

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2021.0018

ZHAO Jingdong, LIU Ruilian, WANG Weicheng, et al. Terrestrial *in situ* cosmogenic nuclides (TCN) dating targets preparation: a case study of its application in Quaternary glaciations research[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2021, 43(3):767-775. [赵井东, 刘瑞连, 王潍诚, 等. 原地宇宙成因核素(TCN)测年靶标制备——以第四纪冰川研究中的应用为例[J]. 冰川冻土, 2021, 43(3):767-775.]

原地宇宙成因核素(TCN)测年靶标制备 ——以第四纪冰川研究中的应用为例

赵井东¹, 刘瑞连^{1,2}, 王潍诚³, 董子娟³, 邱锦坤³, 张亚男³, 罗崇文³

(1. 中国科学院 西北生态环境资源研究院 冰冻圈科学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 兰州大学 资源环境学院 西部环境教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 自20世纪80年代以来, 得益于高能加速器质谱的发展及其分析精度的提高, TCN测年技术得到了快速发展, 并被成功应用于解决诸多领域关键性的年代学问题研究中, 对地学的发展也起到了革命性的推动作用。TCN测年由测年靶标制备、AMS测量及数据分析等步骤组成。其中测年靶标制备直接影响AMS的测量结果, 进而影响可靠年代学框架的建立与古气候环境的重建。测年靶标制备首先是代表性样品的采集, 继而是所用靶标矿物的提纯, 再者是所测元素的分离提取, 最后是靶标压制。此处以第四纪冰川研究中应用较为广泛的TCN放射性核素¹⁰Be与²⁶Al为例, 结合冰川侵蚀与沉积地貌的分布及其特征, 从样品采集、石英提纯、¹⁰Be与²⁶Al核素的分离提取及最后的靶标压制等方面展开论述, 以期初涉第四纪冰川研究的学者提供TCN测年靶标制备的理论指导, 同时也为地学其他研究领域该测年技术的应用提供参考。

关键词: TCN测年技术; 测年靶标; ¹⁰Be与²⁶Al; 第四纪冰川

中图分类号: P931.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2021)03-0767-09

0 引言

精准测年是地学的基本研究内容之一, 也是可靠年代学框架建立和古气候环境重建的关键。随着科学技术的发展, 应用于地学研究的测年方法已达数十种, 成功地将地学由“指标为王”的研究阶段提升至“年代为王”的新的研究阶段。多数测年方法是基于放射性核素衰变规律或其结果发展起来的, 原地宇宙成因核素(terrestrial *in situ* cosmogenic nuclides, TCN)测年技术即为其中一员。宇宙成因核素是源自银河系和比例极低的河外星系的高能射线(粒子)以及来自太阳的能量较低射线(粒子)轰击大气或地表的靶元素产生的。高能射线在突破地球磁场屏障后首先与厚厚大气层中的靶元素发生核反应生成大气成因核素。如大家熟知的¹⁴C即为大气成因核素, 也是放射性元素测年技术中最早得以发

展与应用的核素^[1]。到达地表的主要为次生宇宙射线和极少量的初级宇宙射线, 这些射线与地表岩石矿物中的靶元素发生核反应生成TCNs^[2-3]。

自20世纪80年代以来, 伴随着高能加速器质谱的发展及其分析精度的提高, 产率很低的TCN测年技术得以快速发展, 并在诸多研究领域得到了应用。TCN测年技术对地学的发展也起到了革命性的推动作用, 经过30余年的发展与应用, 成功地解决了地学研究中一些关键性的年代学问题以及精准年代学框架建立的难题。因TCN测年靶标制备多使用化学成分单一、稳定且抗风化能力强的石英, 广泛存在于三大类岩石中的石英矿物可从根本上解决测试材料难以找寻的问题; TCN有效测年范围从几十年至近千万年^[4-5], 涵盖了整个第四纪; 较为一致的实验室测试标准以及可适用于全球的产率计算模式使得基于TCN测年技术建立起来的年

收稿日期: 2021-05-08; 修订日期: 2021-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41771018; 41830644; 41371028); 冰冻圈科学国家重点实验室开放基金项目(SKLCs-OP-2020-1)资助

作者简介: 赵井东, 研究员, 主要从事第四纪冰川与全球变化研究. E-mail: jdzhaol@lzb.ac.cn

代学框架具有区域乃至全球的可比性^[4,6]。

年轻且构造活跃的青藏高原是全球气候变化的驱动力与放大器^[7],发育于青藏高原的现代冰川与保存在各大山系的丰富冰川遗迹既是寒冷气候产物,也是高原隆升与冰期气候耦合的结果^[8-9]。保存在冰川地形中的各种古气候环境信息是重建青藏高原第四纪冰冻圈时空演化的关键。年代测定的精细化、古冰川的模拟重建、气候事件驱动机制的探讨等将是现阶段第四纪冰川研究的重点^[10-12]。其中精细化的TCN测年结果为检测短时间尺度冰进事件提供了可能,如不丹喜马拉雅山北坡全新世的冰川波动与北大西洋冷事件,初步确定它们通过西风环流建立了联系^[12]。这些新的进展凸显了TCN测年技术旺盛的需求与优势。

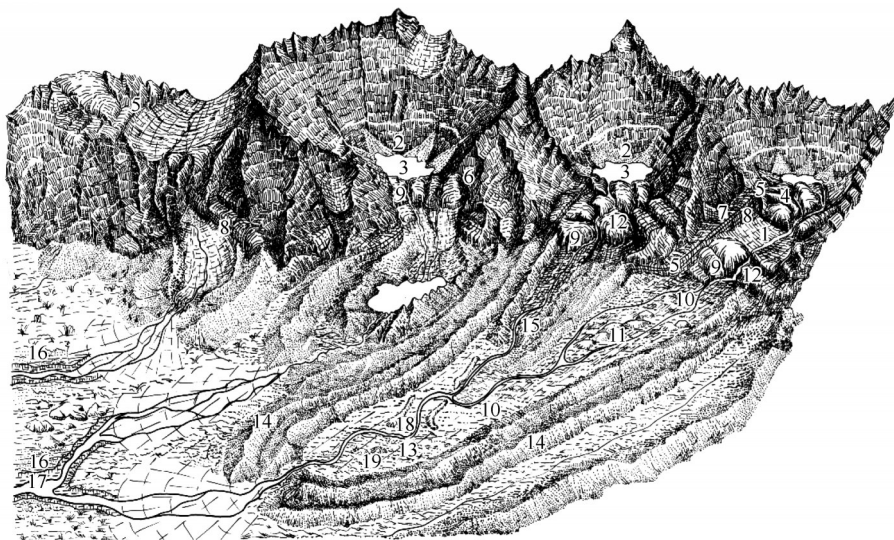
TCN测年可分为测定靶标制备、AMS(accelerator mass spectrometry)测量及数据分析等步骤组成。欧美科学家在CRONUS-Earth Project与CRONUS-EU项目的资助下,通过十多年的努力,在宇宙成因核素的半衰期修订、产率的校核、测试精度提高等方面均取得了新进展^[13]。在该测年技术日臻完善的当下,繁琐耗时的测年靶标制备及质量控制尤显关键,它不仅影响到所测目标核素的比率,而且影响到最终可靠年代学框架的建立。此处以TCN放射性核素¹⁰Be与²⁶Al在第四纪冰川研究中的应用为例,结合冰川地貌的分布特征,将从样品采集、石英提纯、拟测核素的分离提取及测年靶标压制等展开论

述。本文不仅可以促进TCN测年技术在第四纪冰川研究中的应用,也可为初涉第四纪冰川研究和地学其他领域的学者提供理论指导与参考。

1 冰川地貌分布及特征

冰川是高寒地区塑造地表形态最积极、最重要的外营力之一。冰川区大量清晰且形态独特的冰川侵蚀与沉积地形包含有重要的古气候环境变化信息,这些信息不仅是恢复古冰川作用的基础,也是重建古冰冻圈时空演化的关键。冰川地形直接地记录了古冰川的变化,其所包含的古气候环境信息是其他载体无法获取与实现的,它的不可替代性使其成为古气候环境重建的重要依据,也是率定模型输入参数与检测模型模拟结果的重要参考。

以山地冰川为例,平衡线高度(equilibrium-line altitude, ELA)之上为积累区,其下为消融区。冰川运动将积累区的物质不断输向消融区以维系其动态平衡。在此过程中,冰川通过侵蚀、搬运与沉积来塑造地表形态。冰川退缩或消失后,具有垂直地带性分布规律的冰川地貌可清晰地呈现出来(图1)。古ELA之上以角峰、刃脊等冰蚀地貌为主。古ELA附近有成群分布的冰斗。古ELA以下以冰碛地形为主,同时也发育有冰蚀地形。冰蚀地形包括U形谷、羊背岩(鲸背岩)、冰(岩)盆与冰(岩)坎等。冰碛地形有分布在冰川谷两侧,上达古ELA,下接终碛垄的侧碛垄;分布在古冰川末端,高度从数米



注: 1、冰川谷; 2、冰斗; 3、冰斗湖; 4、岩坎; 5、冰蚀上界; 6、岩墙; 7、岩肩; 8、冰川刻槽; 9、谷阶; 10、冰川床; 11、鼓丘; 12、羊背石; 13、底碛(滞碛); 14、冰进型终碛; 15、冰退型冰碛; 16、冰水砾石滩; 17、现代河床; 18、蛇形丘; 19、冰砾阜

图1 山岳冰川消退后的地貌形态素描图(据文献[14],郑本兴改绘)

Fig. 1 A drawing of glacial landforms after deglaciation (Modified from Reference [14] by Zheng Benxing)

至超百米的终碛垄;分布在两条古冰川之间或交汇处的中碛垄;散布在冰床上的底碛;分布在地势和缓山谷或山麓带的冰碛丘陵等。大面积的基岩磨光面在积累区与消融区均可发育。冰碛地形外围则是冰水沉积所成的冰水台地、冰水扇、冰水平原等。

在第四纪冰期间冰期旋回中,数次冰川作用形成了分布于不同高度的“冰斗阶梯”、嵌套的“U”形谷、成序列的冰碛地形及与之对应的冰水沉积,这些地形广布于全球的高山与高原区^[8-9,15-16]。根据地貌地层学原理,可依据它们的分布与接触关系进行相对冰川作用期次的划分,进而指导TCN样品的采集。获得AMS测试结果后,根据冰川地貌的分布及特征、冰川沉积序列、风化程度与胶结状况等可进行TCN测试结果偏差分析,如核素继承或后期暴露等的影响。

2 TCN测年样品采集

TCN的产率受大气压/海拔、地磁纬度及其强度随时间变化等的控制以及太阳活动的调制。核素浓度受样品的几何形态、风化剥蚀、地形遮蔽、积雪厚度与持续时长、土壤和植被覆盖、采样深度与沉积速率等诸多因素的影响^[1-2]。冰川侵蚀与沉积地形代表性样品的采集是获得第四纪冰川可靠测年

结果的第一步,应针对这两种地形采取相应的样品采集策略,将年龄高估与低估的影响降至最小。第四纪冰川研究中多采用¹⁰Be单一核素进行年龄测定^[17],也有采用¹⁰Be与²⁶Al双核素法进行测年结果的交叉检测或评估后期埋藏/剥蚀等的影响^[18]。

2.1 冰川侵蚀地形的TCN暴露年龄样品采集

山地冰川地貌组合为TCN测年样品的采集提供了参考(图1)。冰蚀地形具有不形变、不翻滚、几何形态稳定等特性。可在角峰、刃脊、冰斗(阶梯)、(嵌套)U形谷、羊背岩(鲸背岩)、岩(冰)盆与岩(冰)坎、基岩磨光面等冰蚀地形的适当部位采集TCN暴露测年样品[图2(a)]。在实践中,冰斗斗口的岩坎、羊背石的迎冰面、U形谷中突显的岩坎等则是优选位置。在这些地貌部位通常发育有磨光面,说明基岩表面一定厚度的岩层已被冰川磨蚀掉,理论上满足岩面暴露时TCN浓度为零的假设前提,测年结果应为冰川消退至今的暴露年龄。但在实际应用中,冰蚀基岩表层究竟被磨蚀掉多厚、有无核素继承、是否存在复杂的暴露埋藏史等问题存在争议^[19-22]。我国秦岭主峰太白山地区三爷海与二爷海基岩岩坎的¹⁰Be暴露测年的成功报道^[23]似乎表明该地区的基岩表层被冰川磨蚀达到了核素浓度为零的测年要求。已有的研究表明,针对冰蚀地形的TCN测年研究需要具体情况具体分析,不可一概而论。



(a) 帕米尔高原羊背岩



(b) 西昆仑冰川漂砾

图2 冰川地形样品采集

Fig. 2 Glacial landform and sampling, roche moutonnées of the Pamir Plateau (a) and erratic of the West Kunlun (b)

冰蚀地形TCN暴露测年样品采集需考虑周边的环境,特别是松散沉积物(土壤)和植被覆盖等的潜在影响。可根据地貌关系研判冰蚀地形的相对年龄,再结合岩性、石英含量以及采样点TCN产率来采样。一般选取保留有磨光面、暴露较好且较为平坦处采集,厚度控制在3 cm内。考虑后期室内粉

碎筛选样品的耗损,小冰期以及新近冰川退缩暴露的冰蚀地形采样1.5~2.0 kg;相对年龄较老的冰蚀地形采样量1.0~1.5 kg。

2.2 冰川沉积地形的TCN暴露年龄样品采集

冰川沉积包括由冰川直接沉积而成的冰碛,冰川与冰川融水共同作用形成的冰川接触沉积,冰川

融水径流形成的冰水沉积和接近冰川的水体中形成的冰湖(或海)沉积^[24]。被冰川裹挟搬运并最终沉积下来的物质由冰川侵蚀冰床的岩屑、谷坡滚落的寒冻风化岩屑、冰进前谷地里各种类型的沉积物以及大气降尘等组成。故冰川沉积地形具有易形变、易翻滚、几何形态不稳、易被后期外营力侵蚀搬运等不稳定特性。冰川沉积物的组成及其不稳定特性致使野外采集的样品可能存在前期暴露和后期剥蚀出露两种情况^[25],即 TCN 继承致使测得的暴露年龄比实际年龄偏老与剥蚀暴露翻滚形变导致测得的年龄比真实年龄偏年轻,进而导致同一期次的冰川沉积年龄的离散问题。冰川沉积暴露年代学样品采集应尽可能将地质地貌过程对年龄偏差的潜在影响降至最小。

对照地形图与遥感影像,新近冰川退缩印记外围小冰期所成的 1~3 道冰碛垄较易判别,在垄脊相对稳定的部位选取带有冰川磨光面或较为平整,尺寸较大的漂砾即可采样。年代久远的冰碛地形多已稳定,应在侧碛垄、终碛垄、中碛垄等垄脊相对较宽处选取底部稳定、尺寸较大、无劈裂、无明显风化或风化较弱的漂砾进行采样[图 2(b)]。较老冰碛垄上的漂砾,后期剥露远比核素继承对测年结果影响大^[25]。样品出露高度与年代数据集中度统计分析业已表明,出露高的样品组数据比矮的更集中^[26]。另外,出露高的漂砾一般稳定且尺寸也较大,样品采集时尽量选取出露高度 1.5 m 左右的漂砾,尽量避免采集出露高度小于 0.5 m 的。在地形和缓开阔的山麓带或展宽山谷中的冰碛丘陵上采样需谨慎。如塔吉克斯坦境内帕米尔山区冰碛丘陵样品的 ^{10}Be 测年结果非常分散,年龄差数万年,但同期次侧碛垄的年龄相对集中^[27];地中海东部土耳其境内 Tauride 山脉中部冰碛丘陵的 ^{36}Cl 测年结果再次证实了该现象^[28]。冰碛丘陵测试年龄分散可能是被厚层表碛覆盖的死冰在长期缓慢消融过程中物质的自然分流再聚集造成漂砾翻滚、倾斜等所致。因此,在冰碛丘陵与同期次侧碛垄共存的情况下,应采集相对稳定的侧碛垄样品。为探究被厚层表碛覆盖的死冰的消融历史,冰碛丘陵何时达到稳定则可以采集冰碛丘陵的 TCN 样品展开研究。散布在山谷中,无法进行冰川波动期次划分的底碛一般不作为样品的采集目标。

冰水沉积具有一定的分选性、成层性,组成物质的粒径较小,但也可采集 TCN 年代学样品。此

外,与冰碛地形相比较,冰水沉积相对稳定。冰水沉积与冰碛地形呈对应关系,暴露其上的砾石年龄应与冰川作用时间一致。基于剖面样品的 TCN 浓度变化拟合曲线与表层砾石的暴露年龄/TCN 浓度, Darvill 等^[29]获得了南美洲巴塔哥尼亚最南端海洋氧同位素阶段(marine oxygen isotope stage, MIS)3 广泛冰川作用的年代学证据。该研究启发我们:结合冰水沉积剖面 TCN 浓度变化曲线、表层砾石的暴露年龄与冰水沉积地形的剥蚀模式可获得冰水沉积地形的最终沉积年龄,进而获得冰川作用的年代。

2.3 冰川沉积的 TCN 埋藏年龄样品采集

TCN 测年技术不仅可测冰川侵蚀与沉积地形的暴露年龄,亦可测冰川沉积的埋藏年龄^[30]。暴露年龄可由 ^{10}Be 单一核素或 ^{10}Be 与 ^{26}Al 双核素进行测定,但埋藏年龄必须依据 ^{10}Be 与 ^{26}Al 的衰变规律,应用 ^{10}Be 与 ^{26}Al 双核素法。埋藏年龄有效测定范围为 0.3~5.0 Ma,小于或者超过这个范围的年代可作为上限或下限约束参考年龄。埋藏测年要求沉积物被快速埋藏且深度足以屏蔽后期核素的生成。此外,考虑到高能粒子核散裂反应、热中子捕获以及 μ 介子诱发的核衰变反应等均可产生 TCNs^[2],故埋藏年龄样品采集有埋深要求。对于简单埋藏测年,样品上覆沉积物厚度通常要求 10 m 以上,等时线法可通过测量一组同期埋藏样品的核素浓度从而扣除后期生成核素,因此降低了样品的埋深要求,通常埋深大于 5 m 即可。需要指出的是,埋藏测年的前提与暴露测年的正好相反,它需要样品在被埋藏时积累足以维持后期衰变所需的核素,还要求样品没有经历复杂的暴露埋藏历史。冰川沉积理论上为快速堆积物且厚度也能符合埋深要求,如 Balco 等^[30]利用冰碛埋藏的古土壤里提取的石英进行了 ^{26}Al 和 ^{10}Be 的年龄测定,进而获得了冰川沉积的约束年代。古冰川区新近工程建设开挖出露的新鲜剖面是较为理想的样品采集点,选取裹挟有古土壤或河流等其他沉积的冰川沉积剖面即可采样。为了确保样品是同时所成,采集厚度应在 0.5 m 内,水平范围在 1 m 内。

采样数量受样品的可得性、地貌的新老关系、经费支持力度等诸多因素的影响,在数量上没有严格规定。Owen 课题组在细化青藏高原及周边山地第四纪冰川演化时,将冰川波动阶段划分的限定条件定为不少于 3 个较为一致的测年结果^[31-33]。以此为参考,同时为了检测定年结果的一致性与剔除因

核素继承或后期剥蚀出露等的异常值,同一期次的冰蚀、冰碛与冰水地形的TCN暴露年代学样品较为适中的采集数量为5~7个。埋藏测年样品的采集量与暴露测年样品的相反,较年轻的地层每个样品采集量1 kg左右,较老地层的每个样品采集约1.5 kg。简单埋藏测年在同一层位采集1~2个样品即可;等时线埋藏测年法理论上至少需要采集样品3~5个。在实际应用中,一条等时线往往需要测定多个样品^[34-36],去除没有获得纯度合格的石英样品外,采集的数量要大于实测的样品个数。故在确定使用等时线埋藏测年技术测定剖面中关键层位或沉积物时,为了确保有足够核素浓度的不同样品,一条等时线的样品采集个数在10~15个为宜。

3 样品的石英提取

无论是暴露年龄(^{10}Be 单一核素或 ^{10}Be 与 ^{26}Al 双核素)还是埋藏年龄(^{10}Be 与 ^{26}Al 双核素)的测定靶标制备均需较纯的石英。利用石英与其他矿物的物理性质(如比重、磁性等)与化学性质(如与HF反应快慢等)差异,经过一系列较复杂的物理与化学过程可从样品中提取较纯石英。国内外实验室的石英提取多是在Kohl等^[37]于1992年提出的流程基础上改进的,通常包括样品粉碎筛选、 H_2O_2 与HCl/ HNO_3 浸泡、磁选、HF/ HNO_3 不同浓度混合溶液刻蚀与重液分选、ICP-MS或ICP-AES/OES检测等(图3)。具体如下。

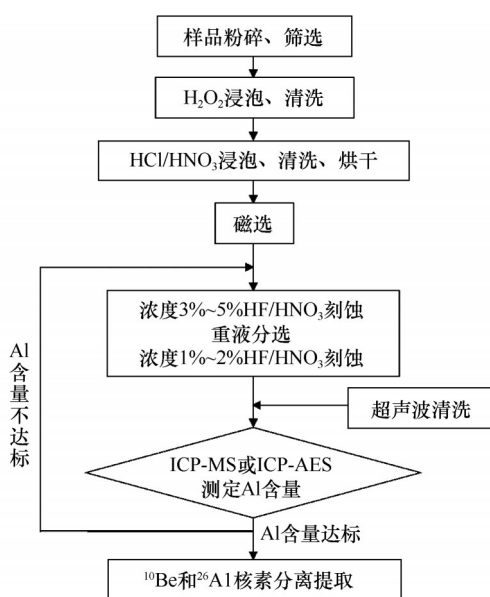


图3 样品的石英提纯实验流程图(据参考文献[37]简化)

Fig. 3 Experimental flow chart of quartz extraction and purification (Simplified from Reference [37])

(1)粉碎筛选。样品可采用机器(如颚式粉碎机、圆盘式粉碎机等)或纯人工粉碎。机器粉碎省时省力,但粉碎过程需不断调节粉碎机钳口的间距,换样品时需对机器进行彻底清洗,要求操作人员熟悉机器的性能且有一定的操作经验。对于初学者而言,一旦操作不当将导致样品损耗较多或污染。人工粉碎耗时费力,但可以控制研磨的力度与速度,减少样品的耗损,这对钻孔等量少且珍贵的样品尤为重要。人工粉碎一个样品一套筛子,可有效防止样品的污染。样品的类型、岩性以及颗粒大小等影响石英的提取。颗粒较大难以有效去除样品中潜在的包裹体;颗粒细小,HF/ HNO_3 刻蚀与清洗过程中耗损较大,重液分选时分层也很缓慢。国内外实验室多筛取粒径250~500 μm 的颗粒(欧洲有些实验室将粒径增至750 μm),100~250 μm 粒径的作为备用样品。

(2) H_2O_2 与HCl/ HNO_3 浸泡。 H_2O_2 浸泡目的是去除附着在样品表面的有机物质,有苔藓或地衣着生痕迹的样品可延长浸泡时间。用纯水冲净后再进行HCl/ HNO_3 浸泡,其间进行多次搅拌并加热,热的HCl/ HNO_3 溶液既可加快样品中碳酸盐的去除,也可加速附着在石英表面大气成因 ^{10}Be 的去除和溶解一部分杂质矿物。待反应完全,用纯水清洗至中性后放入烘箱。烘箱中尽量避免样品上下多层摆放,以免烧杯外壁颗粒掉落造成样品间的交叉污染。

(3)磁选。利用石英为抗磁性矿物,样品中部分矿物为顺磁性(如云母、角闪石等)或铁磁性(如磁铁矿、磁赤铁矿等)的特性差异,通过磁选可以去除样品中的部分杂质矿物。在操作中,为避免强磁性矿物堵塞磁选仪的滑道或磁选槽造成样品的损失或返工,可先用磁铁人工去除磁性强的铁磁性矿物。随后调节磁选仪(如LB-1型磁栏式磁选仪)的磁选电流进行2~3次分选,可有效去除全部铁磁性矿物与大部分顺磁性矿物。

(4)HF/ HNO_3 刻蚀与重液分选。对于富含石英、长石、云母等硅酸盐矿物的样品,可利用不同矿物与HF反应快慢来处理。样品称量后加入浓度3%~5%的HF/ HNO_3 混合酸液放在烤肠机上滚动加热24 h(烤肠机温度控制在60 $^{\circ}\text{C}$ 左右)。倒出废液,用纯水洗至中性并用超声波清洗数次去除颗粒表面沉淀的氟化物。当混合酸液不再浑浊即可清洗烘干进行重液分离,之后用浓度低(1%~2%)的HF/

HNO_3 混合酸液再刻蚀数次直至获得较纯的石英。此外,对于长石或云母含量较高的花岗岩等样品也可利用美国普度大学探究推广的浮选法。即在配制好可使长石、云母处于疏水状态而石英处于亲水状态的溶液中加入已使用5%的 HF/HNO_3 混合酸液浸泡数分钟后的样品,滴入3~5滴松树油或者桉树油,往去离子水中加入约3 mL冰醋酸和月桂胺的混合液并用气液混合泵将 CO_2 打入去离子水中,使长石和云母漂浮在溶液表面,石英沉于底部从而达到矿物分离的目的。该方法可在数分钟内去除95%以上的长石,极大提高了石英的纯化效率。此后可进入前一方法的后续实验直至获得较纯的石英。重液分离放在混合酸液处理过程中,一是减少需重液分离的样品量,且有利于石英与其他轻重矿物的快速分层;二是减少重液的使用量,降低重液的损耗。

(5)样品Al含量检测。在地壳中排序第三的Al存在于种类众多的硅铝酸盐中。长石是Al含量较高的一类矿物,而纯石英中不含Al。因此,可通过ICP-MS或ICP-AES/OES测定Al含量来评估提取石英的纯度。同时也可基于测定的Fe、K、Ca、Na、Mg等元素的含量来调整后续样品处理流程。对于制备 ^{10}Be 单一核素的测年靶标,提取石英的Al含量 $\leq 200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 就达到了后续实验的纯度要求;对于制备 ^{10}Be 与 ^{26}Al 双核素测年靶标,则需根据靶标测定实验室的要求进行准备。如美国Purdue大学PRIME实验室,石英中Al含量与 ^{10}Be 单一核素靶标的要求一致,200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以内即可。有的实验室要求提取石英中Al含量 $\leq 100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。如果石英中Al含量高于200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,则需要重复实验流程(4)与(5),直至含量达标(也有失败的可能)。

以上石英的提取流程可根据样品种类(石英岩、花岗岩、沉积岩等)、杂质的多少、选用颗粒的大小、包裹体的有无等进行适当调整。如果样品中含有难以去除的白云母,可通过增大磁选电流、增加浮选与清洗次数、微调重液密度等去除。

4 测年靶标制备

达标样品即可进入化学溶解, ^{10}Be 和 ^{26}Al 核素分离提取的实验流程。因大气成因 ^{10}Be 产率远高于地表矿物中原生的,附着有 ^{10}Be 的大气微粒落入样品将对测试结果产生较大影响,特别是 ^{10}Be 浓度很低的年轻暴露样品或年老埋藏样品,故该实验流程

需在超净实验室中完成。通常包括样品称量、消解、赶氟、过阴阳离子交换树脂、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀、胶体高温分解与靶标压制等(图4)。具体如下。

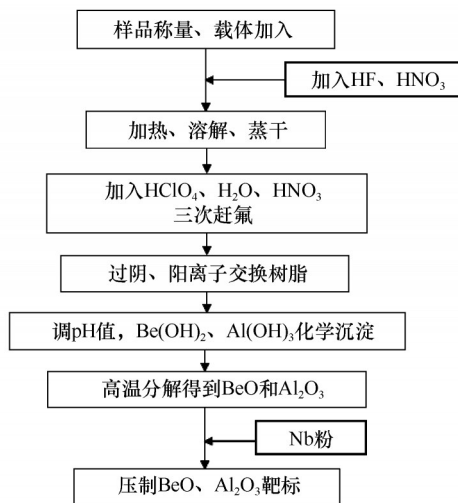


图4 TCN测年靶标制备实验流程(根据参考文献[38]简化所得)

Fig. 4 Experimental flow chart of TCN dating targets preparation (Simplified from Reference [38])

(1)样品称量、消解与赶氟。样品取用量决定于其年龄或地质地貌过程。年轻的暴露样品、时间久远的埋藏样品、快速侵蚀的样品等TCN浓度都较低,样品的使用量也较多。如地貌上判断为疑似16世纪以来冷期冰进所成的小冰期冰川地形的样品,需要至少50 g较纯石英(100 g较为理想)。较老的暴露年龄样品取用20~40 g即可。埋藏久远的样品称取量不少于50 g,稍年轻的埋藏样品可减少称取量。对于 ^{10}Be 单一核素测年靶标,需要加入已知浓度的 ^9Be 载体;对于 ^{10}Be 与 ^{26}Al 双核素测年靶标,还需额外加入扣除样品Al含量后不足的已知浓度的 ^{27}Al 载体。实验室 ^{10}Be 与 ^{26}Al 的背景值既是评估超净环境的重要指标、也是判断纯水与化学试剂纯度等的重要参考,还是计算测试结果的重要数据之一。可根据实际需求进行空白靶标的设置,通常一批次(4~6个)样品放置一个空白靶标。

向称量的Teflon烧杯中加入能完全溶解样品的浓HF和少量的浓 HNO_3 (跟随实验流程的空白样加入同量酸液),盖上杯盖加热直至样品完全溶解。对于 ^{10}Be 与 ^{26}Al 双核素样品,需要从全液中取出少许,经处理后以备测加入载体后全样的Al含量(这是最终年龄计算重要的数据之一)。去除杯盖蒸

干,随后分三次加入一定毫升数的 HClO_4 、 HNO_3 与超纯水进行蒸发赶氟。

(2)过阴阳离子交换树脂。此实验步骤的目的是用阴阳离子交换树脂吸附B、Mg、Fe、Ti等元素,再使用不同浓度的HCl溶液冲洗树脂柱,分离提取Be和Al,冲洗掉吸附在离子交换树脂柱上的其他元素。此处以大容量(20 mL)阴阳离子交换柱为例,将涡旋离心过的样品溶液转移至已备好的阴离子交换树脂柱中,排空后再加入一定量与样品溶液浓度相同的HCl溶液直至Be和Al元素均从阴离子交换树脂柱冲洗到Teflon烧杯中。所得溶液蒸干后,用标定浓度的HCl溶液冲洗至离心管中,涡旋离心后转移至已备好的阳离子交换树脂柱中,排空后用不同浓度的HCl溶液分离提取Be和Al。使用过后的阴阳离子交换树脂柱可通过一定的流程予以复原备用。

(3) $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的化学沉淀。Be和Al均为两性元素,以离子形式可分别存在于强酸或强碱溶液中,在pH值8~9的弱碱性环境下将以 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体形式析出。将从阳离子交换树脂柱上洗脱下来的含有Be和Al的溶液蒸干,用标定浓度的HCl溶液冲洗转至离心管中,向离心管中加入氨水,调节pH值使 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体析出。涡旋离心后倒掉上层清液,加入纯净水再涡旋离心清洗胶体中的无机盐3次即可。

(4)胶体高温分解与靶标压制。将 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体转至石英坩埚里加热蒸干(此处也可以向胶体中加入高纯度的 HNO_3 溶解胶体后再将溶液转至石英坩埚里蒸干)。随后将已蒸干的胶体放置马弗炉中高温分解。在获得的BeO和 Al_2O_3 中混入一定比例的Nb粉压入AMS测量指定规格的靶托里,即完成了测年靶标的制备。

在样品化学溶解, ^{10}Be 和 ^{26}Al 分离提取的实验流程中,有许多操作细节可提高测年靶标的制备质量。如 ^{10}Be 的同质异位素 ^{10}B ,若 ^{10}B 含量过高会导致 ^{10}Be 核素AMS测量出现问题,因此,B元素的有效去除直接影响AMS的测量结果。研究表明,纸张中的B含量达到可探测的浓度^[38],实验中尽量避免使用纸张擦拭盛放样品或溶液的容器,超净间最好能做到无纸化。该实验流程是在超净实验室中进行的,附着有大气成因的 ^{10}Be 和 ^{26}Al 微粒仍有落入样品的可能,做到该流程的无缝衔接,减少无效等待时间也可提高靶标的质量。

跟随测年靶标制备流程的空白靶样的 $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$ 与 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 测试值既是评估超净实验室背景值的重要指标,也是样品最终年龄计算的重要数据之一。该实验流程的质量控制对年轻的暴露测年样品与埋藏久远的沉积样品尤为重要。目前,跟随整个实验流程的空白靶样 $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$ 与 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 的比值的量级分别为 10^{-15} ~ 10^{-16} 与 10^{-15} 。对于 ^{10}Be 与 ^{26}Al 双核素测年靶标,另一个重要计算数据是样品中的Al含量,该数据的精准测定是 ^{10}Be 与 ^{26}Al 双核素测年成功的关键之一。

5 结论与展望

TCN测年技术既可测定冰川地形的暴露年龄亦可测定冰川沉积的埋藏年龄,其特有的优势与近些年呈指数增长的论文刊发量已充分说明了该测年技术对第四纪冰川研究的革命性推动作用。随着TCN测年数据的持续增加,这也使得全球范围内探讨冰川作用的同步性与异时性成为可能,冰川作用阶段的精细化可使全球与区域气候事件驱动机制的探讨得以深入。

代表性样品的采集是TCN测年靶标制备的首要条件。样品选取目前还没有较为统一规范,即便是核素继承对测年结果的影响大还是后期剥蚀暴露影响大还存在争议。基于已有的文献研读以及冰川地貌的野外考察判别,年轻的暴露年代学样品需在新鲜且有磨光面的冰蚀与冰碛地形上采集;已趋稳定的冰碛垄样品应该在远离山脊陡坡,相对较宽的垄脊处选取无明显风化剥蚀的漂砾采集。对于冰川沉积埋藏年代学样品,其有效测年范围为0.3~5.0 Ma,在确保埋深的前提下还得预判其地质年龄,以便获得可用的年龄。对于暴露测年的年轻冰川地形与埋藏测年的年老冰川沉积需采集充足的样品量。

青藏高原及周边山地地域广阔、东西南北空间跨度巨大、自然要素组合多样化。不同区域的隆升/抬升历史不尽相同、温度降水等组合造成地表剥蚀速率更是差异巨大,TCN区域产率的精确获得与校准等研究亟待展开,这对TCN测年技术在青藏高原及周边山地的第四纪冰川研究中的应用既是机遇,更是挑战。

谨以此文,纪念李吉均先生!

致谢:美国普渡大学的罗兰博士审阅了整个稿件并对石英提纯浮选与埋藏样品的等时线测定技术等

相关内容进行了修订;中国科学院地球环境研究所的周杰博士审阅了全文,在此一并感谢。

参考文献(References):

- [1] Libby W F. Radiocarbon dating [M]. Chicago: University of Chicago Press, 1952.
- [2] Gosse J C, Phillips F M. Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2001, 20: 1475-1560.
- [3] Dunai T. Cosmogenic nuclides: principles, concepts and applications in the earth surface sciences [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [4] Balco G. Glacier change and paleoclimate applications of cosmogenic-nuclide exposure dating [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2020, 48: 21-48.
- [5] Spector P, Stone J, Balco G, et al. Miocene to Pleistocene glacial history of West Antarctica inferred from nunatak geomorphology and cosmogenic-nuclide measurements on bedrock surfaces [J]. *American Journal of Science*, 2020, 320: 637-676.
- [6] Heyman J. Paleoglaciation of the Tibetan Plateau and surrounding mountains based on exposure ages and ELA depression estimates [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2014, 91: 30-41.
- [7] Pan Baotian, Li Jijun. Qinghai-Tibetan Plateau: a driver and amplifier of the global climatic change-III. the effects of the uplift of Qinghai-Tibetan Plateau on climatic changes [J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 1996, 32(1): 108-115. [潘保田, 李吉均. 青藏高原: 全球气候变化的驱动力与放大器-III. 青藏高原隆起对气候变化的影响 [J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 1996, 32(1): 108-115.]
- [8] Shi Yafeng, Cui Zhijiu, Su Zhen. The Quaternary glaciations and environmental variations in China [M]. Shijiazhuang: Hebei Science and Technology Publishing House, 2006. [施雅风, 崔之久, 苏珍. 中国第四纪冰川与环境变化 [M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 2006.]
- [9] Shi Yafeng, Zhao Jingdong, Wang Jie. New understanding of Quaternary glaciations in China [M]. Shanghai: Shanghai Popular Science Press, 2011. [施雅风, 赵井东, 王杰. 中国第四纪冰川新论 [M]. 上海: 上海科学普及出版社, 2011.]
- [10] Dong Guocheng, Zhou Weijian, Yi Chaolu, et al. The timing and cause of glacial activity during the last glacial in central Tibet based on ^{10}Be surface exposure dating east of Mount Jagang, the Xainza range [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2018, 186: 284-297.
- [11] Xu Xiangke, Yao Tandong, Xu Baiqing, et al. Glacial events during the last glacial termination in the Pagele valley, Qiongmugangri peak, southern Tibetan Plateau, and their links to oceanic and atmospheric circulation [J]. *Quaternary Research*, 2020, 95: 129-141.
- [12] Peng Xu, Chen Yixin, Li Yingkui, et al. Late Holocene glacier fluctuations in the Bhutanese Himalaya [J]. *Global and Planetary Change*, 2020, 187: 103137.
- [13] Phillips F M, Argento D C, Balco G, et al. The CRONUS-Earth project: a synthesis [J]. *Quaternary Geochronology*, 2016, 31: 119-154.
- [14] Streiff-Becker R. Glacierization and glaciation [J]. *Journal of Glaciology*, 1947, 1: 63-65.
- [15] Bennett M R, Glasser N F. Glacial geology: ice sheet and landforms (second edition) [M]. Oxford: Wiley-Blackwell, 2009.
- [16] Benn D I, Evans D J A. Glacier and Glaciation (second edition) [M]. London: Hodder Education, 2010.
- [17] Balco G. Contributions and unrealized potential contributions of cosmogenic-nuclide exposure dating to glacier chronology, 1990 - 2010 [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2011, 30: 3-27.
- [18] Lifton N, Beel C, Hättestrand C, et al. Constraints on the late Quaternary glacial history of the Inylchek and Sary-Dzaz valleys from in situ cosmogenic ^{10}Be and ^{26}Al , eastern Kyrgyz Tian Shan [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2014, 101: 77-90.
- [19] Clark D H, Bierman P R, Larsen P. Improving in situ cosmogenic chronometers [J]. *Quaternary Research*, 1995, 44: 367-377.
- [20] Briner J P, Swanson T W. Using inherited cosmogenic ^{36}Cl to constrain glacial erosion rates of the Cordilleran ice sheet [J]. *Geology*, 1998, 26: 3-6.
- [21] Bierman P R, Marsella K A, Davis P T, et al. Mid-Pleistocene cosmogenic minimum-age limits for pre-Wisconsin glacial surfaces in southwestern Minnesota and southern Baffin Island—A multiple nuclide approach [J]. *Geomorphology*, 1999, 27: 25-40.
- [22] Colgan P M, Bierman P R, Mickelson D M, et al. Variation in glacial erosion near the southern margin of the Laurentide Ice Sheet, south-central Wisconsin, USA: Implications for cosmogenic dating of glacial terrains [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2002, 114: 1581-1591.
- [23] Zhang Wei, Liu Liang, Chen Yixin, et al. Late glacial ^{10}Be ages for glacial landforms in the upper region of the Taibai glaciation in the Qinling Mountain range, China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 115: 383-392.
- [24] Embleton C, King C A M. Glacial Geomorphology [M]. London: Edward Arnold, 1975.
- [25] Heyman J, Stroeven A P, Harbor J M, et al. Too young or too old: evaluating cosmogenic exposure dating based on an analysis of compiled boulder exposure ages [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 302: 71-80.
- [26] Heyman J, Applegate P J, Blomdin R, et al. Boulder height-exposure age relationships from a global glacial ^{10}Be compilation [J]. *Quaternary Geochronology*, 2016, 34: 1-11.
- [27] Zech R, Glaser B, Sosin P, et al. Evidence for long-lasting landform surface instability on hummocky moraines in the Pamir Mountains (Tajikistan) from ^{10}Be surface exposure dating [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237: 453-461.
- [28] Çiner A, Sarıkaya M A, Yıldırım C. Late Pleistocene piedmont glaciations in the Eastern Mediterranean: insights from cosmogenic ^{36}Cl dating of hummocky moraines in southern Turkey [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2015, 116: 44-56.
- [29] Darvill C M, Bentley M, Stokes C R, et al. Extensive MIS 3 glaciation in southernmost Patagonia revealed by cosmogenic nuclide dating of outwash sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 429: 157-169.
- [30] Balco G, Stone J O H, Jennings C. Dating Plio-Pleistocene glacial sediments using the cosmic ray produced radionuclides ^{10}Be and ^{26}Al [J]. *American Journal of Science*, 2005, 305: 1-41.
- [31] Dortch J M, Owen L A, Caffee M W. Timing and climatic drivers for glaciation across semi-arid western Himalayan Tibetan orogen [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2013, 78: 188-208.
- [32] Owen L A, Dortch J M. Nature and timing of Quaternary glaciation in the Himalayan-Tibetan orogen [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2014, 88: 14-54.
- [33] Murari M K, Owen L A, Dortch J M, et al. Timing and climatic drivers for glaciation across monsoon-influenced regions of the Himalayan - Tibetan orogen [J]. *Quaternary Science Re-*

- views, 2014, 88: 159-182.
- [34] Granger D E, Gibbon R J, Kuman K, et al. New cosmogenic burial ages for Sterkfontein Member 2 Australopithecus and Member 5 Oldowan[J]. *Nature*, 2015, 522: 85-88.
- [35] Zhao Zhijun, Granger D, Zhang Maoheng, et al. A test of the isochron burial dating method on fluvial gravels within the Pulu volcanic sequence, West Kunlun Mountains, China[J]. *Quaternary Geochronology*, 2016, 34: 75-80.
- [36] Luo Lan, Granger D E, Tu Hua, et al. The first radiometric age by isochron $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ burial dating for the Early Pleistocene Yuanmou hominin site, southern China[J]. *Quaternary Geochronology*, 2020, 55: 101022.
- [37] Kohl C P, Nishiizumi K. Chemical isolation of quartz for measurement of in-situ-produced cosmogenic nuclides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 3583-3587.
- [38] Corbett L B, Bierman P R, Rood D H. An approach for optimizing in situ cosmogenic ^{10}Be sample preparation[J]. *Quaternary Geochronology*, 2016, 33: 24-34.

Terrestrial *in situ* cosmogenic nuclides (TCN) dating targets preparation: a case study of its application in Quaternary glaciations research

ZHAO Jingdong¹, LIU Ruilian^{1,2}, WANG Weicheng³, DONG Zijuan³,
QIU Jinkun³, ZHANG Yanan³, LUO Chongwen³

(1. State Key Laboratory of Cryospheric Sciences, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Key Laboratory of Western China's Environmental Systems (Ministry of Education), College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Since the 1980s, with the development of high-energy accelerator mass spectrometry and the improvement of its analysis accuracy, terrestrial *in situ* cosmogenic nuclides (TCN) dating techniques has been rapidly developed and applied, and geochronology frameworks have been established in many disciplines. More and more facts demonstrate that the TCN dating techniques have revolutionized the development of geoscience. TCN dating techniques consist of dating target preparation, accelerator mass spectrometry (AMS) measurement, data analysis and others. The quality of dating targets preparation will directly affects the AMS measurement, and then affects the reliable chronological framework establishment and palaeo-environment reconstruction. The first step of dating target preparation is the high-quality sample collection; the second is the quartz extraction and purification; the third is the ^{10}Be and ^{26}Al separation and extraction; and final is the dating targets suppression. Here, we will take TCN radionuclides ^{10}Be and ^{26}Al , which are widely used in the Quaternary glaciations research as an example, combining with the distribution and characteristics of glacial erosional and depositional landforms, sample collection, quartz extraction and purification, ^{10}Be and ^{26}Al separation and extraction and dating targets suppression to discuss its application in the Quaternary glaciations research. This paper can provide theoretical guidance for the TCN dating target preparation for the new scholars to study the Quaternary glaciations, and can also provide reference for the scholars in other geoscience fields to apply this dating techniques.

Key words: TCN dating techniques; dating targets; ^{10}Be and ^{26}Al ; Quaternary glaciations

(责任编辑: 王杰; 编辑: 庞瑜, 周成林)