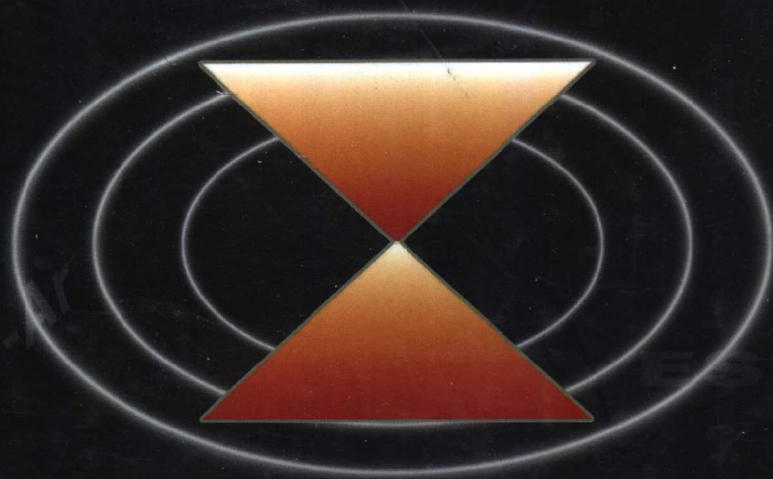


陈文寄 计凤桔 王 非 主编

年轻地质体系的 年代测定(续)

——新方法、新进展



地震出版社

Q

N

E

地震科学联合基金资助

年轻地质体系的年代测定(续)

——新方法、新进展

陈文寄 计凤桔 王 非 主编

地震出版社

1999

内 容 提 要

年轻地质体系年代学(新年代学),主要是研究新生代以来,尤其是新第三纪以来的年代学问题。近10余年来,随着地球科学研究的深入及人类可持续发展战略的日渐突出,不断地向其提出更加精确精细、微区微量的时间信息,以及多学科交叉、二维(时间-温度)乃至多维信息的要求。因此,它不仅逐渐成为同位素地质年代学的重要组成部分,而且得到了迅猛的发展。本书重点介绍了近10年来不断发展的新技术、新方法和新理论,突出介绍了我国已取得的研究成果,有较强的实用价值。

全书共十一章,分别阐述了加速器质谱(AMS) ^{14}C 法、激光微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法、铀系不平衡TIMS法、光释光(OSL)和热释光(TL)法、电子自旋共振(ESR)法和裂变径迹(FT)法的最新进展,介绍了近年来发展起来的多重扩散域模式(MDD模式)及在构造-热年代学研究中取得的最新成果,对宇宙成因核素测年法及在构造地貌学研究中的应用,以及岩石漆显微层理测年及应用也作了简要的介绍,本书还特别介绍了洞穴碳酸岩测年及在古气候古环境研究中的有关成果。

本书可供从事地震地质、构造地质、第四纪地质、环境演变、地理地貌、海洋、水文及考古等科研及技术工作的专业人员和高等院校有关专业师生参考。

年轻地质体系的年代测定(续) ——新方法、新进展

陈文寄 计凤桔 王 非 主编

责任编辑:李和文

责任校对:王花芝

*

地 震 出 版 社 出 版

北京民族学院南路9号

北京地大彩印厂印刷

新华书店北京发行所发行

全国各地新华书店经售

*

787×1092 1/16 17.5印张 448千字

1999年5月第一版 1999年5月第一次印刷

印数 001—600

ISBN 7-5028-1651-8/P·937

(2142) 定价:40.00元

前言^①

在迎接新世纪到来之际,我国地球科学家正在抓住这一世纪之交的机遇,进行深层次的回顾和反思,以求把握好本学科自身发展的规律,探求适应时代发展的需要,力求站在高起点上,迈向世界先进行列的发展之路。20 世纪是科学技术推动人类社会开始向知识经济社会转变的时代,而 21 世纪则将是科学技术社会化的时代。人类社会的发展将越来越依附于科学技术的发展,人们的思维方式,甚至生存方式也会发生深刻的变革。

时间是地球科学研究中永恒的主题之一,半个世纪同位素地质年代学的发展,大大推动了地球科学研究的进程,而地球科学研究中众多学科的需求又大大促进了同位素地质年代学的发展。随着人类社会对认识自然和改造自然的需求,尤其是人类社会可持续发展的日渐突出,不断向同位素地质年代学提出更加精确、微区微量的定量化要求;而随着固体地球科学研究的深入,尤其是大陆动力学研究的深入,则进一步要求同位素地质年代学能够与多学科交叉,不仅可以给出一维的时间信息,而且能够给出二维(时间-温度)、三维(时间-温度-压力),以至多维(时间-温度-压力-同位素示踪)的定量信息。

年轻地质体系年代学(新年代学),主要是研究新生代以来,尤其是新第三纪以来的年代学问题。近 10 余年来,它已逐渐成为同位素地质年代学的重要组成部分。年轻地质体系年代学与同位素地质年代学一样,是一门实验性很强的学科,先进技术的引进,不断地为其开拓出具有深远意义的研究课题,并使上述需求的实现成为可能。加速器质谱法(AMS 法)是核物理技术与地球科学研究相结合的成功典范,作为实验技术它原发展于核物理学科中,但它首先和主要的应用是在地球科学,反过来地球科学的应用又对它的灵敏度、分析精度以及抗干扰等方面提出了新的要求,并促使 AMS 技术本身得到了进一步的发展;激光探针和高精度质谱仪的发展,开拓了微量、微区和单颗粒样品的前沿课题,为 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法等开创了崭新的一页;高丰度灵敏度和高精度热电离质谱仪(TIMS 法)的应用,极大地扩展了不平衡铀系年代学的研究和应用领域,并逐渐成为探索全新世环境气候变化精细结构的重要支柱;在热释光法(TL 法)基础上发展起来的光释光法(OSL 法),则使长时间困扰人们的沉积物年代学研究成为可能,因此,它一诞生就得到了迅速的发展。新理论的建立无疑会引起一场变革和飞跃,近年来在 Dodson 模式基础上发展起来的多重扩散域模式(MDD 模式)是又一个成功的实例,它的问世仅仅是由于发现了碱性长石中 Ar 的扩散与经典的 Dodson 假设发生了偏离,并对这种偏离进行了深入探讨而得以实现的,并为二维(时间-温度),乃至多维信息的获得提供了可能,它所提供的构造-热演化史和对快速冷却事件的定量厘定,为大陆动力学研究中二维(时间-温度)演化的定量化提供了重要信息,并逐渐成为多维演化研究的重要支柱。

1991 年出版的《年轻地质体系的年代测定》一书,曾较系统地介绍了年轻地质体系年代测定的主要方法,它们的基本原理、实验技术和应用实例。我们很高兴地看到,由于先进技术的引进,新理论、新方法的建立,近 10 年来这一领域的研究得到了迅猛的发展,不仅在国

^① 陈文奇、计凤桔、王非。

际上,更重要的是在国内也得到了很大进展,并对现代地球科学产生了重大影响。在这世纪之交,为了我们能够认真地进行深层次的回顾和反思,本书将在前书的基础上,重点介绍近10年来不断发展的新技术、新方法和新理论,还要着重介绍一些我们已经取得的研究成果。

全书共分十一章,前言由陈文寄、计凤桔和王非完成;第一章由郭之虞执笔;第二章由陈文寄和李齐完成;第三章由戴樟谟和陈文完成;第四章由万景林和王庆隆完成;第五章由王非、彭子成、陈文寄和王兆荣完成;第六章由李红春执笔;第七章由李虎侯执笔;第八章由计凤桔、郑公望和李建平完成;第九章由陈琪、陈以健和陈铁梅完成;第十章由徐锡伟、陈文彬和王峰完成;第十一章由周本刚、柳覃卓和张裕明完成。初稿完成后,承蒙中国科学技术大学地球科学系彭子成教授、北京大学考古系陈铁梅教授和原思训教授、地质矿产部海洋沉积开放研究实验室业渝光研究员、中国科学院(广州)地球化学所戴樟谟研究员、核工业北京地质研究院赵云龙研究员、国土资源部地质科学院正定水文地质研究所李虎侯教授、中国地震局地质研究所李大明副研究员和尹功明副研究员等对有关章节进行了审阅,并提出了宝贵的修改意见。根据所提意见,作者对初稿又作了必要的修改和补充,并由陈文寄、计凤桔和王非负责最后定稿。

必须指出的是,本书所介绍的大量研究成果都是由于得到了国家自然科学基金会、地震科学联合基金会和中国地震局重点项目的资助而取得的,因此,我们要借此机会,代表本书的各位作者及有关同行对此深表感谢。尹功明副研究员及郑德文、郑荣章等在本书的组稿及编辑过程中作了不少工作,也在此一并致谢。同时,由于我们的水平和本文的篇幅所限,还有许多重要研究成果未能编写进本书,书中也不免会有疏漏或不妥之处,我们深切希望广大读者能够给以批评和指正。并谨以此书奉献给各位同行,让我们为迎接新世纪的挑战,为我们能够跻身于世界先进行列而共同努力!

目 录

前 言	(1)
第一章 加速器质谱 ^{14}C 测年及其应用	(1)
第一节 AMS ^{14}C 测年的原理与方法	(1)
第二节 AMS ^{14}C 测年技术的新进展	(6)
第三节 AMS ^{14}C 测量误差与高精度测年技术	(9)
第四节 AMS ^{14}C 测年在考古与地学研究中的应用	(15)
第二章 MDD 模式与构造-热年代学	(25)
第一节 碱性长石中氩的 MDD 模式	(26)
第二节 构造-热年代学研究实例	(34)
第三节 MDD 模式对构造非平稳运动的定量制约	(47)
第四节 问题和展望	(49)
第三章 激光微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术及其应用与发展	(57)
第一节 激光技术基本原理	(58)
第二节 激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年法实验技术	(63)
第三节 激光 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年法在地质上的应用	(71)
第四章 裂变径迹 (FT) 法及其在热年代学研究中的应用	(77)
第一节 FT 法中的 Zeta 标定	(77)
第二节 裂变径迹的准确蚀刻研究	(79)
第三节 裂变径迹长度研究	(81)
第四节 利用磷灰石裂变径迹数据反演热历史	(84)
第五节 裂变径迹测年法的应用	(87)
第六节 裂变径迹统计技术的进展	(100)
第五章 铀系不平衡 TIMS 法	(103)
第一节 ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U 体系测年方法原理及计算公式	(103)
第二节 高丰度灵敏度热电离质谱 (TIMS) 测定 U 系核素及误差分析	(107)
第三节 应用与进展	(110)
第四节 结束语	(128)
第六章 洞穴碳酸盐测年和古气候、古环境研究	(131)
第一节 ^{210}Pb 测年法	(131)
第二节 用 ^{14}C 测年法确定沉积速率	(135)
第三节 石笋中稳定同位素及微量元素在古气候和古环境研究中的应用	(138)
第七章 光释光 (OSL) 测年方法及其应用	(156)
第一节 光释光测年方法的发展由来	(156)
第二节 光释光测年技术和设备	(157)

第三节	光释光的解释·····	(164)
第四节	光释光测年方法的研究和应用·····	(172)
第五节	问题与前景·····	(178)
第八章	热释光 (TL) 技术应用的新进展 ·····	(184)
第一节	热释光技术在古地震年代学研究中的应用·····	(184)
第二节	热释光法进行油气探测的研究·····	(194)
第三节	问题与讨论·····	(200)
第九章	电子自旋共振 (ESR) 测年的新进展 ·····	(207)
第一节	牙珐琅的电子自旋共振测年及古人类进化年表的建立·····	(208)
第二节	测年信号热衰退对 ESR 测年范围的影响 ·····	(216)
第三节	碳酸盐的 ESR 测年研究 ·····	(219)
第四节	结束语·····	(236)
第十章	宇宙成因核素测年法及其在构造地貌学研究中的应用 ·····	(240)
第一节	宇宙成因原地生成核素测年的基本原理·····	(241)
第二节	样品的采集和预处理·····	(249)
第三节	实验数据的处理和解释·····	(250)
第四节	原地生成宇宙成因核素测年的范围和精度·····	(254)
第五节	昆仑断裂西大滩段走滑速率的确定(应用实例)·····	(255)
第六节	结束语 ·····	(258)
第十一章	岩石漆显微层理测年方法及其应用 ·····	(261)
第一节	研究现状·····	(261)
第二节	岩石漆的发育及分布特征·····	(262)
第三节	岩石漆的化学组成特征·····	(263)
第四节	岩石漆的显微层理层序的建立与校正·····	(264)
第五节	标准显微层理层序在年代学方面的应用·····	(267)

CONTENTS

PREFACE	(1)
Chapter 1 Accelerator Mass Spectrometry (AMS)¹⁴C Dating and Its Application	(1)
Section 1 Principle and Method of AMS ¹⁴ C Dating	(1)
Section 2 Recent Advance in AMS ¹⁴ C Dating	(6)
Section 3 Measurement Errors in AMS ¹⁴ C and High-Precision AMS ¹⁴ C Dating	(9)
Section 4 The Application of AMS ¹⁴ C Dating to Archaeology and Geology	(15)
Chapter 2 MDD Model and Tectonic-Thermochronology	(25)
Section 1 MDD Model for Argon in Alkali Feldspar	(26)
Section 2 Examples of Tectonic-Thermochronology Study	(34)
Section 3 Quantitative Constraints of MDD Model on Tectonic Nonstationary Movement	(47)
Section 4 Problems and Perspective	(49)
Chapter 3 Laser Probe ⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating Technique and Its Application	(57)
Section 1 Basic Principle of Laser Dating Technique	(58)
Section 2 Experimental Technique of Laser ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar Dating	(63)
Section 3 Application of Laser ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar Dating to Geology	(71)
Chapter 4 Fission Track (FT) Method and Application to Thermochronology	(77)
Section 1 Zeta Calibration in FT Method	(77)
Section 2 Study on Precise Etching of Fission Tracks	(79)
Section 3 Study on Fission Track Length	(81)
Section 4 Reconstruction of Thermal History by Inversion of Apatite Fission Track Dates	(84)
Section 5 Application of Fission Tack Method	(87)
Section 6 Advance in Counting Technique on Fission Track	(100)
Chapter 5 Uranium-Series Disequilibrium TIMS Method	(103)
Section 1 Principle and Formula of ²³⁰ Th- ²³⁴ U- ²³⁸ U System Dating	(103)
Section 2 Determination of Uranium-Series Nuclides By High Abundance- Sensitivity Thermal Ionization Mass Spectrum And Error Analysis	(107)
Section 3 Application and Progress	(110)
Section 4 Conclusions	(128)
Chapter 6 Dating of Cave Carbonate and Study on Paleoclimate and Paleoenviron-	

ment	(131)
Section 1 ^{210}Pb Dating Method	(131)
Section 2 Determination of Depositional Rate by ^{14}C	(135)
Section 3 Application of Stable Isotopes and Trace Elements in Stalagmite to Studying Paleoclimate and Paleoenvironment	(138)
Chapter 7 Optically Stimulated Luminescence (OSL) Dating Method and Its Application	(156)
Section 1 Developing History of Optically Stimulated Luminescence Dating Method	(156)
Section 2 Technique and Equipment of Optically Stimulated Lumines- cence Dating	(157)
Section 3 Interpretation of Optically Stimulated Luminescence	(164)
Section 4 Study and Application of Optically Stimulated Luminescence Dating Method	(172)
Section 5 Problems and Perspective	(178)
Chapter 8 New Progress in Application of Thermoluminescence (TL) Technique 	(184)
Section 1 Application of Thermoluminescence Dating Technique to Paleoseis- mology	(184)
Section 2 Study on Oil and Gas Exploration by Thermoluminescence	(194)
Section 3 Problems and Discussion	(200)
Chapter 9 Recent Development of Electron Spin Resonance (ESR) Method	(207)
Section 1 Electron Spin Resonance Dating of Tooth Enamel and Establishing of Paleoanthropological Evolution Chronicle	(208)
Section 2 Influence of Thermal Bleach of Dating Signal on the Range of Electron Spin Resonance Dating	(216)
Section 3 Study on Electron Spin Resonance Dating of Carbonate	(219)
Section 4 Conclusions	(236)
Chapter 10 Cosmogenic Nuclides Dating Method and Its Application to Tectonic Geomorphology	(240)
Section 1 Basic Principle of In-Situ Cosmogenic Nuclides Dating	(241)
Section 2 Collection and Preparation of Samples	(249)
Section 3 Procession and Interpretation of Experimental Data	(250)
Section 4 Range and Accuracy of In-Situ-Production Cosmogenic Nuclides Dating	(254)
Section 5 Determination of Slip Rate Along Xidatan Segment of Kunlun Fault	(255)
Section 6 Conclusions	(258)
Chapter 11 Rock Varnish Microlaminations Dating Method and Its Application	

.....	(261)
Section 1 Recent Status of the Research	(261)
Section 2 Development and Distribution Characteristics of Rock Varnish	(262)
Section 3 Chemical Composition Characteristics of Rock Varnish	(263)
Section 4 Establishing and Correcting Microlaminations Stratigraphic Sequence of Rock Varnish	(264)
Section 5 Application of Standard Microlaminations Stratigraphic Sequence to Chronology	(267)

第一章 加速器质谱¹⁴C 测年及其应用^①

¹⁴C 测年方法经过 40 多年的发展,业已成为科学界应用最广泛的测年方法之一。¹⁴C 测年最突出的优点是测量精度高,可测样品种类多,数据可靠性好。其测年上限目前一般在 40~50ka,比起其他一些测年方法来显得短些。但这一时间段正是人类进化的关键时期,也是全球变化与古环境研究的热点时期。近 20 年来发展起来的加速器质谱 (Accelerator Mass Spectrometry, 简称 AMS) ¹⁴C 测年法与传统的衰变计数法相比,样品量大为减少,工效得到很大提高。这不但极大地拓展了可测样品的范围,而且结合组分提取技术,可进一步提高样品年龄的可靠性,同时也为高分辨率古地层学研究和古环境重建等提供了可能性。

第一节 AMS ¹⁴C 测年的原理与方法

一、测年原理

对于一个含有放射性核素¹⁴C 的封闭物质体系,若在初始时刻体系内¹⁴C 原子的数目为 N_0 , 则此后某时刻 t 的¹⁴C 数目 N 将按指数规律衰减

$$N = N_0 e^{-t/\tau} \quad (1-1)$$

其中 τ 为¹⁴C 衰变的平均寿命。样品的放射性活度

$$A = - \frac{dN}{dt} = \frac{N}{\tau} \quad (1-2)$$

也服从指数衰减律

$$A = A_0 e^{-t/\tau} \quad (1-3)$$

其中 A_0 为样品的初始放射性活度。衰变计数法即是基于样品放射性比活度 (单位质量样品的放射性活度, 亦称为放射性比度) 的测量, 样品年龄

$$T = -\tau \ln \frac{A}{A_0} \quad (1-4)$$

与衰变计数法不同, AMS 法是基于样品中 (¹⁴/¹²) 值 R 的测量, 这里 (¹⁴/¹²) 表示¹⁴C 原子数与¹²C 原子数之比。显然, R 也服从指数衰减律

$$R = R_0 e^{-t/\tau} \quad (1-5)$$

其中 R_0 为样品中 (¹⁴/¹²) 的初始值。故样品的年龄为

$$T = -\tau \ln \frac{R}{R_0} \quad (1-6)$$

现在国际上统一用现代碳标准作为 A_0 及 R_0 值, 记为 MC (modern carbon)。现代碳标准是以国际标准物质 NBS 草酸 OX-1 在 1950 年的¹⁴C 放射性比活度的 95% 定义的, 折合成 (¹⁴/¹²) 值约为 $R_0 = 1.18 \times 10^{-12}$ 。在¹⁴C 测量中, 也常以 MC 的百分之一为单位, 记为 pMC。

① 郭之虞, 执笔。

用 A_0 或 R_0 值求得的年龄称为样品的 ^{14}C 年龄 (radiocarbon age), 一般在其后标以 BP (before present), 其含义是以 1950 年作为向前推算年龄的起点。

实际上, 对样品的 $(14/12)$ 值 R 很难准确地进行绝对测量, 一般是通过与标准样品的比较来进行相对测量。标准样品用 ^{14}C 标准物质制成。标准物质的同位素组成 R_s 是已知的, 该值与现代碳标准之比

$$K_s = \frac{R_s}{R_0} \quad (1-7)$$

业已经过标定。例如, 对标准物质中国糖碳, $K_s = 1.362 \pm 0.002$ 。设未知样品的 $(14/12)$ 值为 R_x , 标准样品的 $(14/12)$ 值为 R_s , 则

$$T = -\tau \ln \left[K_s \frac{R_x}{R_s} \right] \quad (1-8)$$

在 AMS ^{14}C 测量中, 对测量结果影响最大的两个因素是本底与分馏 (详见本节的第三小节)。为消除其影响, 一方面, 我们要在制样与测量过程中尽量降低本底、减小分馏效应, 另一方面还要对测量结果进行必要的校正。一般情况下, 考虑到本底与分馏校正, 样品的 ^{14}C 年龄应为

$$T = -\tau \ln \left[K_s \frac{(R_x - R_b)K_{fx}}{(R_s - R_b)K_{fs}} \right] \quad (1-9)$$

式中, R_x 、 R_s 和 R_b 分别为未知样品、标准样品和本底样品的 $(14/12)$ 测量值; K_{fx} 与 K_{fs} 分别为未知样品与标准样品的分馏校正因子。

国际上统一规定未知样品的分馏校正因子一律为

$$K_{fx} = 1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C}_x)}{1000} \quad (1-10)$$

式中, $\delta^{13}\text{C}_x$ 为样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的实测值。这里校正的是不同含碳样品的自然分馏效应 (参见本节的第三小节), 其作用是将不同样品的 $(14/12)$ 测量值都换算为同年龄典型木头样品 ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$) 的 $(14/12)$ 值, 以消除自然分馏效应引起的年龄偏差。

标准物质的 $(14/12)$ 具有确定的值, 标准样品的分馏校正因子 K_{fs} 校正的是标准样品制样过程中的分馏效应。目前常用的标准物质有: NBS 草酸 OX- I、NBS 草酸 OX- II、澳大利亚蔗糖 ANU 以及中国糖碳。通常草酸在制备成样品气体时同位素分馏的差别较大。国际上统一规定 OX- I 的 $\delta^{13}\text{C}$ 一律校正到 -19‰ , 即

$$K_{fs} = 1 - \frac{2(19 + \delta^{13}\text{C}_s)}{1000} \quad (1-11)$$

OX- II 的 $\delta^{13}\text{C}$ 一律校正到 -17.6‰ , 即

$$K_{fs} = 1 - \frac{2(17.6 + \delta^{13}\text{C}_s)}{1000} \quad (1-12)$$

ANU 的 $\delta^{13}\text{C}$ 则一律校正到 -25‰ , 即

$$K_{fs} = 1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C}_s)}{1000} \quad (1-13)$$

以上三式中 $\delta^{13}\text{C}_s$ 为标准样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的实测值。中国糖碳的化学组分是单质碳, 制样过程中的同位素分馏效应很小, 规定不作校正, 即 $K_{fs} = 1$ 。

与衰变计数法 ^{14}C 测年相同, (1-9) 式所给出的样品 ^{14}C 年龄并不是样品的真实年龄。我们

一般把从 1950 年向前推算的样品的真实年龄称为日历年龄 (Calendar age), 单位写为 Cal a BP。但在考古学中, 人们更多地是习惯于使用日历年代, 以 AD (Anno Domini, 公元) 或 BC (Before Christ, 公元前) 表示。日历年代与日历年龄之间很容易互相转换。 ^{14}C 年龄是在 R_0 (或 A_0) 值不随时间而变的假设下推算的。欲得到样品的日历年龄, 必须考虑到 R_0 随时间的变化而对 ^{14}C 年龄加以修正, 例如进行树轮年代校正。由于树轮校正曲线的多值性, 一个 ^{14}C 年龄往往对应多个日历年代。此时一般只能根据 ^{14}C 年龄的误差给出日历年代的置信区间以及相应的概率分布, 详见本章第三节。

在计算样品 ^{14}C 年龄时要使用 ^{14}C 的平均寿命 τ , τ 值取决于 ^{14}C 的半衰期 $T_{1/2}$,

$$\tau = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \quad (1-14)$$

由于历史的原因, 虽然较准确的半衰期物理值为 5730a, 但国际上在计算 ^{14}C 年龄时约定仍沿用老的 Libby 半衰期 5568a, 相应的平均寿命惯用值为 8033a。但国内发表 ^{14}C 年龄数据时常用 τ 的物理值 8267a 进行计算。两者计算所得的 ^{14}C 年龄值相差 2.9%。由于国际上发表的树轮校正曲线都是按惯用值计算的, 故在用国内数据进行树轮校正时一定要先搞清所用的半衰期值。对于用物理值计算的 ^{14}C 年龄, 应当先除以 1.03 后再查树轮校正曲线。

有的 AMS 实验室并不直接测量 $(14/12)$ 值 R , 而是测量 $(14/13)$ 的值 R' 。此时 (1-9) 式应修正为

$$T = -\tau \ln \left[K_s \frac{(R'_x - R'_b)(1 + \delta^{13}\text{C}_x/1000)K_{fx}}{(R'_s - R'_b)(1 + \delta^{13}\text{C}_s/1000)K_{fs}} \right] \quad (1-15)$$

式中, R'_x 、 R'_s 和 R'_b 分别为未知样品、标准样品和本底样品的 $(14/13)$ 测量值; $\delta^{13}\text{C}_x$ 与 $\delta^{13}\text{C}_s$ 分别为未知样品与标准样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 实测值。若标准样品用中国糖碳制备, 可取 $\delta^{13}\text{C}_s = -19.32\text{‰}$ 。

二、测量装置与样品制备

1. 测量装置

目前国际上有 AMS 装置约 40 台, 其中可进行批量 ^{14}C 样品测量的 AMS 装置据 1995 年统计为 20 台 (^{14}C Accelerator Facilities, 1995)。这些 AMS 装置几乎都是基于串列加速器的 AMS 系统。串列 AMS 系统由离子源、注入系统、串列加速器、高能分析系统、重离子探测器、数据获取系统等部分组成 (郭之虞, 1994)。图 1-1 所示为北京大学加速器质谱计 (PKUAMS) 的装置示意图。PKUAMS 的离子源是一台 40 靶位铯溅射负离子源。被测样品经制备转换成石墨, 装入离子源靶座内。离子源可引出 $20\mu\text{A}$ 左右的 $^{12}\text{C}^-$ 离子流。注入系统对离子源引出束流进行质量分析。在注入磁铁的两端设有间隙透镜, 其间的真空盒对地绝缘。在真空盒上施加周期变化的高压, 即可调节通过磁场的离子的能量, 从而使碳的不同同位素的离子可以顺序地交替注入到加速器中去。PKUAMS 的加速器为 EN 型串列静电加速器, 其最高端电压为 6MV。加速器高压头部装有电子剥离器, 注入的负离子经剥离后转变为正离子。用于 ^{14}C 测量时, 端电压一般选用 3MV, 此时选择 3+ 电荷态, 可以得到较高的剥离效率。在高能分析系统中, 经过主分析磁铁后, 不同同位素的离子束流的路径分开, 稳定同位素的离子流进入旁侧法拉第杯, ^{14}C 离子则继续经过静电分析器后进入探测器, PKUAMS 使用的是 ΔE -E 气体探测器, 探测器输出的粒子能量信号被送入数据获取系统进行处理。图 1-2 是一个典型的 ^{14}C 测量 ΔE -E 双参数谱。通过在该谱图上设置窗口, 可以只对 ^{14}C 计数而排除它种干

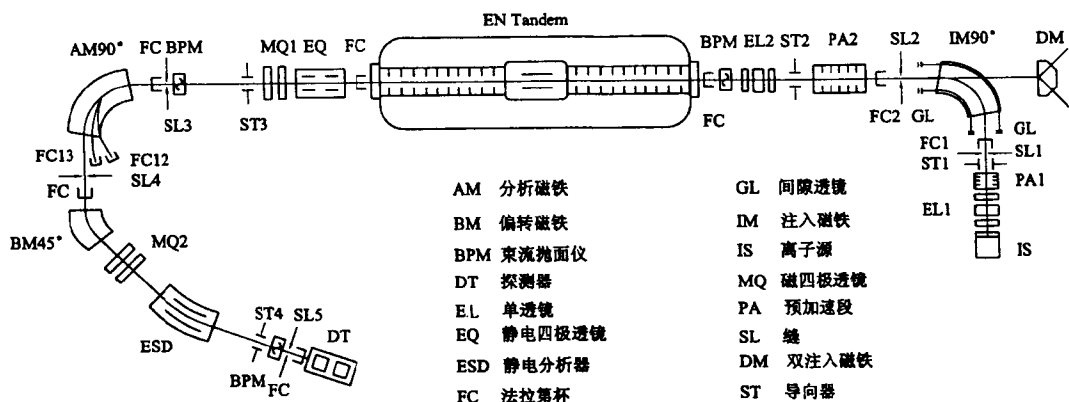


图 1-1 北京大学加速器质谱计装置示意图

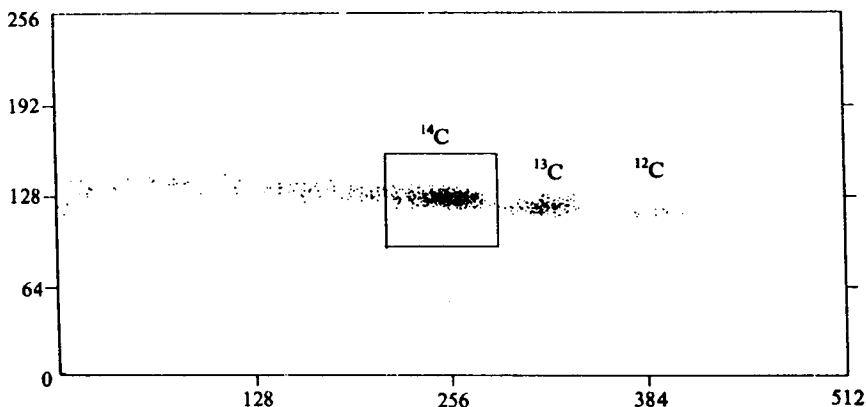


图 1-2 ^{14}C 测量双参数谱

图中纵坐标为 ΔE 能谱的道数，横坐标为 E 能谱的道数，黑点为探测到的粒子，小方框为设定的 ^{14}C 窗口，其中的粒子为 ^{14}C

扰离子。

2. 样品制备

AMS 一般用石墨作为 ^{14}C 测量的靶物质。样品首先被制备成 CO_2 ，通常有机样品用燃烧法，无机样品用酸解法。相应地，所选用的本底样品也不同。有机样品的本底样用无烟煤，无机样品的本底样用大理石。用 CO_2 制取石墨的方法主要有两类，一类采用热催化还原法，依还原剂的不同又可以分为氢法与锌法两种。两种方法均以 Fe 粉作为催化剂，在高温下将 CO_2 还原成石墨。用 H_2 作为还原剂反应时会生成水蒸汽，可用冷阱捕集。另一类方法属于高温裂解法，先将 CO_2 转变成 C_2H_2 ，然后通过放电使 C_2H_2 裂解成石墨。放电的方法又可以分为高频放电与交流放电两种。PKUAMS 采用热催化氢还原法。关于制样方法的进一步讨论可参见原思训 1990 年编写的《加速器质谱计 ^{14}C 测年用石墨样品的制备》一文。

三、本底与分馏

1. AMS ^{14}C 测量的本底

AMS ^{14}C 测量的本底可以分为两类：一类是来自原始样品以外的 ^{14}C 最后进入探测器而引起的，称为固本底或污染本底；另一类是进入探测器双参数谱窗口内的非 ^{14}C 粒子引起的，称为干扰本底或仪器本底。

干扰本底依离子种类的不同可分为同位素干扰、同量异位素干扰与分子干扰。 ^{14}C 的同量异位素 ^{14}N 不能形成稳定的负离子，故 ^{14}C 的同量异位素干扰在离子源中即可消除。但在离子源的引出束中，质量数为14的离子除 $^{14}\text{C}^-$ 外，还有 $^{13}\text{CH}^-$ 、 $^{12}\text{CH}_2^-$ 和 $^7\text{Li}_2^-$ 等分子离子。这些分子干扰可借助于串列加速器中的电子剥离器使其离解为原子离子而加以消除。对于 ^{14}C 测量而言，主要的干扰本底来源于同位素干扰，特别是 ^{13}C 干扰。离子源中的溅射、束流传输中的散射与电荷交换、以及剥离引起的激发-退激等过程均会产生动量（能量）连续谱，其中一部分粒子有可能混入探测器，成为干扰本底。减小这种干扰本底的主要办法是采用不同类型分析器的级联组合、提高分析器的分辨率、以及提高系统的真空度。对于设计良好的AMS系统， ^{14}C 测量的仪器本底一般可达 10^{-16} 量级。

实际上 ^{14}C 测年的上限往往受到固本底的制约。污染的来源主要有三条途径：一是野外采样过程中的现代碳污染、二是制样过程中的现代碳污染、三是离子源中的交叉污染与记忆效应。固本底一旦引入即无法用分析手段消除，故应极力避免。这里关键是制样过程的控制。多数实验室制样引入的污染本底在 $4 \times 10^{-15} \sim 8 \times 10^{-15}$ 左右，约合40~45ka。

2. AMS ^{14}C 测量中的分馏效应

AMS测量的灵敏度主要受本底的制约，而测量的精度则主要受分馏效应及其稳定性的影响。分馏效应从产生机制上可以分为四种情况：

(1) 样品的自然分馏。此分馏通常以 $\delta^{13}\text{C}$ 表示，例如木头的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-22.5\% \sim -27.86\%$ ，而大理石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则在 $+0.63\% \sim +3.06\%$ 。样品的自然分馏可通过式(1-10)所示的分馏校正因子加以校正。

(2) 样品制备中的化学分馏。一般可通过提高反应的产率来减小这种分馏。由于 $\delta^{13}\text{C}$ 通常是用 CO_2 气体样测量的，样品制备中制取 CO_2 过程引入的分馏，可通过式(1-9)或(1-15)中的分馏校正因子加以校正。

(3) 离子源中的溅射分馏。溅射分馏从产生机制上可以分为两种。一种是负离子溅射产额的速度相关效应引起的线性分馏，另一种是溅射在样品靶表面产生弹坑引起的束流发射度变化所导致的非线性时分馏。

(4) 从离子源到探测器之间的传输分馏。传输分馏又可以分为三种。第一种是剥离分馏，源于剥离产额的速度相关效应，属非线性分馏；第二种是路径分馏，在分析磁铁之后，不同同位素离子的路径将分开，若不同路径上的传输效率不同，则会产生分馏效应；第三种是磁场分馏，磁性束流元件和地磁场均会引起不同同位素离子运动轨迹的歧离，若系统某处的接收度不足，就会产生分馏效应。

以上(3)和(4)两种情况均属于测量过程中产生的分馏，其大小会影响所测同位素比值的准确性。通过采用标准样品进行相对测量可有效地提高比值测量的准确度。如果系统的稳定性不好，则上述分馏将是时变的，这种分馏的涨落会影响测量的精度。提高测量精度的方法请参见本章第三节。各种分馏效应中最有害的是传输分馏，系统设计时需采取多种措施使

其减小。例如，为减小磁场分馏的影响，应使系统具有“平顶传输”特性。为减小路径分馏效应，应把不同同位素都送到高能分析系统中进行比值测量，为此需要采用顺序交替注入或同时注入技术（郭之虞，1994）。

第二节 AMS ^{14}C 测年技术的新进展

对于 AMS ^{14}C 测年技术已有不少文献做了详细介绍（如：Finkel and Suter, 1993；郭之虞，1994），本节着重介绍近几年来这方面的一些新进展。

一、离子源技术

离子源技术是 AMS 技术的核心。AMS 的许多性能指标归根结底与离子源有关。AMS 对离子源的要求是：束流强度高、发射度小、束流稳定性好、离子转换效应高、交叉污染与记忆效应小、样品靶材易于制备、具有多靶位、不同样品的更换快速简便、换靶后束流可迅速上升并迅速稳定、可抑制样品靶表面溅射弹坑的产生、工作可靠性好、易于操作与维护。

目前国际上较为成熟的适于 AMS 使用的商品离子源有两种。一种是荷兰欧洲高压工程公司（HVEE）的离子源 846B。该离子源有 59 个靶位，靶直径 2mm，采用靶轮在后、靶座进退的换靶方式，可进行样品 X、Y 方向机械扫描以避免产生弹坑。靶轮旋转、靶位进退和 X、Y 扫描均用电机驱动。离子源引出的 C^- 流强可超过 $100\mu\text{A}$ ，最大可达 $350\mu\text{A}$ 。另一种是美国国家静电公司（NEC）的离子源 MC-SNICS。该离子源有 40 个靶位，靶直径 1mm，采用靶轮在前、直接转位的换靶方式。换靶用压缩空气驱动，高电位上没有电机与控制线路，工作可靠性高。该离子源没有扫描功能，但加有铯聚焦电极。适当调节运行参数可使铯束斑与靶直径匹配，从而避免产生弹坑。离子源的引出 C^- 流强一般在 $20\mu\text{A}$ 左右。

为简化样品制备，以 CO_2 为靶材的气体溅射负离子源曾引起广泛关注。英国牛津大学从 80 年代中期开始这方面的研究工作，所研制的离子源一次可装载 12 个气体样品，引出 C^- 流强可大于 $10\mu\text{A}$ （Bronk and Hedges, 1990）。美国 NEC 于 90 年代中期推出多样品溅射负离子源 MC-SNICS-12G/S。该离子源既可使用气体靶材也可使用固体靶材，一次可装载 12 个样品。使用含有 0.4mgC 的 CO_2 靶时， C^- 流强可在 25min 之内上升到 $13\mu\text{A}$ 并维持 4h。使用石墨靶时， C^- 流强为 $150\mu\text{A}$ ，最大可达 $300\mu\text{A}$ （Kume et al., 1997）。

二、整机系统

随着 AMS ^{14}C 测量技术的日趋成熟，商业整机近年来也有较大发展。从发展历史看，早期的 AMS 装置大多以原有的核物理实验室中的串列加速器系统改造而来。这方面也不乏成功的例子。由于这些加速器一般端电压较高，故系统的规模也较大，除 ^{14}C 外还可以测量多种长寿命放射性核素。但实际上 ^{14}C 测量的端电压一般在 $2\sim 3\text{MV}$ 即可，且由于测量的精度要求较高，对束流传输的要求较为苛刻。大型串列加速器运行成本高，束流传输特性一般较差，不十分适合 ^{14}C 测量。目前的 AMS 整机系统大致可分为三类。

（1）大型。加速器端电压一般在 10MV 以上，主要用于核物理实验，兼做 AMS。这类装置很少用于 ^{14}C 测量，但在测量 ^{36}Cl 、 ^{41}Ca 及 ^{129}I 等中，重核素方面有明显优势。我国原子能科学研究院的 AMS 属于此类。

（2）中型。端电压 $5\sim 8\text{MV}$ （如 EN 和 FN 型串列加速器），适于 ^{14}C 、 ^{10}Be 、 ^{26}Al 等核素的测量，配以完善的分析系统后也可以测量 ^{36}Cl 、 ^{41}Ca 等中等质量的核素。这类 AMS 实验室多由

原来的核物理实验室改造而来，在 ^{14}C 测量方面也可以达到相当高的水平，如瑞士苏黎世的AMS装置。北京大学的PKUAMS即属于此类。近年来美国NEC推出了一种基于5MV串列静电加速器的AMS装置，也可归入此类(Kume et al., 1997)。

(3) 小型。端电压3MV以下的AMS装置，主要用于 ^{14}C 测量，多为专用商品整机。早在80年代初，K. H. Purser就曾推出端电压2MV的Tandetron整机系统，装备了第一批专用的AMS ^{14}C 实验室。90年代，HVVE推出了型号为4130的AMS装置，所用串列加速器的端电压为2.5MV。该系统是专为 ^{14}C 测量而设计的，其主要特点是采用同时注入技术， ^{14}C 测量精度好于0.5%，年测样能力3000个(Mous et al., 1994)。近年来HVVE还推出一种小型串列AMS ^{14}C 装置，其加速器端电压只有850kV。该装置是为生物医学示踪应用设计的， ^{14}C 测量精度较低但占地面积只有2.25m×1.25m，已与常规分析测试仪器相当(Mous et al., 1997)。

除了基于串列加速器的AMS装置以外，基于小型回旋加速器的AMS ^{14}C 测量装置也在研制之中(Chen Maobai et al., 1997)。

三、样品制备

^{14}C 样品制备的典型流程在80年代即已成熟。就AMS的性能而言，样品制备所造成的限制主要在于本底。对于衰变计数法，测量本底主要来源于宇宙线和环境辐射。在AMS测量中，这类本底不存在。故从原则上讲，AMS的测年上限应比衰变计数法高得多。在AMS发展的初期，人们曾预言AMS的测年上限可以达到100 ka(Purser, 1978)。但经过20年的发展，这个目标还远未实现。其主要障碍就是样品制备过程中的现代碳污染(原思训, 1990)。有研究表明，燃烧过程引入的污染是本底主要来源(Vogel et al., 1987)。但也有人认为，该污染主要是在石墨化过程中引入的；燃烧或酸解制取 CO_2 的步骤对本底的贡献很小(Beukens, 1992)。因此，人们期待直接用 CO_2 作为离子源中的溅射靶材，有可能大幅度降低本底，这也是发展 CO_2 气体溅射源的动力之一。但牛津大学的尝试在这方面并不十分成功。

近年来，对AMS ^{14}C 样品制备方法的研究较多地集中在样品前处理上，特别是组分提取技术。AMS的样品用量少，这为组分提取提供了更多的可能与选择性。样品中不同含碳组分的来源往往不同。一个样品可能对某些组分而言很好地满足封闭性条件，而对另一些组分而言则并不满足封闭性条件，即样品本身会受到野外污染。野外污染有多种来源，如地下水中溶解物的侵入、微生物活动的产物等。故恰当地选择含碳组分可以有效地排除野外污染，得到更为真实可靠的样品年龄。如在陕西渭南黄土剖面高分辨率时标建立的研究中，对古土壤样品采用酸-碱-酸流程提取胡敏酸和胡敏素(参见图1-3)就是一个成功的例子(刘嘉麒等, 1994)。此外，由于样品中不同碳组分有不同的年代学意义，如果我们同时测出不同组分的年代，则可以加深、丰富我们对样品的了解。

Hedges 和陈铁梅等曾对古陶器测年中各种碳组分的年代学意义进行过系统的讨论(Hedges et al., 1992)。通常人们关心的是陶器的制造或使用年代，与此相关的含碳组分包括器壁中夹杂的碳化稻草或粪块、外壁上的烟炱、陶器内的食物残渣等。这些组分可用物理手段

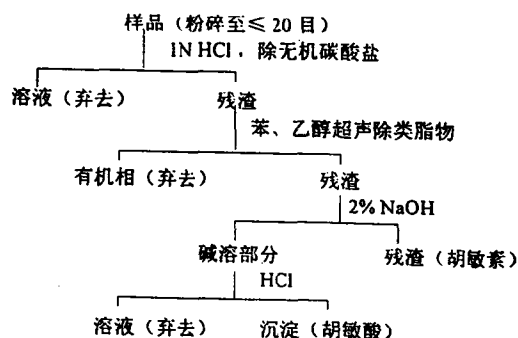


图1-3 黄土、古土壤样品组分分离流程
(引自刘嘉麒等, 1994)