

沉积环境地球化学变化对牙齿 ESR-U 系 联合法测年的影响

韩 非^{1,2}

1 (中国地震局地质研究所, 地震动力学国家重点实验室 北京 100029)

2 (法国国家自然历史博物馆史前部, 1, rue René Panhard 75013, Paris, France)

摘要 在进行考古测年时, 沉积环境的地球化学变化可能会影响野外环境剂量率的测定, 从而导致基于辐射暴露原理的测年方法结果的不准确性, 如释光和电子自旋共振(ESR)。实验通过对采自法国南部 Arago 洞穴中三种不同沉积环境下的同层牙齿样品进行 ESR-U 系联合法年代学分析, 探讨了不同沉积环境及沉积环境的不均一性对测年结果产生的影响。其中出自石英矿物环境的样品年龄约为 330 ka, 而另两种不同沉积环境(碳酸盐和磷酸盐)下的样品年龄约 480 ka, 前者比后者年轻约 150 ka, 这一现象可能是由于对石英矿物环境样品野外环境剂量率的高估造成的。

关键词 地球化学变化, Arago 洞穴, ESR 测年, 牙齿化石

中图分类号 P597⁺.3

ESR 测年是基于对样品晶格缺陷中未成对电子数的测量从而测定年代的物理方法。对牙齿的年代测定在 ESR 测年中较为复杂, 因须考虑牙齿铀吸收模式对内部剂量的影响, Grün^[1]将 ESR 法计算的古剂量结合铀系法得出的 U/Th 比, 推导出无单位参数 p , 用以模拟牙齿样品可能经历的铀吸收过程。但野外工作中, 沉积环境的地球化学变化对埋藏牙齿外部剂量的影响, 是不可忽视的因素。

U-系测年则基于 ^{238}U 和 ^{235}U 及其子体核素含量测量, 但样品埋藏期内是否存在 U 元素的迁入和迁出, 将影响测年结果的准确性。

ESR-U 系联合测年分析能准确牙齿化石的铀吸收历史, 而以往应用于 ESR 牙齿测年的早期吸收模式(EU)和线性吸收模式(LU)在年代推算上有很大的不确定性, 结果误差较大。近年来, 一些著名古人类地点应用 ESR-U 系法进行测年工作, 并与其他测年方法的结果取得很好的一致性^[2-4]。目前 ESR-U 系联合法已成为针对牙齿化石测年较为成熟可靠的方法。本文通过对采自法国南部 Arago 洞穴地点的 6 颗牙齿样品进行 ESR-U 系联合测年分析, 探讨了外部环境变化对牙齿样品年代的影响。

1 样品采集

试验样品采自法国南部东比利牛斯山区的

Arago 石灰岩洞穴地点, 该地点以发现 Arago 21 号早尼安德特人(*Pre-Neanderthal*)人类头骨而闻名^[5], 是欧洲地区非常重要的古人类地点之一。该洞具有较厚的洞穴堆积(约 15 m), 丰富的动物化石和石器, 是研究早期人类生活的理想地点。洞口位于石灰岩山体的半山腰处, 海拔约 150 m, 洞深超过 30 m, 最宽处达 10 m。1964 年以来, 法国古人类学家对 Arago 洞穴进行了大规模的系统发掘, 目前洞内发掘面积超过 100 m², 已发掘出的考古文化层(图 1)达 20 余层(A 至 Q)。对洞内堆积物的年代测定分析表明, Arago 洞穴为更新世中期地点, 洞内堆积形成于距今 700–100 ka。

测年所用的样品为 6 颗哺乳动物牙齿化石, 均采自洞内的 G 文化层。该层主要由石器和骨化石碎片组成, 曾出土四具成年人和一具儿童遗骨, 其中包括著名的 Arago 21 号人类头骨。该层堆积厚度 30–40 cm, 洞内的原生堆积为干冷期由风力吹来的风积石英矿物, 由于历史上洞内流水和蝙蝠粪便的酸化作用使洞内原生的地球化学组成发生改变, 形成一漏斗状地层剖面。通过对洞内沉积物的成分分析, 可将其分为三类: 风积石英矿物、碳酸盐沉积物和磷酸盐沉积物^[6]。本次实验的 6 颗牙齿采自上述三种不同的沉积环境, 具体分布见表 1。

第一作者: 韩 非, 男, 1981 年出生, 2007 年于法国国家自然历史博物馆史前部获硕士学位, 现为中国地震局地质研究所博士研究生, 研究方向: 考古测年

收稿日期: 2008-12-05

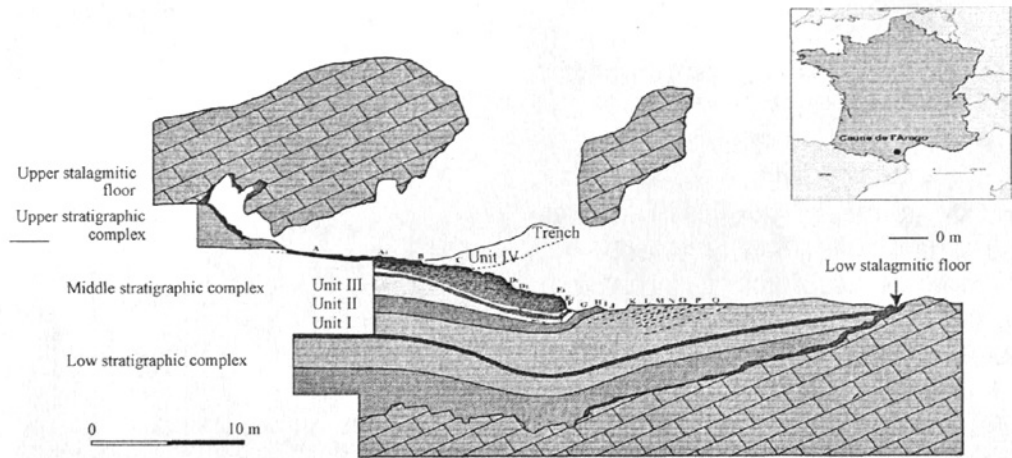


图 1 法国 Caune de l'Arago 古人类地点地理位置与地层纵剖面图^[7,8]
Fig.1 Geographical location and stratigraphic section of Caune de l'Arago hominid site in France

表 1 样品所在发掘层位、探方及埋藏环境
Table 1 The layer, square and depositional environment of the samples

样品编号 Lab No.	动物(属)Species	探方编号 Square No.	层位 Layer	埋藏环境 Depositional environment
ARA0105	羊 Ovis	D18	G	碳酸盐 Carbonated
ARA0106	马 Equus	F20	G	磷酸盐 Phosphated
ARA0108	马 Equus	I18	G	风成石英 Aeolian quartz
ARA0302	羊 Ovis	D18	G	碳酸盐 Carbonated
ARA0303	马 Equus	F20	G	磷酸盐 Phosphated
ARA0304	犀牛 Rhino	J18	G	风成石英 Aeolian quartz

2 实验方法

本研究采用 ESR-U 系联合分析方法。用于 ESR 分析的样品为牙齿的珐琅质 (enamel) 部分, 因珐琅质中所含矿物成分(羟基磷酸钙)较牙齿中其他两种组织——牙本质(dentine)和牙骨质(cementum)高, 而易分解的有机物含量比较低, 所以更适合 ESR 测年。实验中通常采用 $g=2.0018$ 作为珐琅质的 ESR 测年信号, 该信号在常温下的平均热寿命约为 10^7 a^[9]。

U-系测年部分采用 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 方法, 此法常用于动物骨骼和牙齿化石的年代测定。本实验样品 U、Th 含量用 α 能谱仪测定。

利用 ESR 法测定牙齿珐琅质年龄, 须对铀加入样品的历史予以假设, 文献[10]提出的铀早期加入模式(EU 模式)和铀线性加入模式(LU 模式)并不能很好地反映样品“铀历史”。所谓 EU 模式就是认为铀在牙齿埋藏早期的很短时间内进入化石, 以后保持封闭状态, 不再有铀的次生加入和析出; 而 LU 模式则认为自样品埋藏起, 铀不间断的匀速进入化

石。大量研究证明, 铀进入化石是一个非常复杂的过程, 以上两种模式都不能全面反映铀在样品埋藏过程中的加入历史。ESR-U 系联合分析方法为解决牙齿化石铀加入历史的问题提供了一种有效的途径, Grün^[11]提出利用 ESR-U 系联合法计算出的参数 p 来模拟牙齿可能经历的“铀历史”。其中 EU 模式($p = -1$)与 LU 模式($p = 0$)只是铀可能加入模式中的两个特例。需要指出的是, 应用 ESR-U 系联合分析法求参数 p 的前提条件是样品的 U 系年龄必须小于或等于 ESR-EU 年龄, 也就是假定样品埋藏过程中不存在铀的析出。

ESR-U 系联合分析的实验部分在法国国家自然历史博物馆史前部的年代学实验室完成。其中牙齿珐琅质的 ESR 信号测量采用德国 Bruker 公司的 X 波段 EMX-6 型 ESR 谱仪, 测量使用的微波功率 1 mW, 调制幅度 1 G, 时间常数 5 ms, 转换时间 20.48 ms, 扫场次数 5 次。U 系测年实验部分先通过化学方法将样品中的 U 和 Th 分离, 再将制备好的源放入 Ortec 公司的 α 能谱仪测量 5 天。

3 结果与讨论

表 2 为 α 、 β 和 γ 射线在样品年剂量中的贡献以及 ESR-U 系联合分析法计算得出的样品年龄及其对应的 p 值。由于牙齿各组织经历的“铀历史”不同, 所以其 p 值也不尽相同。其中出自石英矿物沉积环境的两颗牙齿 ARA0304 和 ARA0108 的 p 值(珐琅质)分别为 4.7 和 -0.23, 出自磷酸盐矿物沉积环境的牙齿样品 ARA0303 和 ARA0106 的 p 值(珐琅质)分别为 5.07 和 -0.83, 而埋藏于碳酸盐沉积环境的两颗牙齿 ARA0302 和 ARA0105 的 p 值(珐琅质)则分别为 -0.62 和 6.64, 可见即便出自同种沉积环境的两颗牙齿也可能经历完全不同的铀加入模式, 则以往考古年代学研究工作中利用单一的 ESR-EU 或 ESR-LU 模式得出的牙齿年龄, 值得推敲。表 2 中还表明, 两个出自石英矿物沉积环境样品的 ESR-U 系年龄明显低于另两组样品, 分别为 334+33/-28 ka

和 337+19/-20 ka, 这是因为两个样品较高的年剂量率, 而其年剂量率的主要贡献来自于样品的环境剂量率($\gamma+\beta$), 由图 2, ARA0304 和 ARA0108 的外部环境剂量率占总剂量率的比例达到 92%以上, 明显高于出自其他两种沉积环境的样品。

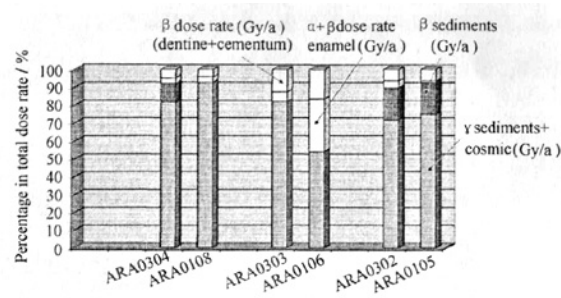


图 2 α 、 β 与 γ 辐射剂量在样品年剂量中所占百分比
Fig.2 α 、 β 和 γ dose contribution in percentage to the total dose rate of samples

表 2 利用 ESR-U 系联合分析法计算得出的 Arago 洞穴 G 层牙齿样品年剂量率, p 值及年龄结果
Table 2 Dose rate, p value and age result of Arago G layer tooth samples calculated by combined ESR-U series method

样品 Samples	γ -ray + cosmic ray $/\mu\text{Gy}\cdot\text{a}^{-1}$	β -ray $/\mu\text{Gy}\cdot\text{a}^{-1}$	牙齿各组织剂量率 Dose rate of tooth tissues $/\mu\text{Gy}\cdot\text{a}^{-1}$				p 值的 ESR-U 系联合分析法结果 p value of combined ESR-U series analysis			
			$(\alpha+\beta)$ -ray enamel	β -ray dentine	β -ray cemen- tum	Total	珐琅质 Enamel	牙本质 Dentine	牙骨质 Cementum	年龄 Age/ka
风成石英 Aeolian quartz										
ARA0304	662±66	86±10	25±6	39±5	—	812±67	4.7	-0.64	—	334+33/-28
ARA0108	662±66	—	22±14	14±7	15±3	713±37	-0.23	0.04	0.04	337+19/-20
磷酸盐 Phosphated										
ARA0303	352±32	—	23±17	39±14	15±5	428±39	5.07	-0.28	0.03	551+56/-50
ARA0106	352±32	—	191±49	102±54	5±20	649±82	-0.83	-0.87	0	478+38/-47
碳酸盐 Carbonated										
ARA0302	476±47	120±13	26±13	42±19	—	664±54	-0.62	-0.55	—	474+41/-39
ARA0105	476±47	115±14	5±3	41±10	—	636±50	6.64	-0.73	—	484+48/-43

注: 样品外部环境 γ 剂量率由 TL 剂量片在野外测量获得; 外部 β 剂量率由实验室 γ 能谱测量; 因洞顶壁厚>20 m, 宇宙射线剂量率忽略不计
Note: The external γ dose rate was measured by TL dosimeter on the field; External β dose rate was measured by γ spectrometer in the laboratory; Cosmic ray was neglected due to the thickness of cave wall (> 20 m).

比较 Arago 洞穴同一考古层位(G 层)三种沉积环境中样品进行的 ESR-U 法测年结果与前人的年代学数据(图 3), 采自碳酸盐和磷酸盐沉积环境牙齿样品的年龄与其他测年方法和对象得出的结果总体上一致性较好, 而采自石英矿物环境中的样品年龄则明显偏年轻。其主要原因可能是样品周围沉积物组成的不均一性: 牙齿样品周围土样中含有大量骨化石碎片, 这些碎片在埋藏过程中也会吸收环境中

的 U, 故其对周围环境的辐射剂量率也随时间变化, 导致在现场用 γ 谱仪或 TL 剂量片实测的环境剂量数据高于样品在埋藏过程中经历的平均环境剂量率, 计算出的样品年龄趋于年轻。而产自磷酸盐矿物的牙齿样品年龄与沉积环境地球化学变化的关系尚不明晰, 有待进一步研究。样品的环境剂量率的野外测定工作还将进一步展开, 以建立测年结果对沉积环境的地球化学变化的定量依赖关系。希望通

过年代数据的比较，探讨地球化学变化对牙齿样品的测年的可能影响。这对于需要进行野外环境剂量

率测量的测年方法，如 TL、OSL 和 ESR 等都有借鉴意义。

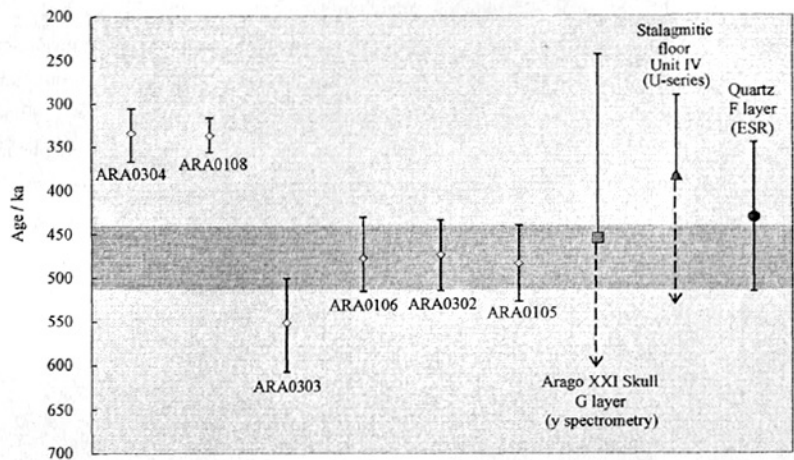


图 3 本实验样品测年结果与前人应用不同测年方法对多种对象测年结果的比较^[7,11,12]
Fig.3 The dating results in this study compared with previous age of materials by different dating methods

致谢 本工作由欧盟 Erasmus Mundus 奖学金资助。本文得到法国 Christophe Falguères 和 Jean-Jacques Bahain 教授的悉心指导，本文的铀系分析得到南京师范大学沈冠军老师的指教，在此表示由衷感谢。

参考文献

1 Grün R, Schwarcz H P, Chadam J M. Nucl Tracks, 1988, 14: 237-241
2 Falguères C, Bahain J J, Yokoyama Y, et al. J Human Evol, 1999, 37: 343-352
3 Falguères C, Bahain J-J, Tozzi C, et al. Quaternary Geochronology, 2008, 3(4): 390-398
4 Grün R, Huang P, Huang W, et al. J Human Evol, 1998, 34: 555-564
5 Lumley H de. J Human Evol, 1977, 6: 223-224
6 Icole M, Perinet G, Lafont R. Biochemical influences in secondary paragenesis of cave deposits of the Caune de l'Arago at Tautavel. Absolute dating and Isotope Analysis

in Prehistory-Methods and limits, Prétirage, Paris, 1981. 107-112
7 Lumley H de, Fournier A, Park Y C, et al. Stratigraphie du remplissage pléistocène moyen de la caune de l'Arago à Tautavel. Etude de huit carottages effectués de 1981 à 1983. L'Anthropologie, 1984, 88(1): 5-18
8 Falguères C, Yokoyama Y, Shen G, et al. J Archaeol Sci, 2004, 31: 941-952
9 Schwarcz H P. Nucl Tracks, 1985, 10: 865-867
10 Grün R, McDermott F. Quaternary Geochronology, 1994, 13: 121-125
11 Yokoyama Y, Nguyen H V. Datation directe de l'Homme de Tautavel par la spectrométrie gamma, non destructive, du crâne humain fossile Arago XXI. Comptes Rendus Académie des Sciences de Paris, 1981, 292: 741-744
12 Yokoyama Y, Falguères C, Quaegebeur J P. Nucl Tracks, 1985, 10: 921-928

Effect of geochemical alteration of depositional environment on combined
ESR-U series dating of herbivore teeth

HAN Fei^{1,2}

1 (State Key Laboratory of Earthquake Dynamics, Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing 100029, China)

2 (Departement de Prehistoire Muséum National d'Histoire Naturelle 1, rue René Panhard 75013, Paris, France)

Abstract In archaeological dating, the geochemical alteration of depositional environments may affect the

measurement of external dose rate, which will cause the inaccuracy of dating result of methods basing on the principle of radiation exposure, such as thermoluminescence (TL) and electron spin resonance (ESR) dating. In this study, tooth fossils from three different depositional environments in Arago cave, south of France, were analyzed by combined ESR-U series method and the potential effects of geochemical alteration and inhomogenous of depositional environment on the dating results were revealed. The study shows that the age of samples from non-altered quartz mineral environment was dated about 330 ka, while the teeth from the other two environments (carbonated and phosphate areas) were dated around 480 ka, the former is about 150 ka younger than the latter. This phenomenon is probably caused by the overestimation of external dose rate in quartz mineral area. The study suggests that the dating researchers should pay much attention to geochemical alteration of depositional environment of samples.

Key words Geochemical alteration, Arago cave, ESR dating, Tooth fossil

CLC P597+.3