

中子活化分析在铼-钌法年龄测定中的应用^①

屈文俊^② 杜安道 邹晓秋 孙亚莉 何红蓼

地质矿产部岩矿测试技术研究所 北京 100037

摘要 同位素稀释中子活化分析铼与感耦等离子体质谱法测定钌相结合,应用于辉钼矿及铜-镍硫化物矿物的铼-钌年龄测定,取得了满意的结果,扩大了铼-钌测年法的应用范围。

关键词 同位素稀释中子活化分析 铼-钌年龄测定 辉钼矿 铜-镍硫化物矿物

近年来,利用 Re-Os 同位素系统进行地质年龄测定方法的研究日趋活跃^[1,2],我国在这方面也做了大量的工作^[3,4]。在 Re-Os 测年法中,一般是使用质谱技术进行 Re-Os 同位素测定。考虑将同位素稀释法(ID)的准确性与中子活化分析(NAA)的高灵敏度相结合可以准确地测定矿物中的痕量 Re 含量及其同位素组成,笔者将 ID-NAA 测定 Re 与 ID-ICP-MS 测定 Os 结合起来,进行了辉钼矿及铜-镍硫化物矿物的铼-钌年龄测定,为研究沉积岩等超痕量铼、钌的 Re-Os 同位素定年方法建立打下了基础。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

微机多道 γ 能谱仪,美国 EG&G ORTEC 公司生产,采用高纯锗探测器,对 ^{60}Co 的 1332 keV 峰的分辨率为 1.95 keV,相对探测效率 25%,峰康强度比为 50:1, γ 能谱仪净峰面积及误差均由计算机给出;中国原子能研究院实验性重水反应堆。

测定 Re 时,样品辐照 8 h,中子注量率 $5 \times 10^{13} \text{ n/s} \cdot \text{cm}^2$,冷却时间 2~3 d,收集时间 1.5~3 ks。

等离子体质谱仪,英国 VG 公司生产,仪

器测量条件参见文献[5]。

1.2 主要试剂及设备

稀释剂 ^{185}Re 及 ^{190}Os 金属粉(美国橡树岭国家实验室产品),标定稀释剂的基准试剂 NH_4ReO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ 为光谱纯(英国 Johnson Matthey 产品);AG-1 X8 型强阴离子交换树脂(200~400 目,美国 Bio Rad 实验室产品),树脂用 4 mol/L HNO_3 浸泡 12 h 后,湿法装入直管式玻璃交换柱($\Phi 2 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$)中,树脂床体积约 0.3 mL;用水洗至中性后,再用 10 mL 4 mol/L HNO_3 洗柱,最后用 5 mL 0.8 mol/L HNO_3 平衡备用。

磷酸三丁酯(TBP)萃淋树脂(75~120 目),直管式离子交换柱, $\Phi 8 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$,内装 2 g 树脂,法国产 12 道蠕动泵;其余试剂均为优级纯或分析纯。

1.3 实验方法

根据不同的矿物分别采取以下分析步骤。

1.3.1 辉钼矿

样品溶解及 Os 的蒸馏、收集、测量步骤见文献[3]。蒸馏 Os 后的溶液用水稀释 1 倍后,转入备用的 TBP 柱,先用 30 mL 2 mol/L H_2SO_4 洗杂质,然后用 20 mL 水洗脱 Re 于聚四氟乙烯坩埚中,低温浓缩至小体积,用微

① 中国地质科学院科研基金资助项目。

② 屈文俊 男,助理研究员,从事中子活化分析。

量取液器转移到已经过稀 HNO_3 浸泡清洗处理的滤纸片上,制 NAA 靶后,送入原子能研究院重水反应堆中辐照,选择适当的条件用多道 γ 能谱仪进行 Re 的测量。

1.3.2 铜-镍硫化物矿物

加有稀释剂的样品经碱熔融,热水提取,用丙酮萃取其中的 Re 后^[3],剩余溶液酸化蒸馏 Os,水吸收后,用 ICP-MS 测量 Os。丙酮萃取 Re 后,有机相转入氟塑料坩埚中,加少许水并加热除去有机相,低温浓缩至小体积,加入 2 mL 0.8 mol/L HNO_3 后,将此溶液转入备用的阴离子交换柱,用 10 mL 0.8 mol/L HNO_3 洗杂质,10 mL 4 mol/L HNO_3 洗脱 Re 于原塑料坩埚中,其余过程同上。

2 结果与讨论

2.1 ID-NAA 在 Re-Os 测年法中的应用

在 Re-Os 测年法中,必须准确地测定 Re 和 Os 的含量及同位素组成。现在采用的 ICP-MS 对于测定 Re、Os 尽管有很高的灵敏度,但在测定 50 ng/g 以下 Re 的样品时,会产生比较大的误差,因此,仅仅使用 ICP-MS,将会限制 Re-Os 测年法的应用范围。从文献[6]看,采用同位素稀释中子活化分析 Re,在 Re 量大致为 3 ng 时,单次测定误差(2 σ)为 3.1%,而测定 Re 含量为 30 ng/g 的样品时,单次测定误差在 3% 以内,4 次分析的 RSD 为 4.1%。另外,元素 Re 只有两个天然同位素,即¹⁸⁷Re 和¹⁸⁵Re,因此,将同位素稀释法的准确性与中子活化分析的高灵敏度相结合完全可以满足 Re-Os 测年法中准确测定 Re 的含量及同位素组成的需要。

2.2 Re 的纯化

对于辉钼矿,原流程比较简单^[3],但由于最后 Re 没有经过再纯化处理,在进行 Re 的 γ 能谱测量时,Na 的康普顿峰影响较大,因此,该流程适合于 Re、Os 含量相对较高的样品;对于铜-镍硫化物样品,由于 Re 含量较

低,必须经过阴离子交换柱进行纯化,否则 Na 的康普顿峰将干扰测定。

2.2.1 上柱介质及淋洗酸度

根据文献[7],平衡阴离子交换柱的介质为 0.8 mol/L HNO_3 ,经过实验,用 12 mL 0.8 mol/L HNO_3 洗杂质时并未将 Re 洗脱,本文中选用 10 mL 0.8 mol/L HNO_3 洗杂质。

2.2.2 解脱试验

Re 的解脱酸度为 4 mol/L HNO_3 ,用 1 μg Re 按实验方法过阴离子交换柱后,再用 4 mol/L HNO_3 进行洗脱实验,ICP-MS 测量,从所做的洗脱曲线看(图 1),本文中选用 10 mL 4 mol/L HNO_3 进行洗脱。

经过 Re 的再纯化过程,大大减轻了在 γ 能谱测量时,Na 的康普顿峰的影响。

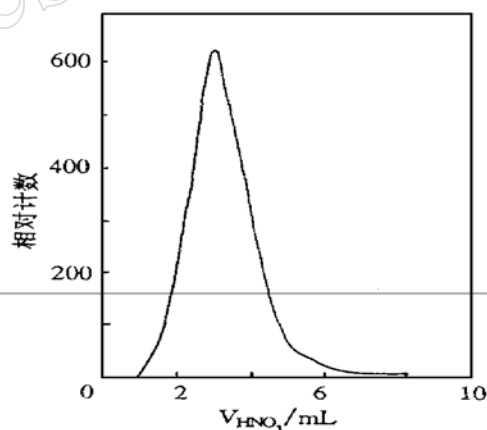


图 1 Re 的洗脱曲线

2.3 辉钼矿样品分析结果

取了两个不同矿区的辉钼矿样品,每个样品平行做两次,将 ID-NAA 测得的¹⁸⁷Re 的含量以及用 ICP-MS 测得的辉钼矿中¹⁸⁷Os 的含量,列于表 1 中,并根据 Re-Os 同位素系统计算年龄的公式(1)计算成矿年龄,结果一并列表 1。

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{w(^{187}\text{Os})}{w(^{187}\text{Re})} \right] \quad (1)$$

式中: t 为成矿年龄, λ 为¹⁸⁷Re 的衰变常数

$1.64 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$, w 为同位数的质量分数 (以下同)。

表 1 辉钼矿样品的 Re₂O₇ 年龄

试样号	$w(^{187}\text{Re}) / 10^{-6}$	$w(^{187}\text{Os}) / 10^{-9}$	t / Ma	
			NAA_MS	ICP_MS
92501A	9.64 ± 0.19	22.5 ± 0.5	142 ± 4	
92501B	9.95 ± 0.19	22.5 ± 0.5	138 ± 4	139 ± 4
92502A	14.4 ± 0.3	33.4 ± 0.3	141 ± 3	
92502B	14.2 ± 0.3	33.3 ± 0.8	143 ± 4	142 ± 4

从平行双样的精度及最后得出的 Re₂O₇ 年龄看, 本法与 ICP_MS 方法基本吻合, 说明 ID_NAA 与 ICP_MS 相结合, 完全能满足辉

钼矿 Re₂O₇ 年龄的测定要求。

2.4 铜-镍硫化物样品分析结果

由于铜-镍硫化物矿床中不仅含有放射成因的 ^{187}Os , 而且含有天然原始 Os , 将同一成矿期的一组样品的 $w(^{187}\text{Re}) / w(^{186}\text{Os})$ (横坐标) 对 $w(^{187}\text{Os}) / w(^{186}\text{Os})$ (纵坐标) 作图, 可得到一条等时线, 从等时线的斜率 b 按式 (2) 计算可得到矿床形成年龄。

$$t = (1/\lambda) [\ln(1+b)] \quad (2)$$

分析了金川铜-镍硫化物矿区一组样品的 Re₂O₇ 等时线年龄。同样, 将每个样品的 ID_NAA 测得的 ^{187}Re 的含量以及用 ICP_MS 测得的 ^{187}Os 、 ^{186}Os 的含量列于表 2 中。

表 2 铜-镍硫化物样品 ^{187}Re 、 ^{187}Os 、 ^{186}Os 的含量 (2 σ)

试样号	$w(^{187}\text{Re}) / 10^{-6}$	$w(^{187}\text{Os}) / 10^{-9}$	$w(^{186}\text{Os}) / 10^{-9}$	$\frac{w(^{187}\text{Re})}{w(^{186}\text{Os})}$	$\frac{w(^{187}\text{Os})}{w(^{186}\text{Os})}$
1	0.0401 ± 0.001	0.718 ± 0.061	0.0965 ± 0.0084	416 ± 37	7.44 ± 0.90
2	0.0557 ± 0.002	1.007 ± 0.073	0.120 ± 0.008	464 ± 35	8.39 ± 0.83
3	0.121 ± 0.002	2.137 ± 0.044	0.200 ± 0.007	605 ± 22	10.69 ± 0.43
4	0.125 ± 0.003	2.751 ± 0.056	0.509 ± 0.022	246 ± 12	5.40 ± 0.26
5	0.229 ± 0.004	4.965 ± 0.130	1.035 ± 0.017	221 ± 5	4.80 ± 0.15
6	0.110 ± 0.004	2.692 ± 0.210	0.618 ± 0.030	178 ± 10	4.36 ± 0.40

经过加权线性回归, 求得回归方程为 $Y = 1.5396 + 0.01502X$, 其相关系数 $r = 0.998$, 根据式 (2), 求得这组样品的等时线年龄 $t = (909 \pm 32) \text{ Ma}$, 与 ICP_MS 方法测得的该矿区的 Re₂O₇ 等时线年龄 $(911 \pm 20) \text{ Ma}$ 基本吻合^[8], 因此, ID_NAA 与 ICP_MS 相结合, 同样能满足铜-镍硫化物样品的 Re₂O₇ 等时线年龄的测定要求。

3 结论

将同位素稀释法中子活化分析 Re 及 ICP_MS 测 Os 结合起来, 测定了辉钼矿及金

川铜-镍硫化物矿物的 Re₂O₇ 年龄, 可为研究 Re₂O₇ 体系测定沉积岩等超痕量 Re₂O₇ 的岩石矿物的矿化年龄, 扩大 Re₂O₇ 测年法的应用范围打下工作基础。

4 参考文献

- 1 Luck J M, Allegre C J. The Study of Molybdenites through the ^{187}Re - ^{187}Os Chronometer. *Earth and Planetary Science Letters*. 1982, 61: 291.
- 2 Horan M F, Mogan J W, Grossman J N. Rhenium-Osmium Isotope Constraints on the Age of Iron Meteorites. *Science*. 1992, 255: 1118.
- 3 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 等. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究. *地质学报*. 1994, 68(4): 339.

- 4 黄典豪, 吴澄宇, 杜安道, 等. 东秦岭地区钨矿床的铼-钨同位素年龄及其地质意义. 矿床地质. 1994, 13(3): 221.
- 5 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 等. 铼-钨同位素的等离子体质谱法测定及其在辉钨矿测年法中的应用. 岩矿测试. 1993, 12(3): 161.
- 6 屈文俊, 邹晓秋, 孙亚莉, 等. 痕量铼的同位素稀释中子活化分析. 分析化学. 1995, 23(12): 1386.
- 7 Morgan J W, Walker R J. Isotopic Determinations of Rhenium and Osmium in Meteorites by Using Fusion, Distillation and Ion_exchange Separations. *Analytica Chimica Acta*. 1989, 222(1_2): 291.
- 8 Lu Jiren, Zou Xiaoqi, Sun Yali, et al. The Re-Os Isotope System of the Jinchuan Copper-Nickel Sulfide Deposit. The 9th Symposium of International Association on the Genesis of Ore Deposits, Abstract's 1994, 2: 674.

〈收稿日期: 1996_07_11 修回日期: 1996_11_11〉

Application of Neutron Activation Analysis to Re-Os Geo-chronology

Qu Wenjun, Du Andao, Zou Xiaoqi, Sun Yali, He Hongliao

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100037)

A method for the determination of Re and Os by isotope dilution neutron activation analysis and ICP-MS is developed. The method has been applied to the molybdenite geochronology and copper-nickel sulfide isochron dating with satisfactory results.

Key words: isotope dilution neutron activation analysis, rhenium-osmium geochronology, molybdenite, copper-nickel sulfide