



The application of inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry to fossil teeth for U-Th isotope analysis

Shao Qingfeng, Éric Douville, Norbert Franck, Michel Fontugne, Jean-Jacques Bahain, Christophe Falguères

► To cite this version:

Shao Qingfeng, Éric Douville, Norbert Franck, Michel Fontugne, Jean-Jacques Bahain, et al.. The application of inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry to fossil teeth for U-Th isotope analysis. *Quaternary Sciences*, 2012, 32 (3), pp.484-491. 10.3969/j.issn.1001-7410.2012.03.14 . hal-03243496

HAL Id: hal-03243496

<https://hal.science/hal-03243496>

Submitted on 15 Jun 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

四极杆电感耦合等离子体质谱仪 测定动物牙化石中 U 和 Th 同位素*

邵庆丰^① E. Douville^② N. Frank^② M. Fontugne^②
J.-J. Bahain^① C. Falguères^①

(^①Département de Préhistoire du Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR 7194 CNRS, 1 rue René Panhard, F-75013 Paris, France;

^②Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, UMR 8212 CNRS-CEA-UVSQ,
Domaine du CNRS, F-91198 Gif/Yvette cedex, France)

摘要 四极杆电感耦合等离子体质谱仪 (Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry, 简称 ICP-QMS) 可用于 U 和 Th 同位素分析。目前, ICP-QMS 能实现精度大约为 0.3% (U) 和 1% (Th) 的测量分析, 可提供误差在 1% ~ 10% 的 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年代数据。本文用 ICP-QMS 分析了采自意大利南都 Loreto 旧石器地点的 4 颗马牙化石样品, 并对已发表的 UTEVA 树脂提纯 U 和 Th 的流程做了进一步改进, 使其适用于动物牙化石样品。样品中的 U 和 Th 含量的平均测量精度 (2σ) 分别为 0.3% 和 0.6%; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比平均精度 (2σ) 分别为 0.3% 和 0.8%。数据表明同一颗牙化石的不同组织的 U 含量可有数量级差别, 同时它们的 U-Th 同位素活度比也可显著地离散 ($>2\sigma$), 从而导致不一致的 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年代结果。如今测定的各牙组织的 U-Th 同位素数据可用于模拟 U 的迁移历史; U-系分析与电子自旋共振测年技术相结合或可更好地估计样品的地质年代。

主题词 四极杆电感耦合等离子体质谱 U 和 Th 同位素分析 牙化石

中图分类号 K85, P597+.1 **文献标识码** A

1 引言

自然界的 U 和 Th 同位素及其放射衰变产生的子体为地质年代学研究提供了多种测年方法, 其中基于 $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$ 衰变不平衡的 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 法被广泛应用于大约 600ka 以来的古环境, 古人类等第四纪研究^[1,2]。 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 测年所用的这 3 种核素可以被多种技术测定, 比如用能谱仪记数放射性衰变产生的 α -粒子和 γ -射线, 或用质谱仪如: 热电离质谱 (Thermal Ionization Mass Spectrometry, 简称 TIMS)^[3], 电感耦合等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 简称 ICP-MS)^[4,5] 和多接收器电感耦合等离子体质谱 (Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 简称 MC-ICP-MS)^[6] 等直接记数离子。与质谱仪相比, 能谱仪用样量大、测量时间长而且数据精度低。自 20 世纪 80 年代以来, α -能谱 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 测年技术逐渐被质谱取代, 但这一传统方法仍被不

断地应用^[7]。 γ -能谱仪不可取代的优势在于可实现无损测量, 因而可用于珍贵的人类化石样品的 U-系年代测定^[8~10]。经过 20 多年的发展 TIMS 和 MC-ICP-MS 已经成为目前实现高精度 (约 1‰) U 和 Th 同位素分析的主流技术^[11~15]。

然而, 采用 TIMS 和 MC-ICP-MS 进行高精度分析的代价高并且操作复杂。因此, 需要发展低廉而简单的技术用来估计未知样品的大约年代, 以便决定某样品是否有必要进一步采取高精度分析。另一方面, 有些样品因不满足 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 测年法对 U-系封闭性的要求而不必追求高精度的测量, 例如含杂质的珊瑚和钟乳石, 又如对 U-系有开放性的骨骼和牙齿化石等。为此, Douville 等^[16] 发展了使用价格低廉、结构简单又便于操作的四极杆电感耦合等离子体质谱仪 (Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry, 简称 ICP-QMS) 分析 U 和 Th 同位素的技术。本文以牙化石为研究材料, 阐述牙化石样品的 U-Th 化学分析, 四极杆电感耦合等离子体

第一作者简介: 邵庆丰 男 30 岁 博士研究生 第四纪年代学专业 E-mail: shao@mnhn. fr

* 法国政府博士奖学金资助

2012-01-07 收稿, 2012-02-29 收修改稿

质谱仪的 U-Th 同位素测量,牙化石样品的 U-Th 同位素的测量结果和其年代学意义。

2 样品与方法

2.1 仪器与工作参数

本文使用的 Xseries^{II}型四极杆电感耦合等离子体质谱仪安装于法国科学研究中心气候与环境实验室 (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), CNRS, Gif sur Yvette, France)。表 1 是 ICP-QMS 仪器工作参数以及 U 和 Th 同位素分析的参数设置。

在标准分辨率模式下 (0.7 amu), ICP-QMS 用跳峰扫描的方式测定 m/z 为 228, 229, 230, 232, 233, 234, 235 和 236 共 8 个峰的计数。为了减少校正因子以提高数据的可靠性,通过调节溶液中 U 和 Th 浓度,使测量中每个峰不大于 10⁶ cps,尤其是丰

度大的 ²³²Th 和 ²³⁵U 两核素,并且保证 ²³⁰Th 大于 50 cps。每次测量样品之后先用 0.01N HF,再用 0.5N HNO₃ 清洗系统 (3 ~ 5 分钟) 以降低背景值。另外在每测完 4 个样品之后,都测量加有示踪剂 (²²⁹Th-²³³U-²³⁶U) 的标准样品 (Harwell Uraninite (HU-1)) 以观测仪器的稳定性。

2.2 样品

用于本文 U 和 Th 同位素分析的 4 个马科动物牙化石样品 (图 1) 来自于意大利南部 Venosa 地区的 Loreto 旧石器地点。该考古地点是欧洲南部阿舍利文化 (Acheulian) 的代表之一^[17]。根据对动物化石的研究, Loreto 的文化层年代被推断为中更新世早期^[18]。

如图 1 所示,牙齿有 3 个基本组织: 牙釉质 (enamel)、牙本质 (dentine) 和牙骨质 (cementum)。

表 1 ICP-QMS Xseries^{II} 仪器工作参数及 U 和 Th 同位素分析的参数设置

Table 1 Settings of ICP-QMS Xseries^{II} and analytical parameters

Parameters	ICP-QMS Xseries ^{II}	Parameters	ICP-QMS Xseries ^{II}
Power	1400 W	Cones	Ni sample & skimmer cones (Xs)
Gas flows	Cool gas: 13 L/min Auxiliary gas: ca. 0.83 L/min Sample gas: ca. 0.90 L/min	Detector	Electron multiplier ETP (discrete dynodes)
Oxides (Ce) and double charge ions (Ba)	<3%	Signals	Gaussian picks
Background (HNO ₃ -0.5 N)	²²⁸ Th, ²³⁰ Th & ²³⁴ U ≤ 0.5 cps	Standard resolution	0.7 amu
Spray chamber	Corps impact bead peltier	Abundance sensitivity	M+1/M < 2 × 10 ⁻⁵
Spray and flow rate	Self-aspirating PFA nebuliser; 100 μL/min	Sensitivity (²³⁸ U)	Standard: > 3 × 10 ⁵ cps/ppb Option S: > 6 × 10 ⁵ cps/ppb
		Rinsing time	3 ~ 5 min
		Blank contribution on ²³⁰ Th and ²³⁴ U	<1% and <1‰ respectively



图 1 意大利 Venosa Loreto 马科动物牙化石样品

Fig. 1 Photos of the analyzed fossil teeth from Venosa Loreto, southern Italy

牙釉质最为坚硬,含约 96% 磷酸钙、3% 水和 1% 有机物;牙本质和牙骨质的组成类似于骨骼,有 70% ~ 75% 磷酸钙、20% 有机物和 5% ~ 10% 水分^[19]。本文将每个牙化石的 3 个组织用牙钻分离,共形成 12 个分析样品。

2.3 U-Th 化学分析

目前,除了 γ -能谱仪和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(Laser ablation ICP-MS),使用上述其他分析技术都需要对样品作化学处理,把 U 和 Th 浓缩并纯化。Douvile 等^[16]建立了用 UTEVA 树脂柱(EICHRON Technologies, USA)实现简单、快速提纯 U 和 Th 的化学分析流程。他们以深海珊瑚为试验材料,先将样品(<1g)溶解于 3N HNO₃(1 ~ 2ml),再把溶液加到载有 0.5mg UTEVA 的树脂柱中。在此强酸中,U 和 Th 与 HNO₃ 的络合物都可被 UTEVA 树脂吸附(分配系数均大于 100^[20]),而其他主要组成元素,例如 Ca, Mg, Sr 和 Ba 等则直接通过柱子不被树脂吸附。加完样品后,用 3N HNO₃(4ml)清洗树脂柱,以除去残留在柱子上的杂质。之后换用 3N HCl(4ml)洗涤。在这种条件下,U(VI)和 Th(IV)在 UTEVA 树脂上的分配系数分别大致是 100 和 0.1^[20],因此 Th 将随 3N HCl 流下柱子。当 HCl 浓度降低到 1N 时,U(VI)在树脂柱上的分配系数只有 2 ~ 3^[20],所以最后可用 1N HCl(5ml)将 U 洗涤。Douvile 等^[16]的试验表明这一化学分析方法可以充

分地从珊瑚样品中提纯 U 和 Th,回收率可达到 100%(U)和 90%(Th)。

Douvile 等^[16]设计的这种简洁的化学分析流程不仅适用于深海珊瑚,还适用于洞穴次生碳酸盐岩,但尚未用于动物的牙齿化石。本文将两个 0.2g 牙本质样品 I 和 II 分别溶解于 3N HNO₃(I)和 7N HNO₃(II)。将 1ml 的样品溶液 I 和 II 分别加到两个 UTEVA 树脂柱 I 和 II 中,然后用 3N HNO₃(4ml)和 7N HNO₃(4ml)分别洗树脂柱 I 和 II。待 HNO₃ 流尽之后,换用 3N HCl(分别 4ml)洗涤两个柱子,最后用 1N HCl(分别 5ml)洗涤两个柱子。在上述化学分析过程中,从树脂柱流出的每 1ml 的液体都被分开收集并依次编号(从 1 至 14)。

图 2 为 ICP-QMS 测量每个收集的液体样品中 U 和 Th 及其 Mg, P, Ca, Fe 和 Sr 的相对回收率。图 2a 和 2b 显示:在 3N 和 7N HNO₃ 介质中,牙本质中有大于 90% 的 Th 随样品溶液和 HNO₃ 清洗液直接流出柱子而不被 UTEVA 树脂吸附(1 ~ 5 号收集液)。I 和 II 号样品分别只有 4.8% 和 10.4% 的 Th 出现在 3N HCl 中(6 ~ 9 号收集液)。然而在这两种浓度的 HNO₃ 介质中,UTEVA 树脂对牙本质溶液中的 U 都显现很好的吸附能力,样品 I 和 II 分别有大约 95% 和 80% U 回收于 1N HCl 中(10 ~ 14 号收集液)。图 2c 和 2d 显示:在这两种浓度的 HNO₃ 中,大约 30% ~ 35% 的主要元素,如 Mg, P, Ca, Fe 和 Sr,直接随样品溶液流出 UTEVA 树脂柱,残留在柱子

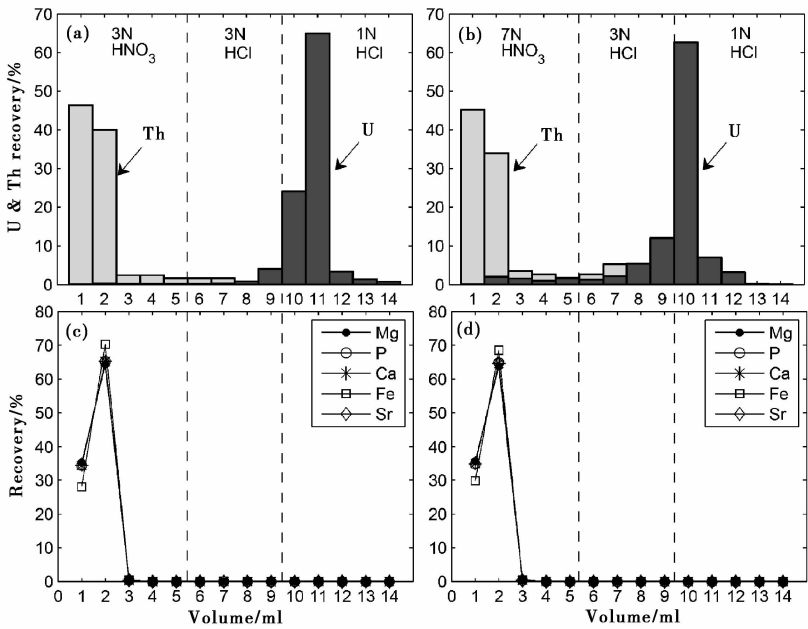


图 2 UTEVA 树脂对牙本质 HNO₃ 溶液中 U 和 Th 的提纯效果

Fig. 2 Efficiency of the UTEVA resin for purification of U and Th in fossil teeth

上的部分可被 2ml 浓 HNO_3 洗净。

图 2 说明 Douville 等^[16]设计的化学分析方法可用于提纯牙化石中的 U,但不能实现 Th 与主要元素的分离。为了提纯 Th,收集所有样品清液和 HNO_3 清洗液(也就是图 2 中 1~5 号收集液),加入 NH_3 使得 Th 与 Fe 共沉淀。将沉淀溶解于浓 HNO_3 之后,通过阴离子交换树脂柱(AG 1×8, 100~200mesh chloride form)将 Th 吸附到柱子上,然后用浓 HCl 将其洗下。最后将 U 和 Th 溶液分别蒸至近干,再溶解于 0.5N HNO_3 便可使用 ICP-QMS 测量同位素。

3 结果与讨论

3.1 仪器背景值和实验室空白样

表 2 以意大利南部 Venosa 地区的 Loreto 旧石器地点的牙化石样品 A252 为例给出了测量其牙釉质(A252-e)、牙本质(A252-d)和牙骨质(A252-c)的 Th 和 U 同位素时仪器背景值,它们依次是 0.4~2.0 cps(^{229}Th), 0.2~0.4 cps(^{230}Th), 2.3~4.8 cps(^{232}Th), 0.2~0.8 cps(^{233}U), 0~0.2 cps(^{234}U), 2.3~5.8 cps(^{235}U)和 0.2~0.3 cps(^{236}U);与样品的测量值相比,仪器背景值对测量值的影响不及 0.4‰,除了 A252-d 的 ^{229}Th 背景值稍大于 2‰。另外,表 2 还给出了实验室空白样和标准样品 HU-1(两者均加有示踪剂)的测量值。这些数据表明用 0.01N HF 和 0.5N HNO_3 清洗系统 3~5 分钟的方法,可以把仪器背景对样品测量的影响降低到足以忽略的程度。但是化学试剂和同位素示踪剂所产生的本底则必须校正,特别是 ^{232}Th , ^{234}U 和 ^{235}U 三峰。

3.2 标准样品 HU-1

测量处于 U-系放射性平衡状态的样品是检验

仪器的准确度和精密度的有效手段^[21~23]。为此本文多次测量了常用标准样品 HU-1 的 $\delta^{234}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比,图 3 展示了按时间先后排列的 29 次测量 HU-1 的结果。由图 3 可见 HU-1 的 $\delta^{234}\text{U}$ 测量值在-11‰到 14‰之间,平均值为 $(2.43\pm 6.04)\%$ (2σ); HU-1 中 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比的测量值在 0.968 到 1.025 之间,平均值为 1.004 ± 0.016 (2σ)。这两组数据表明本文所用的 ICP-QMS 对 HU-1 的 $\delta^{234}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比的测量准确度和精度不及 TIMS^[22,24]和 MC-ICP-MS^[13,25],但完全满足初步估计样品 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 大约年代的需要。

3.3 牙化石样品中 U 和 Th 同位素

表 3 为本次 ICP-QMS 测定的 4 颗来自于意大利南部 Loreto 旧石器地点的牙化石样品中 U 和 Th 的同位素。数据表明 U 和 Th 含量在不同牙组织间有数量级差别。U 含量在牙釉质中为 3~11 ppm,在牙本质中为 328~490 ppm,而在牙骨质中为 467~1044 ppm; Th 含量在这 3 个牙组织中则分别为 17~49 ppb, 86~156 ppb 和 1163~4313 ppb。就放射性活度比而言,样品的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 与牙组织不呈现明显关系,分别在 1.122~1.425 和 1.014~1.375 范围之间。将这些比值做成二维图(见图 4)便可清楚地看出每个牙化石样品的不同组织间 U-Th 同位素活度比显著离散,它们在 2σ 的误差范围内不吻合。活的动物牙齿仅含 ppb 量级 $\text{U}^{[26,27]}$,在石化过程中它们会从埋藏环境中富集这种痕量元素^[28,29]。表 3 和图 4 则表明虽然经历相同的埋藏时间和相同的埋藏环境,同一牙化石的不同组织却可能经历大不相同的 U 富集过程。

这 4 颗牙化石采自 Loreto 地点的同一文化层,应该代表着同一个地质年代。假定它们对 U-系保持

表 2 ICP-QMS 测量背景值和实验室本底								
Table 2 Typical ICP-QMS memory effects and laboratory blank contribution								
<i>m/z</i>	HNO_3/cps	A252-e/cps	HNO_3/cps	A252-d/cps	HNO_3/cps	A252-c/cps	Blank+spike/cps	HU-1+spike/cps
228	0	0	0	0	0	0	0	0
229	1.5	6745	2.0	884	0.4	1268	3014	2090
230	0.2	586	0.4	1618	0.4	2085	0	378
232	2.3	310343	3.6	25979	4.8	423424	955	1455
233	0.7	45095	0.8	6416	0.2	7445	28710	13523
234	0	3065	0.2	8573	0.2	7546	140	1441
235	4.0	268431	2.3	852155	5.8	735984	33	179707
236	0.3	45386	0.2	6514	0.3	7549	29145	13686

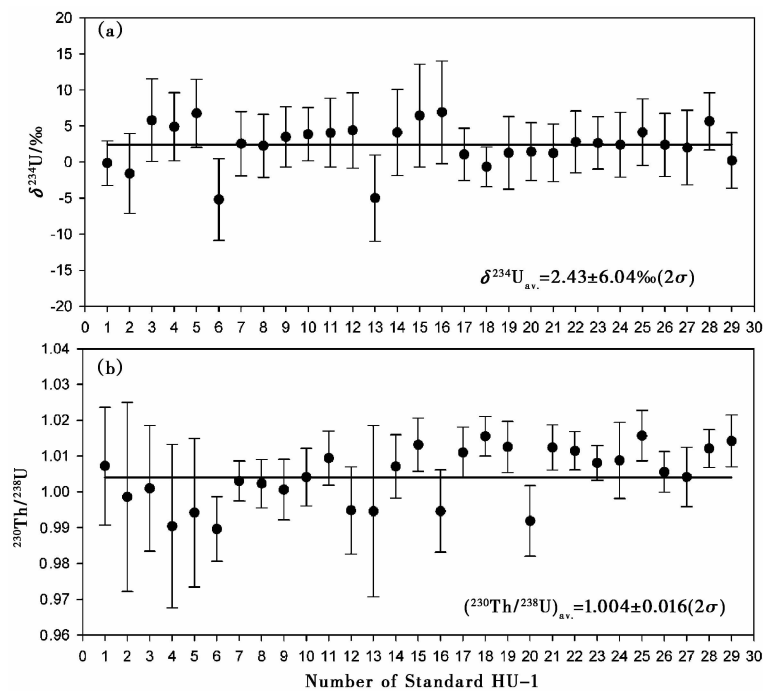


图 3 ICP-QMS 测量标准样品 HU-1 的 $\delta^{234}\text{U}$ (a) 和 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比 (b)

(a) $\delta^{234}\text{U} = (^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{HU-1}} / ^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{sec. eq-1}}) \times 1000$, 其中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{sec. eq}} = 5.489 \times 10^{-5} [22]$ (b) $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 为同位素放射性活度比

Fig. 3 ICP-QMS measurements of $\delta^{234}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratio in HU-1 standard solution. $\delta^{234}\text{U}$ in Fig. 3a is defined as $\delta^{234}\text{U} = (^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{HU-1}} / ^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{sec. eq-1}}) \times 1000$, where $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{sec. eq}} = 5.489 \times 10^{-5} [22]$ and $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ in Fig. 3b is activity ratio

表 3 ICP-QMS 测量 Loreto 牙化石样品的 U 和 Th 同位素

Table 3 Results of U and Th isotopic analysis of Loreto fossil teeth by ICP-QMS

Sample *	Lab N°	²³⁸ U/ppm	²³² Th/ppb	²³⁴ U/ ²³⁸ U **	²³⁰ Th/ ²³⁸ U **	²³⁰ Th/ ²³² Th	Age/ka
A252-e	IPH1056	3. 10±0. 01	28. 20±0. 09	1. 404±0. 005	1. 061±0. 007	350±2	138. 8±2. 0
A252-d	IPH1060	327. 80±1. 08	86. 41±0. 65	1. 324±0. 003	1. 014±0. 008	11544±124	144. 3±2. 3
A252-c	IPH1061	467. 12±1. 21	1876. 09±10. 11	1. 347±0. 003	1. 219±0. 007	911±7	208. 2±3. 4
A655-e	IPH1057	5. 55±0. 01	16. 84±0. 04	1. 385±0. 004	1. 204±0. 006	1190±6	186. 3±2. 7
A655-d	IPH1062	490. 09±1. 39	143. 32±0. 99	1. 425±0. 003	1. 375±0. 010	14113±142	243. 3±5. 9
A655-c	IPH1063	737. 64±2. 79	1162. 89±10. 04	1. 279±0. 002	1. 261±0. 011	2400±29	282. 8±10. 0
A854-e	IPH1058	11. 36±0. 02	48. 58±0. 26	1. 169±0. 004	1. 167±0. 011	818±9	332. 7±19. 6
A854-d	IPH1064	469. 80±1. 59	156. 09±1. 15	1. 375±0. 002	1. 279±0. 010	11558±121	222. 3±5. 0
A854-c	IPH1065	1043. 75±3. 55	3108. 90±26. 06	1. 122±0. 003	1. 205±0. 010	1214±14	No result
A911-e	IPH1059	5. 56±0. 01	37. 32±0. 09	1. 392±0. 002	1. 150±0. 005	514±2	166. 0±1. 6
A911-d	IPH1042	334. 77±2. 33	125. 15±1. 67	1. 411±0. 005	1. 305±0. 022	10475±224	216. 2±10. 2
A911-c	IPH1043	598. 30±3. 18	4313. 14±40. 87	1. 251±0. 004	1. 317±0. 015	549±8	424. 5±47. 9

* 牙化石样品名称后的-e,-d 和-c 分别指示该样品的牙釉质、牙本质和牙骨质
** 用于计算的放射性衰变常数分别为： $\lambda_{230} = 9.1577 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$, $\lambda_{234} = 2.8263 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ 和 $\lambda_{238} = 1.551 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1} [22]$

封闭性,用这些离散的同位素活度比计算 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 年代则得到不一致的结果,最小为 $139 \pm 2\text{ka}$ 而最大为 $425 \pm 48\text{ka}$ (见表 3)。样品中 A854 牙釉质的表观年代 ($333 \pm 20\text{ka}$) 比牙本质更老 ($223 \pm 5\text{ka}$)。而在这颗化石的牙骨质中 $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$ 系统超过衰变平衡,从

而无法计算年代。这可能是由于 U 淋失或外界 ^{230}Th 加入所致。相比之下,另外 3 个样品的牙釉质都给出较年轻的结果 ($139 \pm 2\text{ka}$ 到 $186 \pm 3\text{ka}$),牙本质给出中间值 ($144 \pm 2\text{ka}$ 到 $243 \pm 6\text{ka}$),而牙骨质则给出较老的表观年代 ($208 \pm 3\text{ka}$ 到 $425 \pm 48\text{ka}$)。

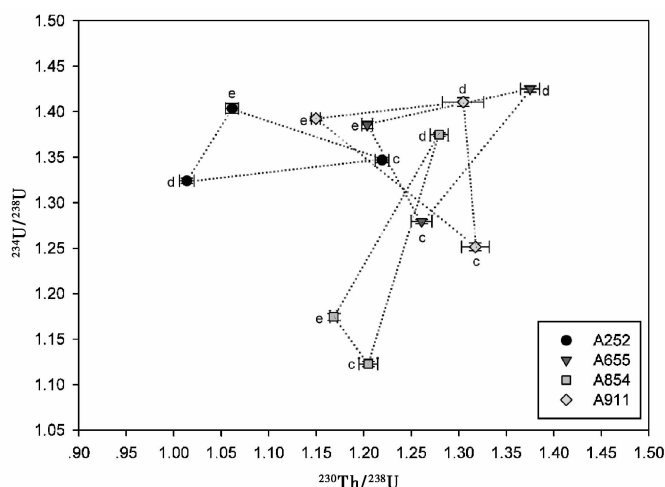


图4 Loreto 牙化石样品的同位素活度比 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$

图中 e, d 和 c 分别代表牙釉质、牙本质和牙骨质

Fig. 4 Plot of activity ratio of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vs. $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ for Loreto teeth.

Where e, d and c represent dental tissues of enamel, dentine and cementum, respectively

4 结论

从本文的研究中,我们总结出如下结论:

1) UTEVA树脂柱可以提纯牙化石 HNO_3 溶液中的 U,但不能有效提纯 Th。这很可能是因为牙化石富含磷酸盐,导致在 HNO_3 介质中大量 Th 以磷酸络合物形式存在,只有少量的 Th ($\leq 10\%$) 与 HNO_3 络合而被 UTEVA 树脂吸附。2) 用 0.01N HF 和 0.5N HNO_3 清洗测量系统 3~5 分钟,可以把仪器背景对样品测量的影响降低到 $<1\%$ 的水平。由实验室化学分析和同位素示踪剂带来影响,尤其在 m/z 为 232, 234 和 235 处,可能大于仪器背景。3) 对标准样品 HU-1 的测量表明,本台 ICP-QMS 的 U 和 Th 同位素测量准确度和精度不及 TIMS 和 MC-ICP-MS,但可满足初步测定样品 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 年代的需要。4) ICP-QMS 对 4 个牙化石样品不同组织的分析表明,在 2σ 误差水平 U 和 Th 含量测量精度可达 $\leq 1\%$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 活度比的数据精度分别为 $0.2\% \sim 0.4\%$ 和 $0.4\% \sim 1.7\%$ 。5) 虽然牙化石的 U 含量高,但它不是 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 测年的理想样品。各牙组织在埋藏过程中可能经历大不相同的 U 迁移史,因而它们现今的 U-Th 同位素活度比可能显著地离散,当然它们的 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ 表现年龄也就会互不一致。U-Th 同位素分析与电子自旋共振测年技术相结合或可更好地估计牙化石的地质年代^[30~34]。

Roma, Italy) 为本文提供牙化石样品;感谢 Louise Bordier (LSCE, France) 为完成 ICP-QMS 测量给予的大量帮助;感谢沈冠军教授(南京师范大学)对 U-Th 化学分析的指导,并且感谢周力平教授(北京大学)对本文工作的鼓励和支持(This is LSCE contribution 4758)。

参考文献 (References)

- Ivanovich M, Harmon R S. Uranium Series Disequilibrium: Application to Environmental Problems in the Earth Sciences. Oxford: Oxford University Press, 1992. 1~910
- Bourdon B, Henderson G M, Lundström C C *et al.* Uranium-series geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, **52** (1): 1~656
- Edwards R L, Chen J H, Wasserburg G J. U-238-U-234-Th-230-Th-232 systematics and the precise measurement of time over the past 500000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, **81** (2~3): 175~192
- 程海. 铀系年代学新进展——ICP-MS ^{230}Th 测年. 第四纪研究, 2002, **22**(3): 292
Cheng Hai. Progress in U-series chronology: ICP-MS ^{230}Th dating. *Quaternary Sciences*, 2002, **22**(3): 292
- Shen C C, Lin H T, Chu M F *et al.* Measurements of natural uranium concentration and isotopic composition with permil-level precision by inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, **7**, Q09005, doi: 10.1029/2006GC001303
- Luo X Z, Rehkamper M, Lee D C *et al.* High precision Th-230/Th-232 and U-234/U-238 measurements using energy-filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1997, **171** (1~3): 105~117

致谢 感谢 Marcello Piperno 教授 (Università di

- 7 沈冠军. 洞穴地点骨化石铀系年龄可信度的讨论. 第四纪研究, 2007, **27**(4): 539 ~ 545
Shen Guanjun. Discussion of the reliability of U-series dating of fossil bones from karstic caves. *Quaternary Sciences*, 2007, **27**(4): 539 ~ 545
- 8 Schwarcz H P, Simpson J J, Stringer C B. Neanderthal skeleton from Tabun: U-series data by gamma-ray spectrometry. *Journal of Human Evolution*, 1998, **35**(6): 635 ~ 645
- 9 Simpson J J, Grun R. Non-destructive gamma spectrometric U-series dating. *Quaternary Science Reviews*, 1998, **17**(11): 1009 ~ 1022
- 10 Yokoyama Y, Falgueres C, Semah F *et al.* Gamma-ray spectrometric dating of late *Homo erectus* skulls from Ngandong and Sambungmacan, Central Java, Indonesia. *Journal of Human Evolution*, 2008, **55**(2): 274 ~ 277
- 11 Yokoyama T, Makishima A, Nakamura E. Precise analysis of U-234/U-238 ratio using UO₂ + ion with thermal ionization mass spectrometry for natural samples. *Chemical Geology*, 2001, **181**(1 ~ 4): 1 ~ 12
- 12 Goldstein S J, Stirling C H. Techniques for Measuring Uranium-series Nuclides: 1992 ~ 2002. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, **52**(1): 23 ~ 57
- 13 Andersen M B, Stirling C H, Potter E K *et al.* Toward epsilon levels of measurement precision on U-234/U-238 by using MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, **237**(2 ~ 3): 107 ~ 118
- 14 Fietzke J, Liebetrau V, Eisenhauer A *et al.* Determination of uranium isotope ratios by multi-static MIC-ICP-MS: Method and implementation for precise U- and Th-series isotope measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, **20**(5): 395 ~ 401
- 15 Makishima A, Chekol T A, Nakamura E. Accurate determination of U-234/U-238 and Th-230/Th-232 for U-Th disequilibria studies by MC-ICP-MS with simple bracketing. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, **22**(11): 1383 ~ 1389
- 16 Douville Eric, Salle Eline, Frank Norbert *et al.* Rapid and accurate U-Th dating of ancient carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. *Chemical Geology*, 2010, **272**(1 ~ 4): 1 ~ 11
- 17 Lefèvre D, Raynal J P, Vernet G *et al.* Tephro-stratigraphy and the age of ancient southern Italian Acheulean settlements: The sites of Loreto and Notarchirico (Venosa, Basilicata, Italy). *Quaternary International*, 2010, **223**(1): 360 ~ 368
- 18 Alberdi M T, Caloi L, Palombo M R. The Quaternary fauna of Venosa: Equids. *Bulletin du Musée d'Anthropologie Préhistorique de Monaco*, 1988, **31**(1): 5 ~ 39
- 19 Driessens F C M. The mineral in bone, dentine and tooth enamel. *Bulletin de la Société Chimique de Belgique*, 1980, **89**(1): 663 ~ 689
- 20 Horwitz E P, Dietz M L, Chiarizia R *et al.* Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 1992, **266**(1): 25 ~ 37
- 21 McDermott F, Elliott T R, Vancalsteren P *et al.* Measurement of Th-230/Th-232 ratios in young volcanic rocks by single-sector thermal ionization mass-spectrometry. *Chemical Geology*, 1993, **103**(1 ~ 4): 283 ~ 292
- 22 Cheng H, Edwards R L, Hoff J *et al.* The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chemical Geology*, 2000, **169**(1 ~ 2): 17 ~ 33
- 23 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. *Chemical Geology*, 2002, **188**(3 ~ 4): 171 ~ 191
- 24 Ludwig K R, Simmons K R, Szabo B J *et al.* Mass-spectrometric Th-230-U-234-U-238 dating of the Devils-Hole calcite vein. *Science*, 1992, **258**: 284 ~ 287
- 25 Hoffmann D L, Prytulak J, Richards D A *et al.* Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, **264**(2 ~ 3): 97 ~ 109
- 26 Pike A W G, Pettitt P B. U-series dating and human evolution. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, **52**(1): 607 ~ 630
- 27 Grün R, Aubert M, Hellstrom J *et al.* The challenge of direct dating old human fossils. *Quaternary International*, 2010, **223 ~ 224**(1): 87 ~ 93
- 28 Kohn M J, Schoeninger M J, Barker W W. Altered states: Effects of diagenesis on fossil tooth chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**(18): 2737 ~ 2747
- 29 Trueman C N, Tuross N. Trace elements in recent and fossil bone apatite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, **48**(1): 489 ~ 521
- 30 Grün R, Huang P, Huang W *et al.* ESR and U-series analyses of teeth from the palaeoanthropological site of Hexian, Anhui Province, China. *Journal of Human Evolution*, 1998, **34**(6): 555 ~ 564
- 31 Wagner G A, Krbetschek M, Degering D *et al.* Radiometric dating of the type-site for *Homo heidelbergensis* at Mauer, Germany. *Proceeding of the National Academy of Science of the United States of America*, 2010, **107**(46): 19726 ~ 19730
- 32 Shao Q, Bahain J J, Falguères C *et al.* New ESR/U-series data for the early Middle Pleistocene site of Isernia la Pineta, Italy. *Radiation Measurements*, 2011, **46**(9): 847 ~ 852
- 33 Shao Q. Combined ESR/U-series dating of fossil teeth from Middle Pleistocene sites in Northern Europe and Mediterranean area: Contributing to the chronology of the Acheulean settlements of Europe. Paris: The Ph. D Thesis of Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, 2011. 1 ~ 276
- 34 Yin G M, Bahain J-J, Shen G J *et al.* ESR/U-series study of teeth recovered from the palaeoanthropological stratum of the Dali Man site (Shaanxi Province, China). *Quaternary Geochronology*, 2011, **6**(1): 98 ~ 105

THE APPLICATION OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY TO FOSSIL TEETH FOR U-TH ISOTOPE ANALYSIS

Shao Qingfeng^① E. Douville^② N. Frank^② M. Fontugne^② J. -J. Bahain^① C. Falguères^①

(^①Département de Préhistoire du Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR 7194 CNRS, 1 rue René Panhard, F-75013 Paris, France;

^②Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, UMR 8212 CNRS-CEA-UVSQ, Domaine du CNRS, F-91198 Gif/Yvette cedex, France)

Abstract

Over the past two decades TIMS and MC-ICP-MS have become the main techniques used for high-precision of ²³⁰Th/U dating studies. Recently, a relatively simply and cheap technique for U-Th isotopic analysis was developed by using Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry (ICP-QMS). With precisions about 0.3% and 1% for U and Th isotope analyses, this technique has the ability to estimate sample's ²³⁰Th/U age with 1% ~ 10% uncertainty. In this work, we use this new technique analyzed four fossil teeth coming from the Acheulian site of Venosa Loreto, southern Italy, where the faunal remains indicate an early Middle Pleistocene age. The previously published purification procedure of U and Th by UTEVA resins was modified for the fossil teeth. The UTEVA resins can efficiently extract U but not Th from the HNO₃ solution of dental samples, in the presence of large amount of phosphates. In the present work, Th was allowed to co-precipitate with iron, then was loaded on anion exchange resin column in 7N HNO₃ condition. In such strong HNO₃ solution Th will be fixed onto the column, and can be diluted by 6N HCl. The U-Th isotope analysis with ICP-QMS was carried out on each dental tissue (enamel, dentine and cementum) of fossil teeth and yielded data with precision on average of 0.3% and 0.6% for ²³⁸U and ²³²Th contents, and of 0.3% and 0.8% for activity ratios of ²³⁴U/²³⁸U and ²³⁰Th/²³⁸U at 2σ uncertainty level, respectively. Our results show that U-contents in fossil teeth can be as high as 1000 ppm, but may differ from tissues by 1 ~ 2 orders of magnitude. On the other hand, for each tooth, dental tissues show substantial dispersion (>2σ) in their activity ratios of ²³⁴U/²³⁸U and ²³⁰Th/²³⁸U, consequently leading to scattered ²³⁰Th/U dates, ranging from 139±2ka to 425±48ka. Fossil teeth thus are not ideal targets for ²³⁰Th/U dating because of their open-system behavior, but the measured present-day U-Th isotopic information is useful for simulation of U-uptake histories experienced by dental tissues, and a combination of U-series and ESR analyses on fossil teeth seems a better way for age estimation.

Key words ICP-QMS, U-Th isotopic analysis, fossil teeth