

α 铀系测年对洞穴碳酸盐沉积物中 碎屑岩物质影响的祛除研究

王 华^{1, 3, 4)}, 殷建军^{2, 3, 4)}, 俞建国^{1, 3, 4)}, 黄秋英^{1, 3, 4)}, 林玉石^{1, 3, 4)}

1) 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004;

2) 西南大学地理科学学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715;

3) 国土资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004;

4) 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 广西桂林 541004

摘 要: 洞穴碳酸盐沉积物常因为含有碎屑岩物质, 而导致测年精度下降, 甚至导致测年失败。通过对干扰物的 X 射线荧光分析, 发现 Mg、Ca、P、Si、Al 等元素含量尤其高, 其矿物组成可能为方解石、磷酸盐、硅酸盐、铝盐、粘土矿物、石英、云母类。通过改进化学流程, 在化学处理过程中将含量高的 P、Al、Si 元素祛除, 提高了测量精度, 说明此改进有利于含碎屑物质的洞穴碳酸盐沉积物的 α 铀系年龄研究。

关键词: α 铀系测年; 碎屑岩物质; 干扰祛除

中图分类号: P578.5; P579.1 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2012.06.12

The Removal of the Disturbance of the Clastic Rock Material from Cave Carbonate Sediments in Alpha U-series Dating Method

WANG Hua^{1, 3, 4)}, YIN Jian-jun^{2, 3, 4)}, YU Jian-guo^{1, 3, 4)}, HUANG Qiu-ying^{1, 3, 4)}, LIN Yu-shi^{1, 3, 4)}

1) Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, Guangxi 541004;

2) Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir of Ministry of Education,
School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715;

3) Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources/Guangxi Zhuang Autonomous Region,
Guilin, Guangxi 541004;

4) International Research Center on Karst under the Auspices of UNESCO, Guilin, Guangxi 541004

Abstract: As cave carbonate sediments usually contain some clastic rock materials, the accuracy of the alpha U-series dating may decrease, which even leads to the failure of the U-series dating. X ray fluorescence analysis reveals that such elements as Mg, Ca, P, Si and Al are especially high in the disturbing materials, and the mineral compositions of these elements may be calcite, phosphate, silicate, aluminum salt, clay materials, quartz and mica. The authors changed the chemical process, removed the high level elements like P, Al, Si, and improved the accuracy of the measurements. The results obtained by the authors can improve the research on cave carbonate sediments which contain clastic rock materials.

Key words: alpha U-series dating; clastic rock materials; disturbance removal

α 铀系测年是用于年龄小于 38 万年的地质样品的传统测年方法(夏明等, 1989; 陈文寄等, 1999), 目前被广泛应用于气候环境变化研究中对洞穴沉积物的定年(汪训一, 1985; 沈冠军等, 1992a, b; 赵树森等, 1986, 1989; 马志邦等, 2010; 杨琰, 2006)和古

人类研究(陈铁梅等, 1987; 汪永进等, 1999; 张新锋等, 2004; 沈冠军等, 2004, 2007; 武仙竹等, 2006; 刘武等, 2009; 涂华等, 2011)。洞穴碳酸盐沉积物石笋、钟乳石、钙华等古气候地质记录体是 α 铀系定年的理想材料, 由于其连续沉积性好、相对其他类

本文由中国地质调查局地质调查项目“高分辨率洞穴石笋记录气候突变及其规律性研究”(编号: 1212011087115)资助。

收稿日期: 2012-08-23; 改回日期: 2012-09-26。责任编辑: 魏乐军。

第一作者简介: 王华, 女, 1957 年生。高级工程师。长期从事同位素分析测试和同位素地球化学研究。通讯地址: 541004, 广西桂林七星路 50 号。电话: 0773-5827074。E-mail: wanghual@163.com。

型样品受干扰少、样品比较纯净、适合于 α 铀系测年。但由于地质环境条件的影响,不同地区和特殊环境下形成的许多洞穴碳酸盐沉积物均为不纯的碳酸盐沉积物(夏明等, 1986a, b, 1987), 其中碎屑岩物质、特别是粘土矿物的存在严重影响 α 铀系测年的准确度(陈铁梅等, 1990; 林敏等, 2005; 王华等, 2000, 2008a, b), 本文通过对传统化学流程进行改进, 以对不纯碳酸盐沉积物、特别是含碎屑岩物质、粘土矿物的样品进行准确定年。

1 传统实验流程

1.1 样品预处理

将野外采集的石笋样品清除表面污物后, 选取较新鲜部分研磨至小于 100 目, 视样品中铀含量和样品的纯度称取适量样品, 在常温下用浓 HCl 溶解。

1.2 共沉淀

待样品全部溶解后, 视样品的铀含量加入 ^{232}U - ^{228}Th 平衡示踪剂, 在溶液中加入 10 mg FeCl_3 做载体, 加入去离子水, 在电炉上加热、平衡、驱尽 CO_2 , 并用 NH_4OH 调 $\text{pH}=10$, 静置 24 h, 待 U 和 Th 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀。

1.3 萃取去铁

加 10 mL 热的 8 mol/L HCl, 并将蒸干物溶解, 按 1:1 的比例加入乙丙醚, 将溶液倒入分液漏斗在振荡机上萃取 15 min, 用吸管吸出有机相, 即萃取 Fe。加热、蒸干, 上柱备用。

1.4 分离与纯化

U 和 Th 的分离与纯化原来采用的是国产强碱性苯(乙烯阴离子交换树脂)交换柱高 20 cm, 本研究通过改进, 使用美国 BIO RAD AG1-X8 Resin Cl 型树脂(100~200 目)柱高 8 cm 的小柱。其主要步骤为: 用 8 mol/L HCl 取出沉淀物, 倾入阴离子交换柱(10 cm $\times$ 1 cm)。Th 和 Al 可以通过此柱, U 和 Fe 则被

树脂吸附。用 8 mol/L NH_4NO_3 -0.1 mol/L HNO_3 洗去 Fe, 0.1 mol/L HNO_3 洗脱 U, 蒸干。将含 Th 的 HCl 溶液蒸至 <20 mL, 用 7 mol/L HNO_3 中取出沉淀物倾入同一交换柱。7 mol/L HNO_3 洗去 Al 等杂质, 8 mol/L HCl 洗脱 Th, 蒸干(马志邦等, 2002)。经纯化的 U 和 Th 用电沉积方法, 制备成 α 薄源备测量。

1.5 α 谱测量

α 谱测量是用 EG&G Octete 公司生产的 PLUS 4-unit Alpha Spectrometer 上完成的, 真空度约为 20 mT, 能量分辨率为约 19 keV。获得 U 和 Th 同位素的 α 谱后, 进行数据处理和可变本底及其他因子的校正。

2 传统方法测试结果分析

2.1 不纯碳酸盐石笋含碎屑岩物质干扰实验结果的现象

由于样品中含有较多碎屑岩物质, 含有粘土矿物, 按照传统实验流程在化学制片中会存在几种情况: ①调制 U、Th 电解液, 加入草酸铵, 溶液马上变成乳白状, 样品无法制片; ②电沉积后的不锈钢薄片上面覆盖一层白色物, 仪器检测到的图谱, 如果不用平滑线, 各个峰谱连在一起, 无法清楚地辨别 ^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{232}U 、 ^{230}Th 、 ^{228}Th 、 ^{224}Ra 每个峰谱(图 1 灰色部分)。③测量的峰谱很宽, 峰谱拖尾现象严重(图 1), 这些现象都无法正确读取, 严重影响测量精度, 干扰样品的准确定年。

2.2 不纯碳酸盐的元素含量分析

为了弄清楚不纯碳酸盐沉积物样品中存在哪些碎屑岩物质, 对 2 个石笋样品进行了 X 射线荧光光谱分析(见表 1), 其中 20 个元素的含量中 Cu、Zn、Rb、V、Cr、Ti、Ni、Mn、Sr、Zr、Ba、K、S、Na、Fe 等元素的含量在 $(1 \sim 200) \times 10^{-6}$ 之间, Mg、Ca、P、Si、Al 等元素的含量在 $(1000 \sim 3500) \times 10^{-6}$ 之间。

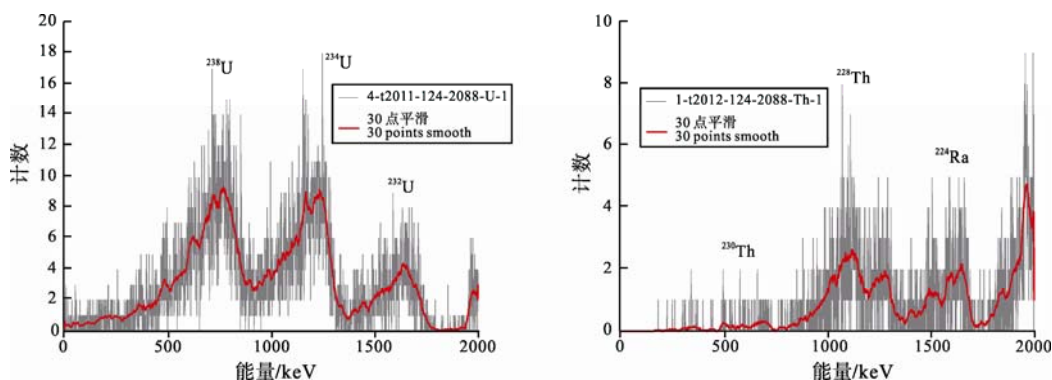


图 1 受碎屑岩物质干扰的石笋样品图谱(左为 U 谱、右为 Th 谱)

Fig. 1 The atlas of stalagmite samples disturbed by clastic rock material (left: U spectrum, right: Th spectrum)

表 1 石笋 X 荧光元素含量分析参数
Table 1 X fluorescence analyses of element content in stalagmite

元素 含量	P /10 ⁻⁶	Ti /10 ⁻⁶	V /10 ⁻⁶	Cr /10 ⁻⁶	Mn /10 ⁻⁶	Ni /10 ⁻⁶	Cu /10 ⁻⁶	Zn /10 ⁻⁶	Rb /10 ⁻⁶	Sr /10 ⁻⁶
石笋-1	575.7	35.2	2.6	3.0	13.2	1.3	0.8	0.6	0.8	38.9
石笋-2	2519.3	31.6	3.1	7.8	36.2	5.2	0.6	4.0	0.5	53.0
元素 含量	Zr /10 ⁻⁶	Ba /10 ⁻⁶	SiO ₂ (Si) /10 ⁻⁶	Al ₂ O ₃ (Al) /10 ⁻⁶	Fe ₂ O ₃ (Fe) /10 ⁻⁶	MgO (Mg) /10 ⁻⁶	CaO (Ca) /10 ⁻⁶	Na ₂ O (Na) /10 ⁻⁶	K ₂ O (K) /10 ⁻⁶	SO ₃ (S) /10 ⁻⁶
石笋-1	13.9	10.9	1524	889	217	5867	372407	178	42	136
石笋-2	14.8	28.1	1599	868	224	1056	356532	163	58	164

2.3 不纯碳酸盐沉积物矿物组成

从元素含量分析中可以看到主要的矿物有：方解石、磷酸盐矿物、硅酸盐矿物、铝盐矿物，其次是粘土矿物、石英、云母类。这些矿物多是碎屑物质由滴流水携带进入石笋，或石笋风化形成。

3 对传统方法的改进

3.1 对过量稀土元素和Si元素干扰的祛除

大多数杂质元素在用盐酸溶样转化成盐酸体系、氢氧化铁 U-Th 共沉淀、萃取、离子交换、分离等流程中都会消除，而对于一些高含量的元素和稀土(加入草酸铵后马上变成乳白色溶液)需要在样品前处理过程中，通过不同的化学手段消除干扰，如用氢氟酸、高氯酸和浓硝酸等去除部分 Si 的影响；离子交换分离法分离和纯化柱中加入抗坏血酸洗柱可将 Fe³⁺变成 Fe²⁺去除 Fe 的影响；Th 柱中加入酒石酸洗柱，络合稀土，去稀土及其它元素。

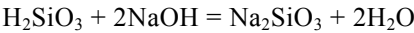
3.2 对过量P、Al元素干扰的祛除

从表 1 中可以看到干扰最大的 3 种元素是 P、Si、Al，高含量的 P 元素可以采用高温灼烧祛除；Si

和 Al 元素在样品用 HCl 溶样后，加入 FeCl 和过量的 NaOH，而 Al 与 NaOH 反应后，氢氧化铝变成两性的氢氧化物，有两种可能的电离方式：

- (1)Al³⁺+3OH⁻=Al(OH)₃
电离成 1 个 3 价铝离子和 3 个 OH⁻离子；
- (2)Al(OH)₃+ OH⁻= 2H₂O+AlO₂⁻
也就是偏铝酸(偏铝酸根离子+氢离子)和 1 个水分子。

氢氧化铝和碱反应的实质是在碱性环境下发生第二种电离，然后发生 H⁺+OH⁻=H₂O 的反应，硅酸的酸性比碳酸的酸性还弱，硅酸只能与强碱发生反应，与氢氧化钠生成 Na₂SiO₃：



这样 U 和 Th 与 Fe(OH)₃ 可以沉淀下来，Si 和 Al 变成了 Na₂SiO₃ 胶体和 AlO₂⁻存在于溶液中，通过离心，留下沉淀物，弃去液体，这样 Al 和 Si 的干扰就可以排除掉。

4 结果与讨论

对同样两个样品经过干扰物处理后的样品检测

表 2 石笋平行样重复检测结果
Table 2 Repeated inspection result of duplicate stalagmite samples

检测编号	样品名称	铀含量 /(μg/g)	比 值		年龄/ka	年龄/ka (²³² Th 校正)
			²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁰ Th/ ²³⁴ U		
石笋-1	石笋	0.1147	1.1725	0.3468	45.7±5.1	44.3±5.1
石笋-2	石笋	0.1251	1.2635	0.3503	46.4±6.0	44.8±6.0

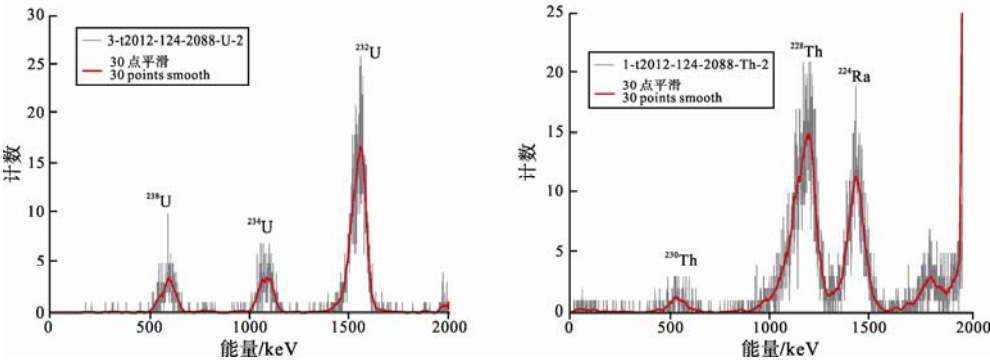


图 2 祛除干扰物后的石笋样品图谱
Fig. 2 The atlas of stalagmite samples after the removal of disturbance

结果良好, ^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{232}U 、 ^{230}Th 、 ^{228}Th 、 ^{224}Ra 每个峰谱都清晰可见(图 2), 而且 2 个平行样的重复性都在允许误差范围之内(表 2)。说明通过化学流程的改进可以提高 α 铀系测年对含碎屑岩物质的洞穴碳酸盐沉积物的测年精度。

5 结论

1)通过 X 荧光分析, 发现碎屑岩物质主要元素含量中 Mg、Ca、P、Si、Al 等元素含量尤其大, 可能是干扰实验结果的主要元素。

2)干扰物的矿物组成主要为方解石、磷酸盐矿物、硅酸盐矿物、铝盐矿物, 其次是粘土矿物、石英、云母类。这些矿物多是碎屑物质由滴流水携带进入石笋, 或石笋风化形成。

3)通过改进实验流程, 将可能对实验精度干扰最大的 3 种元素 P、Si、Al 等元素的祛除, 导致测量精度大大提高, 说明通过化学流程的改进, 可以提高含碎屑岩物质的洞穴碳酸盐沉积物的 α 铀系测年精度。

致谢: 感谢评审专家对本文提出了宝贵的修改意见。北京大学考古系原思训教授、中国科学院地质与地球物理研究所马志邦研究员对研究工作的指导, 在此表示感谢。

参考文献:

- 陈铁梅, 原思训, 高世君, 胡艳秋. 1987. 安徽省和县和巢县古人类地点的铀系法年代测定研究[J]. 人类学学报, 6(3): 249-254.
- 陈铁梅. 1990. 第四纪骨化石样品的多方法对比测年[J]. 第四纪研究, (3): 283-290.
- 陈文寄, 计凤桔, 王非. 1999. 年轻地质体系的年代测定(续)——新方法、新进展[M]. 北京: 地震出版社: 103-130.
- 林敏, 尹功明, 丁艳秋, 崔莹, 陈克胜. 2005. 碎屑沉积物中石英低温 Al 心的 ESR 测年初探[J]. 地球学报, 26(S1): 255-257.
- 刘武, 武仙竹, 吴秀杰. 2009. 湖北郧西黄龙洞更新世晚期人类牙齿[J]. 人类学学报, 28(2): 113-129.
- 马志邦, 赵希涛, 朱大岗, 吴中海. 2002. 西藏纳木错湖相沉积的铀系年代学研究[J]. 地球学报, 23(4): 311-316.
- 马志邦, 郑绵平, 吴中海, 马尼娜. 2010. 不纯碳酸盐 U-Th 等时线定年及同位素分馏对年龄的影响[J]. 地质学报, 84(8): 1146-1152.
- 沈冠军, 金林红. 1992a. 贵州黔西观音洞钟乳石样的铀系年龄[J]. 人类学学报, 11(1): 93-100.
- 沈冠军, 金林红. 1992b. 贵州水城硝灰洞的铀系年龄[J]. 中国岩溶, 11(2): 155-161.

- 沈冠军. 2004. 中国现代人类起源: 来自南方化石地点的年代学证据[J]. 地质前缘, 11(2): 543-548.
- 沈冠军. 2007. 洞穴地点骨化石铀系年龄可信度的讨论[J]. 第四纪研究, 27(4): 539-545.
- 涂华, 沈冠军, 武仙竹. 2011. 古人类遗址湖北郧西黄龙洞的铀系年代[J]. 人类学学报, 30(3): 327-333.
- 王华, 冯玉梅, 覃嘉铭. 2000. α 铀系测年方法在低铀含量样品中的应用[J]. 中国岩溶, 19(4): 372-376.
- 王华, 李强, 覃嘉铭, 林玉山, 应启和. 2008a. ^{210}Pb 测年方法在岩溶碳酸盐沉积物中的应用研究[J]. 地球学报, 29(6): 719-724.
- 王华, 李强, 杨琰, 覃嘉铭, 冯玉梅, 涂林玲, 应启和. 2008b. 钙华测年中不同方法的对比研究[J]. 岩矿测试, 25(4): 306-310.
- 汪训一. 1985. 桂林茅茅头大岩洞穴沉积物的放射性年龄及、碳同位素特征[J]. 科学通报, 30(7): 528-531.
- 汪永进, 陈琪, 刘泽纯. 1999. 南京猿人洞石笋年代学研究及其古气候记录[J]. 地理科学, 19(1): 82-87.
- 武仙竹, 刘武, 高星, 尹功明. 2006. 湖北郧西黄龙洞更新世晚期古人类遗址[J]. 科学通报, 51(16): 1929-1935.
- 夏明, 张承蕙, 马志邦. 1986a. 碳质样品的铀系年龄研究——实验程序和初步结果[J]. 科学通报, 31(8): 600-603.
- 夏明, 张承蕙, 马志邦. 1986b. 铀系国内对比计划的结果和讨论[J]. 中国科学(B 辑), 16(4): 417-427.
- 夏明, 张承蕙, 马志邦. 1987. 碳质样品铀系年龄研究——云南腾冲玉壁泥炭的结果[J]. 科学通报, 32(24): 1877-1880.
- 夏明. 1989. 铀系年代学方法及实验技术[M]. 兰州: 兰州大学出版社: 3-25.
- 杨琰. 2006. 洞穴石笋高精度 ICP-MS 铀系年代学与西南岩溶地区古气候变化研究[D]. 武汉: 中国地质大学: 6-10.
- 张新锋, 吉学平, 沈冠军. 2004. 云南西畴仙人洞动物化石铀系年代[J]. 人类学学报, 23(1): 88-92.
- 赵树森, 刘明林, 乔广生. 1989. 中国东部喀斯特洞穴沉积物铀系年代[J]. 中国岩溶, 8(1): 53-61.
- 赵树森, 刘明林, 汪训一. 1986. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 法测定石笋年龄[J]. 中国岩溶, 5(2): 127-134.

References:

- CHEN Tie-mei, YUAN Si-xun, GAO Shi-jun, HU Yan-qiu. 1987. Uranium Series Dating of Fossil Bones from Hexian and Chaoxian Fossil Human Sites[J]. Acta Anthropologica Sinica, 6(3): 249-254(in Chinese with English abstract).
- CHEN Tie-mei. 1990. Comparative Study of Quaternary Fossil Bone Dating[J]. Quaternary Sciences, (3): 283-290(in Chinese with English abstract).
- CHEN Wen-ji, JI Feng-ju, WANG Fei. 1999. Age determination on

- young geological bodies—new methods, new progress[M]. Beijing: Seismological Press: 103-130(in Chinese).
- LIN Min, YIN Gong-ming, DING Yan-qiu, CUI Ying, CHEN Ke-sheng. 2005. A Preliminary Study of RSR Dating for Aluminum Center in Quartz from Sediments[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 26(S1): 255-257(in Chinese with English abstract).
- LIU Wu, WU Xian-zhu, WU Xiu-jie. 2009. Late Pleistocene human teeth found in the Huanglong cave, Yunxi of Hubei province[J]. *Acta Anthropologica Sinica*, 28(2): 113-129(in Chinese).
- MA Zhi-bang, ZHAO Xi-tao, ZHU Da-gang, WU Zhong-hai. 2002. U-series chronology of lacustrine deposits from the Nam Co lake, north Tibet plateau[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 23(4): 311-316(in Chinese with English abstract).
- MA Zhi-bang, ZHENG Mian-ping, WU Zhong-hai, MA Ni-na. 2010. U-Th isochron dating of impure carbonates and the possible effect of isotopic fractionation during leaching[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(8): 1146-1152(in Chinese with English abstract).
- SHEN Guan-jun, JIN Lin-hong. 1992a. U-series dating of speleothem samples from Guanyindong cave at Qianxi county, Guizhou province[J]. *Acta Anthropologica Sinica*, 11(1): 93-100(in Chinese with English abstract).
- SHEN Guan-jun, JIN Lin-hong. 1992b. U-series age of speleothem samples from Xiaohui cave in Shuicheng, Guizhou province[J]. *Carsologica Sinica*, 11(2): 155-161(in Chinese with English abstract).
- SHEN Guan-jun. 2004. Origin of modern humans: chronologicalevidence from hominid fossillocalities in Southern China[J]. *Earth Science Frontiers*, 11(2): 543-548(in Chinese with English abstract).
- SHEN Guan-jun. 2007. Discussions on the reliability of U-series dating of fossil bones from karstic caves[J]. *Quaternary Sciences*, 27(4): 539-545(in Chinese with English abstract).
- TU Hua, SHEN Guan-jun, WU Xian-zhu. 2011. U-series dating of Huanglong cave, a paleolithic site at Yunxi, Hubei province[J]. *Acta Anthropologica Sinica*, 30(3): 327-333(in Chinese with English abstract).
- WANG Hua, FENG Yu-mei, QIN Jia-ming. 2000. Application of Alpa U-Series Agedating Method to Low U-Concentration Stalagmite from Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 19(4): 372-376(in Chinese with English abstract).
- WANG Hua, LI Qiang, QIN Jia-ming, LIN Yu-shan, YING Qi-he. 2008a. The Application of ^{210}Pb dating Technique to the Study of Carbonate Sediments in the Karst Area[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 29(6): 719-724(in Chinese with English abstract).
- WANG Hua, LI Qiang, YANG Yan, QIN Jia-ming, FENG Yu-mei, TU Lin-ling, YING Qi-he. 2008b. A Comparison of Different Dating Methods for Tufa[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 5(4): 306-310(in Chinese with English abstract).
- WANG Xun-yi. 1985. U-dating and $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ features of speleothems in Maomaotou big cave, Guilin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 30(7): 528-531(in Chinese with English abstract).
- WANG Yong-jin, CHEN Qi, LIU Ze-chun. 1999. Geochronological and paleoclimatic studies on a stalagmite from Najing man cave[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 19(1): 82-87(in Chinese with English abstract).
- WU Xian-zhu, LIU Wu, GAO Xing, YIN Gong-ming. 2006. Huanglong Cave, a new late Pleistocene hominid site in Hubei Province, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 51(20): 2493-2499(in Chinese with English abstract).
- XIA Ming, ZHANG Cheng-hui, MA Zhi-bang. 1986a. U-series dating on carbonaceous samples—routine of experiment and initial result[J]. *Chinese Science Bulletin*, 31(8): 600-603(in Chinese).
- XIA Ming, ZHANG Cheng-hui, MA Zhi-bang. 1986b. The results and discussion on the plan of domestic U-series comparison[J]. *Science China (Series B)*, 16(4): 417-427(in Chinese).
- XIA Ming, ZHANG Cheng-hui, MA Zhi-bang. 1987. U-series dating on carbonaceous samples—the result of Yubi peat, Tengchong, Yunnan province[J]. *Chinese Science Bulletin*, 32(24): 1877-1880(in Chinese).
- XIA Ming. 1989. U-series dating method and experimental technique[M]. Lanzhou: Lanzhou University Press: 3-25(in Chinese).
- YANG Yan. 2006. Research on the High Precision ICP-MS Uranium Series Chronology of Cave Stalagmites and the Paleoclimatic Changes in the South-Western Karst Region[D]. Wuhan: China University of Geosciences: 6-10(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Xin-feng, JI Xue-ping, SHEN Guan-jun. 2004. U-series dating on fossil teeth from Xianren cave in Xichou, Yunnan province[J]. *Acta Anthropologica Sinica*, 23(1): 88-92(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Shu-sen, LIU Ming-lin, QIAO Gaung-sheng. 1989. The U-series ages of speleothem of karst caves in East China[J]. *Carsologica Sinica*, 8(1): 53-61(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Shu-sen, LIU Ming-lin, WANG Xun-yi. 1986. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dating of the stalagmite[J]. *Carsologica Sinica*, 5(2): 127-134(in Chinese with English abstract).