

莱州湾南岸第三陆相层年龄的铀系等时线法 (TSD) 测定

许博超¹, 于志刚¹, 江雪艳¹, 陈洪涛¹, 姚庆祯¹, 米铁柱²

(1. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 于莱州湾南岸ZK32-1钻孔第三陆相层上下边界处选取自生钙质结核, 采用样品全溶铀系等时线法 (TSD法) 测定钙质结核的年龄。测试结果表明, 所有等时线上的数据都有很好的线性关系, 表明所获得的年龄数据是合理的。通过对样品代表性的讨论, 说明所选取的钙质结核的年龄确可代表其所在地层的年龄, 从而得出莱州湾南岸第三陆相层的沉积起止时间为72.16 ka B.P.±7.41ka B.P.到45.34 ka B.P.±5.35ka B.P.的结论。本研究首次获得莱州湾南岸地层的铀系TSD年龄, 为全面认识该地区晚更新世地层年代学提供了一个新视角。

关键词: 莱州湾南岸; 第三陆相层; 钙质结核; TSD法

中图分类号: P597

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)05-0051-06

由于全球性气候的冷暖变化, 莱州湾南岸地区10万a以来发生过3次较大的海侵海退。从20世纪70年代开始, 众多学者对该地区的地层年代学进行了大量研究, 得到了丰富的¹⁴C、热释光、ESR及古地磁等测年数据。对于3万a以内的地层样品, ¹⁴C法可以给出非常准确的测年结果, 所以目前对于第三陆相层以上地层年龄的认识已基本完善^[1-6]。但对于4万~10万a的地层, 由于上述测年方法均存在不尽如人意的地方^[7-9], 往往难以直接获得需要深度的年龄值, 而只能结合沉积速率推算。所以选择一种合适的测年方法直接测定4万~10万a地层的年龄值, 对于更加全面系统地开展莱州湾地区晚更新世以来的年代学研究至关重要。

样品全溶铀系等时线法 (Total-sample-Dissolution isochron techniques, 简称TSD法, 以后均称TSD法) 由罗尚德等^[10]以及Bischoff等^[11]于1991年分别提出, 可用于不纯碳酸盐样品的年龄测定, 测年范围为5~350 ka^[12]。该法采用机械手段分相, 不会造成铀钍分馏, 所得测年数据真实可靠。钙质结核是一种当地自生的碳酸盐矿物, 在干旱少雨、蒸发量大于降水量的气候条件下形成, 山东沿海钙质结核中碳酸盐质量分数平均可达44.5%以上^[13, 14], 可作为TSD法的测年对象。

本研究应用TSD法, 成功地测定了莱州湾南岸第三陆相地层上下边界处自生钙质结核样品的年龄, 直接给出了该地层的沉积时间, 为莱州湾南岸晚更新世以来的年代学研究提供了一个新视角。

1 样品采集

ZK32-1钻孔位于潍坊羊口地区 (图1), 坐标位置为37°08'21.1"N, 118°48'14.6"E, 海拔3.9 m。潍坊羊口地区位于莱州湾三次较大的海侵海退范围内, 地处冲积-海积沉积带中, 第四纪沉积厚度为莱州湾南岸最大, 达361~388 m^[2]。第三陆相层埋藏深

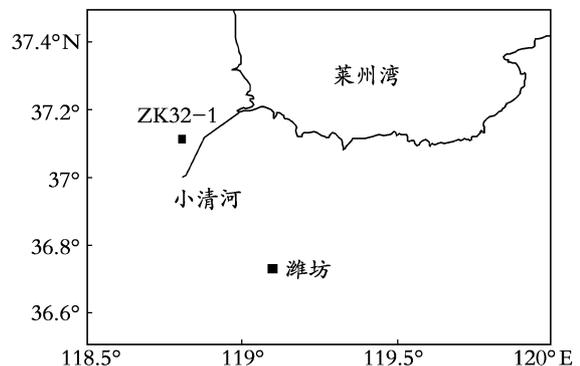


图1 ZK32-1钻孔位置

Fig.1 Location of core ZK32-1

收稿日期: 2007-11-22; 修回日期: 2008-01-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40276026)

作者简介: 许博超(1982-), 男, 硕士研究生, E-mail: xbc03125@163.com;

于志刚, 通讯联系人: E-mail: zhigangyu@ouc.edu.cn

度为30~38 m, 岩性特征为棕黄色粘土质粉砂、棕褐色粉砂质黏土, 地层中含有大量的钙质结核, 多为均质结构, 形状不规则, 直径最大可达5 cm。为了直接确定第三陆相层的沉积起止时间, 于该地层的上下边界层处(分别为约32, 38 m)分别选取直径2 cm左右的钙质结核样品进行年龄测定。

2 实验方法

2.1 TSD法的选择依据

在天然水体中, 铀与碳酸根形成易溶于水的铀酰络合阴离子 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 。钍则具有较强的颗粒活性, Th^{4+} 容易水解, 沉淀或被吸附在其他物质上。当碳酸盐发生沉淀时, 通常含有微量的铀, 而钍的含量可以忽略^[15]。在封闭条件下, 碳酸盐样品的年龄可根据公式(1)求出:

$$\begin{aligned} \partial(^{230}Th) / \partial(^{234}U) = & \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{\partial(^{234}U) / \partial(^{238}U)} + \\ & [1 - \frac{1}{\partial(^{234}U) / \partial(^{238}U)}] \times \\ & \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \times [1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}] \end{aligned} \quad (1)$$

式中 λ_{230} 和 λ_{234} 分别是核素 ^{230}Th 和 ^{234}U 的衰变常数, $\alpha(^{230}Th)/\alpha(^{234}U)$ 和 $\alpha(^{234}U)/\alpha(^{238}U)$ 的值均为核素的放射性活度比(下同), 放射性活度均以dpm/g样表示, t 代表年龄值。

对于纯碳酸盐样品的年龄测定比较容易, 直接测定样品中 $\alpha(^{230}Th)/\alpha(^{234}U)$ 和 $\alpha(^{234}U)/\alpha(^{238}U)$ 的值, 代入公式(1)中计算即可。对于不纯碳酸盐样品, 由于碎屑矿物带来的非放射性成因的初始Th影响, 往往使测定的年龄值比真实值要偏老, 所以通常需要采用等时线法进行校正。经典的稀酸淋滤铀系等时线法需要针对不同的样品精细设计酸处理流程, 这在多数情况下难以实现, 并且容易发生铀钍核素

的分馏^[16], 但是每次淋滤过程中是否都发生了分馏, 以及分馏程度的大小, 均无法验证^[17, 18], 这直接影响测试年龄数据的可靠性。

对此罗尚德等^[10]以及Bischoff等^[11]于1991年提出使用TSD法来校正不纯碳酸盐样品中碎屑相的污染, 并成功地测定了石灰华和含杂质蒸发盐层的铀系年龄^[10, 11, 19], 此后一些学者也应用该方法对湖相沉积、钙结层及火山岩的年龄进行测定, 并获得理想的结果^[15, 16, 19, 20]。TSD技术的关键是使用机械方法分相, 通常使用筛分法或沉降法等分出3或4个子样品^[16], 并分别全溶, 测定各子相中U和Th的同位素比值, 以 $\alpha(^{230}Th)/\alpha(^{232}Th)$ 对 $\alpha(^{234}U)/\alpha(^{232}Th)$, $\alpha(^{234}U)/\alpha(^{232}Th)$ 对 $\alpha(^{238}U)/\alpha(^{232}Th)$ 作等时线图, 其斜率分别代表样品中纯碳酸盐的 $\alpha(^{230}Th)/\alpha(^{234}U)$ 和 $\alpha(^{234}U)/\alpha(^{238}U)$ 放射性比值, 将该比值代入公式(1), 即可求出样品的年龄。由于该法的化学处理流程都是在各子相系统内进行的, 不会产生同位素分馏, 从而提高了测年数据的可靠性。为此本研究采用TSD法作为测年方法。

2.2 样品处理

将选取的钙质结核除去表层包被的泥层, 磨去外边界紧贴土体的薄层, 用蒸馏水洗净烘干, 用玛瑙研钵研细, 并用100目(0.15 mm)和200目(0.076 mm)的筛子将样品筛分成3个子样品, 于马弗炉中600 °C灼烧4 h。称取约2 g子样品用2 mol/L的 HNO_3 溶解, 不溶物用 $HNO_3+HF+HClO_4$ 全溶, 蒸干后以8 mol/L HCl取出, 合并, 加入 $^{232}U-^{228}Th$ 示踪剂, 静置过夜。用阴离子交换柱纯化铀钍, 用TTA萃取后制备 α 薄源以备测量(铀钍纯化及 α 薄源制备的详细步骤参照文献^[15])。

2.3 标准物质的测定

为验证实验室的铀钍分离测定以及年龄计算手段的可靠性, 对国家一级标准铀系测年物质GBW04412和GBW04413进行测定, 结果如表1所示。

表1 国家一级标准铀系测年物质GBW04412和GBW04413的测定结果

Tab. 1 The results of the quaternary standard samples dating

标准号	$\alpha(U)(\mu g/g)$		$\alpha(^{234}U)/\alpha(^{238}U)$		$\alpha(^{230}Th)/\alpha(^{234}U)$		年龄(ka B.P.)	
	标准值	实测值	标准值	实测值	标准值	实测值	标准值	实测值
GBW04412	9.31±0.28	9.32±0.38	1.85±0.04	1.82±0.06	0.57±0.02	0.55±0.02	85±4	81±4
GBW04413	2.20±0.17	2.22±0.10	1.42±0.04	1.42±0.06	0.69±0.02	0.70±0.03	118±6	120±9

注: $\alpha(U)$ 表示U的质量比

由表1可见, 不论是铀的质量比、铀钍各核素的比值, 还是样品的年龄都与标准值一致, 可见我实验室的铀钍分离测定及年龄计算手段是可靠的。

3 结果与讨论

3.1 钙质结核测年结果

钙质结核样品各子相的铀钍同位素比值及未校正的年龄值见表2, 根据表2的数据绘制钙质结核样品等时线图(图2), 用最小二乘法处理图2中的每条直线, 其斜率就是去除碎屑污染的纯碳酸盐相的 $\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{238}\text{U})$ 和 $\alpha(^{230}\text{Th})/\alpha(^{234}\text{U})$ 的值, 将这些比值分别代入公式(1)中计算, 即得钙质结核的年龄。两个样品碳酸盐相的铀钍同位素比值及校正后的年龄值列于表3。

表2中未校正碎屑污染的各子相的年龄值可作

为对样品年龄值的最大估计^[18, 19]。各子样品的 $\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{238}\text{U})$ 的值均大于1, 可能由于 α 粒子反冲效应引起的 ^{234}U 优先淋滤, 造成了钙质结核形成时的碳酸盐饱和溶液 ^{234}U 过剩。同一个样品的各子样品年龄值较为一致, 说明其碎屑相来源比较单一。由图2可以看出, 所有直线的R值都接近于1, 表明样品的 $\alpha(^{230}\text{Th})/\alpha(^{232}\text{Th})$ 具有基本相近的原始比值, 样品中碎屑物质的U和Th来源基本相近^[16], 据此获得的年龄值是合理的。

表2 莱州湾南岸第三陆相层上下边界钙质结核U, Th同位素数据及未校正年龄

Tab. 2 U and Th isotope data, and uncorrected ages for calcrete nodules from the third continental facies boundaries

样品号	碳酸盐质量分数 (%)	$\alpha(^{230}\text{Th})/\alpha(^{234}\text{U})$	$\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{238}\text{U})$	$\alpha(^{230}\text{Th})/\alpha(^{232}\text{Th})$	$\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{232}\text{Th})$	未校正年龄 (ka B.P.)
上边界 a	51.98	0.689 ± 0.046	1.104 ± 0.075	0.981 ± 0.066	1.425 ± 0.096	123 ± 15
上边界 b		0.651 ± 0.040	1.081 ± 0.048	1.098 ± 0.084	1.686 ± 0.106	112 ± 12
上边界 c		0.566 ± 0.046	1.180 ± 0.095	1.272 ± 0.107	2.247 ± 0.186	88 ± 10
下边界 a	58.75	0.809 ± 0.091	1.045 ± 0.048	0.746 ± 0.111	0.922 ± 0.100	167 ± 42
下边界 b		0.684 ± 0.049	1.307 ± 0.102	1.249 ± 0.089	1.825 ± 0.135	117 ± 15
下边界 c		0.613 ± 0.048	1.286 ± 0.110	1.517 ± 0.119	2.475 ± 0.205	98 ± 12

注: a, b, c分别代表大于100目、100~200目和小于200目的子样品

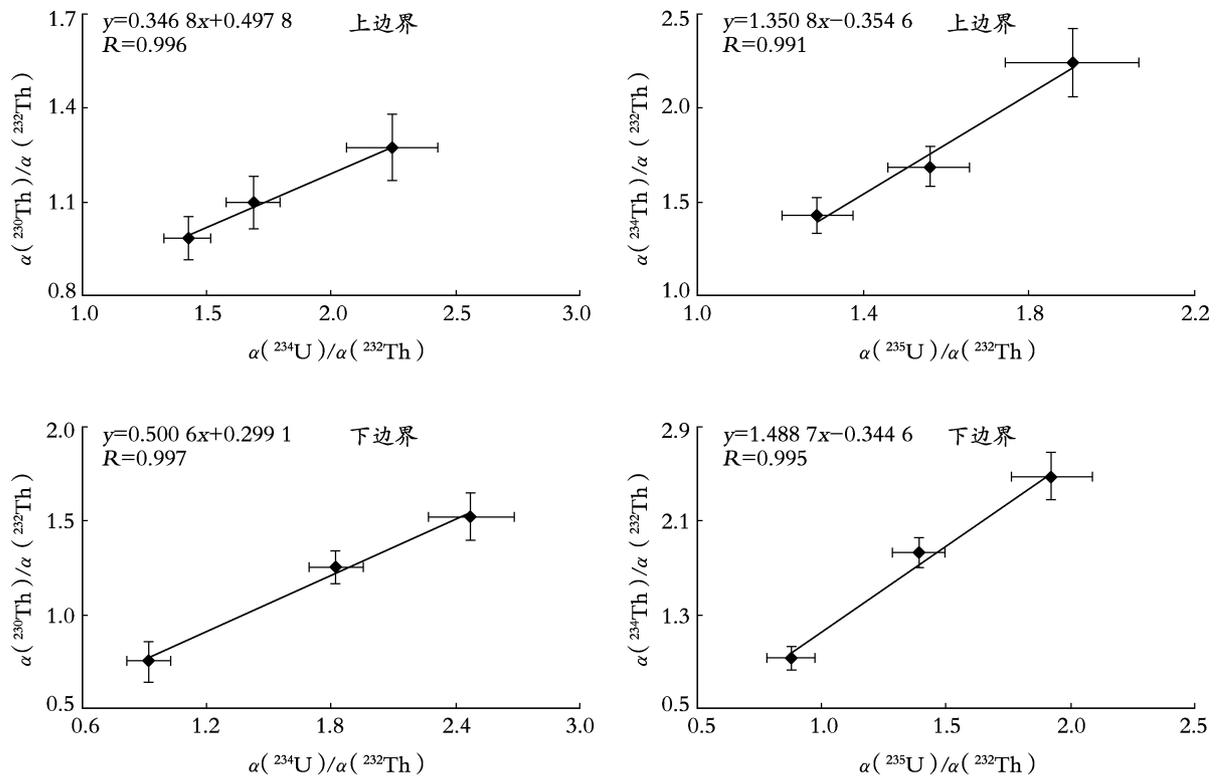


图2 钙质结核样品 $\alpha(^{230}\text{Th})/\alpha(^{232}\text{Th})$ 对 $\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{232}\text{Th})$ 及 $\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{232}\text{Th})$ 对 $\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{238}\text{U})$ 等时线图
Fig.2 Isochron plots of $\alpha(^{230}\text{Th})/\alpha(^{232}\text{Th})$ vs $\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{232}\text{Th})$ and $\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{232}\text{Th})$ vs $\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{238}\text{U})$ for coeval subsamples from calcrete nodules

3.2 钙质结核代表性

若钙质结核的年龄能代表其所在地层的年龄，则样品需要满足如下条件：一是钙质结核为其所在地层自生，而非流水搬运产物；二是钙核的生长时间较短，埋藏以后保持封闭状态。ZK32-1钻孔第三陆相层中钙质结核成层出现，所选取的钙核表面没有破碎、溶蚀、磨圆等因外营力搬运作用留下的痕迹，排除了流水搬运的可能^[21]，说明样品为该地层自生。所选取的钙质结核结构都是均质结构，说明在其生长过程中没有经历过环境的变化，生长周期单一，生长时间较短；有研究表明该地区晚更新世末期直径10 cm左右的黄土钙质结核生长时间约为5 000 a左右^[3]，这在TSD法的测年误差范围内可以忽略。莱州湾南岸10万a以内地层的沉积速率较快，

达0.4~0.5 m/ka^[22]，钙质结核生成后应很快被埋藏，进入封闭状态；钙质结核与周围土壤接触紧密，没有因碳酸盐后期加入到土壤中造成的挤压性变痕迹，说明样品形成以后保持封闭状态，没有发生核素的迁入迁出。综上，所选取的钙质结核样品具有代表性，其年龄值能够代表其所在地层的年龄。

表3给出的第三陆相层上下边界处钙质结核的年龄分别为45.34 ka B.P.±5.35 ka B.P.和72.16 ka B.P.±7.41 ka B.P.，即为第三陆相层的沉积起止时间。说明第三陆相层形成于玉木冰期 I 期，而当时干冷、干湿频繁交换的气候特点^[22]也恰恰满足钙质结核形成所需的气候条件。

表3 第三陆相层上下边界钙质结核的等时线年龄及同位素比值

Tab.3 U-series isochron ages of the calcrete nodules in the third continental facies boundaries

样品号	$\alpha(^{230}\text{Th})/\alpha(^{234}\text{U})$	$\alpha(^{234}\text{U})/\alpha(^{238}\text{U})$	年龄 (ka B.P.)
上边界	0.347±0.034	1.351±0.043	45.34±5.35
下边界	0.501±0.038	1.489±0.052	72.16±7.41

3.3 与前人成果比较

对莱州湾南岸第三陆相层的沉积年龄的确定，前人通常使用¹⁴C、热释光法、ESR法或古地磁法数据结合沉积速率间接推得，本研究首次使用

TSD法，直接于第三陆相层上下边界处取样测年，确定第三陆相层的形成年代，所得结论与前人的研究成果相吻合，对比情况见表4。

表4 莱州湾南岸第三陆相层上下边界的测年结果与前人成果的比较

Tab.4 Comparison of the dating results of the third continental facies boundaries of the south coast of Laizhou Bay between this study and the former researches

地点	方法	年龄(ka B.P.)		资料来源
		上边界	下边界	
山东羊口盐场钻孔	热释光法+沉积速率	46	70	[23]
莱州湾南岸	¹⁴ C+热释光法+沉积速率	42	80	[2]
莱州湾南岸潍坊市地区	¹⁴ C+古地磁法+沉积速率	39	70	[24]
黄河三角洲东部边缘S3孔	¹⁴ C+ESR+古地磁法+沉积速率	35	76.5*	[7]
莱州湾南岸孙家道照、马渠A1、A5钻孔	¹⁴ C+热释光+沉积速率	50	76	[8, 25]
莱州湾南岸羊口地区ZK32-1钻孔	TSD法	45.34±5.35	72.16±7.41	本研究

注：因S3孔处此间曾发生过渤海海侵，故*边界年龄值在原文献中表示为第四海相层上边界年龄值

4 结论

取自位于莱州湾南岸的ZK32-1钻孔的第三陆相地层上下边界处自生钙质结核样品为当地自生，生长时间可以忽略，且形成以后保持封闭状态，钙

质结核的年龄值能够代表其所在地层的年龄值。

首次将TSD法引入莱州湾南岸大于4万年地层的年龄测定中，测得第三陆相层的沉积的起止时间分别为72.16 ka B.P.±7.41 ka B.P.到45.34 ka B.P.±5.35 ka B.P.，说明该地层形成于玉木冰期 I 期，该结论

与前人用热释光法、ESR法、古地磁法等测年方法间接获得的年龄资料相吻合。本研究为直接测定本地区晚更新世以来的地层年龄提供了一个新视角。

致谢：庄振业教授对本工作进行了指导，冉祥滨帮助计算年龄数据，在此表示感谢。

参考文献：

- [1] 庄振业,许卫东,李学伦. 渤海南岸6000年来的岸线演变[J]. 青岛海洋大学学报,1991,21(2): 99-109.
- [2] 韩有松,孟广兰,王少青.渤海莱州湾滨海平原晚第四纪地质事件与古环境 [A]. 中国科学院海洋研究所.海洋科学集刊(35) [C]. 北京:科学出版社, 1994.87-96.
- [3] 张祖陆. 渤海莱州湾南岸滨海平原的黄土[J]. 海洋学报,1995,17(3):127-134.
- [4] 王宏,李凤林,范昌福.环渤海海岸带¹⁴C数据集 I [J]. 第四纪研究,2004, 24(6):601-613.
- [5] 王宏,范昌福.环渤海海岸带¹⁴C数据集 II [J].第四纪研究,2005,25(2):141-156.
- [6] 韩美,张丽娜. 莱州湾南岸巨淀湖沉积地层分析与沉积环境辨识[J]. 地理科学, 2005,25 (6): 678-682.
- [7] 庄振业,许卫东,刘东生,等.渤海南部S3孔晚第四纪海相地层的划分及环境演变[J].海洋地质与第四纪地质, 1999, 19(2):27-35.
- [8] 刘恩峰,张祖陆,沈吉. 莱州湾南岸滨海平原晚更新世以来古环境演变的孢粉记录[J]. 古地理学报, 2004, 6 (1):79-83.
- [9] 陈铁梅. 第四纪测年的进展与问题[J]. 第四纪研究,1995,2:182-189.
- [10] Luo S D, Ku D L. U-series isochron dating: A generalized method employing total-sample dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991:555-564.
- [11] Bischoff J L, Fitzpick J A. U-series dating of impure carbonates: An isochron technique using total-sample dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991:543-554.
- [12] 陈文寄,彭贵. 年轻地质体系的年代测定[M]. 北京:地震出版社,1991.114.
- [13] 朱而勤.黄海和东海钙质结核的特征及成因[J].海洋学报,1985,7(3):333-341.
- [14] 单联芳,许东禹,任于灿,等.江苏和山东海岸钙质结核及其地质意义[J].海洋地质与第四纪地质,1987,7(1):115-122.
- [15] 马志邦,郑希涛,朱大岗,等. 西藏纳木错湖相沉积的铀系年代学研究[J]. 地球学报,2002,23(4):311-316.
- [16] 朱兆宇,顾德隆,罗尚德,等. 青藏高原甜水海湖泊沉积物铀系等时线测年[J]. 科学通报, 2001,46 (2):163-167.
- [17] 伊凡诺维奇M,哈蒙R S. 铀放射系的不平衡及其在环境研究中的应用[J]. 北京:海洋出版社.1991.
- [18] 梁卓成,顾德隆. 不纯碳酸盐样品年龄的铀系法测定[J]. 地球化学, 1984,1:10-20.
- [19] Ku T L, Luo S D, Tim K L. U-series chronology of lacustrine deposits in Death Valley, California[J]. *Quaternary research*, 1998,50: 261-275.
- [20] 夏明,马志邦,张承惠,等. 铀系组分法测定年青火山岩年龄的研究[J]. 第四纪研究,1995,4:343-352.
- [21] 王振宇.南黄海海州湾外侧特征及其成因的研究[J].上海地质,1990,2:9-19.
- [22] 韩有松. 中国北方沿海第四纪地下卤水[M]. 北京:科学出版社,1996.89-92.
- [23] 彭子成,韩岳,张巽,等. 莱州湾地区10万年以来沉积环境变化[J].地质论评,1992,38(4):360-366.
- [24] 张永祥,薛禹群,陈鸿汉. 莱州湾南岸晚更新世后地层中沉积海水的特征及其形成环境[J]. 海洋学报, 1996, 18(6):61-68.
- [25] 张祖陆,聂晓红,刘恩峰,等. 莱州湾南岸咸水入侵区晚更新世以来的古环境演变[J].地理研究, 2005, 24(1): 105-111.

U-series Isochrone method (TSD) dating age of third continental facies at the south coast of Laizhou Bay

XU Bo-chao¹, YU Zhi-gang¹, JIANG Xue-yan¹, CHEN Hong-tao¹,
YAO Qing-zhen¹, MI Tie-zhu²

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environment Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Received: Nov., 22, 2007

Key words: south coast of Laizhou Bay; third continental facies; calcrete nodules; Total-sample-dissolution (TSD)

Abstract: In order to know the age of the third continental facies of the south coast of Laizhou Bay, authigenic calcrete nodules existed in the core ZK32-1 were sampled. The nodules existed in the layers and determined by the total-sample-dissolution isochron (TSD) techniques can be represented. The ages are 45.34 ka B.P.±5.35ka B.P. and 72.16 ka B.P.±7.41ka B.P. for the top and base layers of the continental facies respectively. They're the first TSD data and consistent with previous research.