

石盐的 ^{36}Cl 断代法*

黄麒

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

提要 讨论了 ^{36}Cl 的成因、 ^{36}Cl 断代法的原理及测试方法。自 1987 年以来, 应用该方法测得柴达木盆地尕斯库勒湖和大浪滩湖石盐的沉积年龄, 并与 ^{14}C , ^{230}Th 和古地磁测年法所测得的年龄数据进行对比, 结果均在误差 (1σ) 范围内相吻合, 表明石盐的 ^{36}Cl 断代法是可行的, 获得的年龄数据是可靠的。

关键词 盐湖 石盐 ^{36}Cl 断代法

近年来, 由于应用加速器质谱技术测定 ^{36}Cl , 使 ^{36}Cl 断代法得以迅速发展。从目前资料看, 该法是唯一能够直接测定距今 200 万年以来盐湖沉积物中石盐层年代的方法。Phillips 和 Elmore 建立了陆相蒸发盐的 ^{36}Cl 断代法, 并首次测定了美国的西尔斯湖^[4], 布里斯它湖和大盐湖中石盐的沉积年龄, 其结果是满意的。1987 年以来, 中国科学院盐湖研究所与美国南加州大学等单位合作开展了柴达木盆地盐湖沉积物的年代学研究, 应用 ^{36}Cl 断代法测定了尕斯库勒湖和大浪滩盐湖中石盐的沉积年龄, 并与其它定年方法获得的年龄数据进行对比分析研究, 这些数据均在误差范围内一致, 这对中国成盐盆地的年代学研究有着极其重要的意义。

一、 ^{36}Cl 的来源及其断代法原理

1. ^{36}Cl 的来源

地表 ^{36}Cl 的来源按其成因可分为大气(宇宙)、表生和深部三种, 近几十年由于核试验也形成了一定量的 ^{36}Cl 。

大气成因的 ^{36}Cl 主要是大气层中的 ^{40}Ar 和 ^{36}Ar 与高能级的初级和次级宇宙射线发生散裂反应形成的。Lal 等^[4]计算了 $^{40}\text{Ar}(X, X\alpha)^{36}\text{Cl}$ 反应形成的 ^{36}Cl 的生成速率为 11 个原子/ $\text{m}^2\cdot\text{s}$; Onufrier^[5] 计算了 $^{36}\text{Ar}(n, p)^{36}\text{Cl}$ 反应形成的 ^{36}Cl 的速率为 5 个原子/ $\text{m}^2\cdot\text{s}$ 。大气层成因 ^{36}Cl 随着纬度而变化, 其中南北半球中纬度地区的产率较高。大气层成因的 ^{36}Cl , 约 40% 在对流层, 60% 在平流层。平流层中的 ^{36}Cl 进入对流层, 并与稳定的氯同位素混合, 随降水或尘埃降落到地表。其丰度(即 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值)的变化范围在 $(20-1000) \times 10^{-15}$ 之间, 这种差别主要在于大气中氯的含量有关。大气中的氯主要由海洋与湖泊的水蒸气带入空中, 所以其含量与距离海洋的远近有关, 即 ^{36}Cl 的丰度随着离海洋的距离变化。

* 国家自然科学基金资助, 18975066 号; 美国国家自然科学基金资助。
接受日期: 1989 年 1 月 16 日。

表生成因的 ^{36}Cl 主要是地表岩石和表层海洋水中的 ^{39}K 和 ^{40}Ca 与高能级的次级宇宙射线发生散裂反应形成的, 即 $^{39}\text{K}(n, 2n2p)^{36}\text{Cl}$ 和 $^{40}\text{Ca}(n, 2n3p)^{36}\text{Cl}$ 反应形成, 其次是由 ^{35}Cl 与热中子发生 $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ 反应形成的 ^{36}Cl 。表生成因的 ^{36}Cl 的丰度主要与岩石(或水体)的化学组分、纬度、海拔、距地表的深度和岩石暴露时间有关。从理论上计算表生成因的 ^{36}Cl 丰度可达 10000×10^{-15} , 而迄今获得的最大值为 7000×10^{-15} [7]。

深部成因的 ^{36}Cl 是指地表以下的岩石和地下水中的 ^{35}Cl 与热中子发生 $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ 反应形成的 ^{36}Cl , 其热中子主要来源于铀和钍同位素的自发裂变。所以这种成因的 ^{36}Cl 丰度主要由岩石和水中 ^{35}Cl 、铀和钍的含量而定。现有实测结果的变化范围是 $(1-50) \times 10^{-15}$ 以内, 统计结果表明, 石灰岩中 ^{36}Cl 的丰度为 11×10^{-15} , 砂岩为 5×10^{-15} , 页岩为 13×10^{-15} , 火成岩为 30×10^{-15} [1]。

2. 断代法原理

大气降水、河水、泉水等汇入闭流盆地中, 带入了各种成因的 ^{36}Cl 及其稳定同位素。Cl 在湖水中的停滞时间与其浓度有关, 当湖水蒸发达到饱和时, Cl 以氯化物的形式沉积下来, ^{36}Cl 便进入氯化物晶格中, 尔后又以 β 衰变逐渐减少。如果我们能测得原始卤水中的 $(^{36}\text{Cl}/\text{Cl})_{\text{初}}$ 和样品的 $(^{36}\text{Cl}/\text{Cl})_{\text{#}}$ 比值, 则可用下式求得氯化物的沉积年龄:

$$A(a) = \frac{-1}{\lambda_{36}} \left[\ln \frac{(^{36}\text{Cl}/\text{Cl})_{\text{#}}}{(^{36}\text{Cl}/\text{Cl})_{\text{初}}} \right]$$

其中 A 为氯化物沉积年龄 (a), λ_{36} 为 ^{36}Cl 的衰变常数 ($2.303 \times 10^{-6}/a$)。

^{36}Cl 断代使用的氯化物样品必须具备两个条件, 一是氯化物初始的 $(^{36}\text{Cl}/\text{Cl})_{\text{初}}$ 比值应为常数, 或是采用某种方法可获得的时间函数值。 $(^{36}\text{Cl}/\text{Cl})_{\text{初}}$ 比值主要决定于宇宙射线的成分, 湖泊的水源或物质来源。现有资料证实近百万年以来宇宙射线的组成和强度没有发生重大改变, 仅有某种程度的波动, 因此只要湖泊的水源或物质来源在所研究的时间尺度内没有重大改变, 这类湖泊的氯化物均能具备这一条件。二是氯化物中 ^{36}Cl 应保持封闭体系, 即矿物沉积后没有重结晶现象或与晶间水发生交换作用的原生氯化物。在采集样品时, 应根据样品的产状和矿物形态可挑选出适合于 ^{36}Cl 断代法的原生的氯化物样品。

二、测试方法

1. 试剂与材料

影响 ^{36}Cl 测定的核素主要是 ^{36}S , 为提高测定精度, 必须将 ^{36}S 的干扰减到最小, 故尽量选用含 S 低的化学试剂和材料。实验用的硝酸、氨水、硝酸钡、硝酸银均为超纯试剂, 蒸馏水或去离子水其电导率小于 $1 \times 10^{-6}/\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。使用的玻璃器皿或聚四氟乙烯容器必须先在硝酸中蒸煮, 后用氨水处理, 再用去离子水清洗, 直到洗出水的电导率小于 $1 \times 10^{-6}/\Omega \cdot \text{cm}^2$ 为止。

根据 Conar 等人 [2] 测得几种材料中 ^{36}S 的含量, 选用纯度为 99.95% 的钼棒或 99.98% 的钼棒加工样品柱较好; 纯度为 99.9999% 的金粉或 99.98% 的钼粉可用作填充料。

为避免空气中氯的干扰, 制备 ^{36}Cl 断代样品的实验室应为一个“无氯”的实验室, 若

不具备这种条件,可在封闭体系中进行样品制备。

2. 样品制备

将采集的石盐样品粉碎成粗粒,挑选其中结晶较完好,杂质较少,无溶蚀现象的原生石盐 3—5g。用去离子水清洗石盐表层、烘干、研磨。再用去离子水将石盐溶解,弃去水不溶物。在水溶液中加入过量约 10% 的 AgNO_3 溶液,使 Cl^- 全部沉淀为 AgCl ,离心弃去上层清液。为除去硫等杂质,用氨水溶解 AgCl ,弃去不溶物,在溶液中加入过量的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,离心,弃去沉淀。在溶液中加入硝酸,使 Cl^- 再次沉淀为 AgCl 。反复进行上述操作,直到获得光谱纯的 AgCl 为止。最后将 AgCl 烘干,称重 (AgCl 不少于 40mg),密封在黑色容器中,待测定 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值用。

本文引用的结果均在美国诺彻斯特大学核子结构研究实验室内测定。该实验室采用 MP 型的串列加速器质谱计 (TAMS),加速器使用铯溅射负离子源。自离子源引出的负离子通过偏转磁铁预加速到 20keV,然后注入串列加速器,负离子在其中首先被加速,然后通过电荷剥离器转变为正离子,并再次进行加速,将氯离子再次加速到 80meV 的能量。从加速器引出的离子束经过磁分析器、静电分析器,最后为探测器接受,通过能谱仪进行测定,其测试方法见文献 [3]。

三、应用实例

Phillips 等人^[6]首次应用 ^{36}Cl 断代法测定了美国西尔斯湖中石盐的沉积年龄。表 1 列出了他们首次测得 6 个石盐样品中 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 的比值。由图 1 可见,用 ^{230}Th 断代法、 ^{36}Cl 断代法和古地磁法测定的年龄数据在一个标准误差范围内是吻合的。埋深 401.3m 处的石盐中 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值偏高。据报道该样品中铀、钍含量较高,铀和钍的自发裂变产生的热中子与 ^{35}Cl 发生反应形成一定量的 ^{36}Cl 。这种方式形成 ^{36}Cl 的数量随着铀钍含量和石盐沉积年龄的增大而增加,这部分 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值可根据样品中铀、钍的含量和估计的年龄值来对 ^{36}Cl 进行校正。

柴达木盆地尕斯库勒湖盆地河水、湖水和石盐样品中 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值见表 2。河水取自阿拉尔河下游,距入湖口约 2km。阿拉尔河发源于昆仑山,是流入尕斯库勒湖的主要水源,其中 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 值为 $(99 \pm 5) \times 10^{-15}$,是湖中 ^{36}Cl 的主要来源。石盐样品取自 CK2605 孔。在距地表 2.14m 处,石盐中 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 值为 $(81 \pm 5) \times 10^{-15}$,该样品的 ^{14}C 年龄为 B. P. 5500 \pm 250a,推算出该样品的 ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$) 初值为 $(82 \pm$

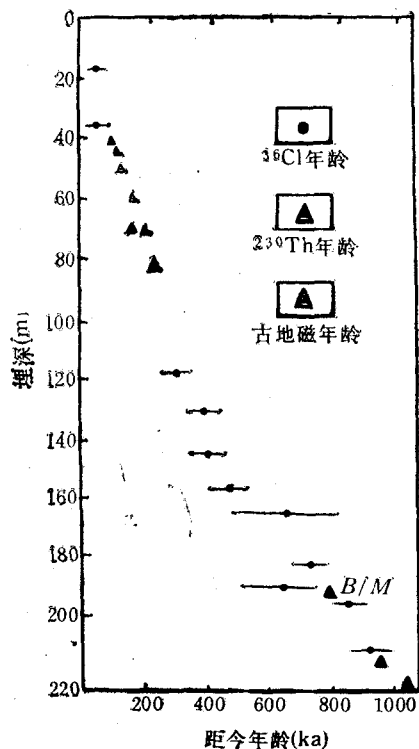


图 1 美国加州西尔斯湖 KM-3 孔中 ^{36}Cl , ^{230}Th 和古地磁年龄数据之比较

Fig. 1 Comparison of ages determined by chlorine-36, ^{230}Th decay, and magnetostratigraphy for sediments collected from KM-3 core, Searles Lake CA. USA

表 1 美国西尔斯湖 KM-3 孔石盐中 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 值Tab. 1 The $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ and ages in Searles Lake core KM-3

编 号	样品埋深 (m)	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl} (\times 10^{-15})$	^{36}Cl 年龄 (ka)
1	14.2	55±5	
2	32.5	55±6	10±27
3	190.7	8.9±12	802±50
4	206.5	7.7±13	865±53
5	304.3	6.6±23	922±113
6	401.3	41.6±20	

表 2 柴达木盆地尕斯库勒湖 ZK2605 孔中食盐的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值Tab. 2 The ^{36}Cl and ages in Gasikule Lake core ZK2605

编 号	样 品 名	样品埋深 (m)	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl} (\times 10^{-15})$	^{36}Cl 年龄 (ka)
1	河 水		99±5	
2	湖沼卤水	0.10	99±15	
3	盐湖卤水	0.10	88±11	
4	石 盐	2.14	81±6	5.3±28
5	石 盐	33.46	51±8	206±33
6	石 盐	45.02	53±9	190±38
7	石 盐	60.06	47±13	242±56
8	石 盐	67.27	44±14	271±57
9	石 盐	111.65	29±17	452±81
10	石 盐	113.65	28±7	467±31

表 3 柴达木盆地大浪滩干盐滩 ZK402 孔食盐的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 值Tab. 3 The ^{36}Cl and ages in Dalangtan Lake core ZK402

编 号	样品埋深 (m)	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl} (\times 10^{-15})$	^{36}Cl 年龄 (ka)
1	表 层	41±22	
2	1.35	40±25	~10±37
3	38.23	30±13	136±49
4	58.65	26±19	198±56
5	102.8	18±22	358±110
6	421.5	1.7±95	1384±445

$5) \times 10^{-15}$, 用这个“初值”来计算其它较老样品的沉积年龄。CK2605 孔的上部岩芯测得了 ^{14}C 和 ^{230}Th 年龄数据, 全部岩芯均有详细的古地磁资料, 从图 2 中看出这些数据的相关性是很好的。

大浪滩盐湖位于柴达木盆地西部, 是该盆地中食盐沉积最厚的干盐湖, 其食盐层的累计厚度达 1000m 以上。大浪滩 ZK402 孔中食盐中的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值见表 3。该孔上部岩芯有 ^{230}Th 年龄数据, 全部岩芯有详细的古地磁数据, 由图 3 可见这些数据相关性较好。

上述实例表明应用 TAMS 法能获得精确可靠的 ^{36}Cl 丰度值, 证明应用 ^{36}Cl 断代法测定食盐的沉积年龄是可行的, 获得的数据是可靠的。

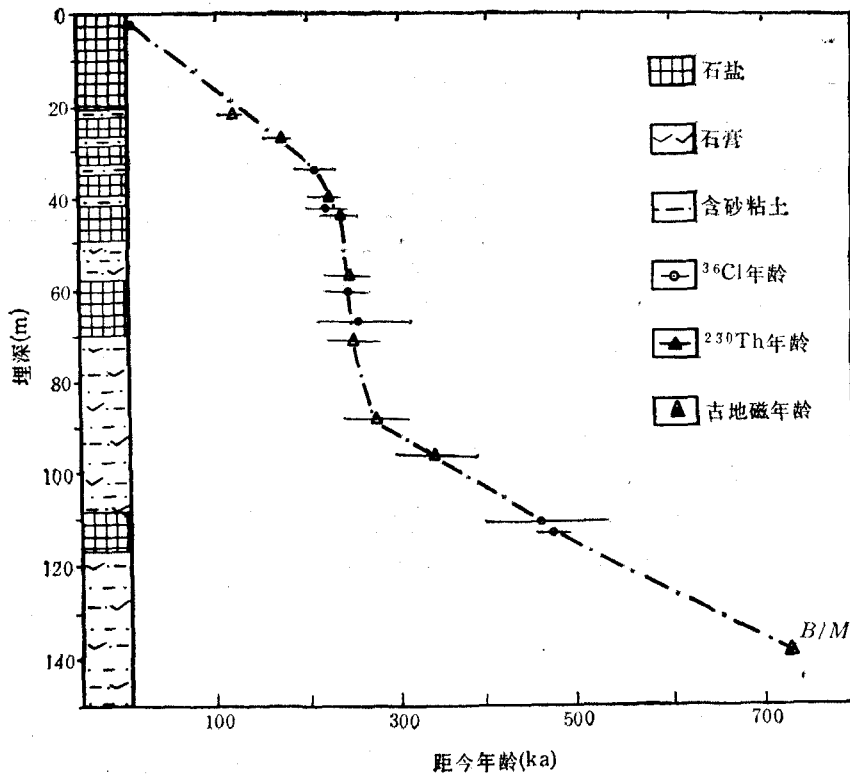


图2 柴达木盆地尕斯库勒湖 ZK2605 孔中 ^{36}Cl , ^{230}Th 和古地磁年龄数据之比较
 Fig. 2 Comparison of ages determined by chlorine-36, U-series decay, and magnetostratigraphy for sediments collected from ZK2605 core, Gasikule Lake in Qaidam Basin.

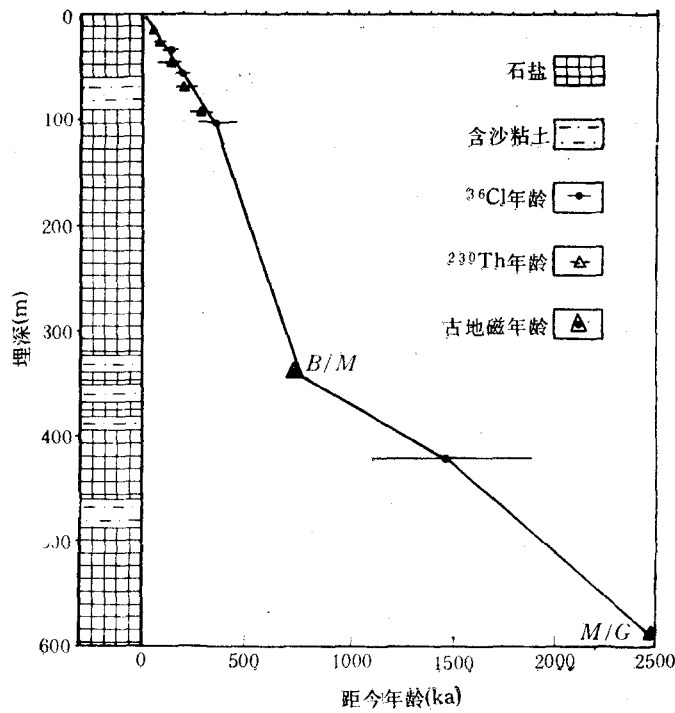


图3 柴达木盆地大浪滩湖 ZK402 孔中 ^{36}Cl , ^{230}Th 和古地磁年龄数据比较
 Fig. 3 Comparison of ages determined by chlorine-36, ^{230}Th decay, and magnetostratigraphy for sediments collected from ZK402 core, Dalangtan Lake in Qaidam Basin

参 考 文 献

- [1] Bentley, H. W. et al., 1986, Handbook of environmental isotope, *Geochemistry*, 1G: 422—475.
- [2] Conar, N. J. et al., 1986, The chemical preparation of AgCl for measuring ^{36}Cl in polar ice with accelerator mass spectrometry, *Radiocarbon*, 28(2A): 556—560.
- [3] Elmore, D. et al., 1984, The rochester tandem accelerator spectrometry program, *Nucl. Instru. Meth. in Phys. Res.*, B5: 109—116.
- [4] Lal, D. 1967, Cosmic ray produced radioactivity in the earth, *Handbuch der physik*, 462: 551—612.
- [5] Onufriev, V. G., 1986, Formation of chlorine-36 in nature, *Geokhim. Izotop. Mtody Geol.* 364—369.
- [6] Phillips, F. M. et al., 1983, Chlorine-36 dating of saline sediments: Preliminary results from Searles Lake, California, *Science*, 222: 925—927.
- [7] Phillips, F. M. et al., 1986, A numerical model for simulating the isotopic evolution of closed-basin lakes. *J. Hydrol.*, 85: 73—86.

METHOD FOR CHLORINE-36 DATING OF HALITE

Huang Qi

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

Chlorine-36 production, principles and experimental method of ^{36}Cl dating are briefly described. The ages of the halite in sediment samples from Gasikule Lake and Dalangtan Lake, as calculated from the $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratios in the sediment, were generally concordant with those obtained by ^{140}C , ^{230}Th and magnetostratigraphic techniques. This confirms the constancy of the chlorine input ratio over the last million years and implies that ^{36}Cl dating can be used for accurate dating of halite sediments.

Key words Saline Lake, Halite, Chlorine-36 dating.