

深海碳酸盐岩 ESR 测年信号的热力学特征

刁少波¹, 贺行良¹, 何乐龙¹, 张道来¹, 张 剑¹, 李建平²

(1 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071; 2 中国地震局地质研究所, 北京 100086)

摘 要:ESR 测年方法的年代范围可以从数百年到几百万年,但在较老的深海碳酸盐岩测年研究中,ESR 测年信号的平均寿命较短,其年龄极限受到质疑。利用较老的深海碳酸盐岩进行了 ESR 测年信号的热力学特征研究,同时估算了深海碳酸盐岩的平均寿命。研究表明:单一级热动力学模式不适于深海碳酸盐岩样品的平均寿命估算,而双一级动力学模式是一种较好的估算方法。经估算,深海碳酸盐岩试样的平均寿命为 5.14 Ma,年龄为 320 ± 50 ka,与铀系不平衡法测得的 365 ± 49 ka 具有较好的一致性。

关键词:ESR 测年;深海碳酸盐岩;热力学特征;平均寿命估算

中图分类号:P597

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2018.08001

早在 20 世纪 70 年代,日本学者 Ikeya(1975)首次用次生碳酸盐岩——石笋和钟乳石进行了 ESR 测年研究,研究成果发表后,ESR 测年方法得到了迅速发展和应用^[1]。一些学者在进行碳酸盐岩 ESR 测年时,也利用其他的测年方法进行了对比研究^[2,3]。有些学者认为,ESR 测年方法的年代范围可以从数百年到几百万年,是一种十分有效的测年方法^[4]。业渝光等^[2,5]对西琛一井进行了碳酸盐岩 ESR 测年研究,得到了 1.26 Ma 的测年结果^[5]。梁任又等^[6]在研究泥河湾丽蚌的热物理特性时估算了丽蚌的平均寿命,得出其平均寿命为 9.11 Ma^[6]。但是在深海碳酸盐岩的 ESR 测年研究中,一些学者对于 ESR 的测年下限提出了质疑,认为测年信号的平均寿命较短,测量大于十几万年的样品需谨慎^[7,8]。同时,因深海碳酸盐岩样品获取难度较大,近年来相应的 ESR 测年

研究进展缓慢。

本文利用较老的深海碳酸盐岩开展了 ESR 测年信号的热力学特征研究,考查了单一级热动力学模式和双一级动力学模式对深海碳酸盐岩 ESR 测年信号的平均寿命的估算效果,并将 ESR 测年结果与铀系不平衡法测年结果进行了比较。

1 实验部分

1.1 样品来源与制备

样品为生物灰岩,取样位置位于南海西南部中沙海台,水深约 1 138 m。表面局部生长极薄层结膜,滴盐酸强烈起泡,见许多气孔,微晶构造,硬度较小,指甲可划,岩石风化程度较高(图 1)。

样品在不锈钢研钵内进行粗碎,在玛瑙研钵中细碎,研磨后,选取粒径 0.28~0.12 mm 的样品,充分混合后,等分若干份,每份 300 mg 封装。封装后的样品,在北京大学应用化学系钴源室进行辐照,辐照剂量为 1 600 Gy。

收稿日期:2018-03-10

基金项目:中国地质调查局项目“海洋碳酸盐岩 ESR 测年技术方法研究”

作者简介:刁少波(1961—),男,研究员,主要从事年轻地质年代分析测试与方法研究工作。E-mail:diaosbd@163.com



图 1 生物灰岩
Fig. 1 Sample of carbonate

表 1 生物灰岩样品 ESR 测年信号的测量结果
Table 1 The measured ESR signal of the carbonate

次数	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD/%
ESR 信号/(a. u.)	9 368 000	9 280 000	9 361 000	9 298 000	9 182 000	9 191 000	9 280 000	0.87

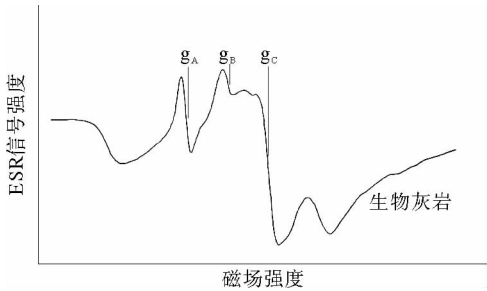


图 2 生物灰岩样品的 ESR 谱图
Fig. 2 ESR spectrum of the carbonate

表 2 样品的等温退火实验结果
Table 2 The results of isothermal annealing experiments

时间/min	ESR 信号强度(a. u.)					
	100 ℃	150 ℃	200 ℃	230 ℃	250 ℃	280 ℃
0	9 280 000	9 280 000	9 280 000	920 000	9 280 000	9 280 000
5	9 468 000	9 556 000	9 476 000	8 312 000	7 512 000	4 936 000
10	9 186 000	9 208 000	9 092 000	6 806 000	5 616 000	1 207 000
20	8 765 000	8 615 000	8 217 000	5 726 000	4 006 000	320 100
30	8 809 000	8 567 000	7 962 000	4 969 000	2 696 000	188 000
40	8 762 000	8 631 000	7 832 000	4 306 000	1 987 000	99 750
60	8 786 000	8 536 000	7 712 000			
90	8 709 010	8 503 000				

3 讨论

3.1 等时退火曲线与等温退火曲线

我们选择以加热时间为 10 min 时的温度为

1.2 ESR 测试

挑选部分经辐照的样品进行分析测试,分析仪器为德国 BRUKER 公司生产的 EMX 型 ESR 波谱仪。测试条件为:放大倍数 5 000,扫描时间 40.96 s,时间常数 5.12 s,调制幅度为 1 G,微波功率 2 mW。选取了 1 份样品进行了重复性实验,测试结果见表 1。其相对标准偏差为 0.87%,说明样品的测量误差较小。深海碳酸盐岩样品的 ESR 测试谱图见图 2。本文主要用 $g_c=2.000\ 7$ 信号进行了热力学研究。

2 热退火实验结果

在 6 个温度(100、150、200、230、250 和 280 ℃)条件下进行了样品的热退火实验,加热时间分别为 5、10、20、30 和 40 min。其中,在 100、150 和 200 ℃条件下进行了 60 min 的加热;在 100 和 150 ℃条件下进行了 90 min 的加热。测年信号的测试结果见表 2。

横坐标,ESR 信号强度为纵坐标,绘制了等时退火曲线(图 3)。从图 3 中可以看出,加热温度在 200 ℃以下时,ESR 信号强度变化很小,在 280 ℃时明显减少。说明,深海碳酸盐岩样品的热退火温度范围在 200~280 ℃之间。

再以时间为横坐标,以 ESR 信号强度为纵坐

标,绘制了不同时间下的热退火曲线(图 4)。从图 4 可以看出,样品的加热温度在 200 ℃ 以下时,样品的 ESR 测年信号基本与加热时间无关。在 230 ℃ 以上时,样品的 ESR 测年信号随着加热时间的增加明显减少。但 ESR 测年信号衰减与加热时间不呈明显的指数关系。

式,分别为一级动力学模式和二级动力学模式。本文仅开展了一级动力学模式的寿命研究。

(1)一级动力学方程的寿命估算

假定每单位时间加热与氧空位浓度的减少成正比关系。即

$$dN/dt=-\lambda N$$
(1)

式中: N 为氧空位浓度;

t 为加热时间;

λ 为衰变常数。

由(1)式可得出:

$$N=N_0 \exp(-\lambda t)$$
(2)

(2)陷阱电子活化能计算

在热力学中计算陷阱电子活化能的公式为

$$\tau^{-1}=\nu_0 \exp(-E/KT)$$
(3)

式中: τ 为平均寿命;

K 为玻尔兹曼常数;

E 为陷阱电子的活化能;

ν_0 为逃脱频率因子。

3.2.2 单一级动力学模式的寿命估算

在进行等时退火实验中,笔者发现在 100、150 和 200 ℃ 温度下温度的相关性不强,因此,选择 200 ℃ 作为起始的研究温度。选择表 2 中的测试结果,用(2)式进行各温度下的回归计算,得出各温度下的关系式,并算出各温度下的平均寿命和相关系数,列入表 3。

表 3 样品各温度下平均寿命的回归计算结果

Table 3 The calculated average life of sample at different temperature

温度/ ℃	回归公式	平均寿 命/min	相关 系数
200	$N=9\,248\,670\exp(-3.73\times10^{-3}t)$	268	0.833
230	$N=8\,797\,690\exp(-1.90\times10^{-2}t)$	52.5	0.970
250	$N=8\,797\,690\exp(-3.86\times10^{-2}t)$	25.9	0.993
280	$N=6\,168\,710\exp(-1.15\times10^{-1}t)$	8.73	0.929

根据计算结果,以绝对温度为横坐标,平均寿命为纵坐标,绘制出平均寿命和温度的关系图(图 5)。

若用以上数据采用陷阱电子活化能的公式(3)进行回归计算,估算出的平均寿命非常短,显然不符合实际情况。此外,在用 200 ℃ 温度估算其平均寿命时,其退火曲线明显不是呈自然对数

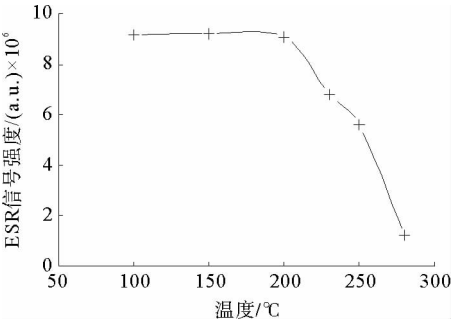


图 3 样品的等时退火曲线

Fig. 3 Isotime annealing curve of the sample

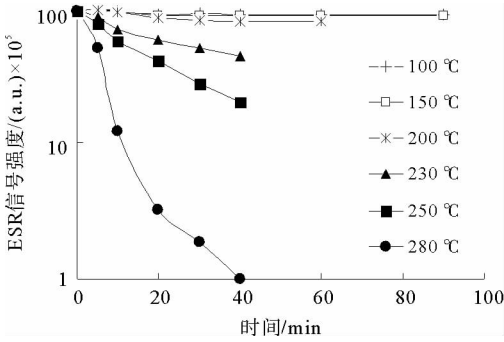


图 4 样品的等温退火曲线

Fig. 4 Isothermal annealing curve of the sample

3.2 平均寿命估算

3.2.1 寿命的估算模式

日本学者 Norizawa 等^[10] 在研究干冰中陷阱电子的热力学特性时,提出了特征信号平均寿命估算有 4 种模式:①仅有一种陷阱电子,并且仅按照一种动力学模式衰减;②仅有一种陷阱电子,但是按照两种动力学模式衰减;③有两种陷阱电子,并且按照两种动力学模式衰减;④有两种陷阱电子,其中后一种陷阱电子是由于前一种陷阱电子的衰变所形成。

在热动力学研究中一般采用两种热动力学模

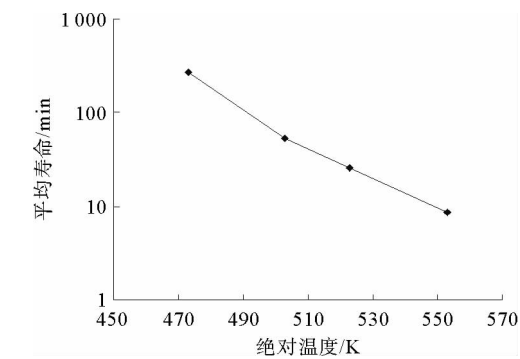


图 5 平均寿命与绝对温度的关系

Fig. 5 The correlation between average life and absolute temperature

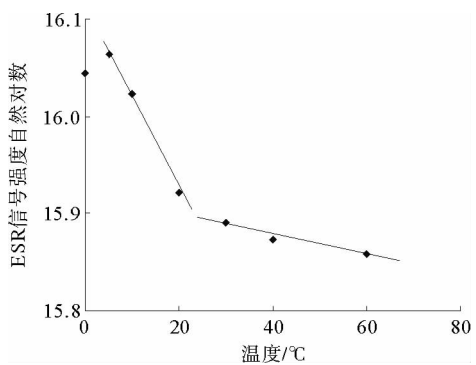


图 6 ESR 信号的自然对数与温度的关系

Fig. 6 The correlation between logarithmic value of ESR signal and temperature

关系。我们以温度为横坐标,以 ESR 信号自然对数为纵坐标,做出其关系图(图 6)。从图 6 中可发现,用图中所有的点进行回归显然不妥。此外在进行加热实验过程中,ESR 信号有明显的增加现象,说明有其他的 ESR 信号转移到测年信号上。为此,我们认为采用双一级动力学模式较为适合。

3. 2. 3 双一级动力学方程模式的寿命估算

假定每单位时间加热与陷阱电子浓度的减少成正比关系。即

$$dN_1/dt = -\lambda N_1 \text{ 和 } dN_2/dt = -\lambda N_2 \quad (4)$$

由图 6 看出,干石膏的等温退火可以分成两部分,而且不同温度条件下都存在这种现象。这可能是测年信号中有两种陷阱电子。因此,我们将实验的结果分两部分进行回归计算,分别求出各温度下陷阱电子的平均寿命。选择表 2 中的测试结果,用(4)式进行各温度下回归计算,得出各温度下的关系式,并算出各温度下的平均寿命,列入表 5。

表 5 各温度下平均寿命的回归计算结果

Table 5 The calculated average life at different temperature

温度/℃	回归公式 I 段	平均寿命/min	回归公式 II 段	平均寿命/min
200	$N=9\,969\,090\exp(-9.59\times10^{-3}t)$	104	$N=8\,186\,520\exp(-1.02\times10^{-3}t)$	980
230	$N=9\,065\,620\exp(-2.38\times10^{-2}t)$	42.0	$N=11\,270\exp(-1.43\times10^{-2}t)$	69.9
250	$N=9\,407\,330\exp(-5.03\times10^{-2}t)$	19.9	$N=9\,590\exp(-3.51\times10^{-2}t)$	28.5
280	$N=9\,587\,780\exp(-1.75\times10^{-1}t)$	5.70	$N=10\,100\exp(-5.83\times10^{-2}t)$	17.2

根据计算结果,以绝对温度为横坐标,平均寿命为纵坐标,绘制出平均寿命和温度的关系图,见图 7。

从图 7 可以看出,分别用 I 段和 II 段计算出各温度下的平均寿命,直接用陷阱电子活化能的公式进行回归计算,显然不妥。可能有两种陷阱电子的特征信号 g 值相同,其动力学模式和热力学模式不同造成了上述结果。因此,我们用 I 段和 II 段的数据进行了线性相关组合,平均寿命与温度线性相关关系图见图 7,并进行了室温下寿命的估算。将表 5 得出的各温度下的平均寿命应

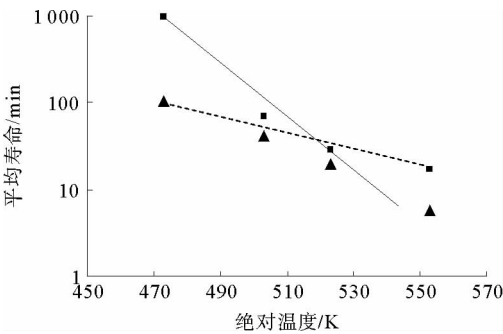


图 7 平均寿命与绝对温度线性相关图

Fig. 7 The linear correlation between average life and absolute temperature

用(3)式进行回归计算,就得出了各样品的关系式,由关系式可估算出在 20 ℃时的平均寿命结果见表 6。

表 6 样品 20 ℃时平均寿命的回归计算结果
Table 6 The calculated average life of sample at 20 ℃

ESR 信号	回归方程	τ/a
CO_2^-	$\tau^{-1}=4.45\times10^{12}\exp(-1.95\times10^4/T)$	5.14×10^6
$\text{PO}_2^{\cdot-}$	$\tau^{-1}=2.60\exp(-5.89\times10^3/T)$	3.86×10^{-1}

3.3 年龄估算

在 ESR 测年研究中认为,环境放射性辐射剂量主要来源于天然放射性 U、Th 衰变链中核素和⁴⁰K 的衰变,其他核素的贡献可忽略时,放射性辐照的强度 $D(t)$ (即年剂量)、辐照的时间 A 和样品所接受的天然辐照总剂量 P (即古剂量)之间有如下关系:

$$P=\int_0^tD(t)dt\tag{5}$$

式中: P 为样品从形成或缺陷为零时开始的累积辐照总剂量(古剂量或累积剂量),Gy;

D 为样品每年接受的天然辐射剂量率,称之为年剂量,mGy/a。

由于在漫长的地质年代中,无法知道年剂量的变化,且 U、Th、K₂O 的半衰期较长,因此认为年剂量恒定不变。这样可以得到

$$P=DA\tag{6}$$

于是,样品的 ESR 年龄就可得出

$$A=P/D\tag{7}$$

式中: A 为年龄,ka。

公式(7)是在假定形成或缺陷的 ESR 测年信号平均寿命远高于样品的实际年龄时才成立。为此本文对样品的累积剂量进行了累积估算。将(5)式近似为

$$P=\frac{1}{A}\sum_{i=0}^AD\cdot\exp(-i/\tau)\tag{8}$$

式中: τ 为测年信号的平均寿命。

用以上公式估算了在样品年龄接近平均寿命时的累积剂量,并用公式(8)计算,将得出的年龄与实际情况比较,图 8 为实际年龄与计算年龄的增长曲线。从图中可以看出,当样品的实际年龄

是平均寿命的 0.2 倍时,测年信号的自身衰变可忽略不计,采用公式(7)计算样品的年龄时可能会年轻 10%以内。当超过 0.5 倍时,计算样品的年龄会年轻 20%以上。因此,在测试较老年龄时应开展热力学研究,并估算测年信号的平均寿命。

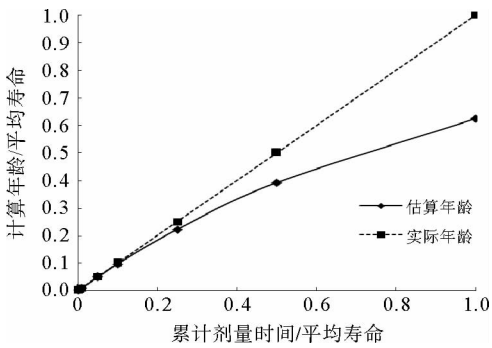


图 8 计算年龄与实际年龄的关系
Fig. 8 The correlation between calculated age and actual age

3.4 年龄对比

²³⁰Th/²³⁴U/²³⁸U 测年方法常用于碳酸盐岩的测年,一般认为测年的极限为 350 ka 左右。Ku 等^[11]曾开展了不纯碳酸盐岩的年龄测试,认为这种方法能够解决 30~400 ka 的不纯碳酸盐岩测年问题。业渝光等^[12]在进行珊瑚礁 ESR 测年研究中也曾开展过珊瑚与珊瑚礁测年的¹⁴C 和²³⁰Th/²³⁴U/²³⁸U 对比研究,得出了²³⁰Th/²³⁴U/²³⁸U 与 ESR 测年一致的结果。本项研究中进行了²³⁰Th/²³⁴U/²³⁸U 测年对比,测试结果见表 7。ESR 测年结果见表 8。

表 7 ²³⁰ Th/ ²³⁴ U/ ²³⁸ U 测年结果 Table 7 ²³⁰ Th/ ²³⁴ U/ ²³⁸ U dating results /ka				
样品	U/ $\times10^{-6}$	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁰ Th/ ²³⁴ U	²³⁰ Th
生物灰岩	10.599±	1.006±	0.967±	364.5±
	0.233	0.017	0.018	49

测年结果由中科院地球与地质研究所提供

表 8 ESR 测年结果 Table 8 ESR dating results					
样品 编号	U / $\times10^{-6}$	Th / $\times10^{-6}$	K ₂ O /%	累积剂量 TD/Gy	平均年 龄/ka
生物灰岩	10.5	0.219	0.209	1 899.0	320

4 结论

通过深海碳酸盐岩的热力学研究,得出深海碳酸盐岩的热衰退不适于用单一级动力学模式估算,应采用双一级动力学模式。

采用双一级动力学模式估算出本研究中深海碳酸盐岩的平均寿命为 5.14 Ma。认为用 $g=2.0007$ 测年信号,近百万年的深海碳酸盐岩样品进行 ESR 测年是可行的。

致谢:感谢广州海洋地质调查局蔡观强研究员提供样品!感谢中科院地质与地球研究所马志邦副研究员提供测年结果!

参考文献:

- [1] Ikeya M. Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance[J]. *Nature*, 1975, 255:48-50.
- [2] 业渝光,和杰,刁少波,等.南海全新世珊瑚礁 ESR 和铀系年龄的研究[J]. *地质论评*, 1991, 39(2):165-171.
- [3] Ikeya M. Electron spin resonance dating and fission track detection of the Petralona stalagmite[J]. *Anthropos*, 1977,

- 4: 152-168.
- [4] 彭子成,徐玉平,金嗣焰,等.方解石的辐照效应和 ESR 测年法研究[J]. *中国科学技术大学学报*, 1989, 19(1):71-79.
- [5] 业渝光,和杰,刁少波,等.珊瑚礁的 ESR 测年[J]. *海洋通报*, 1991, 10(3):77-82.
- [6] 梁任义,金嗣焰. ESR 测年法中样品总剂量的测定[J]. *分析测试通报*, 1990, 9(5):35-38.
- [7] Mudelsee M, Barabas M, Mangini A. ESR dating of the Quaternary deepsea sediment core RC17-177[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1992, 11(1/2):181-189.
- [8] Barabas M, Mudelsee M, Walther R, et al. Dose response and thermal behavior of ESR signal at $g=2.0006$ in carbonates[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1992, 11(1/2):173-179.
- [9] 刁少波,业渝光,李孝泽,等.石膏 ESR 测年信号 $g=2.004$ 峰热稳定性的初步研究[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(3):97-102.
- [10] Norizawa K, Kanosue k, Ikeya M. Radiation effects in dry ice: models for peak on the Arrhenius curve [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, 52(5):1259-1263.
- [11] Ku T L, Joshi L U. Measurements of ^{238}U , ^{234}U and ^{230}Th in impure carbonates for age determination [J]. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 1981, 67(2):351-358.
- [12] 业渝光,和杰,刁少波,等.珊瑚礁的 ESR 测年[J]. *海洋通报*, 1991, 10(3):77-82.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ESR SIGNALS OF DEEP-SEA CARBONATE

DIAO Shaobo¹, HE Xingliang¹, HE Lelong¹, ZHANG Daolai¹, ZHANG Jian¹, LI Jianping²

(1 Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266071, China;

2 Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing 100086, China)

Abstract: The ESR dating method could date the samples within a time span from hundreds of years to millions of years. However, the average lifetime of ESR signals from deep-sea carbonate rocks are relatively shorter. In this regard, the age limit of the deep-sea carbonate rocks dating need to be further studied. In this paper, we studied the thermodynamic characteristics of ESR dating signals acquired from old deep-sea carbonate rocks and the average lifetime of those deep-sea carbonate rocks is estimated. The results of the thermodynamic properties of deep-sea carbonate suggests that the single first-order kinetic equation might not be suitable to calculate the average lifetime, and the double first-order kinetic equation is more effective. The average lifetime of the deep-sea samples we calculated is about 5.14×10^6 years by using the double first-order kinetic equation. Thus the estimated age is 320 ± 50 ka, which is in good agreement with the unbalanced U system dating result of 365 ± 49 ka.

Key words: ESR dating; deep-sea carbonate; thermodynamic properties; average lifetime