

文章编号: 0254 - 5357(2013)04 - 0555 - 06

宇生核素²⁶Al/¹⁰Be埋藏测年法铝化学分析程序的改进

李海旭¹, 沈冠军^{1*}, 周耀明²

(1. 南京师范大学地理科学学院, 江苏 南京 210023;

2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 原地宇生核素²⁶Al/¹⁰Be埋藏测年法是最近十多年涌现的测年新技术之一, 广泛应用于地貌演化、古人类等研究领域, Al回收率及其纯度很大程度上决定着年代结果的精度。美国Purdue大学现用Al分离纯化程序有一些步骤尚待完善。本文通过条件实验, 对该程序提出如下修改建议: ①用38~75 μm阴离子交换树脂取代原用的75~150 μm树脂, 以减少淋洗液(0.05 mol/L草酸-0.5 mol/L盐酸)体积并实现Al与主要干扰元素Fe、Ti的定量分离; ②用阳离子交换法从草酸-盐酸中提取Al, 以规避较为冗长的化学法破坏草酸。模拟样品的分析结果表明, 经改进的两步骤可实现Al近于定量的回收, 全流程Al回收率达91%±5%, 纯度为98%。

关键词: 宇生核素; ²⁶Al/¹⁰Be埋藏测年; 铝; 分析程序; 离子交换法

中图分类号: O614.31; O614.21; P597.3; O657.75

文献标识码: A

次级宇宙射线作用于地表矿物, 会发生核反应, 生成原地宇生核素(*in situ* cosmogenic nuclides), 其中较为重要的核素有²⁶Al、¹⁰Be、²¹Ne、³⁶Cl、¹⁴C等。近十多年来由于理化测试仪器性能的大幅度提高, 尤其是专长于测量超微量核素的加速器质谱(AMS)日臻完善, 原地宇生核素在地球化学和地质年代学的研究中渐显重要性。用²⁶Al和¹⁰Be之浓度比测定埋藏事件的年代, 是在理化和地球科学界面上涌现的测年新技术之一。该法使原本“哑”的河流阶地和洞穴堆积成为测定同位素年代的样本, 在地貌演化^[1-3]、古人类^[4-6]和古气候^[7-8]等领域获得了广泛应用。

石英是²⁶Al/¹⁰Be埋藏测年的理想材料。从待研地点采得的原样, 需经一系列物理和化学方法的前期处理^[9-11], 方可获得适用于埋藏测年的纯净石英。Granger等^[1]于1997年提出了第一个从数十克石英样品中分离纯化Al、Be的埋藏测年实验方案, 在多年实践的基础上不断改进, 现这一分析程序已相对成熟^[12]。其他实验室所用化学分析程序不尽相同^[13-17], 但都引入了共沉淀、离子交换、溶剂萃取

等基本化学分离技术。当今性能最好的AMS测量¹⁰Be和²⁶Al的计数统计误差通常分别为3%~5%和5%~8%(±1σ)^[18], 因此Al的回收率及其纯度在很大程度上决定了年代结果的精度^[19]。

本实验室与美国Purdue大学的Granger教授合作, 用埋藏测年法研究我国重要早期人类遗址的年代。实践表明, 现有分离纯化Al、Be的程序仍较为冗长繁琐。分析一组6~8个样品, 从溶样到制靶用时一周以上。这一程序并有一些步骤尚待进一步完善, 其中: ①该程序用12倍柱体积(CV)的0.05 mol/L草酸-0.5 mol/L盐酸从阴离子交换树脂柱洗脱Al, 似过于冗长。张丽等^[20]建议用8 CV的0.05 mol/L草酸-0.75 mol/L盐酸, 但实验表明这样获得的Al有显量Fe的污染。②常用高氯酸破坏草酸, 这是一种简便而又有效的方法。但出于安全的考虑, Purdue实验室严格控制高氯酸的使用, 破坏Al洗脱液中的草酸, 只加数滴高氯酸, 之后用双氧水(H₂O₂)和硝酸反复处理^[12], 这一步骤耗时半天以上。此外, H₂O₂分解产生大量气泡, 容易引起样品间的交叉污染。对第①个问题, 本文拟从淋洗液组成和交换树脂粒度两方面

收稿日期: 2012-11-09; 接受日期: 2012-12-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41273067)

作者简介: 李海旭, 硕士研究生, 自然地理学专业。E-mail: haixu134@tom.com。

通讯作者: 沈冠军, 教授, 主要从事第四纪年代学研究。E-mail: gjshen@njnu.edu.cn。

进行探索,以优化条件;并拟用阳离子交换法从草酸-盐酸介质中提取 Al,以克服第②个难点。本文将报道这两条件实验的结果。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

IRIS Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES,美国 Thermo 公司)。

RY-4.5×3.5 型防腐电热板(陕西智达工贸有限公司)。

TDL-40B 型离心机(上海安亭科学仪器厂)。

JA1003N 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司)。

JB-2 型恒温磁力搅拌器(上海雷磁仪器厂新泾分厂)。

2 mL 离子交换柱(美国 Bio-Rad Lab 公司)。

阴阳离子交换树脂:AG1-X8 型阴离子交换树脂(粒径 75~150 μm,38~75 μm),AG50W-X8 型阳离子交换树脂(38~75 μm),均由 Bio-Rad Lab 公司生产。

Al、Fe、Ti、Ca、Mg 标准溶液(国家钢铁材料测试中心生产):浓度均为 1000 mg/L。

草酸、硝酸、盐酸、氨水均为优级纯,配制试剂用 Milli-Q 超纯水。

1.2 实验条件控制

1.2.1 铝洗脱液和交换树脂粒度的选择

AMS 测定 ¹⁰Be、²⁶Al 时影响离子束流强度的主要干扰元素为 Ti 和 Fe^[19]。Purdue 程序在离子交换法分离纯化 Be、Al 前,已用 1 mol/L NaOH 溶液选择性沉淀 Fe(OH)₃、Ti(OH)₄,除去了这 2 个元素的绝大部分。但限于沉淀分离法的不彻底性,或多或少总有一些 Fe、Ti 流入后续分离步骤。本文选用 Purdue 原用的 0.05 mol/L 草酸-0.5 mol/L 盐酸和张丽等^[20]推荐的 0.05 mol/L 草酸-0.75 mol/L 盐酸两种淋洗液,并选用 75~150 μm 和 38~75 μm 两种粒度的阴离子交换树脂,进行淋洗 Al、Fe、Ti 的条件实验。具体操作如下。

(1) 交换柱的准备:将 75~150 μm 或 38~75 μm 的 AG1-X8 型阴离子交换树脂装入 2 mL 的 Bio-Rad Lab 交换柱,先后用 4 CV 的 9 mol/L 盐酸和 4 CV 的 0.1 mol/L 盐酸淋洗,4 CV 纯水洗净,最后用 4 CV 0.4 mol/L 草酸平衡,备用。

(2) 取标准溶液 Al(2 mg)、Fe(1 mg)、Ti(1 mg)至 50 mL 离心管中,混合均匀,加入 0.5 mL

6 mol/L 盐酸、2 mL 纯水,滴加浓氨水至 pH 8~9,加热静置,离心,倾泌上清液,用 5 mL 纯水和 1 滴浓氨水洗液沉淀 2 次后,用 4 mL 0.4 mol/L 草酸加热溶解沉淀。

(3) 将上述溶液过阴离子交换树脂柱,5CV 的 0.4 mol/L 草酸淋洗阴离子交换树脂柱,用 0.05 mol/L 草酸-0.5 mol/L 盐酸或 0.05 mol/L 草酸-0.75 mol/L 盐酸淋洗,用 15 mL 刻度离心管承接淋洗液,每毫升取一样。

(4) 待测液中加入 0.7 mol/L 硝酸至 10 mL,用 ICP-AES 测定 Al、Fe、Ti 含量。

若用 75~150 μm 阴离子交换树脂,两种不同淋洗液 Al、Fe、Ti 的淋洗曲线于图 1、图 2 所示。

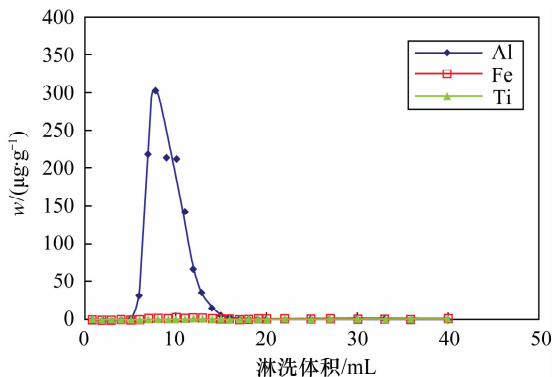


图 1 0.05 mol/L 草酸-0.5 mol/L 盐酸洗脱吸附于 75~150 μm 阴离子交换树脂 Al、Fe、Ti 的淋洗曲线

Fig. 1 Elution curves of Al, Fe and Ti on 75-150 μm anion exchange resin with 0.05 mol/L H₂C₂O₄-0.5 mol/L HCl 前 20 mL 为连续点。

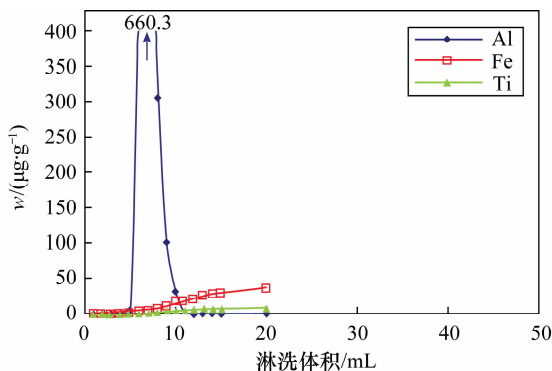


图 2 0.05 mol/L 草酸-0.75 mol/L 盐酸洗脱吸附于 75~150 μm 阴离子交换树脂 Al、Fe、Ti 的淋洗曲线

Fig. 2 Elution curves of Al, Fe and Ti on 75-150 μm anion exchange resin with 0.05 mol/L H₂C₂O₄-0.75 mol/L HCl 前 15 mL 为连续点。

从图1和图2可见,在这一条件下,由于淋洗峰拖尾,定量洗脱 Al 需用 11 CV 的 0.05 mol/L 草酸-0.5 mol/L 盐酸, Purdue 程序建议的 12 CV 因此是合理的。这一淋洗液洗至 20 CV 时,尚无显量 Fe、Ti 穿漏。若用 0.05 mol/L 草酸-0.75 mol/L 盐酸,可减少淋洗液的体积,但在 Al 全部洗下之前,已有显量 Fe、Ti 穿漏。这一淋洗液因分离效果欠佳而不宜使用。很可能事先已用其他分离步骤,张丽等^[20]给出的淋洗曲线(见原文图3)扩大了该淋洗液分离 Al 和 Fe、Ti 的效果。

若用 38~75 μm 树脂,两种不同淋洗液 Al、Fe、Ti 的淋洗曲线示于图3、图4。与图1、图2相比,图3、图4的相关淋洗峰要敏锐得多,表明颗粒较细树脂良好的分离性能。在这一情况下,8 CV 的 0.05 mol/L 草酸-0.5 mol/L 盐酸可将 Al 定量洗脱,洗至 20 CV 时,尚无显量 Fe、Ti 的穿漏。考虑到 Al 峰后沿较为陡峭,似宜将淋洗体积定在留有余地的 10 CV。用 0.05 mol/L 草酸-0.75 mol/L 盐酸,只需 5 CV 即可定量洗脱 Al,这一淋洗液也可实现 Al 与 Fe、Ti 的定量分离。但 Al 定量洗脱点与 Fe、Ti 穿漏点相去只数毫升,此实验条件因安全系数不高而不宜使用。若前一淋洗液洗脱 Al 能力欠佳的话,后一淋洗液已易引起 Fe、Ti 穿漏,而二者盐酸浓度只相差 0.25 mol/L,进一步优化的余地似已不大。

用颗粒较细树脂可能带来的不便是较低的淋洗速度。将 75~150 μm 和 38~75 μm 树脂装入 2 mL 的 Bio-Rad Lab 交换柱,用纯水淋洗,收集流出液 10 min,测量体积,得流速分别为 0.75 mL/min 和 0.43 mL/min。考虑到实际操作时一般同时分析 6~8 个样品,后一流速不构成影响实验进程的制约因素。

1.2.2 阳离子交换法分离铝和草酸

为探索用阳离子交换法从草酸-盐酸中提取 Al 的可能,需测定这一介质 Al 在 AG50W-X8 型阳离子交换树脂上的分配系数,操作步骤如下。

(1)称取 AG50W-X8 型阳离子交换树脂(38~75 μm) 15 g,用 2 mol/L 盐酸浸泡约 2 h,装柱,用 100 mL 2 mol/L 盐酸淋洗,纯水洗涤,转移至表面皿,在烘箱中 110 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 1 h。放入干燥器中冷却 1 h。

(2)烧杯中加入 1 mg 的 Al 标准溶液,蒸至近干。加入阳离子交换树脂 1.0 g,加入 0.05 mol/L 草酸-0.5 mol/L 盐酸或 0.05 mol/L 草酸-0.75 mol/L 盐酸 20 mL,搅拌 1 h。

(3)移取上清液 10 mL,测定 Al 含量。

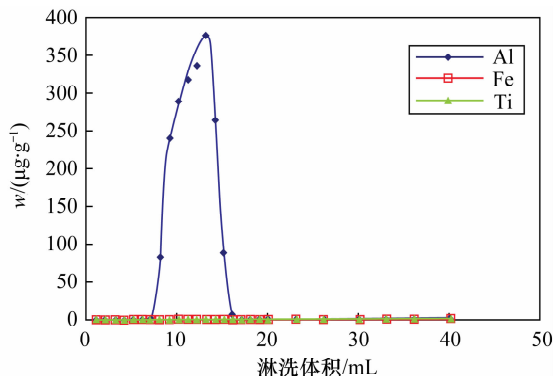


图3 0.05 mol/L 草酸-0.5 mol/L 盐酸洗脱吸附于 38~75 μm 阴离子交换树脂 Al、Fe、Ti 的淋洗曲线

Fig. 3 Elution curves of Al, Fe and Ti on 38-75 μm anion exchange resin with 0.05 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.5 mol/L HCl 前 20 mL 为连续点。

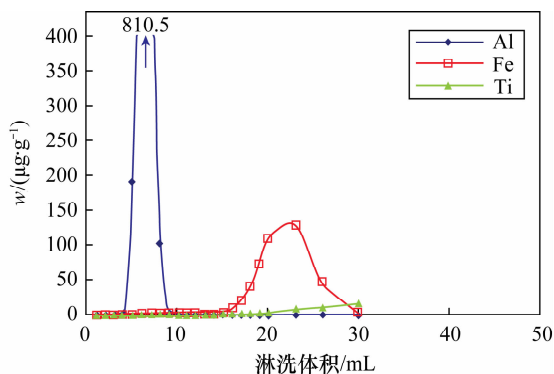


图4 0.05 mol/L 草酸-0.75 mol/L 盐酸洗脱吸附于 38~75 μm 阴离子交换树脂 Al、Fe、Ti 的淋洗曲线

Fig. 4 Elution curves of Al, Fe and Ti on 38-75 μm anion exchange resin with 0.05 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0.75 mol/L HCl 前 20 mL 为连续点。

所得结果列于表1。表1结果表明,在上述两种草酸-盐酸淋洗液中,阳离子交换树脂对 Al 均有较强的吸附作用。

表1 阳离子交换树脂上分配系数

Table 1 Cation exchange distribution coefficients

介质	Al 分配系数
0.05 mol/L 草酸-0.5 mol/L 盐酸	186.1 \pm 2.1
0.05 mol/L 草酸-0.75 mol/L 盐酸	95.3 \pm 1.4

将装有 38~75 μm 的 AG50W-X8 型阳离子交换树脂的交换柱与阴离子交换树脂柱相接,从后者流出的 0.05 mol/L 草酸-0.5 mol/L 盐酸 Al 淋洗液直接通过已用该浓度混合酸平衡的阳离子交换树脂柱,用 4 CV 的 1.0 mol/L 盐酸洗净草酸后,用 4

CV的4.0 mol/L盐酸洗脱Al。Al全程淋洗结果如图5所示。用该法从草酸-盐酸介质中提取Al,回收接近定量,操作亦较为方便。

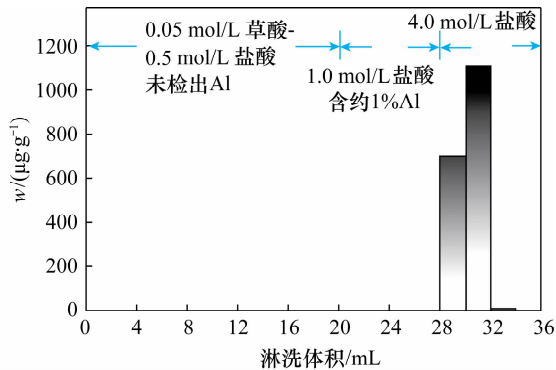


图5 阳离子交换树脂柱从草酸-盐酸中提取Al淋洗结果
Fig. 5 Extraction of Al from $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -HCl with cation exchange resin

2 模拟样品分析

取标准溶液 Al(2 mg)、Fe(1 mg)、Ti(1.5 mg)、Ca(1 mg)、Mg(0.2 mg)作模拟样,按图6所示的实验流程分析。Al最终回收率为 $91\% \pm 5\%$,较为重要的损失发生于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀的上清液中(约4%),用4 CV的1.0 mol/L盐酸洗阳柱时,有约1%的Al被洗下。所得Al的纯度约为98%,污染物中Fe占0.6%(相当于该元素加入量的0.3%),Ca占1.4%(加入量的1.8%),未检出Ti、Mg。

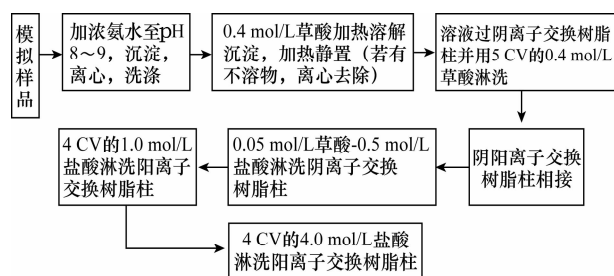


图6 模拟样品实验流程

Fig. 6 Analytical procedure for simulating samples

3 结语

通过条件实验,本文对Purdue大学现用的Al-Be分析程序提出了改进建议:用 $38 \sim 75 \mu\text{m}$ AG1-X8型阴离子交换树脂取代原用的 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 树脂;沿用原Al淋洗液(0.05 mol/L草酸-0.5 mol/L盐酸),但体积可由12 CV降至10 CV;用阳离子交换法从草酸-盐酸淋洗液中提取Al,以规避较为冗

长的化学法破坏草酸。

实际分析样品时,因前面已有NaOH沉淀一步,可除去Fe、Ti、Ca、Mg等干扰元素的大部分,最后用于制靶 Al_2O_3 纯度应比本文报道的纯度更高一些。Hunt等^[19]公布了他们所获Al中Ca、Fe、Ti的残留率,分别为 $74\% \pm 10\%$ 、 $5.8\% \pm 5.5\%$ 、 $0.6\% \pm 0.6\%$ 。与此相比,Purdue程序至少在除Ca方面更有效些。但这一程序尚有进一步改进的余地:Ca在草酸介质中不吸附于阴离子交换树脂^[21],应在这一步被定量除去;用0.05 mol/L草酸-0.5 mol/L盐酸从阴离子交换树脂柱淋洗Al时,Fe在这一条件下的分配系数为105^[21],似不应被洗下。今后应探索导致这两个干扰元素得以残存的机理,并提出有效的应对措施。

Purdue现有分析程序的另一个待改进之处或是1 mol/L NaOH选择性沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ti}(\text{OH})_4$,这一步骤操作繁琐,回收率和去污因子均不高。倘选择一种在强酸介质中可选择性萃取Fe、Ti的试剂,将其制成萃淋树脂,用萃取色层法除去干扰元素^[22],应可大大缩短操作时间,并提高Al、Be和Fe、Ti分离的效率。

4 参考文献

- [1] Granger D E, Kirchner J W, Finkel R C. Quaternary downcutting rate of the New River, Virginia, measured from differential decay of cosmogenic ^{26}Al and ^{10}Be in cave-deposited alluvium [J]. *Geology*, 1997, 25(2): 107-110.
- [2] Stock G M, Anderson R S, Finkel R C. Pace of landscape evolution in the Sierra Nevada California revealed by cosmogenic dating of cave sediments [J]. *Geological Society of America*, 2004, 32(3): 193-196.
- [3] Kong P, Granger D E, Wu F Y, Caffee M W, Wang Y J, Zhao X T, Zheng Y. Cosmogenic nuclide burial ages and provenance of the Xigeda paleo-lake: Implications for evolution of the Middle Yangtze River [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 278: 131-141.
- [4] Shen G J, Gao X, Gao B, Granger D E. Age of Zhoukoudian *Homo erectus* determined with $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ burial dating [J]. *Nature*, 2009, 458(7235): 198-200.
- [5] Carbonell E, de Castro J M B, Parés J M, Pérez-González A, Cuenca-Bescós G, Ollé A, Mosquera M, Huguet R, der Madeú J, Rosas A, Sala R, Vallverd J, García N, Granger D E, Martínón-Torres M, Rodríguez X P, Stock G M, Vergés J M, Allué E, Burjachs F,

- Cáceres I, Canals A, Benito A, Díez C, Lozano M, Mateos A, Navazo M, Rodríguez J, Rosell J, Arsuaga J L. The first hominin of Europe [J]. *Nature*, 2008, 452 (7186): 465 – 469.
- [6] Partridge T C, Granger D E, Caffee M W, Clarke R J. Lower Pliocene hominid remains from Sterkfontein [J]. *Science*, 2003, 300(5619): 607 – 612.
- [7] Balco G, Rovey II C W. An isochron method for cosmogenic-nuclide dating of buried soils and sediments [J]. *American Journal of Science*, 2008, 308 (10): 1083 – 1114.
- [8] Granger D E, Fabel D, Palmer A N. Pliocene-Pleistocene incision of the Green River ‘Kentucky’ determined from radioactive decay of cosmogenic ^{26}Al and ^{10}Be in Mammoth Cave sediments [J]. *GSA Bulletin*, 2001, 113(7): 825 – 836.
- [9] 那春光,孔屏,黄费新,肖伟. 原地生成宇宙成因核素 ^{10}Be 和 ^{26}Al 样品采集及处理 [J]. *岩矿测试*, 2006, 25(2): 101 – 106.
- [10] 张丽,武振坤,宋少华,常宏,赵国庆. 原地宇宙成因核素暴露测年方法中石英的提取 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(5): 780 – 787.
- [11] Kohl C P, Nishiizumi K. Chemical isolation of quartz for measurement of in-situ-produced cosmogenic nuclides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(9): 3583 – 3587.
- [12] Isotope separation quartz chemistry: ^{10}Be and ^{26}Al extraction [EB/OL]. [http://www.physics.purdue.edu/primelab/MSL/Flowchart % 20 copy. jpg](http://www.physics.purdue.edu/primelab/MSL/Flowchart%20copy.jpg).
- [13] UVM Cosmogenic Laboratory-Be/Al extraction [EB/OL]. [http://www.uvm.edu/cosmolab/be _ al _ extraction_v6. pdf](http://www.uvm.edu/cosmolab/be_al_extraction_v6.pdf).
- [14] Extraction of Al and Be from quartz for isotopic analysis [EB/OL]. [http://depts.washington.edu/cosmolab/chem/Al-26_Be-10. pdf](http://depts.washington.edu/cosmolab/chem/Al-26_Be-10.pdf).
- [15] Cosmogenic Isotopes Lab [EB/OL]. [http://www. public. asu. edu/ - aheimsat/yakattacklab. html](http://www.public.asu.edu/~aheimsat/yakattacklab.html).
- [16] Chemical Separation of Al and Be from Quartz-bearing rocks [EB/OL]. [http://www. geog. ucsb. edu/ - bodo/ pdf/bookhagen_chemSeparation_UCSB. pdf](http://www.geog.ucsb.edu/~bodo/pdf/bookhagen_chemSeparation_UCSB.pdf).
- [17] 卢仁,林杨挺,欧阳自远,李春来,周卫健. 陨石中宇宙成因核素 ^{10}Be 和 ^{26}Al 的化学分离纯化 [J]. *地球化学*, 2008, 37(2): 149 – 156.
- [18] 沈冠军. 原地宇生核素埋藏测年法:最新进展及其在中国早期人类遗址年代研究中的应用前景 [J]. *第四纪研究*, 2012, 32(3): 382 – 387.
- [19] Hunt A L, Larsen J, Bierman P R, Petrucci G A. Investigation of factors that affect the sensitivity of accelerator mass spectrometry for cosmogenic ^{10}Be and ^{26}Al isotope analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80: 1656 – 1663.
- [20] 张丽,周卫健,常宏,赵国庆,宋少华,武振坤. 暴露测年样品中 ^{26}Al 和 ^{10}Be 分离及其加速器质谱测定 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(1): 83 – 89.
- [21] Strelow F W E, Liebenberg C J, Toerien F V S. Accurate silicate analysis based on separation by ion-exchange chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1969, 47: 251 – 260.
- [22] Dietz M L, Horwitz E P, Sajdak L R, Chiarizia R. An improved extraction chromatographic resin for the separation of uranium from acidic nitrate media [J]. *Talanta*, 2001, 54: 1173 – 1184.

Improvements for Analytical Procedure of Al for Cosmogenic $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ Burial Dating

LI Hai-xu¹, SHEN Guan-jun^{1*}, ZHOU Yao-ming²

(1. School of Geographical Sciences, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China;

2. School of Chemistry and Material Sciences, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: *In situ* cosmogenic $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ burial dating, one of the dating methods that has emerged over the past several years, has been widely applied in geomorphology, archaeology and other science disciplines. The chemical recovery and purity of Al is one of the key factors to yield high-precision age results. Further improvements are needed for several steps for separating and purifying Al in the current chemical procedure of Purdue University. Based on results of conditional experiments, this study proposes the following suggestions for refining the procedure: 1) 38 – 75 μm , instead of 75 – 150 μm , anion exchange resin should be used to reduce the volume of eluting solution (0.05 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 0.5 mol/L HCl) and to separate Al from its major interference elements of Fe and Ti; 2) Cation exchange resin can be used to extract Al from $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -HCl solution to avoid the time-consuming decomposition of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ by chemical reagents. The analyses of simulating samples show that quasi quantitative recovery of Al is realized by using the above two refined steps and the whole procedure recovery of Al reached 91% $\pm 5\%$ with a purity of 98%.

Key words: cosmogenic nuclides; $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ burial dating; Al; analytical procedure; ion exchange method