部剂量 石英本身铀、钍、钾的含量很小,比起环境物质的贡献来说,这部分的剂量在年龄计算中可不必考虑。

综上所述,影响年剂量的主要因素是含水量和环境物质中铀、钍、钾的含量。在没有明显失误的情况下,内部剂量的误差一般可在 5% 之内。

5.2 累积剂量的估算 在 ESR 测年中最大的不确定性是累积剂量 AD 值的估算,它不但和数据点的拟合技术有关,而且和测试参数、ESR 谱仪的性能、人工辐照情况等条件有关。

5.2.1 γ 辐照源 γ 辐照源的辐照剂量直接影响 AD 值的求取,一般会对 AD 产生 $3\%\text{--}5\%$ 的误差(Barabas et al., 1993)。使用中国计量科学研究院的丙氨酸/ESR 剂量计监控和校正人工辐照剂量,可以保证辐照剂量的偏差在 3% 左右。

5.2.2 仪器测量单一信号幅度 此因素 1σ 误差在 $1\%\text{--}5\%$,只要找出最佳的测试条件,可控制此误差在 3% 左右。

5.2.3 测试参数 曾较详细地研究了微波功率对 AD 值确定的影响(业渝光等,1993),这一因素对 AD 值的影响非常大。

5.2.4 数据点的拟合形式 一般采用两种拟合方法,直线方程和指数方程拟合。早期多使用直线方程,后来多采用指数方程拟合。近年来根据珊瑚 $g = 2.0007$ 信号的研究表明,指数拟合不能描述这些数据点随辐照剂量的增加情况,尤其在大剂量时,指数拟合的偏差较大(Walther et al., 1992)。在用风成沙的 ESR 信号进行测年时,首先由于沉积物中石英的来源和搬运途径相异,埋藏时间也可能有先后,石英内可能有不同的杂质(Ge , Al , Ti 等),ESR 信号对辐照剂量的响应灵敏度也可能不同(业渝光等,1993b),因此难于利用指数方程拟合求取 AD 值。在这种情况下,只有最小 AD 值求出的埋藏时间才最接近沉积物的沉积时间。其次,若采用线性拟合的方法,那就要遵循线性增长的规律。第三,为了具有代表性,直线拟合的数据点要尽量多。基于这三点考虑,我们选取那些直线线性相关系数高,数据点较多,而拟合数值最小值为 AD 值(业渝光等,1991)。由于是三个条件的权衡,在某些情况下就不免有一定的随意性。

1991 年国际上 14 个较早从事 ESR 测年的实验室[(主要是欧洲)参加了第二次实验室间 ESR 测年的对比活动,这次对比活动选用的样品是研究程度比石英深入得多的珊瑚。对比的结果表明,各实验室 AD 数据的离散大约为 20%,AD 值的标准误差从 5% 至 30%,即使在最佳条件下 AD 值统计上的不确定性将在 10% 左右 (Barabas et al., 1993)。

诸多误差因素的影响有可能在综合时相互抵消一些,似乎不大容易利用误差传递公式来求出总体的误差,而且影响最大的 AD 值估算的有关拟合方法等一些基本性问题并没有得到满意的解决,尚存在许多问题,需进一步研究。

根据以上的分析,总的来说海岸风成沙样品 ESR 测年的误差在 15%—30% 之间还是有可能的。

5.3 测年结果的可靠性 一般采用两种途径来检验测年结果:不同独立的测年方法测试的结果和已知的地质背景。在测试这批海岸风成沙样品时我们曾用 ^{14}C 方法做过一些检验,所用的样品是生物砂屑岩和海滩岩。先用这两种样品的碳酸盐部分做 ^{14}C 测年,然后再用酸解后的石英砂测试 ESR 年龄。测试结果表明,两种年龄竟相差一个数量级,用石英测试的 ESR 年龄要比用生物碎屑测试的 ^{14}C 年龄老得多,这一事实足以使我们深刻思考。 ^{14}C 测年无论从理论基础和测试技术上来说都是比较完善的,测年的精度也是所有放射性同位素测年方法中最精确的一种。但是,是否每一个样品都满足于 ^{14}C 测年前提?假若不满足的话,那么再精确的方法也可能得出错误的结果。业渝光等(1990)曾讨论过石岛风成灰岩的 ESR 和 ^{14}C 年龄,样品受到“新”碳的污染,使实测的年龄变得年轻。在相同的污染情况下, ^{14}C 年龄受影响的程度要大得多,因为它呈指数关系迅速减小,如一个 10 万年的样品受到 1% 现代碳的污染,实测的 ^{14}C 年龄则为 3.8 万年,比实际年龄年轻了 60%。这两个生物砂屑岩和海滩岩都是地表样品,看来有可能受到淡水的影响而带进了现代碳而使样品年轻,当然仍需要更多的年龄对比数据和其它证据来证明。由此可以想到,众多的海滩岩 ^{14}C 年龄看来也需要进一步检验是否受到现代碳的影响而变得年轻。

南黄海 QC₂ 孔是一个研究比较深入的钻孔,其岩心已用多种手段(年代学、古地磁地层学、氧同位素地层学、古生物地层学、地球化学等)进行过研究,地质背景比较清楚,业渝光等(1993a)测得的 ESR 年龄和这些地质背景相符。在测试中国海岸风成沙时,采用了南黄海 QC₂ 孔相同的测年技术,因此测试的结果还是有参考价值的,应该还是比较可靠的。

6 结语

海岸风成沙的直接测年无疑对中国海岸风沙的研究有着重要影响,它可以给我们一些新的思考。石英的 ESR 测年是一项新技术,它还处于探索和发展阶段。尽管目前它的测年误差范围较大,而且一些基础理论问题,如 Ge 心的寿命,数据点的拟合方程, E' 心的 ESR 特征等问题,还没有得到很好的解释,需进一步专题研究。但是,在没有其它更好的测年技术发展前,它仍不失为测定海岸风成沙年龄的一个有力工具,随着研究的深入,海岸风成沙 ESR 测年技术也一定会更加完善。

参 考 文 献

- 卢演侑等, 1991, 广东省深圳大鹏湾沿岸沙堤粗颗粒石英热释光测年, 海洋学报, **13**(4): 531—539。
- 业渝光等, 1993a, 南黄海 QC_2 孔晚更新世 ESR 年代学的初步研究, 科学通报, **38**(4): 352—355。
- 业渝光等, 1993b, 沉积物中石英 ESR 测年的研究, 核技术, **16**(4): 222—224。
- 业渝光等, 1993c, 晚更新世海岸风成沙 ESR 年龄的研究, 海洋地质与第四纪地质, **13**(3): 85—90。
- 业渝光等, 1991, 冲积物中石英 ESR 测年的研究, 地质科技情报, **10**(2): 93—96。
- 业渝光等, 1993, 沉积物中石英 ESR 测年功率饱和效应的初步研究, 波谱学杂志, **10**(3): 315—322。
- 业渝光等, 1990, 西沙石岛风成灰岩的 ESR 和 ^{14}C 年龄, 海洋地质与第四纪地质, **10**(2): 103—110。
- 金嗣昭等, 1991, 黄土石英 E' 中心光效应的研究, 科学通报, **36**(10): 741—744。
- 赵兴田等, 1991, 石英 E' 心 ESR 信号光效应的研究, 核技术, **14**(2): 87—88。
- Barabas, M. et al., 1993, Second interlaboratory-comparison project on ESR dating, *Appl. Radiat. Isot.*, **44**(1—2):119—129。
- Walther R. et al., 1992, Basic ESR studies on recent corals, *Quat. Sci. Revie.*, **11**(1—2):191—196。

ESR DATING OF THE COASTAL WIND SAND OF CHINA

Ye Yuguang, Diao Shaobo, He Jie

(*Institute of Marine Geology, Ministry of Geology and Mineral Resources, Qingdao 266071*)

Gao Juncheng

(*National Institute of Meteorology, Beijing 100013*)

ABSTRACT

ESR dating was applied on coastal eolian sand collected in 1992-1993. Some problems on the feasibility of ESR dating using Ge center, characteristic of E' center, dating error and reliability of eolian sand are discussed. More than 100 ESR dating experiments on the coastal eolian sand showed that most of their ESR ages are 10—70ka.

Key words Coastal eolian sand ESR Ge center