

恐龙时代之U-Pb定年

许润泽¹, 刘睿^{2,*}

¹北京化工大学数理学院, 北京 100029

²四川大学化学学院, 成都 610064

摘要: 以一位考古学教授在四川自贡恐龙遗址考察引发的遐想为载体, 介绍了U-Pb定年法的基本原理, 以及样品采集、样品处理后的分析方法和检测结果处理, 全面地科普了U-Pb定年法的相关知识。同时, 本文介绍了自贡地区的恐龙文化及产业, 向读者展现恐龙之都的魔力。

关键词: U-Pb法; 同位素地质年代学; 地球化学; 电感耦合等离子体质谱; 高分辨率离子探针
中图分类号: G64; O6

U-Pb Dating in the Age of Dinosaurs

Runze Xu¹, Rui Liu^{2,*}

¹ School of Mathematics and Physics, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

² College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China.

Abstract: This article uses the musings sparked by an archaeologist's exploration of the Zigong dinosaur site in Sichuan as a narrative framework to introduce the basic principles of the U-Pb dating method. It covers sample collection, post-processing analytical methods, and data interpretation, providing a comprehensive overview of U-Pb dating. Additionally, the article highlights the dinosaur culture and industry in the Zigong region, showcasing the allure of this dinosaur capital.

Key Words: U-Pb dating; Isotope geochronology; Geochemistry;
Inductively coupled plasma mass spectrometry; High-resolution ion microprobe

U-Pb定年法是依赖于铀同位素衰变成铅同位素的放射性衰变过程, 通过测量矿物样品中的同位素比率, 利用共轭图、高分辨率离子探针分析和电感耦合等离子体质谱等确定样品的年龄的方法。早在1907年波尔特伍德就开始利用U的放射性衰变规律进行矿物年龄测定的研究。U-Pb定年法发展至今已经趋于成熟, 该技术广泛运用于考古学、地球物理学。让我们一起逐渐揭开它那神秘的面纱。

1 序幕: 时空的裂缝

2024年3月13日, 上午十时许, 四川省自贡市大山铺恐龙化石群遗址, 尤迁教授的团队在经过三个月的搜寻后发现了恐龙化石层, 化石埋藏于侏罗系重庆群下沙溪庙组的灰绿色长石石英砂岩层中, 化石层距上沙溪庙组底部约136 m^[1]。现在, 最关键的工作便是尽快确定化石所属的年代, 从而为恐龙学家们提供更多研究信息。因此, 尤迁教授的首要工作便是根据实地地质与现场取样检测结果判

收稿: 2024-04-15; 录用: 2024-06-19; 网络发表: 2024-09-06

*通讯作者, Email: liur@scu.edu.cn

基金资助: 四川大学高等教育教学改革工程(第十期)研究项目(SCU10062); 四川大学研究生教育教学改革研究项目(GSSCU2021097)

断化石所属的年代，并尽可能还原当时恐龙的生存环境。

“当年繁衍到极致的强大物种，可它的枯骨却是埋藏在地下亿年了，真是令人唏嘘。”尤迁教授看着手中宝贵的化石痴想着，久久不能移开眼神。尤迁教授透过这些化石仿佛听到了那些恐龙的嘶吼，此刻，一道时空的裂缝悄然打开。

2 揭秘：尤迁教授的真面目

尤迁教授是何许人也？请允许笔者对他做一个简单的介绍，这是他的档案：

姓名：尤迁(U-Pb定年法)

出生时间：1907年(该年波尔特伍德开始利用U的放射性衰变规律进行矿物年龄测定的研究)

职业：考古系教授，某地质学国家重点实验室主任

特长：100万年前到45亿年前时间定年

尤迁教授的研究震惊了整个学界，他精通两个衰变系统，一个是半衰期为44.7亿年的铀238到铅206衰变系统，另一个是铀235到铅207衰变系统，半衰期为7.04亿年。半衰期比碳14的半衰期要长得多^[2]，所以用这种方法可以测量的时间范围是从100万年前到45亿年前。且二者的准确度很高，固定精确度大约是测定范围的0.1%–1%^[3]。那么他是如何做到的呢^[4]？

四川省自贡市大山铺恐龙化石群遗址处，尤迁教授正在接受四川省电视台记者的采访。记者兴奋地面向镜头迅速地说道：“观众朋友们大家好，我现在正处于四川省自贡市大山铺恐龙化石群遗址，目前对这片区域化石进行调查研究的是尤迁及其团队，下面我们将对尤迁教授进行一个采访，看看他们将如何逐步揭示这一跨越亿万年的时间奇迹。尤迁教授您好，人们对于恐龙遗迹中出土的化石，最关心的就是它们的年龄，那么你们团队是运用哪种方法来确定恐龙化石的年龄呢？”

尤迁教授听到了问题，面带微笑，用科普的语气对着记者回答：“对于恐龙化石这种往往存在上亿年的‘老古董’，传统的碳14定年法因为其半衰期的时间限制自然就无法再使用，现在我们使用的则是半衰期时间更长、准确度更高的U-Pb定年法。”

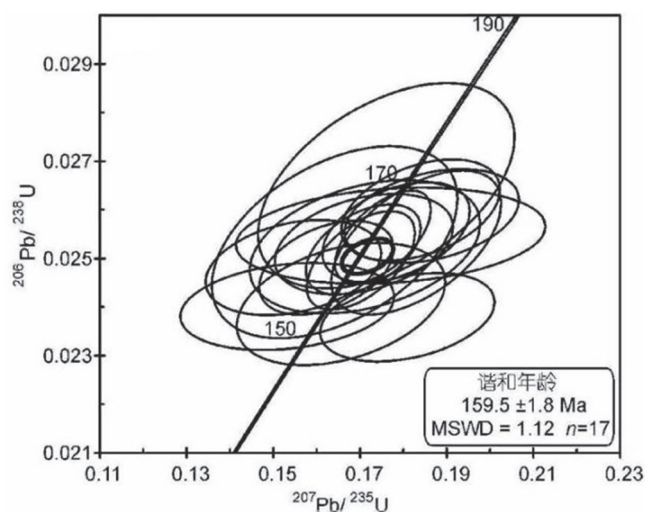
记者眼前一亮，问道：“您刚刚提到了U-Pb定年法，请问这种定年方法是如何工作的呢？”说罢便望向尤迁教授，眼神中充满了求知欲。

尤迁教授见状推了推眼镜，从容而缓缓地介绍道：“铀(U)在自然中存在两种同位素形式：U-238和U-235。这两种同位素通过一系列中间同位素的衰变最终转变为稳定的铅(Pb)同位素。而具体的衰变过程受已知的衰变速率控制。随着时间的推移，矿物中铀的原始同位素组成随着衰变转变为铅。因此，我们只需测得恐龙化石中的铀同位素与相应铅同位素的比率，便可以确定矿物的年龄。”

记者频频点头，表示自己可以理解。尤迁教授见状，继续补充道：“U-Pb方法将同位素比率用图形表示，该图有助于解释矿物样品中铀-铅同位素比率的复杂历史，并允许确定样品的年龄，这便是谐和年龄图(图1)。在定年中，高分辨率离子探针是一种常用的手段，它由聚焦的高能一次离子直接轰击样品表面，从而激发出带有样品信息的二次离子，再引入到后面的质谱计中测量，经标样对比后可以获得元素的含量、元素比值和同位素比值等数字或图像信息。而激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法也是一种好办法，它将激光剥蚀取样(LA)和电感耦合等离子体质谱(ICPMS)的高温电离方式结合，连接的质量分析器一般为多接收杯磁式质谱(MC)。”

正在采访的记者一下听到如此之多的专业名称，顿时感觉一阵头晕目眩，不过好在他做足了提前准备，向尤迁教授点头致意后，便言简意赅地总结道：“通过尤迁教授专业的介绍，我们可以了解到，U-Pb定年法依赖于铀同位素衰变成铅同位素的放射性衰变过程，而我们通过测量矿物样品中的同位素比率，利用共轭图和高分辨率离子探针分析确定样品的年龄。这是一项多么伟大的发明啊！”

待记者说完，尤迁教授便迫不及待地记者带到了采集恐龙化石样本的工作区域，同时语速开始加快，激动而又充满憧憬地对记者说：“接下来，就让我们一起从这些恐龙化石样本中窥见数亿年前它们那个风云迭起的年代吧。我会把它们的故事，逐步抽丝剥茧地向世人揭示！”

图1 谐和年龄图示意^[5]

3 准备：时间的密码——矿物分离与预处理

尤迁教授开始行动起来，为保证定年的准确可靠，他需要多方面采集样本，并保证一定的样品数量。恐龙化石层中的锆石相对富含U、Th等放射性元素，却很少含Pb，是定年的极佳样品^[6]。如果假设锆石形成时不含Pb，则测定的所有Pb皆为放射成因。一般来说，样品的普通定年需要对其制作6到8个平行样品用作对照，而较为精确的定年则需制作20个以上的平行样品。从统计学的意义上来说，平行样品的数量越多，就越有利于定年的准确性。在取得平行样品的相关数据后，便可用统计学标准(如用正态分布来拟合数据)进行数据处理，计算样品的均值 μ 与标准差 σ ，根据统计学的知识可知，样品年龄处于 3σ 区间上的概率为0.9973，因此可以认为样品年龄在这个范围内(例如 $\mu = 10000$ ， $\sigma = 500$ ，则样品年龄处于[8500, 11500]的概率为0.9973)。

尤迁教授采用常规的重选和磁选技术(图2)^[7]，从3件待测样品中分选出无裂隙且晶形较好的锆石。将锆石样品颗粒和锆石标样粘贴在环氧树脂靶上，然后抛光使其曝露一半晶面。对锆石进行透射光和反射光显微照相以及阴极发光图像分析，以检查锆石的内部结构，帮助选择适宜的测试点位。

做完了这一切，尤迁教授指向已经处理好的样品，用坚定而又充满激情的口吻向记者介绍道：“这貌似只是一块很普通的石头，可我却看到了一把钥匙——一把可以让我们开启时空之门的钥匙！而现在，转动这把钥匙的权利，便在我们的手上。”

记者听到尤迁教授富有激情的话语，深深地点了点头，将样品的外观用摄像机详细地记录下来，他感到了这些化石样本中历史的厚重感。



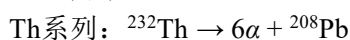
图2 化石样品的重选和磁选处理

4 解读：时间的故事 样品分析及定年

对于处理好的样本，尤迁教授打算采用激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法(LA-MC-ICPMS)，在锆石上实现微区U-Pb年龄测定。激光剥蚀是由激光能量产生的冲击波形成的表层剥蚀，可使在设定束斑尺寸内的样品形成纳米级颗粒，形成的气溶胶被载气运送到离子化系统。电感耦合等离子体的高频感应电流产生的可感生7000–8000 °C的高温，实现化合物的解离和离子化，可以实现大多数元素及其同位素的高灵敏度分析^[8]。

这项技术的原理是，自然界中U含有2种放射性同位素，即 ^{235}U 和 ^{238}U ，长寿命的 ^{232}Th 组成大部分的自然Th，而这3种母体同位素经过十几个连续衰变最终形成稳定的 ^{206}Pb ， ^{207}Pb ， ^{208}Pb 。不过在实践中，常用下面三个衰变过程来表示衰变的主要过程。

这三个衰变过程的物理表达式分别为：



通过测定分母和分子分别对应的同位素含量后，列出如下公式：

$$t_{206} = (1/\lambda_{238})\ln(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} + 1)$$

$$t_{207} = (1/\lambda_{235})\ln(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} + 1)$$

$$t_{208} = (1/\lambda_{232})\ln(^{208}\text{Pb}/^{232}\text{U} + 1)$$

根据上述公式便可以计算出化石样品所处的年代。而现在尤迁教授所要做的便是用锆石离子探针微区原位U-Pb测年法来测出化石样品中这些同位素的具体含量。化石样品的同位素分析在尤迁教授负责的定年国家重点实验室中心实验测试室完成，分析点位置与锆石测年位置相同。仪器为Thermo-Fisher Neptune型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)和193 nm氟化氩准分子激光器(NEW WAVE 193nm FX)。这一装置是激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱系统的重要组成部分，该系统还包含了流量控制器、剥蚀池、膜去溶系统等工作单元(图3)，激光束斑直径为 $50\ \mu\text{m}$ ，激光剥蚀时间设定为26 s，激光能量密度为 $10\text{--}11\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，频率为 $8\text{--}10\ \text{Hz}$ ^[9]，请求开始实验。”尤迁教授的助手说道，尤迁教授点了点头，缓缓地说道：“开始实验。”机器开始运转，大约半分钟后，尤迁教授紧紧盯着仪器屏幕上的数据，久久说不出话来。

仪器上，各个样品的时间信息排布得井井有条，尤迁教授将这些数据导入SPSS进行正态分布拟合，并不断微调不同样品的参数，最终得出该样品的年龄值范围在1843–1884 Ma之间。

面对最终仪器上的结果，尤迁教授与记者对视良久，记者忍不住先开口，带有焦急和期待：“这个结果意味着什么？”又是一阵沉默，尤迁教授这才斟酌道：“这意味着新的历史！”

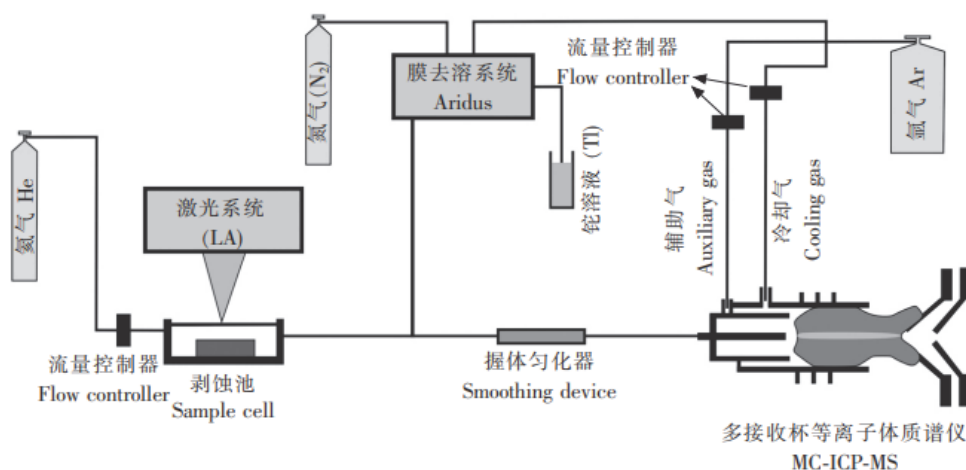


图3 激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱系统示意图^[10]

5 启示：时间的智慧

这只自贡恐龙的生存年代约165百万年，落在了中侏罗世的年代范围，较北美莫里逊组恐龙动物群和东非的敦达古鲁恐恐龙动物群生存年代早800年以上^[11]。“这颠覆了人们对马门溪龙动物群年代的认识。”望向记者，尤迁教授感慨道。现代古生物学研究远不止限于回答化石代表的是哪类古

生物的问题，更是要了解生物与环境的关系，揭示古生物与古环境协同演化的规律，这对人类和环境之间关系的认识，也具有启示作用。这便是这些跨越百万年时间的古化石给我们带来的思考，从中，尤迁教授和记者作为亲历者，深刻感受到了时间的智慧以及历史的厚重。

参 考 文 献

- [1] 邓建国, 彭光照, 金永中, 叶勇. 光谱实验室, **2010**, *27* (01), 192.
- [2] 吴仪, 刘睿, 吕弋. 大学化学, **2021**, *36* (10), 160.
- [3] 地质矿产部宜昌地质矿产研究所. 行业标准-地质: DZ/T 0184.2-1997 微量锆石铀铅同位素地质年龄测定. 宜昌: 宜昌地质矿产研究所, 1997.
- [4] 李秋立. 矿物岩石地球化学通报, **2015**, *34* (3), 491.
- [5] 王亮亮, 胡东宇, 张立君, 郑少林, 贺怀宇, 邓成龙, 汪筱林, 周忠和, 朱日祥. 辽西建昌玲珑塔地区侏罗纪地层的离子探针锆石U-Pb定年: 对最古老带羽毛恐龙的年代制约//中国科学院地质与地球物理研究所2013年度(第13届)学术论文汇编——地球深部结构与过程研究室. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所, 2014: 472.
- [6] 安伟, 旷红伟, 柳永清, 彭楠, 许克民, 许欢, 章朋, 王克柏, 陈树清, 张艳霞. 地质论评, **2016**, *62* (02), 453.
- [7] 曹永丹, 刘云龙, 邓忠诚, 曹钊, 王介良, 王丽明. 内蒙古科技大学学报, **2022**, *41* (01), 22.
- [8] 陈文, 万渝生, 李华芹, 张宗清, 戴植谟, 施泽恩, 孙敬博. 地质学报, **2011**, *85* (11), 1917.
- [9] 董春艳, 马铭株, 颜颇强, 章雨旭, 万渝生. 岩石学报, **2021**, *37* (02), 417.
- [10] 张文, 胡兆初, 金振民, 刘勇胜, 凌文黎, 胡庆海, 付佳丽. 分析化学, **2017**, *45* (01), 14.
- [11] 文露敏. 他们这样给恐龙化石“定年龄”. 四川日报, 2024-02-27(010).