

# 盐湖年龄的测定

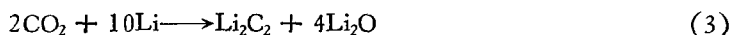
## I. 液体闪烁计数法测定<sup>14</sup>C年代

黄麒 蔡碧琴 余俊青 常红 濮泓

(中国科学院青海盐湖研究所)

<sup>14</sup>C断代法是精度较高、准确度较好的放射性同位素年代法之一。目前,该法已在考古、海洋、湖泊、晚第四纪、土壤等科学研究中得到广泛应用。

本试验采用的是液体闪烁计数法,将样品碳转化成苯进行测定,样品的预处理与文献[1]相同。样品碳转化成苯的化学步骤是:



上述各步骤均在真空系统中进行,从样品碳到苯的总回收率达80%以上。

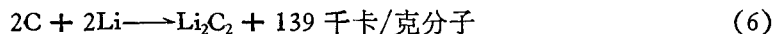
现代碳用1860—1870年的红松树轮,本底苯采用未能蚀变的石灰石制成。使用FJ-353型双道液体闪烁计数器进行<sup>14</sup>C的放射性测量,两年多实验证明仪器性能良好,测试和制样方法可行。现简述如下:

### 一、碳化锂的制备

从样品碳到苯的制备过程中,重要的环节是碳化锂的合成。碳化锂的制备,前人已做过一定工作<sup>[7, 11, 14]</sup>,本文仅对影响碳化锂产率的主要因素以及合成碳化锂的反应机理进行初步探讨。

#### 1. 合成碳化锂反应机理的探讨及最佳条件的选择

碳和锂经过放热反应生成碳化锂。



这种反应只有在高温下才有意义。实验证明金属锂与空气接触首先形成氧化物和氮化物,随后转化为氢氧化锂,最后形成碳酸锂。我们将洗净的片状金属锂放在空气中,24小时后碳酸锂含量约0.1%,48小时后为0.5%,一个月后全部转化为碳酸锂。所以,切金属锂要在惰性气体、煤油或石油醚中进行,尽量避免金属锂与空气接触而带来污染。有的化学试剂,特别是金属锂含有少量的碳,这是一个值得注意的污染源。所以对于每批金属锂

试剂都要进行检查,如果含碳就不能使用;否则会影响测定的准确度。

影响碳化锂的产率的因素较多,主要有:反应温度、恒温时间、金属锂的过量百分率、二氧化碳纯度、通入二氧化碳的数量等。但哪种因素起主导作用,需经多次试验才能加以解决。这里,我们采用“正交设计法”<sup>[2]</sup>布实验点。选择反应的最高温度、金属锂过量百分率、恒温时间、加入二氧化碳的数量四个因素,每个因素取三个水平,组成一张四因素三水平的正交设计表(见表1)。制备的反应产物,首先用蒸馏水水解,然后用磷酸进行分解。所得的气体通过流量计测定其总体积,并分段取样,用吸收法和色谱法测定混合气体的组成;经酸分解后残留在反应炉中的残渣全部收集起来,用X粉晶照像测定其化合物种类,用定碳仪测定残渣中碳的含量。测定结果见表1。

表1 正交表及其结果<sup>1)</sup>

列号 试验号	1		2		3		4		乙炔产额 (%)	残留物中 碳黑含量 (克)
		加入碳量 (克)		加入锂过量 百分(%)		最高温度 (°C)		恒温时间 (分)		
1	1	8	1	10	1	850	1	0	36.8	0.8
2	1	8	2	30	2	900	2	30	75.1	0.7
3	1	8	3	60	3	950	3	60	81.5	0.02
4	2	10	1	10	2	900	3	60	95.0	0.3
5	2	10	2	30	3	950	1	0	97.8	0.2
6	2	10	3	60	1	850	2	30	63.4	0.6
7	3	12	1	10	3	950	2	30	96.4	0.2
8	3	12	2	30	1	850	3	60	90.4	0.5
9	3	12	3	60	2	900	1	0	96.4	0.47
最佳条件	12		45		920±10		30		98.8	0.02
I/3	64.4		76.1		63.5		77.0		T = 732.8 $\mu = \frac{T}{9} = 81.4$	
II/3	85.4		87.8		88.8		78.3			
III/3	94.4		80.4		91.9		89.0			
三个水平偏离的平方和	471.7		63.6		484.7		86.2			

1) 表中乙炔和碳黑含量由本所一室分析组和西宁钢厂协助测试。

从表1可以清楚地看出,影响产率(碳化锂的产率在该表中用乙炔转化率来表示)的大小顺序是:最高反应温度、加入二氧化碳数量、恒温时间、金属锂过量百分率,其中影响产率最主要的因素是反应温度。

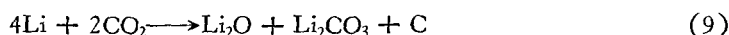
**反应温度与产率的关系** 合成碳化锂是将金属锂放在密闭的反应器内,边加热、边抽空,当炉温升至180°C时金属锂开始熔化,熔融的金属锂在真空中(压力0.04毫米/汞),在600°C开始蒸发<sup>[5]</sup>,故温度升至600°C时应停止抽空,继续加热,温度升至680°C时通入纯化好的二氧化碳。熔融的金属锂与二氧化碳接触,迅速夺取其中的氧,形成氧化锂,同时放出大量热,促使反应温度上升。



反应温度低于850°C时,反应炉中的产物经测定,主要是氧化锂和碳黑,只有少量的碳化锂。随着温度升高,锂与碳反应生成白色或灰白色的碳化锂:



除上述反应外,还有如下的次级反应发生:



这种反应在塔默斯<sup>[4]</sup>的实验中已注意到了。在我们实验中也发现了碳酸锂,这种产物主要在 900°C 以下形成的,随着温度升高碳酸锂的含量减少。在压力 1 毫米/汞真空中很易发生下列反应<sup>[5]</sup>:



分解形成的二氧化碳与锂作用形成碳化锂。实验表明随着温度升高,反应产物中碳黑和碳酸锂含量降低,乙炔的产率上升。但温度过高,碳化锂发生分解,形成金属锂和碳黑,在 925°C 时的离解压可达 0.35 公斤/厘米<sup>2</sup><sup>[4]</sup>。



可见反应温度不宜过高,过高会使碳化锂分解而降低产率。综上所述,可见反应温度是合成碳化锂和提高其产率的关键因素,应掌握适宜。我们一般选在 920 ± 10°C。

**加入二氧化碳数量与化学产率关系** 在反应炉的受热面积固定情况下,产率随着加入碳的数量增加而增高,当增加到一定数量后产率随着加入碳数量的增加而降低,这个峰值称为反应炉的最大容碳量。本实验室使用低碳耐热不锈钢加工制成的平底反应炉(见图 1),温度计套管插在反应炉中心,用电阻炉直接对反应炉的底部进行加热,所以反应炉的有效面积仅是底面积,约 254 厘米<sup>2</sup>。熔化的金属锂只许薄薄地分布在炉底上,这样有利于锂与二氧化碳进行接触反应。如果分布在炉底上熔融金属锂太厚,一方面阻碍了上层金属锂与二氧化碳发生反应;另一方面会造成上层金属锂温度较低,而不利于碳化锂的生成。一定的有效面积和反应炉,具有一定的最大允许碳量,我们所设计的反应炉,其最大允许碳量为 16 克。

**加入金属锂数量与产率关系** 较早的实验加入的金属锂为化学计量的 200%。通过上述试验,我们认为,金属锂过量至少对反应有两个益处;其一是促进锂迅速夺取二氧化碳中氧,形成氧化锂和碳,同时放出大量热,促使炉温迅速上升;其二是促使下列反应向右进行:



所以一般都加入过量的金属锂。对于金属锂与二氧化碳反应,实验证明过量 30% 到 60% 为宜。对于金属锂与有机碳反应形成碳化锂,为加快反应速度,应过量 150% 以上。金属锂过量太多,水解时产生大量氢气,放走这些氢气时会带走一定量的乙炔,造成乙炔回收

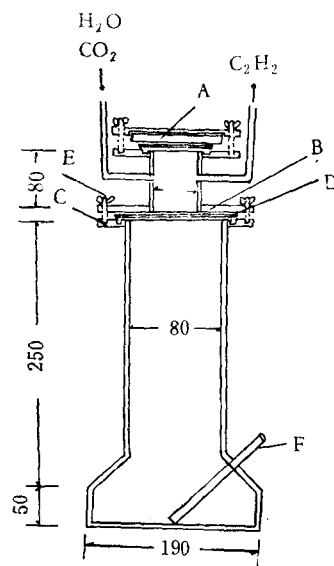


图 1 碳化锂反应室示意剖面  
A——玻璃观察镜; B——上法兰盘; C——下法兰盘; D——石棉板垫圈; E——螺钉; F——热偶插管

率降低。

**恒温时间与产率关系** 反应温度上升到最高温度后(例如 920°C),应给予一定恒温时间,使反应式(7)、(8)、(9)、(10)进行到底。增长恒温时间,有利于化学产率的提高(参看表 1)。因此,我们选择了恒温半小时。

## 2. 实验步骤

对含碳高的有机样品,先经预处理,然后在惰性气体流中干馏,干馏好的碳与过量 150% 的金属锂混合,放入炉中,进行加热同时抽空。在 600°C 时停止抽空,继续加热,在 920±10°C 下恒温一小时,停止加热,待温度迅速降至 700°C,抽空 10 分钟除去氢气。

对含碳较低的有机样品,先经预处理,然后在纯化后的氧气流中燃烧形成二氧化碳,用氢氧化铵吸收。氧化完全后,加入氯化铍形成碳酸铍沉淀,进行过滤。其沉淀按无机碳样品步骤进行处理。

无机碳酸盐样品,先经预处理,然后放入三口瓶中,接通真空系统进行抽空,滴入 1:1 (体积比)的分析纯磷酸或盐酸进行分解。形成的二氧化碳通过酸化的硫酸铜、五氧化二磷、液氮-乙醇(或干冰-丙酮)冷阱进行纯化,最后冷冻在三个液氮冷阱中。待样品分解完全,然后用泵抽去氧、氮、氢等杂质气体。

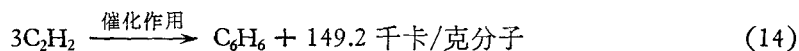
迅速切取超过化学计量 30% 至 60% 的金属锂,先后在煤油和石油乙醚中洗涤,放入反应炉(见图 1)中,迅速密闭,进行抽空和加热。当炉温升至 600°C 时停止抽空,炉温升到 680°C 时迅速通入纯化的二氧化碳,透过观察镜可见反应炉内颜色为桔红色。如炉内出现绿光,则表明气体不纯或有漏气现象,应重新进行实验。待炉温升至 920°C 后,在 920±10°C 下恒温半小时,然后迅速降温,待降至 700°C 时用泵抽 10 分钟以除去氢气。

## 二、乙炔的制备

待反应炉温度降至室温后进行水解制备乙炔。为提高乙炔的产率,水解时可加入适量的磷酸,否则会有少量的碳化锂被水解形成氢氧化锂所包裹,致使水解不完全。水解形成的乙炔经过浓磷酸,液氮-乙醇(或干冰-丙酮)冷阱进行纯化,最后冷冻在液氮冷阱中。水解完毕后,用泵抽去氮、氢等杂质气体,待合成苯使用。

## 三、苯的制备

乙炔环化聚合成苯是放热反应:



这种反应只有在催化剂的作用下才有意义。我们采用铬-硅-铝系催化剂<sup>[3]</sup>。催化剂用量为 30 毫升。催化剂在干空气流中进行活化和再生,其温度为 520±10°C。活化时间一小时,空气流速 80 毫升/分。活化或再生结束后在抽空下降温,当温度降至 180°C 时停止抽空,通入纯化好的乙炔。用控制乙炔流速来控制反应温度,其反应一般在 140—160°C 下进行。合成苯用真空系统见图 2。待乙炔全部聚合成苯后,系统的真空度低于 0.1 毫米/汞。最后用干冰-丙酮冷冻收集苯。合成的苯用色谱法进行检测,纯度为 99%。其中含有少量的乙苯、甲苯和轻组分。苯中存在以上几种少量杂质,对于 <sup>14</sup>C 的放射性测定无影

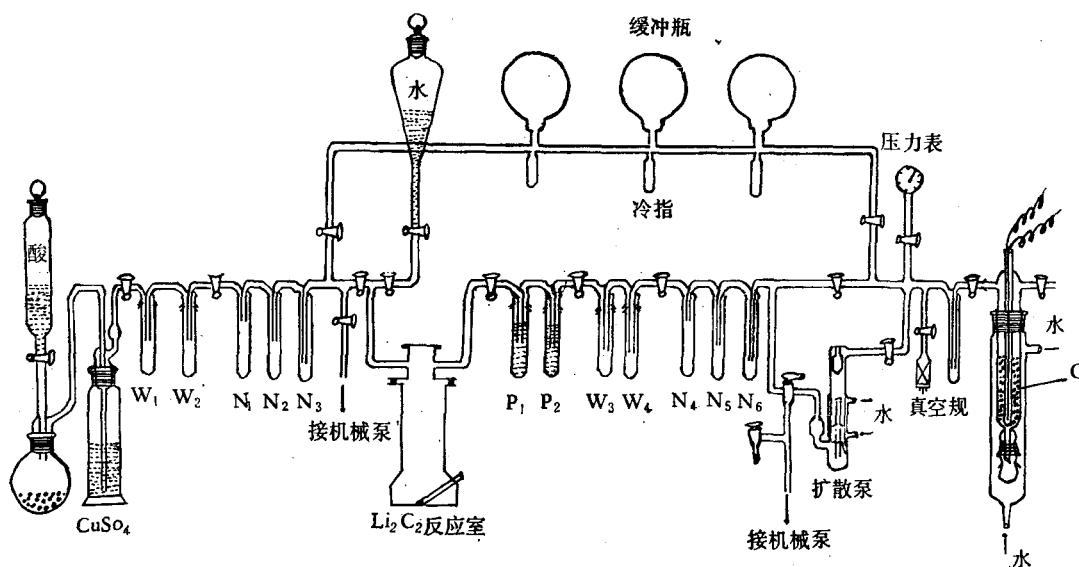


图2 样品—碳化锂—苯化学制备流程图

W——液氮、乙醇除水冷阱；N——液氮冷阱；P——磷酸除氮冷阱；C——铬催化剂

响,不必进行纯化可直接用于计数。

#### 四、制样过程中碳同位素的分馏效应

碳同位素 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ), 由于其原子核内中子数目不同, 导致其化学性质上差异性, 表现在化学反应过程中发生同位素分馏效应。这种效应是否显著? 是否稳定? 这是关系到所得  $^{14}\text{C}$  断代数据准确与否的重要问题, 不少人对此进行过研究。Noakes<sup>[50]</sup> 认为乙炔到苯的化学过程中碳同位素没有发生分馏; Tamers<sup>[53]</sup> 认为从样品碳到苯的化学过程中没有明显的同位素分馏效应。而 Suess<sup>[12]</sup> 和 Barker<sup>[6]</sup> 曾经注意到了乙炔化学中同位素分馏效应。

我们用质谱法测定了不同来源的碳酸盐样品中  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比值。用相同步骤将样品碳转化成苯, 苯的纯度达 99% 以上, 再用质谱法测定苯中  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比值, 结果见表 2。  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比值用 CH 4/58 IV 型质谱计进行测定, 用北京周口店奥陶系石灰岩做标准, 其  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} =$

表2  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  的分析数据<sup>1)</sup>

编 号	样 品 名 称	$\delta^{13}\text{C}$
1	碳酸钠(分析纯)	6.5
2	由碳酸钠转化成的苯	8.8
3	碳酸锂(分析纯)	0.5
4	由碳酸锂转化成的苯	6.0

1) 表中  $\delta^{13}\text{C}$  量由四川石油局地质研究大队协助测试。

89.00, 分析准确度为  $\pm 0.2\%$ , 所得结果以  $\delta^{13}\text{C}$  表示。

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样品}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准}}} \times 1000\%$$

结果指出,从样品碳到苯的化学过程中碳同位素发生了分馏,但是,分馏效应较小。同时,现代碳、样品碳和本底碳转化成苯的过程完全相同,可相对地减小由于同位素分馏效应而引入的误差,故在换算年代数据时可忽略不计。

## 五、 $^{14}\text{C}$ 放射性的测量

采用 FJ-353 型双道液体闪烁计数器,仪器的探头内增加 10—15 厘米厚的铅屏蔽层可降低本底约 1/4。出厂时,对于  $\text{H}^3$ , 用低钾玻璃瓶,以水作为计数试样,本底 24.5cpm, 效率 15%; 改进后本底 17.1cpm, 效率 27%; 对于  $^{14}\text{C}$ , 用低钾玻璃瓶,本底 15cpm, 效率 75%。使用一对 EMI60975 型光电倍增管。供给光电倍增管的高压选在探测效率电压曲线“坪区”的始端。积分道宽选在 1.5 伏— $\infty$ ; 微分道宽选在 1.5—7.0 伏。每次测量后均用甲苯- $^{14}\text{C}$  标准源校正仪器的探测效率。

样品瓶: 先后选用过聚四氟乙烯瓶和低钾玻璃瓶。其规格为: 高 45 毫米, 直径 27 毫米, 容积 20 毫升。这种瓶子的漏苯量每天约一毫克。

闪烁液配制: 第一闪烁液选用 but-PBD, 其浓度为 10 克/升; 第二闪烁液采用 POPOP, 其浓度为 0.4 克/升; 实验表明, 对于  $^{14}\text{C}$  不加 POPOP 的闪烁液较加有 POPOP 的闪烁液的探测效率高 2%, 故现在不加第二闪烁液。将 but-PBD 溶解在甲苯中配成浓度为 110 克/升的浓闪烁液, 使用时在 10 毫升样品苯中加入 1 毫升浓闪烁液配成浓度为 10 克/升的计数液。

计数用样品苯体积采用 10 毫升和 15 毫升两种。如果样品苯数量太少, 则在准确称取样品苯的重量后, 再加入一定量的本底苯使其总体积达 10 或 15 毫升。计数时间, 2000 分钟。计数结束后加入一定量的甲苯- $^{14}\text{C}$  标准源, 再计数 20 分钟, 以此监测仪器的探测效率。为避免不同瓶子之间本底值的差异, 测定本底碳、样品碳和现代碳均在同一个样品瓶内进行。

试验过程中, 没有发现“氦”的影响和淬灭影响, 同一样品在不同时间内计数在误差范围内相等。

## 六、年龄的换算

换算年龄使用半衰期值为  $5730 \pm 40$  年, 距今年 (B. P.) 以 1950 年为起点。为了验

表 3 已知年代考古样品

样品名称	本室测定结果	外室测定结果		考古年代
		年龄数据	测定者	
长沙马王堆一号汉墓木炭	B. P. 2190 $\pm$ 100 年	B. P. 2210 $\pm$ 95 年	科学院贵阳地化所	B. P. 2100 年前
余姚河姆渡遗址出土橡子	B. P. 6150 $\pm$ 100 年	B. P. 6065 $\pm$ 120 年	科学院北京考古所	
余杭安溪遗址土梯形木块	B. P. 4430 $\pm$ 80 年	B. P. 4335 $\pm$ 85 年	科学院北京考古所	
北京丰台大葆台西汉墓出土木头	B. P. 2060 $\pm$ 110 年	B. P. 2020 $\pm$ 80 年	北京 大 学	

证仪器性能和实验方法的可靠性曾测定了四个已知年代样品(见表 3)。所示误差为样品、本底和现代碳标准偏差,以标准偏差  $1\sigma$  表示。

表 4 某些盐湖的  $^{14}\text{C}$  断代年龄

编 号	样品名称	取 样 地 点	取样深度 (m)	年代测定值
SL <sub>4</sub>	灰黑色淤泥	西藏张藏茶卡 I 湖	1.73—1.94	B. P. 5600±150 年
SL <sub>5</sub>	黑色淤泥	同 上	2.40—2.70	B. P. 8000±130 年
SL <sub>6</sub>	黑色淤泥	同 上	4.65—4.85	B. P. 10900±200 年
SL <sub>7</sub>	黑色淤泥	同 上	3.65—3.88	B. P. 6500±160 年
SL <sub>8</sub>	黑色淤泥	同 上	2.30—2.55	B. P. 6070±210 年
SL <sub>9</sub>	含芒硝黑色淤泥	同 上	3.80—4.10	B. P. 7800±210 年
SL <sub>10</sub>	夹芒硝层黑色淤泥	西藏张藏茶卡 II 湖	2.78—2.99	B. P. 5710±130 年
SL <sub>11</sub>	灰黑色淤泥	同 上	3.90—4.10	B. P. 6200±160 年
SL <sub>12</sub>	黑色淤泥	同 上	4.80—5.00	B. P. 7000±110 年
SL <sub>13</sub>	灰色淤泥	西藏张藏茶卡 III 湖	2.47—2.70	B. P. 3840±130 年
SL <sub>14</sub>	黑色淤泥	同 上	5.45—5.70	B. P. 8090±130 年
SL <sub>15</sub>	灰黑色淤泥	同 上	5.15—5.35	B. P. 10400±250 年
SL <sub>16</sub>	含盐黑色淤泥	柴达木盆地别勒湖	2.50—2.90	B. P. 9310±78 年
SL <sub>17</sub>	粘土淤泥	同 上	14.89—15.19	B. P. 14900±102 年
SL <sub>18</sub>	含沙粘土	同 上	25.88—26.28	B. P. 18200±500 年
SL <sub>19</sub>	黑色含石盐泥	同 上	27.02—27.42	B. P. 21200±213 年
SL <sub>20</sub>	暗灰褐色粘土	同 上	44.17—44.57	B. P. 29700±500 年
SL <sub>21</sub>	含盐粘土	同 上	67.62—68.05	B. P. 28400±470 年
SL <sub>21</sub>	含盐粘土	同 上		B. P. 21200±300 年
SL <sub>22</sub>	含盐粘土	同 上		B. P. 22700±300 年
SL <sub>23</sub>	含盐粘土	同 上		B. P. 10500±70 年
SL <sub>24</sub>	黑色淤泥	同 上		B. P. 14500±120 年
SL <sub>25</sub>	胡 杨 木	额洛纳旗五塔寺		B. P. 1050±60 年
SL <sub>26</sub>	红 柳 木	同 上		B. P. 1090±60 年

在换算年代时没有引入地质过程和制样过程中微量的同位素分馏效应。表 4 列出了一些近年来所测定的一些盐湖样品的年代数据。所示的年龄误差与表 3 相同。

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院贵阳地球化学研究所,  $^{14}\text{C}$  实验室, 1977.  $^{14}\text{C}$  年龄测定方法及其应用. 科学出版社。
- [2] 北京大学数学力学系概率统计组, 1976. 正交设计法. 石油化学工业出版社, 7—11 页。
- [3] 厦门大学化学系催化教研室, 1974. 过渡金属化合物催化剂络合活化催化作用(I). 中国科学 17 (1):373—388。
- [4] 斯拉文斯基, M. II., 1952. 元素的物理化学性质. 王勤和等译, 1957. 冶金工业出版社, 32 页。
- [5] 奥斯特罗什科, IO. II. 等, 1960. 锂的化学与工艺学. 曾华琰译, 1965. 中国工业出版社, 40—58 页。
- [6] Barker, H. et al., 1961. Large-scale preparation of acetylene from organic material *Radiocarbon* 3: 39.
- [7] Coleman, D. D. et al., 1972. Improvement in trimerization of acetylene to Benzene for Radiocarbon Dating with a commercially available vanadium oxide catalyst, *proc. 8th Intern. Conf. Radioc. Dat.* B50—62.
- [8] Fraser, I. et al., 1974. Liquid Scintillation Counting, Recent development. Academic press, p. 173.
- [9] George, E. W. et al., 1971. Radiocarbon Dating of aridzone calcareous paleosols. *Geological*

- Society of America Bulletin* 82: 3069—3086.
- [10] Noakes, J. E. et al., 1967. Recent improvement in benzene chemistry for radiocarbon dating. *Geochem. et Cosmochem. Acta* 31: 1094—1096.
- [11] Polach, H. et al., 1972. Synthesis of high purity benzene for radiocarbon dating. Proc. 8th Intern. Conf. Radioc. Dat., B36—49.
- [12] Suess, H. E., 1954. Natural radiocarbon measurement by acetylene counting *Science* 120: 5.
- [13] Tamers, M. A. et al., 1965. Isotopes effect in the benzene synthesis for radiocarbon dating. *Nature* 205(4977): 1205—1207.
- [14] Tamers, M. A., 1975. Chemical yield optimization of the benzene synthesis for radiocarbon dating. *Int. J. App. Radioc. Isotopes* 26(11): 676—680.

## THE DETERMINATION OF THE AGE OF THE SALT LAKES IN CHINA

### I. LIQUID SCINTILLATION COUNTING FOR RADIOCARBON DATING

Huang Qi Cai Biqin Yu Junqing Chang Hong and Pu Hong

(*Qinghai Institute of Saline Lake, Academia Sinica*)

#### Abstract

The article discusses the benzene synthesis vacuum line for radiocarbon dating. There are three major steps in the chemical conversion of the sample to benzene. They include: (1) the conversion of the sample to CO<sub>2</sub>; (2) the conversion of the CO<sub>2</sub> to acetylene and (3) the conversion of the acetylene to benzene. The conversion of the CO<sub>2</sub> to lithium carbide is described in detail. The highly active supported chromia-alumina catalyst (CrO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst) for the synthesis of benzene from acetylene was applied.

The optimized chemical output of the synthesized benzene has surpassed 95%; the total recovery of the conversion of the sample to benzene has been more than 80%.