

文章编号: 1001-4810(2000)04-0372-05

# $\alpha$ 铀系测年方法在低铀含量样品中的应用<sup>①</sup>

王 华, 冯玉梅, 覃嘉铭

(中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林 541004)

**摘 要:** 桂林是世界著名的岩溶区, 洞穴沉积物极其发育, 是研究第四纪古环境变化很理想的区域, 但因岩溶沉积物中铀含量极低, 大大地增加了分析测试的难度。本文通过几年的摸索和与其它方法的对比研究, 对低铀含量的石笋样品  $\alpha$ -U 系测年取得了较为成功的经验, 并为桂林 20 万年石笋记录古环境重建提供了可靠的年龄数据系列。

**关键词:** 石笋; 低铀含量;  $\alpha$ -U 系; 桂林

中图分类号: P579 文献标识码: A

## 0 引 言

洞穴石笋记录着丰富的古气候、古环境信息。在全球变化研究中, 石笋记录越来越受到各国学者的重视。80 年代末由于铀系测年引进了 TIMS 技术, 致使提取高分辨率的石笋记录成为可能。但是对于铀含量特低的样品 ( $0.0x\mu\text{g/g}$ ), 还必须加大样品用量, 由此杂质也会相应增多, 造成分离和提纯的困难。另一个, TIMS U 系测年在我国目前也仅仅是起步阶段, 化学分离及质谱分析尚有待提高。而  $\alpha$ -U 系法虽然测试精度较低, 样品用量也较多 (一般数克至数十克), 但其设备简单、费用少, 对于几千年至 35 万年时段的研究, 目前仍不失为很好的测试方法之一。如果用 920-16 主机还可以在相同的条件下同时分析 8 个样品。

低铀样品的  $\alpha$ -U 系法测试, 一个极为棘手的问题是因样品用量较大, 从而造成杂质增多, 化学制样中常出现糊状沉淀, 增加了分析测试的困难, 有时甚至造成样品报废。近几年来我们通过对桂林地区低铀含量的石笋的测试分析, 找到了克服低铀样品制样中糊状溶样形成的原因和解决的办法, 于此将之整理成文, 或许对铀系测年的同行有所帮助。

## 1 化学流程及仪器分析简介

### 1.1 化学流程

取样品 80g 加 1:1HNO<sub>3</sub> 溶样, 经过滤后加在电炉上驱赶 CO<sub>2</sub>, 加示踪剂和 FeCl<sub>3</sub> 与 U、Th 共沉淀, 加异丙醚萃取除铁, 上阴阳离子柱分离铀和钍, 最后进行电沉积, 制出铀、钍源片上机待测。

<sup>①</sup> 作者简介: 王华 (1971-), 女, 大专, 工程师, 岩溶研究所同位素组负责人。

收稿日期: 2000-07-21

## 1.2 仪器分析

用于测量的仪器为 1998 年进口的美国 EG & G ORTEC 公司的  $\alpha$  谱仪, 该仪器特点是体积小、性能好、本底低, 空白本底 24 小时内  $< 24$  个计数, 分辨率高  $FWHM < 19\text{keV}$ , 探测效率高, 稳定性好。通过对国家标准 GBW-04412 进行的 6 次分析, 其结果与发布值<sup>[1]</sup>具有较好的一致性(表 1)。

表 1 GBW04412 国标分析结果与发布值对比表

Tab. 1 Comparison of measured results and issued results GBW04412

GBW04412	国家发布值	本实验室 6 次测定平均值
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$1.86 \pm 0.04$	$1.88 \pm 0.05$
$^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}$	$0.57 \pm 0.02$	$0.58 \pm 0.02$
年龄 ka(校正)	$85 \pm 7$	$85 \pm 3$

在项目研究预选阶段, 贵州荔波董歌洞  $D_3$  石笋的 4 个  $\alpha$ -U 系测年结果(铀含量为  $1\mu\text{g/g}$  左右, 每件样品用量为  $5 \sim 6\text{g}$ )与后来由美国明尼苏达大学地质地球物理系同位素实验室用 TIMS-U 法做的另外 8 个样品的测试结果(表 2), 除  $D_3$ -1 号样外, 结果也非常一致。

表 2  $D_3$  石笋  $\alpha$ -U 系与 TIMS-U 系测年数据比较表

Tab. 2 Comparison of  $\alpha$ -U and TIMS U series dating data of  $D_3$  stalagmite

编号	距顶位置(cm)	$U^{238}(\mu\text{g/g})$	年龄(B. P. ka)
$D_3$ -9	19	1.067	$98.3 \pm 0.5$
$D_3$ -3	20~29.5	1.050	$102.3 \pm 6.5 - 6.0 *$
$D_3$ -23	51	0.989	$101.0 \pm 0.5$
$D_3u$ -22	63.9	0.920	$110.9 \pm 0.6$
$D_3u$ -20	102.5	1.188	$113.9 \pm 0.6$
$D_3$ -4-1	112~114	1.130	$115.4 \pm 9.1 - 8.2 *$
$D_3$ -8	118	1.136	$118.3 \pm 0.7$
$D_3$ -6	197.8	0.894	$145.2 \pm 1.1$
$D_3$ -1-1	200~202	1.210	$144.9 \pm 12.9 - 11.4 *$
$D_3u$ -12	204.3	1.231	$149.9 \pm 0.9$
$D_3$ -1	200~210	1.250	$139.5 \pm 16.6 - 14.2 *$
$D_3u$ -11	205.8	1.383	$160.3 \pm 5.3$

注: \* 为  $\alpha$ -U 系数据, 其余为 TIMS-U 系数据

## 2 化学制样过程中糊状胶体形成机理及解决办法

### 2.1 糊状胶体形成机理

桂林地区因石笋中铀含量低, 样品量一般要求  $80 \sim 100\text{g}$  左右。随着样品量的增大, 杂质增多, 样品中的某些化学元素大量存在, 严重影响了整个化学制样过程, 具体表现为在各步化学流程中经常出现糊状沉淀, 上柱后, 离子交换柱上部也会覆盖一层糊状沉淀, 柱子反冒现象严重, 电沉积出来的片子无光泽、片厚、U 和 Th 回收率低、峰谱杂质多、峰宽、拖尾现象严重(图 1), 给正确的加量求和带来困难, 往往也会带来错误的分析结果或导致样品的报废。

为了解决这一难题, 我们分别将原样、溶样驱赶  $\text{CO}_2$  后的糊状液及萃取后的沉淀物做化学分析(表 3), 以了解糊状胶体产生的原因。

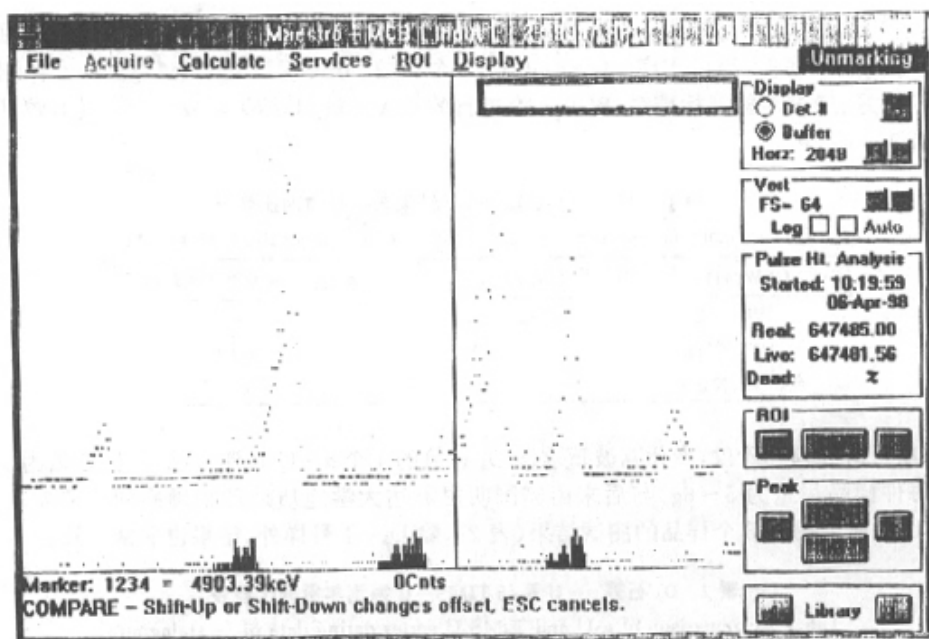


图 1 形成胶体液制源所获的  $\alpha$  谱图

Fig. 1  $\alpha$  spectrogram of not un-processed sample

表 3 原样及处理液化学分析结果

Tab. 3 Chemical analysis results of stalagmite samples and fleirits chemical solution

送样号	样品类型	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	备注
S1	原样	0.12	0.01	55.92	(%)
S1-1	糊状液	0.0006	0.0001	6.22	(g/总体积)
S1-2	萃取沉淀物	0.0032	0.0005	0.59	(g/总体积)

从表 3 可以看出,样品中 CaO 的含量最高,这是因为溶样后的溶液在电炉上加热驱赶 CO<sub>2</sub>,当溶液蒸到 200ml 以下时,这时由于驱赶 CO<sub>2</sub> 历时过长,溶液蒸发过量,溶液中存在大量 Ca<sup>2+</sup>,随着溶液体积的减少,溶液呈过饱和状态,这时有大量的 Ca 盐沉淀析出,因而溶液中的钙再次沉淀形成胶体。这种胶体一旦形成,在以后的化学流程中便很难分离出去,所以糊状沉淀始终存在。

## 2.2 避免糊状胶体形成的具体办法

针对上述现象,实验过程中分别采用了以下措施:

(1)控制蒸发驱赶 CO<sub>2</sub> 时最终体积不能少于 300ml,

(2)在蒸发驱赶 CO<sub>2</sub> 的溶液中加入少量 NH<sub>4</sub>Cl;

(3)加入氨水直至溶液 pH 值达 10~12。过量加入氨水,可使胶体溶液中沉淀的钙溶解。离心之后,溶液可去掉大部分的 Ca<sup>2+</sup>。尽管如此,样品中还有少量与 Fe<sup>3+</sup> 一同作为沉淀物被蒸干,对此,可通过加入 HCl 来除 Fe<sup>3+</sup>。



FeCl<sub>3</sub> 易被萃取于有机物中(乙丙醚),而 CaCl<sub>2</sub> 则不易,所以萃取后仍有大量 Ca<sup>2+</sup>。要控

制  $\text{Ca}^{2+}$  的干扰, 在离心沉淀时, 要把沉淀与溶液尽量分离, 以减少  $\text{Ca}^{2+}$  的干扰。

通过以上措施, 使  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-U-Th}$  共沉淀, 减少了离子交换柱的负荷, 并使 U 和 Th 能更好的分离, 为  $\alpha$  谱仪提供了更纯的 U 及 Th 电沉积源, 进而获得分离较好的铀、钍及回收率均较高的  $\alpha$  谱图(图 2)。

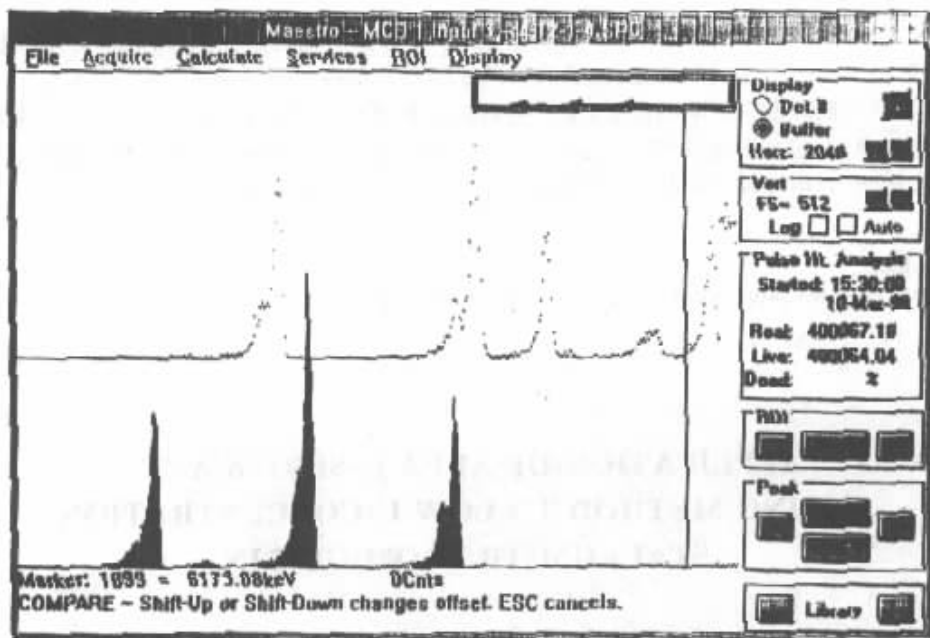


图 2 采取措施后制源所获的  $\alpha$  谱图

Fig. 2  $\alpha$  spectrogram after processing

### 3 低铀含量样品与其它方法测定结果的比较

桂林地区石笋的铀含量普遍偏低, 一般在  $0.04\mu\text{g/g}$  左右。通过前述制样方法的改进, 盘龙洞 PL1 石笋的  $\alpha\text{-U}$  系法的测定结果与其它测年方法的数据的比较列于表 4, 其中 AMS<sup>14</sup>C

表 4 盘龙洞 PL1 石笋  $\alpha\text{-U}$  系与 AMS<sup>14</sup>C 测定结果比较

Tab. 4 Comparison of U series dating data and AMS<sup>14</sup>C dating data from PL1 stalagmite of Panlong cave

编号	距顶位置 (cm)	年龄 (B. P. ka)	编号	距顶位置 (cm)	年龄 (B. P. ka)
K-14	19.4	2.38 ± 0.14	Pu-5	15.6 ~ 30.6	3.0 ± 0.3**
KC-19-1	27.3	2.52 ± 0.15			
P-11	31.1	2.97 ± 0.18			
Kc-27	49.7	5.49 ± 0.19	Pu-6	36.2 ~ 75.8	8.9 ± 0.5**
Kc-31	64.2	5.77 ± 0.22	Pu-3	117 ~ 120	35.0 ± 2.0**
Kc-42-1	103.2	32.44 ± 0.38	Pu-11	122	35.4 ± 2.2**
p-40	122	>40.0 >32.0	P1-3	122	36.00 ± 1.80**

注: 方为数据仪器生产的  $\alpha$  谱仪测试数据, \*\* 为美国 EG&G 公司生产的  $\alpha$  谱仪测试数据, 其余的为北京大学 AMS<sup>14</sup>C 测试数据。

数据由北京大学考古系、物理系加速质谱实验室完成, $\beta^{14}\text{C}$ 计数和 $\alpha\text{-U}$ 系数据由笔者完成。

从表4可见, $\alpha\text{-U}$ 系与 $\text{AMS}^{14}\text{C}$ 年龄数据,按石笋的沉积先后次序,由大到小正常排列,而且两者在层位上大体相当时,其结果也都在误差范围内。

#### 4 结 论

U系法测年样品含铀量要求 $>0.1\mu\text{g/g}$ 。桂林石笋的铀含量极低,为取得同样多的铀含量,通常要加大近一倍的用样量,意味着制样过程要分离多一倍的杂质总量,难度很大。测试中,笔者通过制样前期采取的措施,尽量避免钙离子进入 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-U}$ 、Th共沉淀,减少离子交换柱的负担,提高分离效率,对低铀含量的石笋样品 $\alpha\text{-U}$ 系测年取得了较为成功的经验,并为桂林20万年石笋记录古环境重建提供了可靠的年龄数据系列。

#### 参考文献:

- [1] 夏明等编著. 铀系年代学方法及实验技术[M]. 兰州大学出版社,1989.

## APPLICATION OF ALPHA U-SERIES AGE-DATING METHOD TO LOW U-CONCENTRATION STALAGMITE FROM GUILIN

WANG Hua, FENG Yu-mei, QIN Jia-ming  
(*Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin 541004, China*)

**Abstract:** Guilin is a well-known karst area in the world with well developed cave deposits, and an ideal region to study on Quaternary paleoenvironmental change. But the low U concentration of cave deposits restricts the application of alpha U series dating method in stalagmites. After several years of study and comparison with other methods, the authors have achieved some good experience on how to treat low U concentration stalagmite using alpha U-series age-dating. Furthermore, the results also provide a series of reliable age data for paleoenvironment reconstruction up to 200,000 years B. P. in Guilin.

**Key words:** Stalagmite; Low U concentration; Alpha U-series dating method; Guilin