

MC-ICP-MS 两步静态法测量 U-Th 同位素

李春华^{1,2}, 黄孟杰^{1,2}, 廖泽波^{1,2}, 孔兴功^{1,2}, 邵庆丰^{1,2}

(1. 南京师范大学地理科学学院, 虚拟地理环境教育部重点实验室, 江苏 南京 210023;

2. 南京师范大学地理科学学院, 江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心, 江苏 南京 210023)

摘要:本研究建立了多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)两步静态法测量 U-Th 同位素的分析步骤和数据处理流程。对于 U 同位素, 第一步用二次电子倍增器(SEM)测量²³⁴U, 同时用法拉第杯测量²³³U、²³⁵U、²³⁶U和²³⁸U; 第二步用 SEM 测量²³⁶U, 同时用法拉第杯接收²³³U、²³⁴U、²³⁵U和²³⁸U。对于 Th 同位素, 第一步用 SEM 测量²²⁹Th; 第二步用 SEM 测量²³⁰Th, 同时用法拉第杯接收²²⁹Th和²³²Th。U 和 Th 的测量均通过两个步骤的多次循环采集同位素数据。该方法的关键在于采用 SEM 与法拉第杯测量的²³⁶U_{SEM}/²³³U_{FC}比值(经过质量歧视校正)与²³⁶U/²³³U 真值的比较以校正 SEM 与法拉第杯的相对增益。本研究采用两步静态法重复分析了 U 同位素的国际标准样品 Harwell uraninite(HU-1)。测量结果表明, HU-1 的 $\delta^{234}\text{U}$ 平均值为 $(-0.48 \pm 1.92)\%$, 误差为单次测量结果的标准偏差 $(\pm 2\sigma, n=55)$ 。该结果与国内外不同实验室发表的数据在误差范围内一致。此外, 本研究将两步静态测试法与 SEM 跳峰扫描法分别用于分析次生碳酸盐岩实验室标准样品的 U-Th 同位素和²³⁰Th/U 年代(SB-530、SB-8600、SB-108K、SB-240K、SB-335K 和 SB-435K)。对比实验结果表明, MC-ICP-MS 两步静态法测量 U-Th 同位素行之有效,²³⁴U/²³⁸U 和²³⁰Th/²³⁸U 比值的分析精度可分别达到 1‰~2‰和 1‰~3‰, 然而该方法的可靠性还需要更多国际标准样品的检验。

关键词:多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS); U-Th 同位素;²³⁰Th/U 年代; 次生碳酸盐岩

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2019)03-0209-13

doi: 10.7538/zpxb.2018.0105

U-Th Isotopic Measurements by MC-ICP-MS with Multi-Static Method

LI Chun-hua^{1,2}, HUANG Meng-jie^{1,2}, LIAO Ze-bo^{1,2}, KONG Xing-gong^{1,2}, SHAO Qing-feng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Virtual Geographic Environment, Ministry of Education,

School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China;

2. Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: This study presented a newly developed multi-static U-Th isotopic measurement method. For U isotopes, firstly, the ²³⁴U was measured on the SEM and simultaneously, the signals of ²³³U, ²³⁵U, ²³⁶U and ²³⁸U were measured in Faraday cups. Sec-

收稿日期: 2018-08-12; 修回日期: 2018-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(41877430); 江苏省高等学校自然科学研究项目(17KJA170001)资助

作者简介: 李春华(1991—), 女(汉族), 山东无棣人, 硕士研究生, 自然地理学专业。E-mail: Lichunhuahm@163.com

通信作者: 邵庆丰(1982—), 男(汉族), 江苏宿迁人, 副教授, 从事第四纪地质年代学研究。E-mail: qingfengshao@njnu.edu.cn

网络出版时间: 2019-04-16; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20190415.1702.010.html>

only, ^{236}U was collected on the SEM, and the ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U and ^{238}U were measured in Faraday cups. The ratio of $^{236}\text{U}_{\text{SEM}}/^{233}\text{U}_{\text{FC}}$ (the ratio of SEM to Faraday cup measurement corrected for mass fractionation) was used to monitor the SEM/Faraday cup relative yield. The $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratio was used for instrumental mass fractionation correction by comparing the measured value with the natural value. For Th isotopes, the ^{229}Th and ^{230}Th were alternately measured on SEM and ^{232}Th in a Faraday cup. Th isotopic measurements were carried out immediately after the U measurements from a same sample. The correction factors of SEM/Faraday cup relative yield and instrumental mass fractionation determined in U measurements were used for Th isotopic data corrections. The ideal ion beam intensities for measurements are 3-6 mV for ^{236}U , 5-15 V for ^{238}U (equivalent to $10^{11} \Omega$ amplifier), $<10^5$ cps for ^{229}Th and ^{230}Th . The U and Th isotope data are usually acquired 200-400 cycles taking 20-30 min. To test the reliability of this method, the U isotopic standard Harwell uraninite (HU-1) was repeatedly measured and yielded a mean $\delta^{234}\text{U}$ value of $(-0.48 \pm 1.92)\text{‰}$ ($\pm 2\sigma$, $n=55$), which is in agreement with the data previously published by different laboratories. In this study, the multi-static method was applied to six in-house secondary carbonate standards, SB-530, SB-8600, SB-108K, SB-240K, SB-335K and SB-435K. The repeated measurements suggest that the six standards have U content of 500-3 000 ng/g and Th content of 0.1-1.0 ng/g. Their $\delta^{234}\text{U}$ values range from 95 to 1 030, and $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios range from 0.01 to 1.33. Their error weighted mean ages are (0.53 ± 0.01) , (8.61 ± 0.01) , (107.6 ± 0.2) , (239.4 ± 0.8) , (332.8 ± 1.9) and (437 ± 5) ka, respectively. These results were confirmed by the comparative study using the SEM method carried out in the Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences. This study demonstrates that the newly developed U-Th isotopic measurement method can routinely measure the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios at the precision of 1‰ - 3‰ , but its reliability needs to be further validated by more international standards.

Key words: multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS); U-Th isotopes; $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating; secondary carbonate

基于自然界中 ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th 放射性衰变不平衡的铀钍($^{230}\text{Th}/\text{U}$)定年法能够用于精确测定约 60 万年以来的地质样品年代(如钟乳石和珊瑚等)^[1-2],因此该测年法被广泛用于古海洋、古环境、古气候和考古等研究^[3-4]。在过去的半个世纪,随着分析测试技术的不断改进,U-Th 同位素的分析精度大幅提高。20 世纪 80 年代以前,U-Th 同位素分析主要依靠 α -能谱,其精度只能达到 $2\% \sim 10\%$ ($\pm 2\sigma$),并且需要较大量(数克)的样品和较长(数天甚至数周)的测量时间^[5]。20 世纪 80 年代中后期发展的热电离质谱分析技术(TIMs)将 U-Th 同位素的测量精度提高至 $3\text{‰} \sim 5\text{‰}$,并且样品用量减少了 1 个数量级,测试时间缩短至数个小时^[6]。

90 年代后期,Luo 等^[7]首次成功使用多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)分析 U-Th 同位素。该技术比 TIMs 对 U-Th 具有更高的电离效率和分析精度^[8]。目前,MC-ICP-MS 已发展成为国际上 U-Th 同位素分析测试的主要技术,分析精度可高达 $1\text{‰} \sim 2\text{‰}$ ^[9-13],甚至达到 ϵ 水准(10^{-4})^[1,14-15]。

目前,MC-ICP-MS 测量 U-Th 同位素的方法可分为 3 种:1) 法拉第杯(Faraday cups)和二次电子倍增器(secondary electron multiplier, SEM)组合使用的测量法。此方法多采用法拉第杯(标准为 $10^{11} \Omega$ 放大器)测量丰度较大的同位素,如 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th ;用 SEM 测量丰度较小的 ^{234}U 和 ^{230}Th 同位素。该方法通过标样

与样品的交叉测试来校正仪器的质量歧视效应,以及 SEM 与法拉第杯这两种探测器的相对增益^[7-8,16-21]。2) SEM 跳峰测量法。该方法采用跳峰扫描的方式测量除²³⁸U 之外的其他同位素,并假设样品的²³⁸U/²³⁵U 为常数^[2]。3) 法拉第杯测量法。该方法用 $10^9\ \Omega$ 或 $10^{10}\ \Omega$ 放大器的法拉第杯测量²³⁸U,并用 10^{11} 、 10^{12} 或 $10^{13}\ \Omega$ 放大器的法拉第杯测量其他同位素。该方法可把 U-Th 同位素的测量精度提高到 ϵ 水准,有望进一步扩展²³⁰Th/U 定年范围^[1,14-15]。然而,全法拉第杯测量法需要消耗较大的样品量以产生 100~500 V 的²³⁸U 离子束信号^[1,14]。

本实验室已建立了法拉第杯与 SEM 组合使用的静态测量法^[22-23],但该方法在假定“标样—未知样品—标样”的测量过程中,SEM 与法拉第杯的相对增益是线性变化。因此,未知样品测量结果的可靠性在很大程度上取决于 SEM 与法拉第杯的相对增益是否稳定。本实验室之前的大量实验表明,在开启能量过滤器(retarding potential quadruple, RPQ)的条件下,SEM 与法拉第杯的相对增益通常在 80%~85% 之间,每天的变化幅度可高达约 2%,而且对实验室的温度和湿度变化很敏感^[23]。为了减小 SEM 与法拉第杯相对增益的不稳定性对测量结果的影响,本研究设计了两步静态法测量 U-Th 同位素,希望可以实现 SEM 与法拉第杯增益的内部校正并提高测量结果的可重复性。

1 实验部分

1.1 仪器和工作参数

本研究使用南京师范大学钟乳石同位素实验室的 Neptune MC-ICP-MS 进行 U-Th 同位素分析。该仪器配有 9 个法拉第杯(电阻均为 $10^{11}\ \Omega$)和 1 个 SEM,并配备 RPQ 以提高丰度灵敏度。进样系统由 Cetac ASX-520 自动进样器、ESI PFA 雾化器($50\ \mu\text{L}/\text{min}$)和 CetacAridus II 膜去溶雾化系统组成。MC-ICP-MS 的工作参数列于表 1。

1.2 标准与试剂

本研究使用的 U 同位素标准样品为 Harwell uraninite(HU-1),²³³U-²³⁶U-²²⁹Th 混合稀

释剂的同位素组成为:²³³U/²³⁶U=0.968 7,²³⁴U/²³⁶U=0.004 7,²³⁵U/²³⁶U=0.000 11,²³⁰Th/²²⁹Th=0.000 06,²²⁹Th/²³⁶U=0.165 54^[24]。

表 1 Neptune MC-ICP-MS 测量 U-Th 同位素的仪器参数

Table 1 Neptune MC-ICP-MS instrument parameters used for U-Th isotope measurements

工作参数	值	工作参数	值
Parameters	Values	Parameters	Values
射频功率	1 200 W	截取锥	X cone
冷却气(Ar)	16 L/min	Aridus N ₂	7~10 mL/min
辅助气(Ar)	0.7 L/min	Aridus Ar	2~4 L/min
样品气(Ar)	0.8~1.1 L/min	雾化室温度	110 ℃
提取电压	-2 000 V	膜室温度	160 ℃
质量分辨率	Low		

化学处理流程中使用的超纯水(18.2 M $\Omega\cdot\text{cm}$):由美国 Millipore 纯水系统制得;盐酸和硝酸:优级纯,经 Savillex DST-1000 系统 2 遍蒸馏;高纯氢氟酸和高氯酸:美国 Sigma Aldrich 公司产品。

1.3 U-Th 同位素的两步静态测量法

本研究采用 MC-ICP-MS 两步静态法测量 U-Th 同位素的数据采集方式列于表 2。通过调整可移动法拉第杯与中间杯的相对位置以及 Zoom Optic 参数,使仪器的杯结构同时适合 U 和 Th 的同位素测量,因此在样品测量过程中不需要重新调整。

对于 U 同位素,第一步在中间杯位置用 SEM 测量²³⁴U 的信号,同时在 L1、H1、H2 和 H3 的位置用法拉第杯测量²³³U、²³⁵U、²³⁶U 和²³⁸U 的信号,积分时间为 2.62 s,停顿时间为 3.0 s;第二步在中间杯位置用 SEM 测量²³⁶U,同时在 L3、L2、L1 和 H2 的位置用法拉第杯接收²³³U、²³⁴U、²³⁵U 和²³⁸U,积分时间为 1.31 s,停顿时间为 0.5 s。对于 Th 同位素,第一步在中间杯位置用 SEM 测量²²⁹Th,同时在 H1 位置用法拉第杯接收²³⁰Th;第二步在中间杯位置用 SEM 测量²³⁰Th,同时在 L1 和 H2 的位置用法拉第杯接收²²⁹Th 和²³²Th,这两步的积分和停顿时间分别为 1.048 s 和 0.5 s。

表 2 Neptune MC-ICP-MS 杯结构和 U-Th 同位素的数据采集方法

Table 2 MC-ICP-MS cup configuration and U-Th isotopic data acquisition methods

同位素 Isotope	测量顺序 Sequence	法拉第杯接收器 Faraday cups							积分时间 Integration	停顿时间 Idle
		L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	time/s	time/s
U	清洗	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	基线	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	空白	—	—	²³³ U	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	²³⁸ U	0.262×10	3.0
		²³³ U	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	—	²³⁸ U	—	0.131×10	0.5
	样品	—	—	²³³ U	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	²³⁸ U	0.262×10	3.0
		²³³ U	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	—	²³⁸ U	—	0.131×10	0.5
Th	清洗	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	基线	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	空白	—	—	—	²²⁹ Th	²³⁰ Th	—	—	0.524×2	0.5
		—	—	²²⁹ Th	²³⁰ Th	—	²³² Th	—	0.524×2	0.5
	样品	—	—	—	²²⁹ Th	²³⁰ Th	—	—	0.524×2	0.5
		—	—	²²⁹ Th	²³⁰ Th	—	²³² Th	—	0.524×2	0.5

注:L3、L2、L1、H1、H2、H3 杯位置为法拉第杯接收器(10¹¹ Ω 放大器),中间 C 杯位置为二次电子倍增器(SEM);加粗的同位素数据用于²³⁰Th/U 年代计算

测量 1 个未知 U 或 Th 样品,依次通过如下 4 个步骤:1) 清洗进样系统(1 mol/L HNO₃ + 0.01 mol/L HF 混合酸,约 5 min);2) 测量法拉第杯的 Baseline(0.5 mol/L HNO₃ + 0.01 mol/L HF 混合酸,约 5 min);3) 测量仪器的记忆效应(0.5 mol/L HNO₃ + 0.01 mol/L HF 混合酸,约 5 min);4) 测量未知样品 U 或 Th 同位素(0.5 mol/L HNO₃ + 0.01 mol/L HF 混合酸,约 30 min)。

此流程共需要约 45 min,样品溶液为 1~2 mL,理想的信号强度为²³⁸U 5~15 V,²³⁶U 3~6 mV(相对于 10¹¹ Ω 放大器),²³⁰Th 和²²⁹Th 均小于 10⁵ cps。

1.4 数据处理

本研究采用的 U-Th 同位素数据处理流程包括 7 个步骤,示于图 1。

1.4.1 校正法拉第杯基线和记忆效应 通过 Neptune 操作软件的“Detector-calibration”自动检测法拉第杯基线。通常,法拉第杯的基线为-4×10⁻⁴~9×10⁻⁴ V。为降低仪器的记忆效应,先使用 1 mol/L HNO₃ + 0.01 mol/L HF 空白溶液清洗系统约 5 min,再用 0.5 mol/L

HNO₃ + 0.01 mol/L HF 清洗系统约 5 min。经过两步清洗,仪器背景值通常可降低为²³⁴U 为 1~2 cps,²³⁶U 为 1~5 cps,²³⁰Th 为 0.1~2 cps,²²⁹Th 为 1~3 cps。

1.4.2 校正 U 和 Th 氢化物 U 和 Th 氢化物的干扰信号(UH⁺ 和 ThH⁺)分别是在²³⁸U 离子流强度为 10 V 和²³²Th 为 8 V 的情况下,通过监测²³⁸UH⁺/²³⁸U 和²³²ThH⁺/²³²Th 比值来估算的。长期观测表明,在开启 RPQ 的条件下,这 2 个比值分别约为 0.4×10⁻⁶ 和 0.8×10⁻⁶;而在关闭 RPQ 的条件下,比值分别约为 2.0×10⁻⁶ 和 3.0×10⁻⁶。

1.4.3 校正拖尾效应 每天测量样品前,在²³⁸U 的信号强度约为 10 V 的情况下,用 SEM 测量虚拟质量数 237.54、236.54、235.54、234.54、233.54 和 232.54 的信号强度;在²³²Th 的信号强度约为 8 V 的情况下,用 SEM 测量虚拟质量数 231.5、231.0、230.5、229.5 和 228.5 的信号强度。通过拟合运算,计算²³⁸U 和²³²Th 的拖尾效应。通常,当 RPQ 开启时,²³⁸U 拖尾对²³⁶U、²³⁵U 和²³⁴U 的影响较小,分别约为 0.04×10⁻⁶、0.02×10⁻⁶ 和 0.005×10⁻⁶,对

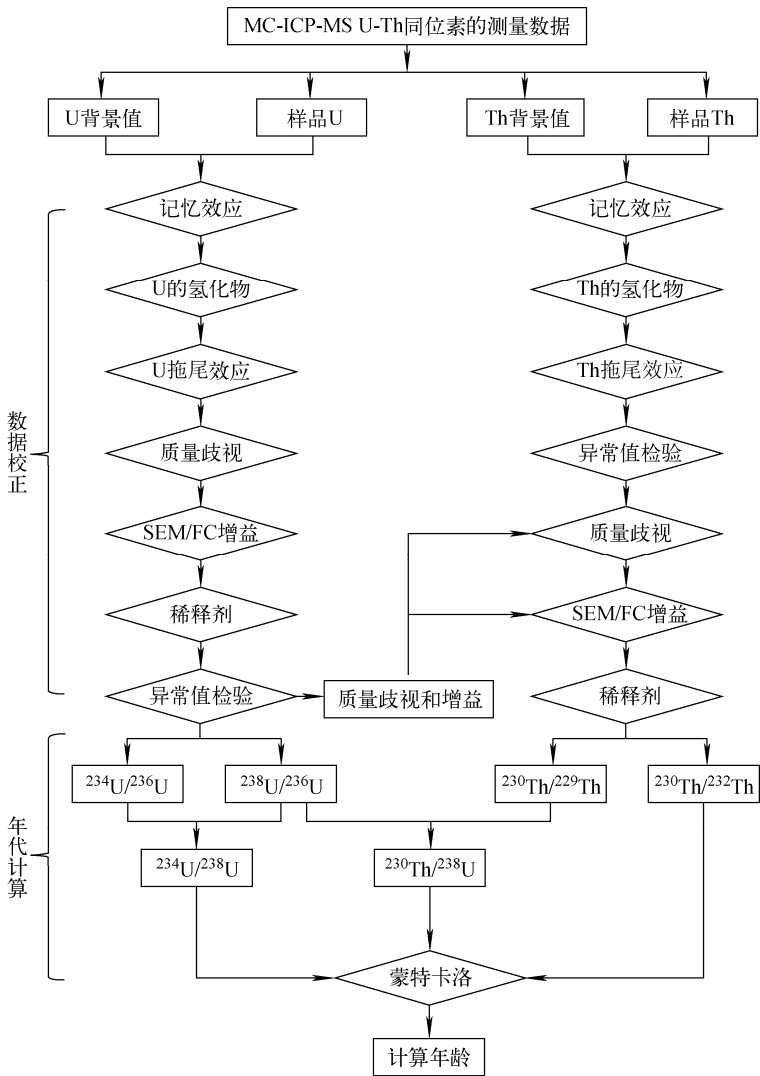


图 1 MC-ICP-MS U-Th 同位素的数据处理流程

Fig. 1 Data processing procedure of MC-ICP-MS U-Th data for ²³⁰Th/U chronology

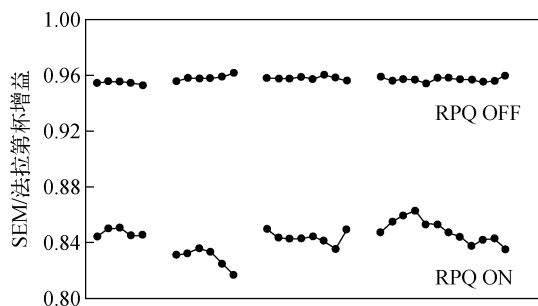
²³³U的影响可忽略不计;²³²Th拖尾对²³⁰Th和²²⁹Th的影响分别约为 0.02×10^{-6} 和 0.01×10^{-6} 。当RPQ关闭时,²³⁸U拖尾对²³⁶U、²³⁵U、²³⁴U和²³³U的影响增加了1个数量级,分别约为 0.9×10^{-6} 、 0.5×10^{-6} 、 0.3×10^{-6} 和 0.1×10^{-6} ; ²³²Th拖尾对²³⁰Th和²²⁹Th的影响约为 0.6×10^{-6} 和 0.4×10^{-6} 。

1.4.4 校正质量歧视 本研究假定在U和Th同位素的质量范围内,仪器的质量歧视效应是等效的。将样品中²³⁸U/²³⁵U的测量值(R_m)与自然界的平均值($R_t = 137.818 \pm 0.045$)^[25]对比,用指数函数($R_t = R_m \cdot (^{238}\text{U}/^{235}\text{U})^\beta$)估算质量歧视的校正因子 β 值^[26]。通常, β 值为 $-1.3 \sim -0.9$,平均值为 -1.1 。

1.4.5 校正 SEM 和法拉第杯的相对增益

本研究将 SEM 与法拉第杯测量的²³⁶U_{SEM}/²³³U_{FC}比值(经过质量歧视校正)与²³⁶U/²³³U真值进行比较,以确定 SEM 与法拉第杯的增益,示于图 2。当 RPQ 开启时,SEM 与法拉第杯的相对增益在 80%~85%之间,样品与样品之间的变化平均为 0.5%,一天之内的波动可达 2.0%;当 RPQ 关闭时,SEM 与法拉第杯的相对增益在 95%~96%之间,样品与样品之间的变化小于 0.3%,一天之内的波动小于 0.4%,比较稳定。如果样品中²³⁰Th/²³²Th的原子比大于 10^{-4} ,本研究采用 RPQ 关闭模式测量,以取得较稳定的相对增益;如果样品中²³⁰Th/²³²Th的原子比小于 10^{-4} ,则采用

RPQ 开启模式测量,以减小 ^{232}Th 的拖尾效应。



注:每组相连的数据为一天内连续测量;

两点之间的时间间隔约为 1.5 h

图 2 SEM 与法拉第杯增益的变化

Fig. 2 Daily variations of SEM/Faraday cup yield

1.4.6 校正稀释剂和化学空白 经过上述的

$$\sigma_{48} = \left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_A \sqrt{\left(\frac{\sigma(^{234}\text{U}/^{236}\text{U})}{^{234}\text{U}/^{236}\text{U}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma(^{238}\text{U}/^{236}\text{U})}{^{238}\text{U}/^{236}\text{U}} \right)^2 - \frac{2\text{cov}(^{234}\text{U}/^{236}\text{U}, ^{238}\text{U}/^{236}\text{U})}{(^{234}\text{U}/^{236}\text{U}) \times (^{238}\text{U}/^{236}\text{U})}} \quad (4)$$

$$\sigma_{08} = \left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right]_A \sqrt{\left(\frac{\sigma(^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th})}{^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma(^{238}\text{U}/^{236}\text{U})}{^{238}\text{U}/^{236}\text{U}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma(^{229}\text{Th}/^{236}\text{U})}{^{229}\text{Th}/^{236}\text{U}} \right)^2} \quad (5)$$

$$\sigma_{28} = \left[\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right]_A \sqrt{\left(\frac{\sigma(^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th})}{^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma(^{238}\text{U}/^{236}\text{U})}{^{238}\text{U}/^{236}\text{U}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma(^{229}\text{Th}/^{236}\text{U})}{^{229}\text{Th}/^{236}\text{U}} \right)^2} \quad (6)$$

其中, σ_{48} 、 σ_{08} 和 σ_{28} 分别代表 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比的标准误差; $\text{cov}(^{234}\text{U}/^{236}\text{U}, ^{238}\text{U}/^{236}\text{U})$ 为 $^{234}\text{U}/^{236}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 原子比的协方差, 衰变常数的误差没有代入误差传递。然后, 根据 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 的活度比均值和误差, 用伪随机数生成器分别生成 10^6 个正态分布的随机数值。将这些模拟数值依次代入式(7)和(8)^[27-29], 通过迭代算法解出 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年代和校正年代。其中 $[^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]_i$ 为初始的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 活度比, 本研究假设其为 0.82 ± 0.41 。

$$\left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right]_A = 1 - e^{-\lambda_{230}t} + \left(\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_A - 1 \right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \right) (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \quad (7)$$

$$\left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right]_A - \left[\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right]_A \left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right]_i (e^{-\lambda_{230}t}) = 1 - e^{-\lambda_{230}t} + \left(\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_A - 1 \right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \right) (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \quad (8)$$

校正之后, 扣除稀释剂贡献的 ^{234}U 、 ^{235}U 和 ^{230}Th 以及化学流程的本底。本研究使用纯化的试剂和严格的烧杯清洗流程, 化学本底保持在 ^{234}U 约为 0.8 fg, ^{238}U 约为 7 pg, ^{230}Th 约为 0.1 fg, ^{232}Th 约为 2.0 pg。

1.4.7 计算 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年代 先计算 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 的活度比:

$$\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_A = \frac{\lambda_{234}}{\lambda_{238}} \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{236}\text{U}} \right) / \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}} \right) \quad (1)$$

$$\left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right]_A = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{238}} \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{229}\text{Th}} \right) / \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}} \right) \left(\frac{^{229}\text{Th}}{^{236}\text{U}} \right)_{spk} \quad (2)$$

$$\left[\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right]_A = \frac{\lambda_{232}}{\lambda_{238}} \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{229}\text{Th}} \right) / \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{236}\text{U}} \right) \left(\frac{^{229}\text{Th}}{^{236}\text{U}} \right)_{spk} \quad (3)$$

其中, λ 为衰变常数, A 为放射性活度比, spk 为稀释剂中相应的同位素比值。这 3 个同位素活度比的误差可表述为:

2 结果与讨论

2.1 U 同位素标准样品 HU-1 的 $\delta^{234}\text{U}$

为选定合适的 ^{233}U - ^{236}U 离子流强度用于准确测定 SEM 和法拉第杯的相对增益 ($^{236}\text{U}_{\text{SEM}}/^{233}\text{U}_{\text{FC}}$), 本研究准备了一组 HU-1 与 ^{233}U - ^{236}U 混合稀释剂的混合溶液, 其中每个分样的 ^{238}U 均为 25 ng/g (约可产生 15 V 离子流), 而混合稀释剂 ^{233}U - ^{236}U 浓度为 1.5~15 pg/g 不等 (约可产生 1~10 mV 离子流)。使用上述两步静态法对这组混合溶液进行测试, 结果表明, 当 ^{233}U 和 ^{236}U 信号在 1~3 mV 之间时, HU-1 的 $\delta^{234}\text{U}$ 测量值为 $-9\text{‰} \sim -1\text{‰}$; 当 ^{236}U 在 3~6 mV 之间, $\delta^{234}\text{U}$ 测量值为 $-4\text{‰} \sim 2\text{‰}$; 当 ^{236}U 在 6~10 mV 之间, $\delta^{234}\text{U}$ 测量值为 $-1\text{‰} \sim 6\text{‰}$, 示于图 3。本研究认为, 当 ^{233}U 和 ^{236}U 信号小于 3 mV 时, 法拉第杯测量的 ^{233}U 信号可能低于真实值, 导致 SEM 与法拉第杯的相对增益被高估, 进而导致 $\delta^{234}\text{U}$ 被低估。反之, 当 ^{233}U 和 ^{236}U 信号大于 6 mV 时, SEM 测量到的 ^{236}U 可能低于真实值, 导致 SEM 与法拉第杯的相对增益被低估, 从而导致 $\delta^{234}\text{U}$ 被高估。

因此,在正式测量时,将样品溶液中的²³⁶U和²³³U稀释为3~6 mV。

本研究在2017年9~12月采用两步静态测量法测量HU-1的 $\delta^{234}\text{U}$,其中²³⁸U的信号强度为10~30 V,²³³U和²³⁶U的信号强度为2.5~7 mV,多次测量的平均值为 $(-0.48 \pm 1.92)\text{‰}$,示于图4。误差为每次测量均值的标准偏差($\pm 2\sigma, n=55$),这与已发表的数据 $\delta^{234}\text{U} = (-0.7 \pm 1.2)\text{‰} (n=1)^{[2]}$, $\delta^{234}\text{U} = (-1.2 \pm 0.18)\text{‰} (n=9)^{[1]}$, $\delta^{234}\text{U} = (-1.04 \pm 0.13)\text{‰} (n=27)^{[30]}$, $\delta^{234}\text{U} = (-1.27 \pm 2.14)\text{‰} (n=29)^{[23]}$,在误差范围内一致。本研究的数据显示,两步静态法测量 $\delta^{234}\text{U}$ 的分析误差为0.8‰~

2.4‰,略大于本实验室建立的标样与样品交叉测试法的误差(0.5‰~0.8‰),但该方法的可重复性(1.92‰)优于标样与样品交叉测试法(2.14‰,RPQ-ON)^[23]。

2.2 次生碳酸盐岩实验室标准样品的 U-Th 同位素和²³⁰Th/U 年代

洞穴滴水形成的石笋具有记录气候变化的多种代用指标(如 $\delta^{18}\text{O}$ 、纹层厚度、生长速率等),同时适合高精度²³⁰Th/U测年,是研究古气候变化的重要材料^[31-36]。湖北神农架三宝洞的石笋样品纯净致密、生长连续,为过去65万年东亚季风的演化与驱动机制的研究提供了宝贵的地质记录^[37-39]。本研究挑选年代不同的三

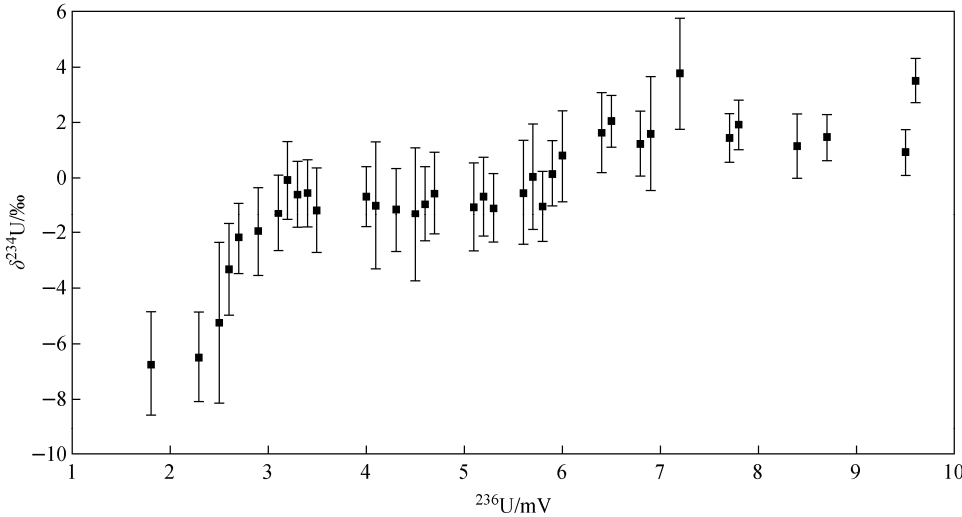
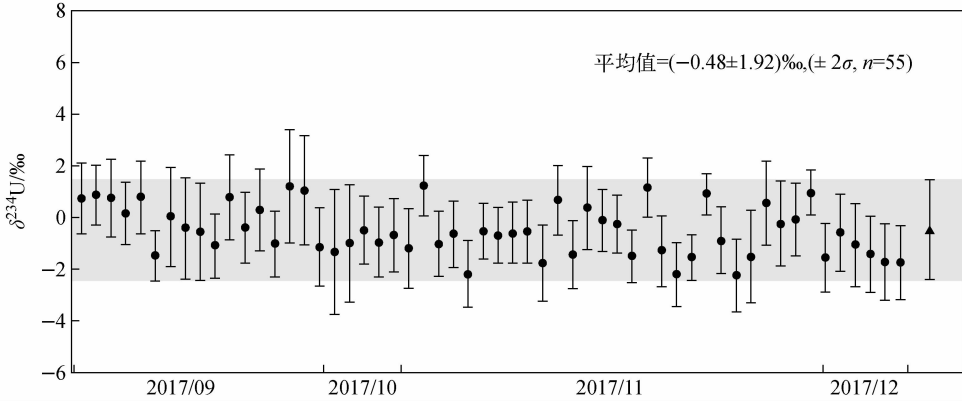


图3 HU-1 $\delta^{234}\text{U}$ 的测量值与²³⁶U离子束强度变化的关系

Fig. 3 Measurements of $\delta^{234}\text{U}$ in HU-1 with different ²³⁶U ion beam intensities



注:圆点和三角形分别为单次测量结果和平均值,灰色条带为单次测量结果的标准偏差($\pm 2\sigma$)

图4 MC-ICP-MS 测量 U 同位素标准样品 HU-1 的 $\delta^{234}\text{U}$

Fig. 4 $\delta^{234}\text{U}$ measured in U isotope standard of HU-1 by MC-ICP-MS

宝洞石笋(SB-34、SB-43、SB-61 和 SB-58),用牙钻钻取了 6 个粉末样品,筛选出粒径小于 100 μm 的部分用作次生碳酸盐岩实验室标准样品。为了便于识别,按年代将其分别命名为 SB-530、SB-8600、SB-108K、SB-240K、SB-335K 和 SB-435K。每个实验室标样质量约 30 g,可以满足大于 500 次重复测年。

本研究对每个次生碳酸盐岩实验室标准样品进行 6 次 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 测年实验,所采用的化学分析流程详述于文献[22-23]。首先,称取适量的碳酸盐岩样品(20~120 mg)于干净的 Teflon 溶样器中,用浓 HNO_3 溶解样品,再加入 ^{233}U - ^{236}U - ^{229}Th 混合稀释剂,并通过高温回流使样品溶液与稀释剂充分混匀;将混合溶液完全蒸干,再用 7 mol/L HNO_3 溶解。然后,将样品溶液缓慢加载到 UTEVA 树脂柱上(柱体积为 0.5 mL),再用 7 mol/L HNO_3 淋洗树脂柱以去除杂质;先用 3 mol/L HCl 洗脱 Th,再用 0.5 mol/L HCl 洗脱 U;在 U 和 Th 的收集溶液中加入少量 HClO_4 消解有机质。最后,将 U 和 Th 溶液完全蒸干,再分别溶解于 0.5 mol/L HNO_3 + 0.01 mol/L HF 混合酸,待上机测试。

在 RPQ 开启和关闭的条件下,用两步静态法测量了次生碳酸盐岩实验室标准样品的 U-Th 同位素。每个实验室标准样品 6 次测量的结果及其加权平均值列于表 3。总体而言,这组实验室标准样品的 U 含量(500~3 000 ng/g)远大于 Th 含量(0.1~1.0 ng/g),使得

^{232}Th 在测量过程中的拖尾效应以及初始 ^{230}Th 对年代校正的影响较小。在 RPQ 开启和关闭的条件下,U-Th 同位素的测试精度相似,其中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值的精度为 1‰~2‰, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 为 1‰~3‰,但年轻样品 SB-530 受 ^{230}Th 统计计数的限制,其 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 的精度为 7‰~9‰。6 次测量结果的误差加权平均值($\pm 2\sigma$)显示: SB-530 的 $\delta^{234}\text{U}$ 为 $1\,029\pm 1$, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比为 $0.011\,4\pm 0.000\,1$,年代为 $(0.53\pm 0.01)\,\text{ka}$; SB-8600 的 $\delta^{234}\text{U}$ 为 $1\,018\pm 1$, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比为 $0.155\,5\pm 0.000\,2$,年代为 $(8.61\pm 0.01)\,\text{ka}$; SB-108K 的 $\delta^{234}\text{U}$ 为 782 ± 1 , $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比为 $1.187\,7\pm 0.000\,8$,年代为 $(107.6\pm 0.2)\,\text{ka}$; SB-240K 的 $\delta^{234}\text{U}$ 为 389 ± 1 , $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比为 $1.327\,7\pm 0.001\,1$,年代为 $(239.4\pm 0.8)\,\text{ka}$; SB-335K 的 $\delta^{234}\text{U}$ 为 265 ± 1 , $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比为 $1.289\,6\pm 0.000\,9$,年代为 $(332.8\pm 1.9)\,\text{ka}$; SB-435K 的 $\delta^{234}\text{U}$ 为 96 ± 1 , $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比为 $1.111\,7\pm 0.000\,7$,年代为 $(437\pm 5)\,\text{ka}$ 。

为检验上述测量结果的可靠性,在中国科学院地质与地球物理研究所铀系年代学实验室,按照该实验室的化学分析流程和 SEM 跳峰扫描方法^[30],分析了 SB-530、SB-8600、SB-108K、SB-240K、SB-330K 和 SB-435K 的 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年代。结果表明,2 个实验室的各项测量结果的精度相当,且在误差范围内一致。6 个实验室标准样品 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年代的对比图示于图 5。

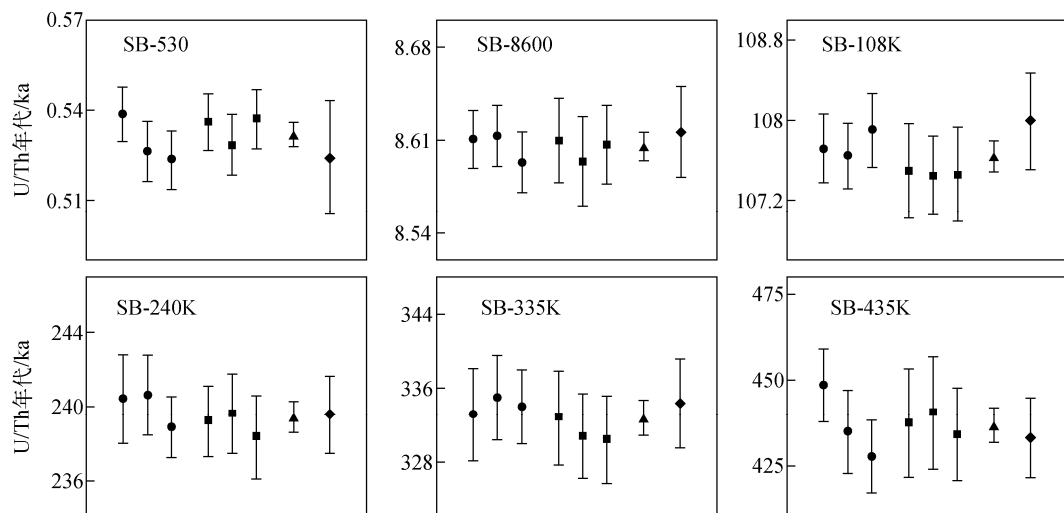
表 3 次生碳酸盐岩实验室标准样品的 MC-ICP-MS U-Th 同位素分析结果
Table 3 Results of MC-ICP-MS U-Th isotopic analyses for the in-house secondary carbonate standards

样品编号	质量	$^{238}\text{U}/$	$^{232}\text{Th}/$	$\delta^{234}\text{U}/$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	未校正年代	$\delta^{234}\text{U}$	校正年代
Sample	Mass/	$^{238}\text{U}/$	$^{232}\text{Th}/$	$\delta^{234}\text{U}/$	活度比	活度比	Uncorrected	初始值	Corrected
number	mg	($\mu\text{g/g}$)	(ng/g)	‰	($^{230}\text{Th}/$	($^{230}\text{Th}/$	age/ka	$\delta^{234}\text{U}$	age/ka
					^{238}U) _{activity}	^{232}Th) _{activity}	BP	Initial/‰	BP
SB-530-1	109.4	0.839±0.001	0.95±0.01	1030±2	0.0116±0.0001	31±1	0.62±0.01	1031±2	0.54±0.01
SB-530-2	95.1	0.865±0.001	1.05±0.01	1029±2	0.0113±0.0001	28±1	0.61±0.01	1030±2	0.53±0.01
SB-530-3	113.8	0.856±0.001	1.00±0.01	1028±2	0.0113±0.0001	29±1	0.61±0.01	1029±2	0.52±0.01
SB-530-4	58.2	0.834±0.001	0.89±0.02	1028±3	0.0115±0.0001	33±1	0.55±0.01	1030±3	0.54±0.01
SB-530-5	59.0	0.849±0.001	1.03±0.02	1034±5	0.0114±0.0001	29±1	0.55±0.01	1036±5	0.53±0.01
SB-530-6	60.9	0.828±0.001	0.94±0.02	1030±3	0.0115±0.0001	31±1	0.55±0.01	1032±3	0.54±0.01
加权平均		0.846±0.001	0.99±0.01	1029±1	0.0114±0.0001	29±1	0.59±0.01	1031±1	0.53±0.01
SB-530-A	61.5	0.822±0.001	1.09±0.02	1029±2	0.0113±0.0003	26±1	0.61±0.01	1031±2	0.52±0.02

续表 3

样品编号	质量	²³⁸ U/	²³² Th/	δ ²³⁴ U/	²³⁰ Th/ ²³⁸ U	²³⁰ Th/ ²³² Th	未校正年代	δ ²³⁴ U	校正年代
Sample	Mass/	²³⁸ U/	²³² Th/	δ ²³⁴ U/	活度比	活度比	Uncorrected	初始值	Corrected
number	mg	(μg/g)	(ng/g)	‰	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U) _{activity}	(²³⁰ Th/ ²³² Th) _{activity}	age/ka	δ ²³⁴ U	age/ka
							BP	Initial/‰	BP
SB-8600-1	94.9	0.859±0.001	0.80±0.01	1017±2	0.1555±0.0003	499±7	8.69±0.02	1042±2	8.61±0.02
SB-8600-2	104.1	0.871±0.001	0.86±0.01	1014±2	0.1553±0.0003	468±5	8.69±0.02	1039±2	8.61±0.02
SB-8600-3	109.0	0.865±0.001	0.78±0.01	1019±2	0.1553±0.0003	515±6	8.67±0.02	1044±2	8.59±0.02
SB-8600-4	43.1	0.835±0.001	0.83±0.02	1021±3	0.1558±0.0005	476±13	8.62±0.03	1046±3	8.61±0.03
SB-8600-5	54.5	0.847±0.001	0.85±0.02	1018±4	0.1553±0.0005	471±10	8.61±0.03	1043±4	8.59±0.03
SB-8600-6	43.9	0.892±0.001	0.87±0.02	1021±3	0.1558±0.0004	486±13	8.62±0.03	1046±3	8.61±0.03
加权平均		0.863±0.001	0.82±0.01	1018±1	0.1555±0.0002	488±3	8.66±0.01	1043±1	8.61±0.01
SB-8600-A	51.3	0.840±0.001	0.88±0.02	1021±2	0.1559±0.0005	457±9	8.70±0.03	1046±2	8.62±0.03
SB-108K-1	94.7	0.632±0.001	0.17±0.01	779±2	1.1852±0.0020	12814±766	107.8±0.3	1055±3	107.7±0.3
SB-108K-2	100.0	0.631±0.001	0.18±0.01	783±2	1.1879±0.0018	12182±662	107.7±0.3	1061±3	107.6±0.3
SB-108K-3	111.6	0.607±0.001	0.17±0.01	786±2	1.1918±0.0020	12522±657	108.0±0.4	1066±3	107.9±0.4
SB-108K-4	45.2	0.605±0.001	0.19±0.02	784±3	1.1877±0.0026	11360±1301	107.5±0.5	1062±4	107.5±0.5
SB-108K-5	64.7	0.594±0.001	0.18±0.02	785±3	1.1878±0.0018	12169±1063	107.4±0.4	1063±4	107.4±0.4
SB-108K-6	56.8	0.556±0.001	0.16±0.02	782±4	1.1858±0.0020	12869±1446	107.5±0.5	1059±5	107.5±0.5
加权平均		0.601±0.001	0.18±0.01	782±1	1.1877±0.0008	12387±348	107.7±0.2	1060±1	107.6±0.2
SB-108K-A	47.9	0.599±0.001	0.24±0.01	782±2	1.1893±0.0029	9186±211	108.1±0.5	1060±4	108.0±0.5
SB-240K-1	45.8	1.093±0.002	0.22±0.01	386±3	1.3261±0.0030	19968±66	240.5±2.4	761±5	240.4±2.4
SB-240K-2	47.6	1.102±0.001	0.14±0.01	387±2	1.3274±0.0029	31499±137	240.7±2.2	763±5	240.6±2.2
SB-240K-3	58.7	1.096±0.001	0.15±0.01	390±1	1.3286±0.0025	29456±76	239.0±1.6	766±5	238.9±1.6
SB-240K-4	42.4	1.050±0.001	0.22±0.02	387±2	1.3253±0.0022	18974±1997	239.2±1.9	760±6	239.2±1.9
SB-240K-5	34.2	1.008±0.001	0.09±0.03	391±2	1.3301±0.0027	43145±5321	239.6±2.2	768±7	239.6±2.2
SB-240K-6	33.9	0.992±0.001	0.15±0.03	392±3	1.3292±0.0028	26894±2131	238.3±2.2	768±7	238.3±2.2
加权平均		1.044±0.001	0.16±0.01	389±1	1.3277±0.0011	24881±47	239.5±0.8	764±2	239.4±0.8
SB-240K-A	58.0	1.081±0.001	0.14±0.01	393±2	1.3327±0.0032	32195±818	239.6±2.0	773±6	239.6±2.1
SB-335K-1	60.5	0.990±0.001	0.13±0.02	265±2	1.2900±0.0025	29883±3782	333.2±5.0	679±11	333.2±5.0
SB-335K-2	60.9	1.034±0.001	0.10±0.02	264±2	1.2890±0.0022	39462±6274	334.9±4.5	678±10	334.9±4.5
SB-335K-3	62.1	1.011±0.001	0.07±0.02	264±2	1.2889±0.0020	54161±4647	334.0±4.0	678±9	334.0±4.0
SB-335K-4	40.6	1.022±0.001	0.06±0.02	266±2	1.2905±0.0020	62475±9545	332.8±5.1	680±12	332.8±5.1
SB-335K-5	54.5	1.002±0.001	0.08±0.02	267±2	1.2909±0.0020	50184±4674	330.8±4.6	680±10	330.8±4.6
SB-335K-6	35.6	1.052±0.001	0.07±0.03	266±2	1.2885±0.0021	57804±9092	330.5±4.7	675±11	330.5±4.7
加权平均		1.021±0.001	0.09±0.01	265±1	1.2896±0.0009	35841±2969	332.8±1.9	678±4	332.8±1.9
SB-335K-A	62.7	1.076±0.001	0.10±0.01	268±2	1.2939±0.0029	43843±1245	334.4±4.9	688±10	334.3±4.9
SB-435K-1	57.9	2.982±0.002	0.10±0.01	95±1	1.1127±0.0015	104874±2117	448±11	336±11	448±11
SB-435K-2	61.0	2.984±0.002	0.09±0.01	94±1	1.1092±0.0018	107425±2282	435±12	322±12	435±12
SB-435K-3	58.2	2.976±0.002	0.10±0.01	98±1	1.1118±0.0017	103001±2148	428±10	326±10	428±10
SB-435K-4	18.8	2.990±0.003	0.33±0.05	97±2	1.1139±0.0020	30836±4963	438±16	335±16	438±16
SB-435K-5	21.2	2.898±0.002	0.12±0.05	96±2	1.1120±0.0018	83213±13347	435±15	329±16	441±16
SB-435K-6	22.9	2.936±0.002	0.06±0.04	95±2	1.1100±0.0018	180429±58000	434±13	324±14	434±13
加权平均		2.960±0.001	0.10±0.01	96±1	1.1117±0.0007	100512±1218	436±5	329±5	437±5
SB-435K-A	44.9	2.975±0.003	0.19±0.01	99±1	1.1146±0.0019	53492±1323	433±12	335±12	433±12

注:1) 用于计算的放射性衰变常数:λ₂₃₀=9.170 5×10⁻⁶ a⁻¹[1],λ₂₃₄=2.822 1×10⁻⁶ a⁻¹[1],λ₂₃₈=1.551 25×10⁻¹ a⁻¹[40];
2) 校正²³⁰Th年代,假定初始²³⁰Th/²³²Th原子比为(4.4±2.2)×10⁻⁶;
3) BP表示 before present (1950);
4) SMP-1、2、3为RPQ-ON测量,SMP-4、5、6为RPQ-OFF测量,SMP-A为中国科学院地质与地球物理研究所铀系年代学实验室的测量结果



注:圆点为两步静态法 RPQ-ON 测量结果;方形点为 RPQ-OFF 测量结果;

三角形为 6 次测量的加权平均值;菱形点为 SEM 方法测量结果

图 5 次生碳酸盐岩实验室标准样品 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年代的重复测量

Fig. 5 Repeated measurements of $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages for the in-house secondary carbonate standards

3 结论

本研究建立了 MC-ICP-MS 两步静态法测量 U-Th 同位素的分析步骤和数据处理流程。该方法的关键在于采用 SEM 与法拉第杯测量的 $^{236}\text{U}_{\text{SEM}}/^{233}\text{U}_{\text{FC}}$ 比值(经过质量歧视校正)与 $^{236}\text{U}/^{233}\text{U}$ 真值比较,计算 SEM 与法拉第杯的相对增益。实验表明,将 ^{236}U 离子流调节为 3~6 mV(相对于 $10^{11} \Omega$ 放大器),可以正确地校正 SEM 与法拉第杯的相对增益。采用两步静态法重复分析了国际 U 同位素标准样品 HU-1 的 $\delta^{234}\text{U}$,平均值为 $(-0.48 \pm 1.92)\text{‰}$ ($\pm 2\sigma$, $n=55$),这与国际上已发表的数据在误差范围内一致。使用神农架三宝洞的石笋制备了一组次生碳酸盐岩实验室标准样品 SB-530、SB-8600、SB-108K、SB-240K、SB-335K 和 SB-435K,采用两步静态测量法对每个实验室标准样品的 U-Th 同位素重复分析了 6 次。加权平均值表明,这组标准样品的 U 含量为 500~3 000 ng/g, Th 为 0.1~1.0 ng/g, $\delta^{234}\text{U}$ 在 95~1 030 之间, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 在 0.01~1.33 之间。它们的 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年代依次为 (0.53 ± 0.01) 、 (8.61 ± 0.01) 、 (107.6 ± 0.2) 、 (239.4 ± 0.8) 、 (332.8 ± 1.9) 、 (437 ± 5) ka。经中国科学院地质与地球物理研究所 SEM 测试法验证,表明本研究所建立的 U-Th 同位素两步静态测试法可靠有效, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/$

^{238}U 比值的测量精度可分别达到 1‰~2‰ 和 1‰~3‰。该两步静态测试法的可靠性还有待更多的国际标准样品验证。

致谢:感谢中国科学院地质与地球物理研究所马志邦和王立胜为开展 U-Th 同位素的实验室对比研究提供帮助;感谢实验室的所有研究生和老师为维护 Neptune 的正常运行所做的努力。

参考文献:

- [1] CHENG H, LAWRENCE EDWARDS R, SHEN C C, POLYAK V J, ASMEROM Y, WOODHEAD J, HELLSTROM J, WANG Y J, KONG X G, SPOTL C, WANG X F, ALEXANDER JR E C. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 371/372: 82-91.
- [2] SHEN C C, WU C C, CHENG H, LAWRENCE EDWARDS R, HSIEH Y T, GALLET S, CHANG C C, LI T Y, LAM D D, KANO A, HORI M, SPOTL C. High precision and high-resolution carbonate ^{230}Th dating by MC-ICPMS with SEM protocols[J]. Geochimica et

- Cosmochimica Acta, 2012, 99: 71-86.
- [3] IVANOVICH M, HARMON R S. Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental science[M]. Clarendon Press, Oxford University Press, 1992.
- [4] BOURDON B, HENDERSON G M, LUNDSTOM C C, TURNER S P. Uranium-series geochemistry[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003, 52: 656.
- [5] BROECKER W S, THURBER D L. Uranium-series dating of corals and oolites from Bahaman and Florida Key limestones[J]. Science, 1965, 149(3 679): 58-60.
- [6] LAWRENCE EDWARDS L, CHEN J H, WASSERBURG G J. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1987, 81(87): 175-192.
- [7] LUO X Z, REHKAMPER M, LEE D C, HALLIDAY A N. High precision $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ measurements using energy-filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1997, 171(1/2/3): 105-117.
- [8] GOLDSTEIN S J, STIRLING C H. Techniques for measuring uranium-series nuclides: 1992-2002[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003, 52(1): 23-57.
- [9] SHEN C C, LAWRENCE EDWARDS R, CHENG H, DORALE J A, THOMAS R B, MORAN S B, WEINSTEIN S E, SDMONDS H N. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemical Geology, 2002, 185(3): 165-178.
- [10] HELLSTROM J. Rapid and accurate U/Th dating using parallel ion-counting multi-collector ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(11): 1 346-1 351.
- [11] FIETZKE J, LIEBETRAU V, EISENHAUER A, DULLO C. Determination of uranium isotope ratios by multi-static MIC-ICP-MS: method and implementation for precise U- and Th-series isotope measurements[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, 20(5): 395-401.
- [12] MAKISHIMA A, CHEKOL T A, NAKAMURA E. Accurate determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ for U-Th disequilibria studies by MC-ICP-MS with simple bracketing[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22(11): 1 383-1 389.
- [13] MASON A J, HENDERSON G M. Correction of multi-collector-ICP-MS instrumental biases in high-precision uranium-thorium chronology[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2010, 295(1/2): 26-35.
- [14] ANDERSEN M B, STIRLING C H, POTTER E K, HALLIDAY A N. Toward epsilon levels of measurement precision on $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ by using MC-ICPMS[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2004, 237(2/3): 107-118.
- [15] POTTER E K, STIRLING C H, ANDERSEN M B, HALLIDAY A N. High precision Faraday collector MC-ICPMS thorium isotope ratio determination[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 247(1/3): 10-17.
- [16] STIRLING C H, LEE D C, CHRISTENSEN J N, HALLIDAY A N. High-precision in situ ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th isotopic analysis using laser ablation multiple-collector ICPMS[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64: 3 737-3 750.
- [17] ROBINSON L F, HENDERSON G M, SLOWEY N C. U-Th dating of marine isotope stage 7 in Bahamas slope sediments[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 196(3/4): 175-187.
- [18] PIETRUSZKA A J, CARLSON R W, HAURI E H. Precise and accurate measurement of ^{226}Ra - ^{230}Th - ^{238}U disequilibria in volcanic rocks using plasma ionization multicollector mass spectrometry[J]. Chemical Geology, 2002, 188(3): 171-191.
- [19] HOFFMANN D L, PRYTULAK J, RICHARDS D A, ELLIOTT T, COATH C D, SMART P L, SCHOLZ D. Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2007, 264(2/3): 97-109.
- [20] BALL L, SIMS K W W, SCHWIETERS J. Measurement of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in volcanic rocks using the Neptune MC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23(2): 173-180.

- [21] POURMAND A, TISSOT F L H, ARIENZO M, SHARIFI A. Introducing a comprehensive data reduction and uncertainty propagation algorithm for U-Th geochronometry with extraction chromatography and isotope dilution MC-ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2013, 38(2): 129-148.
- [22] SHAO Q, PONS-BRANCHU E, ZHU Q P, WANG W, VALLADAS H, FONTUGNE M. High precision U/Th dating of the rock paintings at Mt. Huashan, Guangxi, southern China [J]. *Quaternary Research*, 2017, 88(1): 1-13.
- [23] 廖泽波, 邵庆丰, 李春华, 孔兴功, 汪永进. MC-ICP-MS 标样-样品交叉测试法测定石笋样品的 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年龄 [J]. *质谱学报*, 2018, 39(3): 295-309.
- LIAO Zebao, SHAO Qingfeng, LI Chunhua, KONG Xinggong, WANG Yongjin. Measurement of U/Th isotopic compositions in stalagmites of $^{230}\text{Th}/\text{U}$ geochronology using MC-ICP-MS by standard-sample bracketing method [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(3): 295-309 (in Chinese).
- [24] FRANK N, TURPIN L, CABIOCH G, BLAMART D, TRESSENS-FEDOU M, COLIN C, JEAN-BAPTISTE P. Open system U-series ages of corals from a subsiding reef in New Caledonia; implications for sea level changes, and subsidence rate [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2006, 249(3/4): 274-289.
- [25] HIESS J, CONDON D J, MCLEAN N, NOBLE S R. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Systematics in terrestrial uranium-bearing minerals [J]. *Science*, 2012, 335(6076): 1610-1614.
- [26] RUSSEL W A, PAPANASTASSIOU D A, TOMBRELLO T A. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(8): 1075-1090.
- [27] KAUFMAN A, BROECKER W S. Comparison of ^{230}Th and ^{14}C ages for carbonate materials from Lakes Lahontan and Bonneville [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1965, 70: 4039-4054.
- [28] EDWARDS R L, GALLUP C D, CHENG H. Uranium-series dating of marine and lacustrine carbonates [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 52: 393-405.
- [29] RICHARDS D A, DORALE J A. Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 52(1): 407-460.
- [30] 王立胜, 马志邦, 程海, 段武辉, 肖举乐. MC-ICP-MS 测定铀系定年标样 ^{230}Th 年龄 [J]. *质谱学报*, 2016, 37(3): 262-272.
- WANG Lisheng, MA Zhibang, CHENG Hai, DUAN Wuhui, XIAO Jule. Determination of ^{230}Th dating age of uranium-series standard samples by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2016, 37(3): 262-272 (in Chinese).
- [31] WANG Y J, CHENG H, EDWARDS R L, AN Z S, WU J Y, SHEN C C, DORALE J A. A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China [J]. *Science*, 2001, 294(5550): 2345-2348.
- [32] WANG Y J, CHENG H, LAWRENCEEDWARDS R, HE Y Q, KONG X G, AN Z S, WU J Y, KELLY M J, DYKOSKI C A, LI X D. The Holocene Asian monsoon: links to solar changes and North Atlantic climate [J]. *Science*, 2005, 308(5723): 854-857.
- [33] WANG Y J, CHENG H, LAWRENCEEDWARDS R, KONG X G, SHAO X H, CHEN S T, WU J Y, JIANG X Y, AN Z S. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years [J]. *Nature*, 2008, 451(7182): 1090-1093.
- [34] GENTY D, BAKER A, VOKAL B. Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites [J]. *Chemical Geology*, 2001, 176(1/2/3/4): 191-212.
- [35] PROCTOR C J, BAKER A, BARNES W L. A three thousand year record of North Atlantic climate [J]. *Climate Dynamics*, 2002, 19(5/6): 449-453.
- [36] 邓朝, 汪永进, 刘殿兵, 张振球. “8.2 ka”事件的湖北神农架高分辨率年纹层石笋记录 [J]. *第四纪研究*, 2013, 33(5): 945-953.
- DENG Chao, WANG Yongjin, LIU Dianbing, ZHANG Zhenqiu. The Asian monsoon variability around 8.2 ka B.P. recorded by an annually-laminated stalagmite from Mt. Shennongjia, Central China [J]. *Quaternary Sciences*, 2013, 33(5):

- 945-953(in Chinese).
- [37] 董进国,刁伟,孔兴功. 湖北三宝洞 ^{238}U 值变化的古气候意义[J]. 海洋地质与第四纪地质,2013, 33(1):130-135.
- DONG Jinguo, DIAO Wei, KONG Xinggong. Variation in uranium isotopes of stalagmites from sanbao cave, hubei province; implications for palaeoclimate[J]. Marinegeology & Quaternary Geology, 2013, 33(1): 130-135(in Chinese).
- [38] CHENG H, EDWARDS R L, BROECKER W S, DENTON G H, KONG X G, WANG Y J, ZGANG R, WANG X F. Ice age terminations [J]. Science, 2009, 326(5 950): 248-252.
- [39] CHENG H, EDWARDS R L, SINHA A, SPOTL C, YI L, CHEN S T, KELLY M, KATHAYAT G, WANG X F, LI X L, KONG X G, WANG Y J, NING Y F, ZHANG H W. The Asian monsoon over the past 640,000 years and ice age terminations[J]. Nature, 2016, 534: 640-646.
- [40] JAFFEY A H, FLYNN K F, GLENDENIN L E, BENTLEY W C, ESSLING A M. Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U [J]. Physical Review C, 1971, 4(5): 1 889-1 906.