

用³⁶Cl 研究灰岩侵蚀速率的理论与方法

万军伟, 刘存富, 王增银, 晁念英, 王佩仪

(中国地质大学工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 从理论上研究了方解石中³⁶Cl 的 5 种起源: (1) 近地表 Ca 散裂和散裂成因的中子捕获; (2) 由 Ca 产生的负 μ 介子捕获; (3) 负 μ 介子捕获以后的中子发射; (4) 由快 μ 介子引起的光致蜕变反应产生的中子; (5) 由 U 裂变和 (α, n) 反应产生的中子. 论述了³⁶Cl 在灰岩深度剖面上的 4 个分布特征: (1) ³⁶Cl 浓度随深度增加而减少; (2) 深度能够自然地区分由不同生成反应形成的³⁶Cl 贡献; (3) 为了把测量的³⁶Cl 浓度与 Ca 的 μ 介子捕获及在³⁵Cl 上 μ 介子产生的中子捕获区别开来, 样品必须具有一定 $N(\text{Ca})/N(\text{Cl})$ 比值的范围; (4) 甚至在最干旱条件下, 灰岩的侵蚀也是不可避免的, 并且在稳定状态下起重要作用. 详细描述了³⁶Cl 的采样方法和 AMS 分析技术, 研究了测定灰岩侵蚀速率的数学模型, 并且对一些灰岩表面侵蚀速率作了评价.

关键词: 灰岩表面侵蚀速率; ³⁶Cl; AMS.

中图分类号: P641.3 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)02-0173-04

作者简介: 万军伟(1964—), 男, 副教授, 水文水资源博士研究生, 长期从事水文地质、岩溶地质及同位素水文地质的教学与科研工作.

自从 1946 年 Libby 及其同事们发现由于大气中宇宙射线核素相互作用可以生成宇宙成因同位素¹⁴C 以后, 世界各国科学家便开始了大规模的宇宙成因同位素的研究. 特别是 20 世纪 70 年代末用超灵敏加速器质谱计(AMS)测定宇宙成因同位素获得成功, 开辟了这一研究领域的新纪元. 其中应用¹⁰Be 和²⁶Al 来研究岩石表面暴露年龄和侵蚀速率开展得比较广泛^[1~11], 少数学者应用³He 和²¹Ne 研究了这一问题. 应用³⁶Cl 开展这一研究的学者也比较多. 但是, 其研究对象多数是年轻的低钾火山岩, 应用³⁵Cl(n, γ)³⁶Cl 这一核反应原理测量原地产生的³⁶Cl 浓度, 只有少数学者把灰岩(方解石)作为研究对象, 利用⁴⁰Ca(μ^-, α)³⁶Cl 和³⁵Cl(n, γ)³⁶Cl 这两种核反应原理测定原地产生的³⁶Cl 浓度.

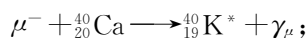
1984 年, Kubik^[1]应用 AMS 测定了灰岩及古生物群样品中的³⁶Cl 浓度. 尽管灰岩中³⁶Cl 浓度很低, 澳大利亚学者 Stone 等^[3,4,6]一直坚持用³⁶Cl 来研究灰岩表面的暴露年龄和侵蚀速率, 而且取得了显著的效果.

在我国还没有开展过用宇宙成因核素³⁶Cl 研究岩石表面侵蚀速率的工作, 特别是没有开展应用³⁶Cl 研究灰岩岩石表面侵蚀速率的工作.

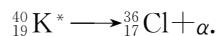
2001 年, 我们申请到了“用³⁶Cl 研究清江流域灰岩侵蚀速率及成壤作用和碳循环意义”的国家自然科学基金项目. 此处发表的是我们的部分研究成果.

1 方解石中³⁶Cl 起源

方解石中³⁶Cl 的起源有以下 5 种: (1) 近地表 Ca 散裂和散裂成因中子捕获. 由高能级次级宇宙射线产生的 Ca 散裂是地壳顶部数米内方解石中³⁶Cl 的主要来源. 在接近地表处, 散裂是次级中子的主要来源, 一旦热化, 次级中子就被³⁵Cl 捕获而产生³⁶Cl. (2) 由 Ca 产生的负 μ 介子捕获. 方解石中最重要的 μ 介子引起³⁶Cl 产生机制是 Ca 产生的负 μ 介子捕获. 对于 Ca 的捕获而言, 由下式确定:



式中: * 符号表示激发生成物核素, 退激时生成³⁶Cl 而放出 α 粒子:



将两种反应综合起来,可表示为 $^{40}\text{Ca}(\mu^-, \alpha)^{36}\text{Cl}$.

(3)负 μ 介子捕获以后的中子发射.方解石成分中的中子产量可以由Ca、C和O核素以及每次捕获的平均中子产量所形成的 μ 介子捕获的数量和分布给出.(4)由快 μ 介子引起的光致蜕变反应产生的中子.快速 μ 介子的减速和电子地下碰撞可以产生韧致辐射 γ 辐射,这个辐射部分有足够的能量引起 (γ, n) 核蜕变.(5)由铀裂变和 (α, n) 反应产生的中子.由U和Th系列衰变产生的 ^{238}U 和 (α, n) 反应的自发裂变在岩石中可引起非宇宙成因的地下中子源.在富含Ca的灰岩中比花岗岩类岩石中这类中子要低得多,因为花岗岩中U和Th含量高.一般来说,由U裂变和 (α, n) 反应生成的中子而产生的 ^{36}Cl 浓度可以忽略不计.但在深部由于宇宙成因的 ^{36}Cl 大大减少,其贡献就要增大,必须予以考虑.

2 ^{36}Cl 在灰岩深度剖面上的分布特征

一般有如下特征:(1)灰岩中 ^{36}Cl 浓度随着深度增加而减少.(2)深度的大小能够自然地区分由不同生成反应形成的 ^{36}Cl 贡献.散裂和散裂成因次级中子捕获在深度剖面的顶部 $500\sim 600\text{ g/cm}^2$ (即2 m)处其 ^{36}Cl 产量占优势; $500\sim 6000\text{ g/cm}^2$ (即2~20 m)处 μ 介子捕获反应是 ^{36}Cl 的主要来源(但取决于Cl的浓度和侵蚀速率 ϵ 的大小);在20 m以下,由快 μ 介子产生的中子捕获形成的 ^{36}Cl 占优势;在更大的深度上,地下放射成因的 ^{36}Cl 产量超过了宇宙成因的 ^{36}Cl 产量.(3)灰岩中的Cl浓度可影响其中的 ^{36}Cl 产量,Cl浓度低的样品可制约方解石中每一个停留 μ^- 的 ^{36}Cl 产量,而Cl浓度高的样品却制约了由 μ 介子捕获产生的平均中子产量.因此,所采集的样品必须具有一定Ca/Cl比值的范围.(4)在最干旱条件下,灰岩的侵蚀也是不可避免的,并且在稳定状态浓度下起重要作用.在大多数情况下,不可能独立地用地质证据来判定研究地点上的侵蚀速率.但是,这个困难能够用测量剖面顶部样品来解决.由于在剖面顶部数米内散裂超过了 μ 介子的产量,并且超过这个深度范围散裂就大大减少.在这里 ^{36}Cl 浓度对于侵蚀来说是灵敏的,但仅仅很微弱地取决于 μ 介子的反应.由于近地表的反应速率已被许多学者研究和校正^[4,7,9],所以接近剖面顶部的 ^{36}Cl 浓度可以用来测量岩石表面的侵蚀速率.

3 采样方法和 ^{36}Cl 测试技术

3.1 采样方法

(1)选择采样地点的原则.一般考虑以下几点:
①在纯灰岩或大理岩分布区采样,岩石表面侵蚀很慢,而且已经达到了稳定状况,即侵蚀速率(ϵ)趋于常数,在地下一定深度上 ^{36}Cl 浓度趋于不变.这一条是最重要的公认的假设.②采样点岩石裸露,或者覆盖层很薄,至少现代看来覆盖层很薄.而且,地形坡度要 $<20^\circ$.③取样深度从地表到2 m深处($\sim 500\text{ g/cm}^2$),一般不超过5 m($\sim 1400\text{ g/cm}^2$).④ $N(\text{Ca})/N(\text{Cl})$ 比值有一定范围,即Cl浓度要低,Ca浓度要大.⑤通过地质研究和地质年龄测定,要知道连续侵蚀的年龄,即要知道岩石表面的暴露年龄.⑥采样方便.采样地点通常选择在采石场,道路切面或溶洞内.

(2)采样类型和测定方法.① ^{36}Cl 样品,用AMS测定;②Cl浓度测定样品,用离子色谱测定;③Ca, Mg, B, Sm, Gd, Fe, U, Th样品,用ICP和ICP-MS测定;④灰岩密度(ρ)测定样品;⑤ ^{14}C 年龄测定样品用液闪仪或AMS测定;⑥不平衡U系年龄测定样品,用 α -谱仪或热离子质谱计测定.

(3)采样技术.①用专门设计的水平钻取样.②在同一水平上可钻2~3个孔,如果采样点不规则,可在 $1.5\text{ m}\times 2.5\text{ m}$ 范围内移动,采样量1~2 kg.③采样点的位置和高程都用经纬仪和红外光学测定仪测量,精度达 $\pm 1\text{ m}$.采样场剖面若不垂直则要测量其倾角.④采样间隔靠近地表时要小一点,样品点要密一些,随着深度加大,增大采样间隔.为了满足侵蚀速率计算要求,一般采样深度0~5.0 m即可.因为由 μ 介子反应产生的 ^{36}Cl 比 ^{26}Al 和 ^{10}Be 更丰富.⑤良好的暴露年龄和侵蚀速率的评价可在下述情况下取得.自从岩石形成以来,表面的总侵蚀损失小于 $50\sim 100\text{ g/cm}^2$ (即0.2~0.5 m).在这一深度上,热中子流在地下可达到最大值.随着侵蚀加深,年分辨降低,然而侵蚀速率可仍旧被精确地测定.⑥方解石中 ^{36}Cl 积累可以测定 $100\sim 100\times 10^6\text{ a}$ 的灰岩表面暴露年龄,同时可以确定 $1\sim 1000\text{ }\mu\text{m/a}$ 的侵蚀速率.⑦本方法可以研究多阶段的侵蚀历史,例如末次冰期以前侵蚀速率 ϵ_1 和目前的侵蚀速率 ϵ_2 .

3.2 ^{36}Cl 测试技术^[10]

目前,用AMS测定 ^{36}Cl 的极限已达 5×10^3 原

子/g 或者 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 比值已达 5×10^{-15} 。

测定对象有:玄武岩中的钙长石、方解石、基岩中的斜长石和辉石类等富含 Ca 的矿物。

(1) AgCl 样品制备。①压碎样品。压碎样品,过筛,使用 $150 \sim 250 \mu\text{m}$ 的样品。实验证明,使用 $150 \sim 250 \mu\text{m}$ 样品或 $250 \sim 500 \mu\text{m}$ 样品对³⁶Cl 的测量结果没有明显的差别。②将粉碎样品混合均匀。用四分法取样备用。制备 AgCl 样品时通常需要 $5 \sim 15 \text{ g}$ 样品(一般不超过 20 g)。③除掉大气污染的³⁶Cl。首先用去离子水冲洗样品,再用 2% 的 HNO_3 洗涤两次,并且过滤。对方解石来说,在室温条件下,要加入足够的 2% 的 HNO_3 ,以便溶解掉颗粒表面最外层的 $10\% \sim 15\%$ 。④溶解样品。用逐渐加入 2 mol/L HNO_3 的方法选择性地溶解样品,并保持样品溶液总酸度在 0.5 mol/L 以下。样品溶解后,过滤,把溶解的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 收集起来,作氯化物和³⁶Cl 测定。⑤加入氯化物载体。为了增加最终的样品量和减少³⁶Cl 浓度计算中的氯化物浓度测量误差的扩散,要加入 1 mg 左右的氯化物载体(NH_4Cl)。最佳的选择是加入如下所述的载体,即 $N(\text{Cl}_{\text{载体}})/N(\text{Cl}_{\text{岩石}})$ 的比值要与来自 Ca 和³⁵Cl 的³⁶Cl 产量成比例。通常,加入载体的总量要比 AMS 测量中保持高的 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 比值的最优条件要低 $2 \sim 3$ 倍,以便保持 Cl 浓度的灵敏度,遵循由中子捕获而引起的³⁶Cl 产量,以便进行校正。⑥加入 AgNO_3 使 AgCl 沉淀出来。⑦除硫。⑧纯化 AgCl 沉淀。⑨ AgCl 样品保存。通常要求给出 $4 \sim 8 \text{ mg}$ 的 AgCl 供 AMS 测定使用,实际上装入靶的样品只要 $1 \sim 2 \text{ mg}$ 。AgCl 固体样品要用铝箔包好,置于烘箱中,在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保持 24 h 以上。⑩按上述步骤制备空白样品。

(2) 加速器质谱计(AMS)测定。为了取得准确可靠的测试结果,通常要求延长 30 min 计数时间。要求最低检测极限为 5×10^3 原子/g,或 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 比值 $< 5 \times 10^{-15}$ 。

4 数学模型研究及侵蚀速率计算

4.1 数学模型研究(校正策略)

数学模型研究^[4]的目的是修复影响 μ 介子反应引起的³⁶Cl 产量中的³⁶Cl 浓度剖面。为此,要求有一个³⁶Cl 产量(P)与深度相关的模型,它包括所有有影响的反应和剖面暴露历史的知识。

在灰岩侵蚀表面以下,³⁶Cl 浓度可聚集到由侵

蚀速率(ϵ)支配的稳定状态,在深度 z 处稳定状态的³⁶Cl 浓度由下式计算:

$$N_{\text{total}}(z, \epsilon) = \int_0^{\infty} P(z + \rho \epsilon t) e^{-\lambda t} dt.$$

式中: ρ 为灰岩的密度; λ 为³⁶Cl 的衰变常数; t 为岩石表面暴露年龄。

4.2 侵蚀速率计算和评价

在确定侵蚀速率时公认的假设^[2,4]是,岩石长期暴露地表后,由于宇宙射线的照射,地下产生的同位素浓度(例如³⁶Cl,¹⁰Be,²⁶Al 等)达到稳定状态,此时,侵蚀速率也为常数。在这种情况下,侵蚀速率可以用单个同位素测量结果来确定,并且可提供已知的产生剖面。

对于仅由散裂反应产生的³⁶Cl 同位素来说,使用指数产生剖面、稳定状态浓度和侵蚀速率之间的相互关系可以计算侵蚀速率。这个直截了当的模型是一个与¹⁰Be 和²⁶Al 情况很相似的模型。在大多数侵蚀速率的研究中,被众多的研究者使用过。但是,由于忽略了由 μ 介子引起的³⁶Cl 产量,常可导致较大的误差。

在由热中子捕获引起的³⁶Cl 同位素产量的情况下,地表以下最大产生速率在 $50 \sim 100 \text{ g/cm}^2$ (即 $0.2 \sim 0.5 \text{ m}$) 处,在稳定状态下,³⁶Cl 同位素浓度和侵蚀速率关系式由 Liu 等^[7]给出。

Stone 等^[3]根据灰岩表面中³⁶Cl 浓度测量结果计算了澳大利亚一些地区的侵蚀速率。在干旱的 Nullarbor Plain 测定的灰岩侵蚀速率为 $4.5 \mu\text{m/a}$,这一结果与用²⁶Al 和¹⁰Be 对含石英岩石(砂岩)的测量结果很相似。在东部高原潮湿温和而适中的地区 Strickland Range 测定的侵蚀速率为 $184 \mu\text{m/a}$ 。在 Territory 北部 Tindal 灰岩区测定的侵蚀速率为 $14 \mu\text{m/a}$,似乎与地区的季风气候有关。在澳大利亚东部高地用³⁶Cl 测定的侵蚀速率比现有的地貌评价要偏大,但是与欧洲北部和北美的冷—温和地区所测定的侵蚀速率更加相似。

参考文献:

- [1] Kubik P W. Accelerator mass spectrometry of ³⁶Cl in limestone and some paleontological samples using completely stripped ions [J]. Nucl Instr Meth, 1984, B5: 326—330.
- [2] 李义连,王焰新,张江华,等. 娘子关泉域岩溶水硫酸盐污染的地球化学模拟分析[J]. 地球科学——中国地质大学学报,2000, 25(5): 467—471.

- LI Y L, WANG Y X, ZHANG J H, et al. Geochemical modeling of sulfate pollution in karst water of Niangzigu region, Shanxi Province, China [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(5): 467—471.
- [3] Stone J, Fifield L K, Allan G L, et al. Limestone erosion measurement with cosmogenic chlorine-36 in calcite preliminary results from Australia [J]. *Nucl Instr Meth*, 1994, B92: 311—316.
- [4] Stone J, Allan G L, Fifield L K, et al. Cosmogenic chlorine-36 from calcium spallation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 679—692.
- [5] 黄俊华, 胡超涌, 周群峰. 湖北清江和尚洞石笋的高分辨率碳氧同位素及古气候研究[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2000, 25(5): 505—509.
HUANG J H, HU C Y, ZHOU Q F. High-resolution carbon and oxygen isotope records from stalagmite and palaeoclimate in Heshangdong cave, Qingjiang, Hubei Province [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(5): 505—509.
- [6] Stone J, Evans J M, Fifield L K, et al. Cosmogenic chlorine-36 production in calcite by muons [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(3): 433—454.
- [7] Liu B, Phillips F M, Fabryka-Martin J T, et al. Cosmogenic ^{36}Cl accumulation in unstable landforms, 1. Effects of the thermal neutron distribution [J]. *Water Resour Res*, 1991, 30: 3115—3125.
- [8] 祁士华, 盛国英, 傅家谟, 等. 鼎湖山自然保护区大气气溶胶中的 PAHs [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2001, 26(1): 83—87.
QI S H, SHENG G Y, FU J M, et al. PAHs in aerosols at Dinghushan natural protection zone [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2001, 26(1): 83—87.
- [9] Phillips F M, Zreda M G, Flinsch M R, et al. A reevaluation of cosmogenic ^{36}Cl production rate in terrestrial rocks [J]. *Geophys Res Lett*, 1996, 23: 949—951.
- [10] 刘存富, 王佩仪, 周炼, 等. 河北平原第四系地下水 ^{36}Cl 年龄研究 [J]. *水文地质工程地质*, 1993, 6: 35—38.
LIU C F, WANG P Y, ZHOU L, et al. Cl dating of Quaternary groundwater in Hebei plain [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 1993, 6: 35—38.
- [11] 杨银湖, 黄正发. 京珠线湖北省南段岩溶地质问题与勘察对策 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2001, 26(4): 361—364.
YANG Y H, HUANG Z F. Karst geological problems and their countermeasures in southern Hubei section of Beijing-Zhuhai speedway [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2001, 26(4): 361—364.

Theory and Method of Determining Erosion Rate in Limestone With ^{36}Cl

WAN Jun-wei, LIU Cun-fu, WANG Zeng-yin, CHAO Nian-ying, WANG Pei-yi
(*Engineering Faculty, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*)

Abstract: Five origins of ^{36}Cl in calcite were studied theoretically: (1) near-surface production by Ca spallation and spallogenic neutron capture, (2) negative muon capture by calcium, (3) neutron emission following negative muon capture, (4) neutrons from photodisintegration reactions initiated by fast muons, (5) neutron from uranium fission and (α, n) reactions. Four characteristics of ^{36}Cl distribution for deep profile in limestone have been discussed: (1) ^{36}Cl concentration is reduced with depth, (2) depth naturally separates ^{36}Cl contributions from the various production reactions, (3) in order to partition measured ^{36}Cl concentrations into contributions from muon capture on Ca and capture of muon-produced neutrons on ^{35}Cl , the sample set must possess a range of Ca/Cl ratios, (4) limestone erosion is inevitable under even the most arid conditions and plays a significant role in determining steady-state concentrations. Sampling method of ^{36}Cl and AMS analytical technique are described in detail. Mathematical model of determining erosion rate in limestone is studied and some surface erosion rate of limestone are evaluated.

Key words: surface erosion rate of limestone; ^{36}Cl ; accelerator mass spectrometry.