

MC-ICP-MS 测定铀系定年标样的²³⁰Th 年龄

王立胜¹, 马志邦¹, 程海^{2,3}, 段武辉¹, 肖举乐¹

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 新生代地质与环境重点实验室, 北京 100029;

2. 西安交通大学全球变化研究院, 陕西 西安 710049;

3. 明尼苏达州大学地质与地球物理系, 明尼苏达州, 美国 55455)

摘要:本研究利用 Neptune Plus 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)测定了 U 和 Th 标准溶液的同位素比值及 U 系定年标样的²³⁰Th 年龄。结果显示: CRM 112A 和 Harwell Uraninite-1(HU-1)的²³⁴U/²³⁸U 原子比值分别为 $(52.860 \pm 0.042) \times 10^{-6}$ ($\delta^{234}\text{U} = (-38.36 \pm 0.77)\%$, $n=17$)和 $(54.911 \pm 0.007) \times 10^{-6}$ ($\delta^{234}\text{U} = (-1.04 \pm 0.13)\%$, $n=27$), 实验数据在 2σ 不确定范围内与国际同类实验室一致; NBS Th 标准, 0.6 pg ²³⁰Th 测试精度优于 3‰; 5 个碳酸盐标准样品 76001、GBW04412、RKM-6、RKM-5 和 RKM-4 的²³⁰Th 年龄分别为 $(47\,520 \pm 220)$ y、 $(86\,880 \pm 340)$ y、 $(130\,830 \pm 550)$ y、 $(129\,380 \pm 480)$ y 和 $(197\,970 \pm 1\,590)$ y, 与美国明尼苏达州大学、西安交通大学同类实验室测定的数据具有良好的重复性。上述数据表明, 本实验建立的 MC-ICP-MS 法²³⁰Th 定年技术可应用于中晚更新世以来碳酸盐的 U-Th 定年与示踪研究。

关键词:多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS); U-Th 同位素比值; ²³⁰Th 测年; U 系定年标样

中图分类号: O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2016)03-0262-11

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2016.0009

Determination of ²³⁰Th Dating Age of Uranium-Series Standard Samples by Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Li-sheng¹, MA Zhi-bang¹, CHENG Hai^{2,3}, DUAN Wu-hui¹, XIAO Ju-le¹

(1. Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment,

Institute of Geology and Geophysics Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. Department of Geology and Geophysics, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, USA)

Abstract: Five Quaternary standard samples were dated, and isotope ratios of U and Th contained in standard solutions were measured by Neptune Plus multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). The results show that the ²³⁴U/²³⁸U atomic ratios of CRM 112A and Harwell Uraninite-1 (HU-1) are $(52.860 \pm$

收稿日期: 2015-07-20; 修回日期: 2015-09-23

基金项目: 国家重点基础研究发展 973 计划项目(2010CB950201)资助

作者简介: 王立胜(1986—), 女(汉族), 河北衡水人, 助理工程师, 从事铀系年代学实验研究。E-mail: wangls@mail.iggcas.ac.cn

通信作者: 马志邦(1953—), 男(汉族), 甘肃酒泉人, 高级工程师, 从事第四纪年代学与 U-Th 同位素地质分析测试研究。

E-mail: mzb@mail.iggcas.ac.cn

网络出版时间: 2016-01-19; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20160119.0942.012.html>

$0.042) \times 10^{-6}$ ($\delta^{234}\text{U} = (-38.36 \pm 0.77)\%$, $n = 17$) and $(54.911 \pm 0.007) \times 10^{-6}$ ($\delta^{234}\text{U} = (-1.04 \pm 0.13)\%$, $n = 27$), respectively, which are in excellent agreement with the data previously reported by other laboratories within 2σ error; samples of 0.6 pg ²³⁰Th (NBS Th standard) give the precisions less than 3‰; the ages of five carbonate standards are $(47\ 520 \pm 220)$ y, $(86\ 880 \pm 340)$ y, $(130\ 830 \pm 550)$ y, $(129\ 380 \pm 480)$ y and $(197\ 970 \pm 1\ 590)$ y for 76001, GBW04412, RKM-6, RKM-5 and RKM-4, respectively. These data are in accordance with the replicates measurements in the laboratories of Minnesota University and Xi'an Jiaotong University within uncertainties. All errors herein quote at the 2σ level, and all samples above are performed in the Uranium-series chronology laboratory of Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences. This approach can be applied to dating various materials since late-middle Pleistocene, materials, such as speleothems, corals, deep-sea sulfides and so on.

Key words: multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS); U-Th isotopic ratio; ²³⁰Th dating; Uranium-series standard samples

第四纪时期气候频繁波动,在自然环境中留下了许多痕迹,为了建立它们在时空坐标上的先后次序和分布规律,对比和恢复地质历史时期气候波动产生及其演化的因果关系,必须建立精确、可靠的 z 时间标尺。对于研究中晚更新世以来的气候事件,铀系方法为提供精确可靠的时间标尺做出了突出贡献,如葫芦洞^[1-2]、董歌洞^[3-5]石笋高分辨率²³⁰Th定年的氧同位素记录已经取代了Greenland冰芯^[6-7],成为全球古气候对比的中国基准。第四纪地球科学的发展已经同U-Th高分辨率年代学研究紧紧联系在一起。

²³⁰Th/²³⁸U定年是基于放射性核素²³⁸U与其衰变子体²³⁴U、²³⁰Th之间的不平衡关系测定地质年龄的有效手段。该方法自20世纪50年代利用 α 谱计数法测定地质年代以来,得到了广泛应用^[8-10]。然而,由于 α 谱计数法测年受放射性统计误差的制约,用几克至数十克样品测定一个年龄数据大约需要5~7天才能完成,其年龄精度约为5%~10%,这给精确测年带来了许多困难。20世纪80年代中后期,Edwards等^[11-12]率先将同位素稀释法和热电离质谱法(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)引入²³⁰Th/²³⁸U定年,成功测定了Barbados末次间冰期和Vanuatu近代珊瑚的年龄。与 α 谱计数法相比,TIMS技术将测量精度提高了1~2个数量级、样品消耗量降低了数十倍、测试时间也明显缩短。1997

年,Luo等^[13]首次在VG Elemental Plasma 54质谱仪上开展了U、Th同位素比值分析,与TIMS技术相比,该方法具有省时、省样和高效快捷的特点。近年来,随着多接收电感耦合等离子体质谱法(multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS)²³⁰Th/²³⁸U测年技术的发展^[2-3],使得定年精度更高、测年范围更宽,用数十毫克样品就可获得小于5‰的年龄精度,同时将测年上限扩展到600 ka,误差降低到12 ka^[14]。由于应用高灵敏度质谱技术可测量极其微量的²³⁰Th,故测年下限达到数十年,误差仅为1~2年^[15],该方法被认为是目前最可靠的第四纪定年手段^[3,14-17]。

本研究利用中国科学院地质与地球物理研究所铀系年代学实验室的Neptune Plus型MC-ICP-MS,分别测定U标准NBS-CRM 112A、Harwell Uraninite-1(HU-1)和NBS Th标准的²³⁴U/²³⁸U和²³⁰Th/²³²Th比值,测量珊瑚和石笋碳酸盐标样的²³⁰Th年龄,并就相关结果进行对比分析与讨论,希望为提升我国高分辨率第四纪年代学分析方法的创新能力搭建技术平台。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Neptune Plus MC-ICP-MS仪:美国Thermo-Fisher公司产品,该仪器集成了Triton和

Element2,配备了独特的离子光学传输系统,在离子源和磁分析器之间加入静电分析器(ESA),实现了能量聚集,较好地改善了质量稳定性和灵敏度。仪器有9个法拉第杯接收器,并配有阻滞四极透镜(RPQ)和离子计数系统(SEM),丰度灵敏度小于 5×10^{-7} ,可进行低微量的铀钍同位素比值分析。

CETAC Aridus II 微量进样系统:美国Teledyne CETAC 公司产品,配有50、100和200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 3种流速的雾化器,选择合适的进样速度可使灵敏度提高4~10倍,较大地提高了离子化效率,并降低了氢、氧化物干扰。 Ar_2 、 N_2 流量可调,雾化室和膜室温度可控。

Merck Milli-Q Elix 35 纯水系统:法国Merck 公司产品,可生产电阻率大于 $15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的纯水,经 Advantage A 10 超纯水机处理后,可得到电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

1.2 标准与试剂

高纯金属铀(NBS-CRM 112A):由美国能源部 New Brunswick 实验室发布,其 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = (52.841 \pm 0.082) \times 10^{-6}$, $\delta^{234}\text{U} = (-38.7 \pm 1.5)\text{‰}$ ^[14],该标样由西安交通大学全球变化研究院同位素实验室(X. I. L.)提供。

高纯 U 标准(HU-1 (Harwell Uraninite)):由英国 Harwell 原子能研究中心推荐, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 原子比为 $(54.90 \pm 0.01) \times 10^{-6}$ ^[14]。

NBS Th 标准:用于检验测定微量 ^{230}Th 的精度和灵敏度,使用质量法将 HU-1 和纯 Th 标准混合,配制不同 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 原子比值的

Th 标准溶液 Th-1 和 Th-2。其中, Th-1 的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 原子比值为 $(5.168 \pm 0.026) \times 10^{-5}$, Th-2 的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 原子比值为 $(5.083 \pm 0.008) \times 10^{-6}$ 。

实验所需试剂均购自国药集团化学试剂北京有限公司。其中, HNO_3 和 HCl 为高纯级,经3次蒸馏后使用; HF 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HClO_4 为超高纯级。

1.3 碳酸盐样品

76001:采自墨西哥恰帕斯州(Chiapas)苏米德罗泰雷贾帕(Sumidero Terejapa),为层状结构的洞穴碳酸盐,该样品曾在第二阶段铀系国际对比计划(Uranium-Series Intercomparison Project, USIP-II)中使用^[18]。

RKM-6:采自库拉索(Curacao)岛+6 m 阶地,Acropora palmata 群体珊瑚,文石含量为95%,该样品曾在 USIP-II 中使用^[18]。

RKM-5:采自 Barbados 第 III 阶地,Acropora palmata 群体珊瑚,文石含量为99%,该样品曾在 USIP-II 中使用^[18]。

RKM-4:采自 Barbados Kendall Hill 阶地,为第 III 阶地之上的较老地层单元,即第 IV 阶地,Acropora palmata 群体珊瑚,文石含量为95%~99%,该样品曾在 USIP-I 中使用^[19]。

GBW04412:石笋,铀系年龄国家一级标准物质^[20-21],采自贵州犀牛洞,由100%文石组成,样品白色纯净。

上述样品均为白色粉末,不同样品的 U 含量不同,并具有一定的年龄区间。所有标样的 U 含量, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 和年龄列于表 1。

表 1 珊瑚和石笋标准样品的 α 谱分析数据($\pm 1\sigma$)

Table 1 Data of coral and stalagmite standard samples measured by α -counting ($\pm 1\sigma$)

样品编号	U 含量/ (10^{-6} g/g)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	年龄/y
76001	0.80 ± 0.028	1.89 ± 0.020	0.37 ± 0.012	48100 ± 3300
RKM-6	3.22 ± 0.095	1.13 ± 0.011	0.72 ± 0.007	133000 ± 12000
RKM-5	3.08 ± 0.088	1.11 ± 0.007	0.72 ± 0.010	133000 ± 16000
RKM-4	3.2 ± 0.3	1.11 ± 0.01	0.87 ± 0.04	$210000 \pm 25000 / -21000$
GBW04412	9.31 ± 0.28	1.86 ± 0.04	0.57 ± 0.02	85000 ± 4000

注:表中 76001、RKM-6 和 RKM-5 的所有数据为 19 个实验室平均值^[18, 22];RKM-4 为 13 个实验室平均值^[19];GBW04412 为 10 个实验室平均值^[20]

2 实验方法

2.1 样品溶解和 U-Th 分离纯化

样品溶解和 U-Th 分离纯化在三级空气过滤的净化室内进行,化学分离流程与 Edwards 等^[11]的程序相似。主要包括:称取适量样品于 30 mL Teflon 溶样罐中,用浓 HNO₃ 溶解样品,并加入 ²²⁹Th-²³³U-²³⁶U 稀释剂静置过夜,然后加入 1~2 滴 HClO₄,置于电热板上蒸干;用 2 mol/L HCl 溶解蒸干的样品,加入适量的 FeCl₃ 溶液,用氨水调节 pH 值至 7~8,生成棕色絮状沉淀;离心分离出 Fe(OH)₃ 沉淀物,弃去上层清液,水洗 2 次;用 7 mol/L HNO₃ 溶出沉淀物,将其倾入 AG 1-X8 阴离子树脂交换柱(体积 2 mL,树脂体积 0.4 mL),Fe 及杂质被淋洗,U 和 Th 被树脂吸附;用 8 mol/L HCl 收集 Th,用 0.1 mol/L HNO₃ 收集 U;将收集的 U、Th 分别蒸干,再用 2% HNO₃-0.01% HF 混合溶液提取 U、Th,待测量。

该操作简便易行,制备的 U、Th 同位素纯度能满足质谱测试的要求。经 U、Th 标准溶液示踪检验,U 的回收率可达 80% 以上,Th 的回收率可控制在 90% 以上。

2.2 质谱测量

收集的 U 和 Th 由 PFA ESI-50 雾化器吸入 CETAC Aridus II 雾化室,加热雾化为气溶胶,由氩气和氮气引入质谱仪。样品溶液的摄入速度约为 50 μL/min,Ar₂ 和 N₂ 流量分别为 4~6 L/min 和 4~8 mL/min,雾化温度和膜室温度分别设定在 160 °C 和 110 °C。样品测量时,仪器设置为低分辨率(M/ΔM = 300),在

RPQ 条件下的丰度灵敏度约为 (3~5) × 10⁻⁷,暗电流约为每分钟 0.79 计数。

U、Th 同位素测定均采用电子倍增器 (secondary electron multiplier, SEM) 动态模式,杯结构列于表 2,质谱仪工作参数列于表 3。对于 U 同位素测量,数据获取顺序是 ²³³U → ²³⁴U → ²³⁵U → ²³⁶U,一般测量 20 min 可获得约 500 组 U 同位素比值数据,取其平均值进行计算。²³⁸U 是通过测定 ²³⁵U 并将其归一化到 ²³⁸U/²³⁵U 的天然比值 (137.83)^[14] 获得的,同时用法拉第杯进行监测。低丰度的 ²³⁰Th 和 ²²⁹Th 用电子倍增器测量,²³²Th 用法拉第杯测定。同位素分馏用 ²³⁶U-²³³U 双稀释剂校正,²³⁸U 的强峰拖尾通过测量 m/z 232.5—233.5—234.5—235.5—236.5 确定,²³²Th 拖尾对 ²²⁹Th 和 ²³⁰Th 的影响通过测量 m/z 228.5—229.5—230.5 确定^[14]。在样品测量前后,用 NBS-CRM 112A U 对仪器增益、离子计数器的产率和丰度灵敏度等进行监测。

对测得样品的 ²³⁴U/²³⁸U 和 ²³⁰Th/²³⁸U 原子比值,通过相应的衰变常数得到放射性比值,利用公式 (1)~(3)^[11] 计算出年龄:

$$1 - \left[\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{238}\text{U}} \right]_{\text{act}} = e^{-\lambda_{230}T} - \left(\frac{\delta^{234}\text{U}_m}{1000} \right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \right) \times \left(1 - e^{(\lambda_{234} - \lambda_{230})T} \right) \quad (1)$$

$$\delta^{234}\text{U}_m = \left[\frac{\left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)}{\left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_{\text{eq}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (2)$$

表 2 Neptune Plus MC-ICP-MS 测量 U-Th 同位素的杯结构

Table 2 Collector configurations of U-Th isotopic measurement by Neptune Plus MC-ICP-MS

接收器	U				Th	
L4						
L3				²³³ U		
L2						
L1		²³³ U				²²⁹ Th
SEM	²³³ U	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	²²⁹ Th	²³⁰ Th
H1	²³⁴ U	²³⁵ U				
H2	²³⁵ U	²³⁶ U		²³⁸ U		²³² Th
H3						
H4						

表3 Neptune Plus MC-ICP-MS 测量 U-Th 同位素的仪器参数

Table 3 Instrument parameters of U-Th isotopic measurement by Neptune Plus MC-ICP-MS

仪器型号	仪器参数	设置值
Neptune Plus MC-ICP-MS	高频发射器功率/W	1325
	样品冷却气/(L/min)	16.00
	样品辅助气/(L/min)	0.78
	样品气/(L/min)	0.8~1.1
	提取电压/V	-2000
	仪器质量分辨率	低
	采样锥	镍锥
CETAC Aridus II	样品摄入速度/(μ L/min)	50~80
	Aridus Ar ₂ /(L/min)	2~5
	Aridus N ₂ /(mL/min)	2~10
	雾化温度/°C	110
	膜室温度/°C	160

$$\delta^{234}U_{\text{ini}} = \delta^{234}U_{\text{m}} e^{\lambda_{234}T} \quad (3)$$

式中, act 表示放射性比值; eq 表示久期平衡值; T 为年龄; $\delta^{234}U_{\text{ini}}$ 代表初始值; $\delta^{234}U_{\text{m}}$ 为测试时的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值; $\lambda_{230} = 9.1705 \times 10^{-6}/\text{y}$ 和 $\lambda_{234} = 2.8221 \times 10^{-6}/\text{y}$ 分别为 ^{230}Th 和 ^{234}U 的衰变常数^[13]; ^{238}U 的衰变常数为 $\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{-10}/\text{y}$ ^[23]。年龄计算中, 用 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 原子比值为 $(4.4 \pm 2.2) \times 10^{-6}$ 校正初始 ^{230}Th 。

在一年多的仪器运行过程中, SEM 的背景噪音小于 0.02 cps, 增益日变化小于 1%。用 2% HNO₃ + HF (1~2 滴/100 mL) 清洗前一次

样品测试残留的 U 和 Th 污染, 同时在测定不同 U 含量样品之间对微喷雾头和雾化室进行清洗。消除记忆本底后, 测量样品的背景值主要来自化学前处理, 整个流程 ^{238}U 、 ^{230}Th 和 ^{232}Th 的本底值分别为 8.6 pg、0.05 fg 和 0.2 pg。

3 结果与讨论

3.1 U 和 Th 标准测试

为了评估 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值的分析精度和准确度, 分别测试了 NBS-CRM 112A 和 HU-1, 数据列于表 4、表 5。对于 NBS-CRM 112A, 在

表4 MC-ICP-MS 测量 NBS-CRM 112A 的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 结果Table 4 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ results on NBS-CRM 112A measured by MC-ICP-MS

序号	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}(\text{AT} \times 10^{-6}) \pm 2\sigma$	$\delta^{234}\text{U}(\%) \pm 2\sigma$	序号	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}(\text{AT} \times 10^{-6}) \pm 2\sigma$	$\delta^{234}\text{U}(\%) \pm 2\sigma$
1	52.865 ± 0.087	-38.27 ± 1.57	10	52.861 ± 0.096	-38.35 ± 1.75
2	52.845 ± 0.043	-38.64 ± 0.78	11	52.849 ± 0.049	-38.56 ± 0.88
3	52.831 ± 0.036	-38.89 ± 0.66	12	52.893 ± 0.054	-37.76 ± 0.99
4	52.825 ± 0.039	-39.00 ± 0.71	13	52.865 ± 0.091	-38.26 ± 1.65
5	52.873 ± 0.043	-38.12 ± 0.79	14	52.828 ± 0.047	-38.94 ± 0.85
6	52.856 ± 0.097	-38.44 ± 1.76	15	52.894 ± 0.044	-37.73 ± 0.79
7	52.865 ± 0.039	-38.28 ± 0.71	16	52.853 ± 0.039	-38.49 ± 0.71
8	52.859 ± 0.058	-38.39 ± 1.06	17	52.893 ± 0.036	-37.76 ± 0.66
9	52.868 ± 0.098	-38.21 ± 1.78	平均值	52.860 ± 0.042	-38.36 ± 0.77

注: 文献[13]、[14]、[16]、[24]、[25]、[26]、[27]、[28]报道的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}(\text{AT} \times 10^{-6}) \pm 2\sigma$ 分别为 52.841 ± 0.082、52.86 ± 0.06 ($n=8$)、52.852 ± 0.015、52.85 ± 0.05、52.860 ± 0.05 ($n=21$)、52.853 ± 0.016、52.9 ± 0.2、52.87 ± 0.09 ($n=8$)、52.89 ± 0.04 ($n=19$)、 $\delta^{234}\text{U}(\%) \pm 2\sigma$ 分别为 -38.7 ± 1.5、-36.9 ± 1.1 ($n=8$)、-38.5 ± 0.3、-37.1 ± 1.2、-38.4 ± 1.0 ($n=21$)、-38.5 ± 0.4、-36.2 ± 3.6 ($n=33$)、-36.7 ± 1.7 ($n=8$)、-36.42 ± 0.80 ($n=19$)

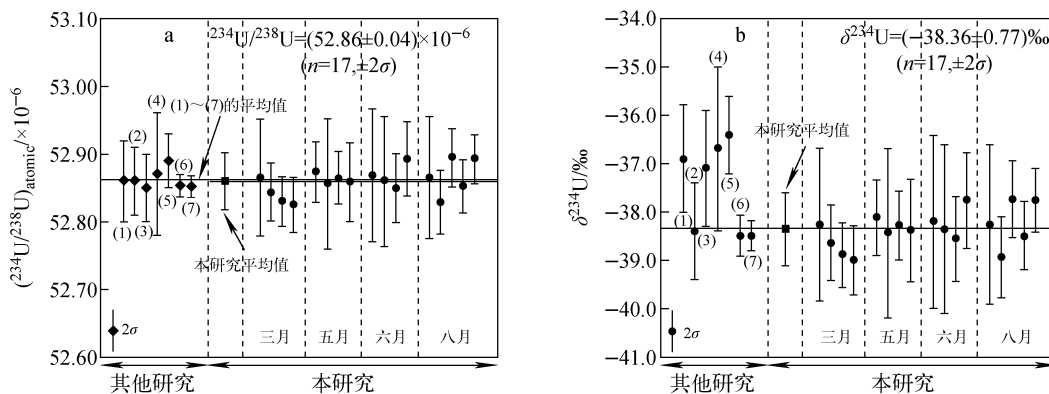
表5 MC-ICP-MS测定HU-1的²³⁴U/²³⁸U结果
Table 5 ²³⁴U/²³⁸U results on HU-1 standard measured by MC-ICP-MS

序号	²³⁴ U/ ²³⁸ U(AT×10 ⁻⁶)±2σ	δ ²³⁴ U(‰)±2σ	序号	²³⁴ U/ ²³⁸ U(AT×10 ⁻⁶)±2σ	δ ²³⁴ U(‰)±2σ
1	54.901±0.052	-1.24±0.94	15	54.908±0.059	-1.11±1.07
2	54.893±0.062	-1.38±1.13	16	54.861±0.049	-1.95±0.88
3	54.906±0.043	-1.15±0.79	17	54.935±0.050	-0.62±0.91
4	54.912±0.045	-1.02±0.81	18	54.908±0.048	-1.11±0.87
5	54.901±0.050	-1.24±0.91	19	54.927±0.045	-0.76±0.82
6	54.896±0.055	-1.32±1.00	20	54.900±0.051	-1.25±0.94
7	54.913±0.042	-1.02±0.77	21	54.894±0.064	-1.36±1.1
8	54.936±0.050	-0.60±0.91	22	54.889±0.069	-1.45±1.26
9	54.922±0.042	-0.85±0.77	23	54.912±0.048	-1.02±0.87
10	54.939±0.047	-0.54±0.85	24	54.906±0.045	-1.14±0.81
11	54.922±0.043	-0.85±0.78	25	54.951±0.040	-0.32±0.72
12	54.909±0.047	-1.09±0.86	26	54.926±0.040	-0.78±0.73
13	54.908±0.046	-1.11±0.83	27	54.929±0.041	-0.72±0.74
14	54.908±0.033	-1.10±0.60	平均值	54.911±0.007	-1.04±0.13

注:文献[14]、[16]、[26]分别采用MC-ICP、SC-ICP、TIMS法,其²³⁴U/²³⁸U(AT×10⁻⁶)±2σ分别为54.903±0.011、54.91、54.842±0.022,δ²³⁴U(‰)±2σ分别为-1.20±0.18、0.4±1.4、-0.88±0.40

6个月时间内,4个不同时段测试的²³⁴U/²³⁸U原子平均比值为(52.860±0.042)×10⁻⁶, δ²³⁴U=(-38.36±0.77)‰(n=17),结果示于图1。该结果与国际上几个MC-ICP-MS实验室发表的平均值在误差范围内完全一致。Luo等^[13]给出的δ²³⁴U值偏高,为(-36.9±1.1)‰,这可能与²³⁴U的半衰期校正有关。本研究采用最新发表的²³⁴U半衰期值^[14]计算,其结果与近期发表的数据(-38.5±0.3)‰^[14,24]一致,表明该方法的测试精度和准确度基本达到了国际同类实验室水平。

HU-1已经广泛用于检验实验流程的可靠性,评估仪器测量的技术水平,讨论稀释剂标定的准确度等。本实验取10、50和100 ng/g 3种不同浓度样品进行分析,27组数据的²³⁴U/²³⁸U比值在(54.861~54.939)×10⁻⁶范围内变化,平均值为(54.911±0.007)×10⁻⁶,δ²³⁴U=(-1.04±0.13)‰,结果列于表5。HU-1标准的²³⁴U/²³⁸U和δ²³⁴U测试结果示于图2。可以看出,HU-1对于U同位素基本处于久期平衡状态,与已发表数据(54.903±0.011)×10⁻⁶(δ²³⁴U=-1.20±0.18‰)^[14]及Delanghe



注:(1)文献[13];(2)文献[24];(3)文献[16];(4)文献[27];(5)文献[28];(6)文献[25];(7)文献[14]

图1 NBS-CRM 112A的²³⁴U/²³⁸U比值(a)和δ²³⁴U值(b)

Fig. 1 Values of ²³⁴U/²³⁸U (a) and δ²³⁴U (b) in NBS-CRM 112A measured by MC-ICP-MS

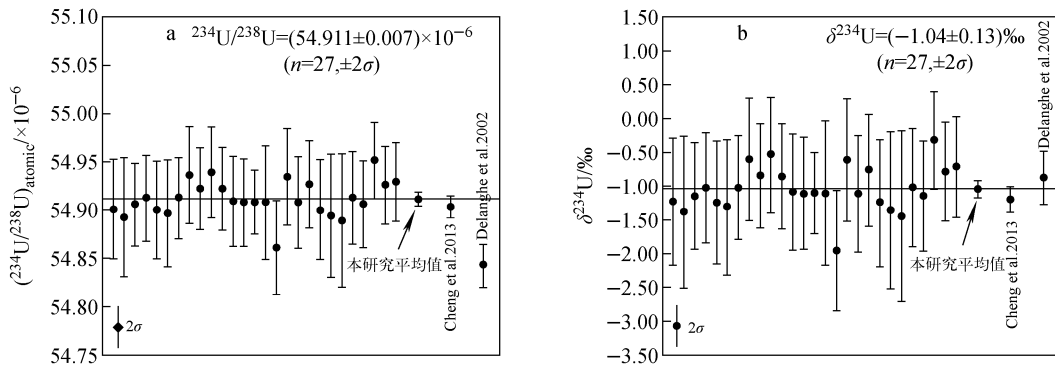


图 2 HU-1 标准的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (a)和 $\delta^{234}\text{U}$ (b)测试结果

Fig. 2 Values of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (a) and $\delta^{234}\text{U}$ (b) in HU-1 measured by MC-ICP-MS

等^[26]的 TIMS 测定数据 (54.842 ± 0.022) $\times 10^{-6}$ ($\delta^{234}\text{U} = -0.88 \pm 0.40\%$) 具有良好的一致性,且本实验室的分析精度明显优于后者。

由于几乎所有的天然碳酸盐均存在碎屑 ^{232}Th 污染问题,碎屑带来的 ^{230}Th 与放射成因 ^{230}Th 会一起造成年龄偏老。因此,准确测定 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值,进而校正初始 ^{230}Th 值就显得尤其重要。本实验利用质量法将 NBS Th 标准与 HU-1 混合,配制了实验室内部 Th 标准溶液 Th-1 和 Th-2,并测量了 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值,分析结果列于表 6。从表 6 可以看出,0.6 pg ^{230}Th 的 ^{230}Th 分析精度达 3%左右。在 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 5.083 \times 10^{-6}$ 时,测量精度优于 5%。

这一结果与质量法计算给出的数据具有较好的一致性,表明本实验的测量方法能够满足对自然界低丰度 U-Th 含量及其同位素比值分析的要求。

3.2 碳酸盐标样定年

本研究利用上述方法测定了 5 个碳酸盐样品的 U-Th 含量、同位素比值和年龄值,结果列于表 7。为了便于对比,表 7 中还列出了美国明尼苏达大学同位素实验室(M. I. L.)和西安

交通大学同位素实验室(X. I. L.)对上述样品的测试结果。样品 GBW04412 在 M. I. L. 完成化学分离与纯化,之后分为 2 份(No. 3, No. 4), No. 3 由本实验室测试, No. 4 由 M. I. L. 测试,两个实验室获得的年龄数据分别为($86\,940 \pm 300$) y 和($86\,790 \pm 300$) y。此外,本实验室对该样品(No. 5)进行了处理和测试,测得的年龄为($86\,880 \pm 340$) y。这些年龄值和同位素数据之间的一致性验证了本实验方法的可靠性。

RKM-5 样品取自 Barbados 第 III 阶地(Rendezvous Hill),该阶地一直是研究末次间冰期全球海面大幅度升降的时限和幅度,检验 65°N 米兰科维奇日照峰出现时间(128 ka)的重要对象,并已发表了一系列数据^[29-33]。Edwards 等^[34]应用 TIMS 技术系统地测定了 Barbados 生长于末次间冰期的珊瑚,其中,第 III 阶地的最大年龄为($129\,200 \pm 1\,400$) y(样品 AFM-20)和($128\,100 \pm 1\,700$) y(样品 R-52)。本研究对样品 RKM-5 分析了 3 次,测得的年龄分别为($129\,300 \pm 650$) y(No. 8)、($129\,680 \pm 560$) y(No. 9)和($129\,380 \pm 480$) y(No. 10)。该样品在

表 6 MC-ICP-MS 测定 Th 标准溶液的结果($\pm 2\sigma$)

Table 6 Determination results of Th standard solution by MC-ICP-MS ($\pm 2\sigma$)

样品编号	分析方法	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}(\text{AT} \times 10^{-6})$	$^{230}\text{Th}/(10^{-12} \text{ g/g})$	$^{232}\text{Th}/(10^{-9} \text{ g/g})$	$^{230}\text{Th}/\text{pg}$
Th-1	质量法	51.68 ± 0.26	0.650 ± 0.001	12.69 ± 0.06	0.6
	ICP-MS	51.30 ± 0.25	0.629 ± 0.002	12.36 ± 0.04	
Th-2	质量法	5.083 ± 0.008	0.697 ± 0.001	138.2 ± 0.1	0.6
	ICP-MS	5.083 ± 0.024	0.687 ± 0.002	136.3 ± 0.5	

表 7 MC-ICP-MS 法测定碳酸盐样品的年龄(±2σ)
Table 7 Ages of carbonates measured by MC-ICP-MS (±2σ)

No.	样品 编号	质量/ mg	²³⁸ U/ (10 ⁻⁹ g/g)	²³² Th/ (10 ⁻¹² g/g)	²³⁰ Th/ ²³² Th (AT×10 ⁻⁶)	δ^{234} U	²³⁰ Th/ ²³⁸ U (放射性比值)	²³⁰ Th 年龄/y (未校正)	²³⁰ Th 年龄/y (校正)	δ^{84} U _{int}	²³⁰ Th 年龄/y (α计数法)
1	76001	100.5	789±2	9822±198	926±19	914.3±3.2	0.6993±0.0019	47695±183	47520±220	1045±4	48100±33000 ^[18]
2	76001	98.4	792±1	8502±170	1075±22	919.3±2.4	0.6999±0.0012	47586±125	47430±170	1051±3	
3	GBW04412	17.6	10437±17	5364±108	35297±714	848.6±2.4	1.0695±0.0021	86948±298	86940±300	1085±3	88500±4000 ^[20]
4	GBW04412		10396±13	6346±127	28910±583	851.9±2.4	1.0702±0.0021	86801±298	86790±300	1088±3	
5	GBW04412	10.9	10368±17	5004±101	36554±742	850.3±2.5	1.0700±0.0025	86887±342	86880±340	1087±3	
6	RKM-6	27.6	3430±4	1212±25	37421±765	126.7±1.6	0.8020±0.0012	130838±550	130830±550	183±2	133000±12000 ^[18]
7	RKM-6	30.4	3314±5	809±17	54550±1130	128.6±1.8	0.8077±0.0015	132130±646	132120±650	187±3	
8	RKM-5	38.0	3241±5	3446±69	12173±245	112.0±1.9	0.7852±0.0015	129323±649	129300±650	161±3	133000±13000 ^[18]
9	RKM-5	27.7	3226±4	6912±139	6040±121	109.9±1.6	0.7848±0.0013	129734±559	129680±560	158±2	
10	RKM-5	25.6	3252±3	7835±157	5370±108	111.0±1.4	0.7847±0.0011	129440±478	129380±480	160±2	
11	RKM-5	30.2	3153±5	2960±60	13784±278	112.0±1.7	0.7848±0.0015	129209±614	129190±610	161±2	
12	RKM-4	22.2	3218±5	3940±79	12655±255	99.3±2.0	0.9399±0.0018	197998±1592	197970±1590	174±4	210000±20000 ^[19]
13	RKM-4	30.2	3292±5	2682±54	19246±388	99.3±1.7	0.9438±0.0016	200226±1408	200210±1410	175±3	

注:No.2,7,11和13为西安交通大学同位素实验室测试结果;No.4为美国明尼苏达大学同位素实验室测试结果;No.8,9和10为本实验室重复分析结果

X. I. L. 实验室的测定结果为 $(129\ 190 \pm 610)$ y (No. 11)。这些年龄数据在不同时间段、不同实验室和不同仪器上产生,基本一致的测定结果表明以上实验技术是可信的。

本实验室测得样品 76001 (No. 1)、RKM-6 (No. 6) 和 RKM-4 (No. 12) 的年龄分别为 $(47\ 520 \pm 220)$ y、 $(130\ 830 \pm 550)$ y 和 $(197\ 970 \pm 1\ 590)$ y,与 X. I. L. 实验室的测试结果有很好的—致性(表 7 中的 No. 2、7 和 13),此数据支持以前发表的 α 谱计数法测年结果,但其精度提高了 13~20 倍,样品消耗量仅为 10~100 mg。

—般来讲, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值不需要稀释剂标定,其测量值就是真实值。5 个样品中每个样品的 $\delta^{234}\text{U}$ 值在不同实验室得到的结果在误差范围内未见明显差异。多数样品的 U 含量测定值在两个实验室之间无明显变化,如样品 76001,本实验室和 X. I. L. 实验室测得的 U 含量分别为 $(789 \pm 2) \times 10^{-9}$ g/g 和 $(792 \pm 1) \times 10^{-9}$ g/g。但对于个别样品,两个实验室的测试结果出现一定的差异,如样品 RKM-6 的 U 含量分别为 $(3\ 430 \pm 4) \times 10^{-9}$ g/g 和 $(3\ 314 \pm 5) \times 10^{-9}$ g/g,本实验室的数据比 X. I. L. 实验室高出 3.5%。其原因可能与稀释剂的浓度标定和样品 U、Th 化学分离的纯度有关,如有机质未消除干净可能干扰仪器测量的稳定性。

本研究用 HU-1 标定 ^{233}U - ^{236}U 稀释剂,标定前分别测定 ^{233}U 、 ^{236}U 和 HU-1 的 U 同位素组分,然后将它们混合,测定其 $^{236}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比值, ^{233}U 的含量根据 HU-1 的浓度确定。众所周知,一些 U 标准中含有微量 ^{236}U (如 CRM U-500),在确定稀释剂浓度时必须进行一系列校正。本实验室采用 HU-1 完成稀释剂标定,避免了因微量 ^{236}U 校正带来的偏差。表 7 中的 GBW04412 样品 No. 4 是用 M. I. L. 实验室稀释剂分析的, No. 5 是用本实验室稀释剂测定的, U 含量分别为 $(10\ 396 \pm 13) \times 10^{-9}$ g/g 和 $(10\ 368 \pm 17) \times 10^{-9}$ g/g,两者在误差范围内—致,这表明本实验室的稀释剂浓度是准确的。

除 RKM-5(II) 和 RKM-5(III) 外,不同实验室或同一实验室测定的 ^{232}Th 含量差异变化均在 $0.4 \times 10^{-9} \sim 1.3 \times 10^{-9}$ g/g 之间,这可能是系统波动造成的。RKM-5(II) 和 RKM-5(III) 的 ^{232}Th 含量在本实验室的测定值分别

为 6.9×10^{-9} g/g 和 7.8×10^{-9} g/g,比其他实验室的测量值高出约 1 倍。这两个样品在化学处理过程中发现有少许不溶颗粒物,将其全部溶解后进行 U-Th 分离并测量,这是否是导致 ^{232}Th 含量较高的直接原因尚有待进一步验证。

对碳酸盐样品定年而言,在 U、Th 分离过程中消除有机质,获得 U、Th 同位素适合质谱测量的放化纯度是建立分离流程的重要标准。当样品中 U 含量很低,或者样品很年轻(^{230}Th 含量低),或者存在较高 ^{232}Th 污染时,这一点更为重要。据近期实验观察,一些受碎屑污染影响较大的样品在质谱测量过程中往往发生进样速度不稳定的现象,有时会发生雾化器堵塞,导致测量数据的波动较大,从而引起 $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 等原子比值的微弱变化,放大了 ^{238}U 含量估算的偏差。因此,在提高化学回收率并获得高纯度 U、Th 同位素的前提下,定期(至少每周一次)对仪器进样系统进行清洗显得尤为必要。

4 结论

本研究利用 MC-ICP-MS 技术测试了 NBS-112A 和 HU-1 的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值和 $\delta^{234}\text{U}$ 值,该结果与国内外同类实验室在误差范围内有良好的—致性。 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值为 5×10^{-6} (或 5×10^{-5}) 的 Th 标准溶液测量值与质量法计算值—致,精度优于 5%。在此基础上,测定了 5 个碳酸盐标准样品的 ^{230}Th 年龄,结果显示,数据在不确定度范围内与国际同类实验室具有良好的重复性。表明本实验室 MC-ICP-MS U-Th 定年技术和方法可应用于中晚更新世以来碳酸盐的 U-Th 定年及同位素示踪研究,可为古气候、古海洋及考古学等领域高精度年代学研究提供技术支撑。

致谢:感谢谭明研究员对本工作的指导与帮助。

参考文献:

- [1] WANG Y J, CHENG H, EDWARDS R L, et al. A high-resolution absolute-dated late pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China[J]. Science, 2001, 294(5 550): 2 345-2 348.

- [2] CHENG H, EDWARDS R L, WANG Y J, et al. A penultimate glacial monsoon record from Hulu Cave and two-phase glacial terminations [J]. *Geology*, 2006, 34(3): 217-220.
- [3] CHENG H, FLEITMANN D, EDWARDS R L, et al. Timing and structure of the 8.2 kyr B. P. event inferred from $\delta^{18}\text{O}$ records of stalagmites from China, Oman and Brazil [J]. *Geology*, 2009, 37(11): 1 007-1 010.
- [4] WANG Y J, CHENG H, EDWARDS R L, et al. The holocene Asian Monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate [J]. *Science*, 2005, 308(5 723): 854-857.
- [5] YUAN D X, CHENG H, EDWARDS R L, et al. Timing, duration, and translations of the last interglacial Asian Monsoon [J]. *Science*, 2004, 304(5 670): 575-578.
- [6] RASMUSSEN S O, ANDERSEN K K, SVENSSON A M, et al. A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination [J]. *Journal Geophysical Research*, 2006, 111(D6): 907-923.
- [7] STUIVER M, GROOTES P M. GISP2 oxygen isotope ratios [J]. *Quaternary Research*, 2000, 53(3): 277-284.
- [8] IVANOVICH M, HARMON R S. Uranium series disequilibrium: Applications to environmental problems [M]. Oxford: Clarendon Press, 1982: 1-506.
- [9] MA Z B, WANG Z H, LIU J Q, et al. U-series chronology of sediments associated with Late Quaternary fluctuations, Balikun Lake, north-western China [J]. *Quaternary International*, 2004, 121(1): 89-98.
- [10] PENG H X, MA Z B, HUANG W P, et al. ²³⁰Th/U chronology of a Paleolithic site at Xinglong Cave in the Three-Gorge region of south China [J]. *Quaternary Geochronology*, 2014, (24): 1-9.
- [11] EDWARDS R L, CHEN J H, WASSERBURG G J. ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th-²³²Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 81(87): 175-192.
- [12] EDWARDS R L, TAYLOR F W, WASSERBURG G J. Dating earthquakes with high precision thorium-230 ages of very young corals [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 90 (4): 371-381.
- [13] LUO X Z, REHKÄMPER M, LEE D C, et al. High precision ²³⁰Th/²³²Th and ²³⁴U/²³⁸U measurements using energy-filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1997, 171 (1): 105-117.
- [14] CHENG H, EDWARDS R L, SHEN C Z, et al. Improvements in ²³⁰Th dating, ²³⁰Th and ²³⁴U 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.
- [15] SHEN C C, LIN K, DUAN W H, et al. Testing the annual nature of speleothem banding [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(12): 95-103.
- [16] SHEN C C, EDWARDS R L, CHENG H, et al. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 2002, 185(3): 165-178.
- [17] SHEN C C, WU C C, CHENG H, et al. High-precision and high-resolution carbonate ²³⁰Th dating by MC-ICP-MS with SEM protocols [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 99 (99): 71-86.
- [18] KU T L, IVANOVICH M, HARMON R S. Uranium series disequilibrium: Applications to environmental problems [M]. Oxford: Clarendon Press, 1982: 497-506.
- [19] HARMON R S, KU T L, MATTHEWS R K, et al. Limits of U-series analysis: Phase I results of the Uranium-Series Intercomparison project [J]. *Geology*, 1979, 7(8): 405-409.
- [20] 韩永志. 中华人民共和国标准物质目录 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2000: 55.
- [21] XIA M, ZHANG C H, MA Z B. Results and discussion on Uranium-series comparison project in China [J]. *Scientia Sinica (Series B)*, 1987, 30 (2): 212-224.
- [22] IVANOVICH M, WARCHAL R M. Report on the second uranium-series intercomparison project workshop [M]. England: H. M. Stationery Office, 1981: 20.
- [23] JAFFEY A H, FLYNN K F, GLENDENIN L E, et al. Precision measurement of half-lives and specific of ²³⁵U and ²³⁸U [J]. *Physical Review C*,

- 1971, 4(5): 1 889-1 906.
- [24] CHENG H, EDWARDS R L, HOFF J, et al. The half-life of uranium-234 and thorium-230 [J]. *Chemical Geology*, 2000, 169 (1/2): 17-33.
- [25] RICHTER S, EYKENS R, KÜHN H, et al. New average values for the $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U})$ isotope ratios of natural uranium standards[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 295 (1/2): 94-97.
- [26] DELANGHE D, BARD E, HAMELIN B. New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in seawaters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 80(1): 79-93.
- [27] 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.
- [28] PIERRE D, DOUCELANCE R, BHALEB B, et al. Further investigations on optimized tail correction and high-precision measurement of uranium isotopic ratios using multi-collector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2003, 201 (1/2): 141-160.
- [29] BENDER M L, TAYLOR F T, MATTHEWS R K. Helium-uranium dating of corals from Middle Pleistocene Barbados reef tracts[J]. *Quaternary Research*, 1973, 3(1): 142-146.
- [30] BENDER M L, FAIRBANKS R G, TAYLOR F W, et al. Uranium-series dating of the Pleistocene reef tracts of Barbados, West Indies[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1979, 90 (6): 577-594.
- [31] FAIRBANKS R G, MATTHEWS R K. The marine oxygen isotope record in Pleistocene coral, Barbados, West Indies[J]. *Quaternary Research*, 1978, 10(2): 181-19.
- [32] BARD E, HAMELIN B, FAIRBANKS R G. U-Th ages obtained by mass spectrometry in corals from Barbados: Sea level during the past 130 000 years[J]. *Nature*, 1990, 346(6 283): 456-458.
- [33] 马志邦, 夏明, 张承蕙, 等. Barbados 岛珊瑚礁高精度铀系年龄及讨论[J]. *地质科学*, 1999, 34 (1): 116-122.
MA Zhibang, XIA Ming, ZHANG Chenghui, et al. High precision dating and discussion of coral reefs from Barbados with U-series method [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1999, 34 (1): 116-122(in Chinese).
- [34] EDWARDS R L, CHEN J H, KU T L, et al. Precise timing of the last interglacial period from mass spectrometric determination of thorium-230 in corals[J]. *Science*, 1987, 236(4 808): 1 547-1 553.