

铼-钌同位素分析中样品的预处理

谢 智^① 张 巽 陈江峰

中国科学技术大学地球和空间科学系 合肥 230026

第三世界科学院中国科学技术大学地球科学和天文学高级研究中心 合肥 230026

摘要 文章对近年来在 Re-Os 同位素质谱分析中样品的预处理方法进行了介绍和总结评述, 重点介绍了样品的分解和元素的分离纯化。引用主要文献 18 篇。

关键词 铼-钌同位素 预处理 分解 分离 纯化

1 概述

Re 和 Os 在元素周期表中分属第 VII 族副族和铂族, Re-Os 同位素定年方法是在 90 年代才得到迅速发展的一种定年手段, 这种定年方法是基于 Re 的放射性同位素, 即 ^{187}Re 经 β 衰变成为 ^{187}Os , 引起 Os 同位素异常, 从而通过衰变过程计算矿物的地质年龄。由于 Re、Os 是具亲铜亲铁性的元素, 在自然界中它们可以赋存于硫化物矿物或铂族元素矿物中, 因此 Re-Os 法可以用于对金属矿物直接定年, 这对研究金属矿床的成矿时代有重要意义。此外, Re-Os 同位素在地幔研究中也有重要的作用, 目前国际上已利用 Re-Os 同位素体系对矿床、陨石、基性超基性岩进行广泛研究, 国内也开展了 Re-Os 同位素体系的研究工作, 已对一些辉钼矿床做了定年工作^[1,2], 并开始进行地幔地球化学研究。

与其它亲石元素同位素 Rb-Sr、Sm-Nd 等相比, Re-Os 在自然界中的丰度很低(表 1), 而且在进行质谱分析时, Re-Os 电离电位较高, 给测定工作带来了困难。因此要获得好的结果, 不仅要有高精度的分析仪器, 还需要有完善的样品预处理技术。90 年代以来, 负离子热电离质谱(NTIMS)的应用使 Re-Os 同位素的高精度分析成为可能, 目前国内多台等离子体质谱(ICP-MS)和 NTIMS 的引进, 使得质谱分析能力有了很大的提高, 而有效的样品分解和元素的分离纯化手段就显得更为重要。在进行同位素分析时, 无论是测定放射成因母、子体元素的含量, 还是测定放射成因子体同位素的比值, 都要求在质谱测定前分离具有同量异位数的其它元素, 以免在测定时 ^{187}Re 和 ^{187}Os 或 W 的同位素之间的相互影响。

而化学分离的基本任务是分离出尽可能纯的放射成因母子体元素, 如 Re 和 Os, 减少干扰元素的影响, 降低本底, 并将待测元素转化为适合质谱测定的化学状态, 以便提高离子发射率, 从而提高数据的精度。

表 1 不同岩石中 Re、Os 的质量分数及质量比的范围^[3]

试样	$w(\text{Re}) / 10^{-9} \text{ ①}$	$w(\text{Os}) / 10^{-9}$	$m_{\text{Re}} / m_{\text{Os}}$
普通球粒陨石	30~ 87 (57)	300~ 900 (660)	0.086
铁陨石	5~ 5 000 (2 500)	7~ 50 000 (30 000)	0.083
月球	0.002~ 2	0.02~ 0.9	
橄榄岩	0.43	5.3	0.081
拉斑玄武岩	0.84	0.3	2.8
花岗岩	0.8	0.06	1.3

① 括号中数据均为平均值。

同 Rb-Sr、Sm-Nd 同位素体系一样, 在进行 Re-Os 的质谱测定前, 样品的化学预处理过程分为两阶段, 即样品的分解和元素的分离纯化。根据不同的研究对象有不同的样品分解和 Re-Os 分离纯化流程。

2 样品分解

样品分解是 Re-Os 定年方法中的一个重要环节, 应注意几方面的问题。首先, 在实验过程中, Re-

① 谢智 男, 博士研究生, 研究方向为同位素地球化学。

Os 体系存在同位素不均一化问题,即不仅在样品内同位素组成不均一,样品与稀释剂之间在混合时同位素不容易达到均一化,因此在样品分解时要保证同位素组成的充分均一化;其次,由于 Os 易被氧化成 OsO_4 , OsO_4 具有挥发性,为此应防止样品分解过程中 Os 的逃逸造成 Os 的丢失;最后是由于各种矿物的物理化学性质不同,需要选择最合适的方法使样品分解完全。目前采用的样品分解方法主要有以下几种。

2.1 碱熔分解法

碱熔方法适合于陨石、辉钼矿及页岩等试样的分解^[4~6]。分解前,球粒陨石样品需要破碎研磨到 100 目以下;铁陨石样品则切割成矩形片状^[4]。辉钼矿样品在分解前,要先除去表面的硫化物或金属颗粒^[5],再研磨到 100 目以下,以减少其它矿物中元素的干扰并使样品较易分解。

试样的分解在铅坩埚或石墨坩埚中进行。先将铼稀释剂和锇稀释剂与 NaOH 一起熔融,冷却后称入样品,上面覆盖 NaOH,熔融后取出冷却,然后再加入 Na_2O_2 一起熔融。熔融过程中要通过晃动使熔体混合均匀,而且在不同的熔样阶段,对熔融温度和时间要进行严格的控制,以保证样品的完全分解和均匀混合^[4]。

坩埚冷却后,用水提取坩埚中的熔块。若坩埚中有难溶的残渣,可加入亚沸 H_2SO_4 ,加热搅拌,使残渣溶解。将所有的溶液转入蒸馏系统中,准备蒸馏纯化^[4]。

2.2 酸溶分解法

这种方法可用于陨石和镁铁质、超镁铁质岩等试样的分解。酸溶法又可以有两种不同的方法。一是在 2 g 粉末样品中加入 Re 和 Os 稀释剂后,在聚四氟乙烯容器中用 HF 和 HNO_3 混合酸分解^[7],Reisberg 等^[8]发现用这种方法分解样品时,聚四氟乙烯容器会吸附样品中的 Os,造成样品之间的交叉污染。但这种污染对 Os 含量较高的超镁铁质岩影响不大。另一种分解方法是,在带盖的聚四氟乙烯容器中,以 1~3 g 粉末样品以及 Re、Os 稀释剂在 100~120 °C 下溶于亚沸 HCl、HF 和乙醇的混合溶剂,冷却后,用红外灯加热烘干,然后用 2.5 mol/L H_2SO_4 提取^[9]。

此外,Luck 等^[10]将从陨石中挑选出的金属相直接溶于 6 mol/L H_2SO_4 中,同时加入稀释剂¹⁹⁰Os 和¹⁸⁵Re,经过充分混合,也达到了溶样的目的。

2.3 硫化镍火试金法

这种方法可以用于页岩、橄榄岩和玄武岩等试样。将 10~30 g 页岩样品或 10~100 g 橄榄岩或玄武岩与助熔剂($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、元素 Ni、S 或 NiS 共同熔融,对不同的样品,它们的比例也各不相同。该法可以将样品中的 Os 富集进入 NiS 小球,同时 Re 也被提取进硫化物小球^[11]。然后将小球溶于 HCl 中,Os 和大部分 Re 残留在不溶相中,此时可以用过滤法将其分离出来。在不溶相中,可能有不溶于 HCl 的过渡金属硫化物。放射性示踪工作表明,Os 仍保留在不溶物里面,而 Re 有 10%~15% (质量分数) 的丢失。将不溶物在 H_2SO_4 中溶解^[12],溶液留待进一步纯化。

2.4 微波消化溶样

为了解决样品分解过程中同位素的不均一性和某些矿物难溶的问题,Suzuki 等^[13]使用微波溶样方法,取得了较好的效果。为了弄清何种条件下溶样效果最好,他们作了一系列对比实验,最后发现能使样品中的同位素达到完全均一化的最佳参数如下:将样品放在聚四氟乙烯容器中,加入 12 mol/L 的 HNO_3 及 4.5 mol/L H_2SO_4 ($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1:4$),置于功率为 200 W,频率为 2 450 MHz 的微波炉中溶解 45 min,取出冷却到 0 °C,加入固体 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作氧化剂,其质量是样品量的 2 倍,重新封好容器,再放入微波炉中加热,使 Os 充分氧化。取出冷却后,将溶液转入蒸馏器中进行蒸馏,可以得到提纯的 Os。

2.5 小结

样品分解是同位素分析时样品预处理过程中重要的一步,样品分解完全才能保证测定的同位素组成数据的准确,合适的分解流程也有利于元素的分离提纯。

在使用酸溶法分解样品时,所用的溶剂主要是酸,因此易于进行纯化,降低了由于溶剂不纯而带入本底的可能,且操作步骤简单,封闭溶样减少了样品分解时由于暴露大气而造成的粉尘污染。但某些样品如橄榄岩中的富铬尖晶石不能完全分解^[14],而且样品和稀释剂中的同位素不能完全达到均一化^[13,15],且由于分解样品时使用了 HNO_3 、 H_2SO_4 等氧化性酸,使 Os 易于因氧化作用生成 OsO_4 而挥发逸失。

碱熔法可以使样品和稀释剂的同位素达到平衡,并能够分解样品中的所有矿物,而且由于碱熔环

境,降低了 Os 被氧化而丢失的可能。但由于所使用的试剂难于纯化且用量较大,而为了达到同位素均一化,需要进行反复加热熔融,整个分解流程较长,且操作过程繁琐,有可能会增加本底值。

火试金法适合于 Re、Os 含量较低的样品,这类样品所需的样品量较大,因此要先将 Re、Os 进行预富集。但这种方法的操作步骤繁杂,提取过程中会有 Re 或 Os 的丢失,还可能带入杂质。这些因素都将影响样品年龄测定的结果。

微波消化溶样通过微波炉的作用和 $K_2Cr_2O_7$ 的氧化作用,使样品被完全分解,且使样品和稀释剂中的同位素得到充分交换,达到平衡,同时通过微波的振荡作用,防止在分解样品时钼酸聚合物的形成以及钼酸对 Os 的吸附^[13]。所使用的溶剂是酸,易于纯化,从而降低了测定中的本底,是一种效果较好的样品分解方法。但酸溶剂也可能造成 Os 的氧化,因此在开启容器时要先降温,以免 Os 丢失。

不同实验室可以根据研究对象的不同建立自己的样品分解流程,而分解流程也不是固定不变的,各实验室可根据具体情况做一些变化,只要能使样品完全分解、流程本底低、且样品损失少、同位素能达到均一化,就是合适的方法。

3 Re、Os 的分离和纯化

样品分解后,就要进行元素的纯化分离工作。由于 Re、Os 在矿物中丰度很低,很难仅用一种方法将它们分离开来,目前所使用的是多种方法相结合的纯化手段。Re 和 Os 的纯度越高,在质谱测定时其它元素的干扰就越小,结果的精度才能达到要求,才能区分不同样品之间同位素组成的细微差别。本节对 Os 和 Re 的纯化作分别介绍。

3.1 Os 的纯化

3.1.1 蒸馏法

分解后的样品溶液转入蒸馏瓶中,加入氧化剂如 $\varphi(H_2O_2) = 30\%$ 的 H_2O_2 ^[4,6] 或 $Ce(SO_4)_2$ 和 $9\text{ mol/L } H_2SO_4$ ^[16],在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 下蒸馏。在氧化环境下 Os 被氧化,以 OsO_4 的形式蒸馏出来,可以用水或 NaOH 溶液吸收 OsO_4 ,经 HBr 酸化后进行质谱分析。为了吸收完全和提高 Os 的纯度,可以重复蒸馏步骤,最后将 Os 富集进 HBr 溶液中。

3.1.2 交换-微蒸馏法

这种纯化方法是由 Roy-Barman 建立的^[17],用

于测定橄榄岩和大洋中脊玄武岩样品。样品分解后,提纯 Os 时,首先要进行离子交换,然后再进行蒸馏。

先用 HBr 使溶液中的 Os 转变成 $OsBr_6^{2-}$,通过离子交换,用 Toyopearl 650 阴离子树脂吸附 $OsBr_6^{2-}$,用 HBr 做平衡液和淋洗液,并回收含 Os 溶液。溶液蒸干后,在一个倒置的聚四氟乙烯微蒸馏器中进行蒸馏^[17]。

用蒸馏法分离提纯 Os 时,在蒸馏过程中一些杂质会被一起蒸馏出来,而且蒸馏瓶本身的一些杂质如 W 也可能进入回收液,从而在质谱测定时对 Os 的测定结果造成影响。而交换-微蒸馏法先通过离子交换除去大量的杂质,再通过微蒸馏手段纯化 Os,这种方法处理后的样品中 Os 的回收率可达 90%,溶液中杂质的含量较少,而且减小了对 Re 的影响,较之常规蒸馏法是更好的纯化方法,只是操作步骤较为复杂,而且 $OsBr_6^{2-}$ 也不稳定,在蒸发过程和进行离子交换时,要防止其被氧化成 OsO_4 而丢失。

3.2 Re 的纯化

3.2.1 离子交换法

对于含 Re 高的硫化物矿物的样品,在一次蒸馏的残留相冷却后,通过阴离子交换柱富集 Re,其方法是用 H_2SO_4 、HCl 和 HNO_3 淋洗阴离子交换树脂,再用 HNO_3 收集 Re。收集的溶液蒸干后,用 HNO_3 溶解,加入一个较小的阴离子交换柱,用 HNO_3 洗柱,再用 HNO_3 收集 Re^[4,6]。

3.2.2 萃取-离子交换法

对于 Re 含量较低的页岩样品,因需要的样品量较大,溶样得到的溶液即使经过离心机分离,在离子交换柱中仍会有 SiO_2 的沉淀,不能用离子交换柱直接分离。在这种情况下,要先进行萃取。在蒸馏后的残液中加入 H_2SO_4 ,用三苯甲胺的丙酮溶液萃取,Re 被萃取进有机相。将有机相用 H_2SO_4 清洗后,再用 NaOH 或 $NH_3\cdot H_2O$ 反萃,将 Re 从有机相里萃取到水溶液中,此碱性溶液酸化后,再通过阴离子交换柱进一步纯化^[4,6,10,12,16,18]。

离子交换法的操作步骤并不复杂,分离的效果也比较理想,是目前用来纯化 Re 的主要方法。

4 结束语

由于 Re-Os 法可以对金属矿床尤其是硫化物矿

床进行直接定年, 因此它对于研究矿床成因和成矿过程动力学有重要意义。Os 同位素可用来研究地幔演化和壳幔相互作用, 是化学地球动力学研究的新工具。为了获得高精度的有地质意义的数据, 除了要提高质谱分析技术, 还要提高样品的纯度。上面介绍的一些方法仅是国内外部分实验室所使用的流程, 对不同的研究对象, 还要有不同的分离手段, 可以使用某一种方法, 也可以多种方法结合起来使用。有了完善的试样预处理系统, 才能扩大研究对象, 对即使是含量很低的样品, 也有可能进行同位素测定。而最终目的就是使同位素达到均一化, 提高 Re-Os 的回收率, 降低实验本底, 提高分析精度和准确度, 获得好的数据。

5 参考文献

- 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 等. 铼-钌同位素的等离子体质谱法测定及其在辉钼矿测年中的应用. 岩矿测试. 1993, 12(3): 161.
- 杜安道, 孙亚莉, 邹晓秋, 等. 等离子体质谱铼-钌同位素测年法研究及其应用. 岩矿测试. 1996, 15(4): 263.
- Faure G. Principle of Isotope Geology. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1986. 265~ 274.
- Morgan J W, Walker R J. Isotope Determinations of Rhenium and Osmium Meteorites by Using Fusion, Distillation and Ion-exchange Separations. *Analytica Chimica Acta*. 1989, 222(1/2): 291.
- Marcantonio F, Zindler A, Reisberg A. Re-Os Isotopic Systematic in Chromites from the Stillwater Complex. Montans, USA. *GCA*. 1993, 57(16): 4 029.
- Horan M F, Morgan W J, Grauch R I, et al. Rhenium and Osmium Isotopes in Black Shales and Ni-Mo-PGE-rich Sulfide Layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou Provinces, China. *GCA*. 1994, 58(1): 257.
- Luck J M, Allegre C J. The Study of Molybdenites through the ^{187}Re - ^{187}Os Chronometer. *EPSL*. 1982, 61(2): 291.
- Reisberg I, Allegre C J, Luck J M. The Re-Os Systematics of the Ronda Ultramafic Complex of Southern Spain. *EPSL*. 1991, 105(1_3): 196.
- Walker R J, Shirey S B, Stecher O. Comparative Re-Os, Sm-Nd and Rb-Sr Isotope and Trace Element Systematics for Archean Komatiite Flows from Munro Township, Abitibi Belt Ontario. *EPSL*. 1988, 87(1_2): 1.
- Luck J M, Birk J L, Allegre C J. ^{187}Re - ^{187}Os Systematics in Meteorites: Early Chronology of the Solar System and Age of the Galaxy. *Nature*. 1980, 283(5 744): 256.
- Hoffman E L, Naldrett A J, Vain Loon J C. The Determination of All the Platinum Group Element and Gold Rocks and Ore by Neutron Activation Analysis after Pre-concentration by a Nickel Sulphide Fire-assay Technique on Large Samples. *Analytica Chimica Acta*. 1978, 102(1): 157.
- Ravizza G, Turkin K K. Application of the ^{187}Re - ^{187}Os System to Black Shale Geochronometry. *GCA*. 1989, 53(12): 3 257.
- Suzuki K, Lu Q, Shimizu H, et al. Determination of Osmium Abundance in Molybdenite Mineral by Isotope Dilution Mass Spectrometry with Microwave Digestion Using Potassium Dichromate as Oxidizing Agent. *Analyst*. 1992, 117(7): 1 151.
- Martin C E. Rhenium-Osmium Isotope Geochemistry of Mantle. Ph. D. Dissertation, Yale Univ, 1990.
- Yin Q Z. N-TIMS Technique for the Re-Os and Ru Isotopic Systems and Its Application to Selected Geochemical and Cosmochemical Problems. Ph. D. thesis, Johannes Gutengerg University, 1995.
- 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 等. 辉钼矿的 Re-Os 同位素地质年龄测定方法研究. 地质学报. 1994, 68(4): 339.
- Roy-Barman M. Meseure du Rapport $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ Dans les Basaltes et les Peridotites: Contribution a la Systematique ^{187}Re - ^{187}Os dans le Manteau. Ph. D. thesis, Univ. Paris VII 1995.
- Ravizza G, Turkin K K, Hay B J. The Geochemistry of Rhenium and Osmium in Recent Sediments from the Black Sea. *GCA*. 1991, 55(12): 3 741.

〈收稿日期: 1996_07_10 修回日期: 1996_11_04〉

Sample Pre_treatment in Re_Os Isotopic Analysis by Mass Spectrometry

Xie Zhi, Zhang Xun, Chen Jiangfeng

(Department of Earth and Space Sciences, University of Sci. and Tech. of China, Hefei, 230026)

(Advanced Centre for Earth Science and Astronomy, Third World Academy of Science, Hefei, 230026)

Methods for sample pre_treatment in Re_Os isotopic analysis by mass spectrometry were reviewed in this paper. Emphasis is focused on discussion of sample decomposition, separation and purification of Re and Os. 18 references were listed.

Key words: rhenium, osmium, isotopic analysis, samples pre_treatment, decomposition, separation, purification