

文章编号: 0254 - 5357(2009)03 - 0288 - 17

铼 - 钨同位素定年方法及分析测试技术的进展

杜安道¹, 屈文俊¹, 李超¹, 杨刚^{1, 2}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 美国科罗拉多州立大学地球科学学院 AIRIE Program, CO 80523 - 1482)

摘要: 铼 - 钨同位素定年已经成为矿床学乃至地质学领域最重要的定年技术之一。文章简略地回顾了铼 - 钨同位素体系技术方法的发展过程, 介绍了准确测定¹⁸⁷Re 衰变常数的发展历史, 铼 - 钨同位素定年和同位素示踪的基本原理, 铼与钨的基本化学性质、在自然界的分布、地球化学行为、赋存状态和样品采集应注意的问题。结合作者实验室 10 余年的铼 - 钨同位素体系分析经验, 较系统地总结了常用的样品分解和化学分离方法, 介绍了负离子热表面电离质谱和电感耦合等离子体质谱测定铼、钨同位素的方法原理、特点和应注意的技术细节, 以及近年来用于准确测定钨稀释剂的钨标准参考物质的选择、化学组分测定和铼 - 钨标准参考物质的研究进展。

关键词: 铼 - 钨同位素体系; Carius 管; 负离子热电离质谱法; 等离子体质谱法

中图分类号: P579.3; O657.63 **文献标识码:** A

A Review on the Development of Re-Os Isotopic Dating Methods and Techniques

DU An-dao¹, QU Wen-jun¹, LI Chao¹, YANG Gang^{1, 2}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. AIRIE Program, Department of Geosciences, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523-1482, USA)

Abstract: A review on the development of Re-Os isotopic dating methods and techniques are presented in this paper. The authors briefly introduce the development history of the Re-Os isotope dating system and the focuses are put on the principles of Re-Os dating and isotope tracing techniques, basic chemical properties, distribution in nature, geochemical behaviors, modes of occurrence of Re and Os, as well as the problems in geological sampling. Combined with the over 10 year experience in the research on Re-Os isotopic dating system in author's laboratory, sample digestion methods, separation and enrichment techniques for Re and Os, along with the principles of Re-Os isotope ratio measurement by N-TIMS and ICP-MS instruments are also systematically described. Furthermore, the recent progress in research on standard isotope tracers and Re-Os standard reference materials are also introduced.

Key words: Re-Os isotope system; Carius tube; negative thermal ionization mass spectrometry; inductively coupled plasma-mass spectrometry

早在几十年前, 地质学家就已经意识到 Re - Os 衰变体系可以作为一种同位素定年手段用于解决从陨石、矿床形成到地球气候变化等一系列复杂的地球化学和宇宙化学问题。与 Rb - Sr、Sm - Nd 等亲石性同位素体系不同, Re 和 Os 都是高亲铁和亲铜元素,

集中分配在地核以及硫化物中, 这使得直接测定金属硫化物矿床的年龄有了可能。但是, 由于 Re 的电离电位为 7.9 eV, Os 为 8.7 eV, 特别是 Os 的电离电位很高, 很难用常规的热表面电离质谱法 (TIMS) 分析 Os 的正离子 Os⁺。Re - Os 同位素体系真正地在地球

收稿日期: 2008-12-17; 修订日期: 2009-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(40572062)

作者简介: 杜安道(1940 -), 女, 陕西华县人, 研究员, 从事同位素年代学研究。E-mail: andaodu@163.com。

科学的应用是在 20 世纪 80 年代以后。随着一系列新型质谱仪,如二次离子质谱仪(SIMS)、加速器质谱仪(AMS)、回旋共振质谱仪(RIMS)和等离子体质谱仪(ICP-MS)相继问世^[1-4],以及新的富集、纯化流程和洁净实验室的建立,使得 Re、Os 含量和 Os 同位素比值的准确测定有了可能。ICP-MS 对 Re、Os 检出限分别可达到 pg 和 0. x pg。同位素比值的测量精度一般在 0.3% 左右。20 世纪 90 年代后,更高精度的负离子热表面电离质谱法(N-TIMS)的应用,使 Re、Os 同位素的测量精度比 ICP-MS 法又高出很多^[5-7],Os 的检出限在 0.0x pg 以下,μg 量级的 Os 的测量精度通常好于 0.01%,甚至能够达到 0.00x%。ICP-MS 由于其操作简单、快速,对于辉钼矿、黑色页岩、铜镍硫化物等样品在¹⁸⁷Os 异常值较高时,可给出较准确的结果。对辉钼矿模式年龄 ICP-MS 的测量精度一般为 2% 左右(包括衰变常数的不确定度 1.02%)。基本可满足大部分同位素定年的要求,这些测定结果已应用于侯增谦等^[8]、曾志刚等^[9]、韩春明等^[10-11]、符亚洲等^[12]、毛景文等^[13]、杨胜洪等^[14]、Zhang Zuoheng 等^[15]、Sun Xiaoming 等^[16]的研究成果中。对于¹⁸⁷Os 异常值较小的岩石矿物必须采用测量精度较高的 N-TIMS^[17-18]。

几十年来人们一直在不断改进衰变常数的准确性。Selby 等^[19]结合岩浆型矿床中辉钼矿的 Re-Os 年龄数据和同一岩浆岩的锆石 U-Pb 年龄,对 11 个矿床进行了统计,更新了衰变常数 $\lambda(^{187}\text{Re})$ 。近年来对 Re 和放射成因¹⁸⁷Os 在矿物中的赋存状态有了新的认识,Stein 等^[20-22]首先发现了辉钼矿中 Re 与¹⁸⁷Os 的失耦现象,改进了采样和样品制备方法,提高了定年的准确性。近年来对难熔岩石矿物和黑色页岩的分解方法有了许多改进。Markey 等^[23]对标准物质、标准参考物的制备和研究有了很多进步。在各种岩石矿物的分解和 Re、Os 的化学分离方面也有了許多成熟的方法,国内外已有许多评述(谢智等^[24]、Laurie 等^[25]、张翼等^[26]、李杰等^[27]、杨红梅等^[28])。Re-Os 同位素分析测试技术方法的不断进步,使 Re-Os 同位素体系更广泛应用于同位素定年、矿床成因、地幔演化、海洋环境的研究中。

1 铼-钨同位素体系的基本性质

1.1 铼-钨同位素定年的基本原理

Re 有两种同位素(¹⁸⁵Re、¹⁸⁷Re),其中¹⁸⁷Re 是放射性同位素。Os 有 7 种同位素(¹⁸⁴Os、¹⁸⁶Os、¹⁸⁷Os、¹⁸⁸Os、¹⁸⁹Os、¹⁹⁰Os、¹⁹²Os)。由于¹⁸⁷Re 衰变产生¹⁸⁷Os,

¹⁹⁰Pt 衰变产生¹⁸⁶Os,体系中 Re/Os 和 Pt/Os 比值的變化会影响¹⁸⁷Os 和¹⁸⁶Os 与其他 Os 同位素的比值。其他几个非放射成因同位素之间的相对比值是不变的。

Re-Os 定年法是基于¹⁸⁷Re 的 β 衰变产生¹⁸⁷Os 来计算地质年龄的。根据放射性衰变规律,矿物形成后的 t 时间内¹⁸⁷Os 增长方程为:

$$^{187}\text{Os} = (^{187}\text{Re})_i + ^{187}\text{Re}(e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

式(1)中,¹⁸⁷Os 为现在矿物中¹⁸⁷Os 的含量(mol/g), $(^{187}\text{Re})_i$ 为矿物形成时¹⁸⁷Os 的含量(mol/g),对于辉钼矿此项理论值为 0;¹⁸⁷Re 为现在矿物中¹⁸⁷Re 的含量(mol/g); λ 为¹⁸⁷Re 的衰变常数 $1.666 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1} (\pm 1.02\%, \text{Smoliar 等}^{29})$; t 为矿物形成后的年龄,在公式中单位为年(a),经常以百万年(Ma)表示。

杜安道等^[30]于 1994 年采用辉钼矿进行 Re-Os 定年,这是一种简单而有效的方法。因为纯辉钼矿中所含 Os 基本上为放射成因的¹⁸⁷Os,也就是说,初始(¹⁸⁷Re)₀ 基本为 0。单个辉钼矿 Re-Os 模式年龄计算公式可由式(1)导出并简化如下:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{187}\text{Re}} + 1 \right) \quad (2)$$

式(2)中,所有物理量的含义同式(1)。

利用一组同时形成、并且自形成以来一直保持封闭体系的多个辉钼矿样品的 Re、¹⁸⁷Os 含量可以得到一系列¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os 数值,它们均符合公式(1)。可用最小二乘法拟合合成等时线,其截距为初始¹⁸⁷Os 含量,斜率为 $(e^{\lambda t} - 1)$ 。从理论上讲,辉钼矿¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os 等时线初始值为 0,但由于实验误差或地质误差,它可能是一个很小的正值或负值,在误差范围内接近于 0。辉钼矿 Re-Os 等时线只能给出矿物形成的年龄,而不能提供物质来源的信息。

还有一种方法称为 Os-Os 测年法。它是基于利用核反应¹⁸⁵Re(n, γ)¹⁸⁶Re 和¹⁸⁷Re(n, γ)¹⁸⁸Re 所产生的¹⁸⁶Re 和¹⁸⁸Re 分别经过 β 衰变生成稳定同位素¹⁸⁶Os 和¹⁸⁸Os。¹⁸⁶Os 和¹⁸⁸Os 的生成量由照射参数和样品中 Re 含量决定。只要测定未知辉钼矿样品和已知年龄的辉钼矿定年标准的 Os 同位素比值就可计算出 Re-Os 年龄(Yin 等^[31]、高洪涛等^[32]、Sun Weidong 等^[33])。

但对于大部分地质体来说,除了含有放射成因的¹⁸⁷Os 外还含有普通 Os。根据放射性衰变规律,Os 同位素比值增长方程为:

$$\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right) = \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right)_i + \left(\frac{^{187}\text{Re}}{^{188}\text{Os}} \right) \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (3)$$

式(3)中 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i$ 为现在的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值,

(¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os)_i 为 Re - Os 同位素体系封闭时的初始 Os 同位素比值; λ 为 ¹⁸⁷Re 的衰变常数, 同式 (1) γ 为体系封闭至今的时间。

利用一组同时形成、具有相同初始 Os 同位素比值 并且自形成以来一直保持封闭体系的样品的 Re、Os 含量和 Os 同位素组成可以计算得到一系列 ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os - ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 同位素比值 并同样可用最小二乘法拟合生成等时线。其截距为初始 Os 同位素比值 (¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os)_i, 斜率为(e^{λt} - 1)。现在国际上通用 ISOPLOT 软件绘制等时线 给出年龄和误差、初始值和误差以及加权平均方差 (MSWD)。

1.2 铼 - 锶同位素示踪原理

利用 Os 同位素进行示踪时, 常以地幔的 Os 同位素组成为参照。现在一般认为地幔的 Os 同位素是球粒陨石质的。在任一时间 t, 球粒陨石或地幔的 Os 同位素组成为:

$$(\text{}^{187}\text{Os}/\text{}^{188}\text{Os})_{\text{chon}t} = (\text{}^{187}\text{Os}/\text{}^{188}\text{Os})_{\text{chon}i} + (\text{}^{187}\text{Re}/\text{}^{188}\text{Os})_{\text{chon}i} (e^{\lambda_{\text{Re}} \times 4.558 \times 10^9} - e^{\lambda_{\text{Re}} t}) \quad (4)$$

式(4)中 (¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os)_{chon*t*} 为 t 时间球粒陨石或地幔的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值; (¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os)_{chon*i*} = 0.09531, 为在地球形成时球粒陨石或地幔的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值。0.09531 是由 III(A) 铁陨石得到的值, 该值在球粒陨石演化模型和地幔演化模型中都作为演化起点 (¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os)_{chon*i*} = 0.40186, 为地球形成时球粒陨石或地幔中 ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os 比值。Shirey 等^[34]认为球粒陨石 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 现代比值平均为 0.1270。将 0.09531 和 0.1270 代入公式(4), 得到 (¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os)_{chon*i*} = 0.40186; λ 为 ¹⁸⁷Re 的衰变常数, 同式(1) λ = 4.558 × 10⁹ 为地球的形成年龄。

在化学地球动力学研究中, 通常需要示踪岩浆岩的物质来源。由于地壳和地幔的 Re/Os 比值有很大的差异, 因此经过一段时间的演化后地幔和地壳岩石的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值会发生变化。初始 Os 同位素组成是判断幔源岩石和壳源岩石的有力依据。通常用 γ_{Os} 来表示岩石中初始 Os 同位素组成与当时球粒陨石或地幔值的差异。计算公式如下:

$$\gamma_{\text{Os}} = [(\text{}^{187}\text{Os}/\text{}^{188}\text{Os})_{\text{sample}(t)} / (\text{}^{187}\text{Os}/\text{}^{188}\text{Os})_{\text{chon}(t)} - 1] \times 100 \quad (5)$$

式(5)中 (¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os)_{sample(*t*)} 和 (¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os)_{chon(*t*)} 分别为 t 时间样品和球粒陨石或地幔的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值。γ_{Os} > 0, 指示富集地幔或者壳源岩石; γ_{Os} < 0, 指示亏损地幔来源的岩石^[34]。

1.3 ¹⁸⁷Re 衰变常数的确定历史

衰变常数是准确测定 Re - Os 年龄的关键。自

Naldrett 等^[35]于 1948 年发现 ¹⁸⁷Re 的 β 衰变产生 ¹⁸⁷Os 后, 许多学者用不同方法测定 ¹⁸⁷Re 的衰变常数 (表 1)。

表 1 文献报道的 ¹⁸⁷Re 衰变常数
Table 1 ¹⁸⁷Re decay constant reported in the literatures

¹⁸⁷ Re 衰变常数/a	方法	参考文献 ^①
1.38 × 10 ⁻¹¹ ~ 2.77 × 10 ⁻¹¹	结合辉钼矿 Re - Os 数据和围岩年龄计算	Herr 等(1954, 1958)
1.61 × 10 ⁻¹¹	结合辉钼矿 Re - Os 数据和围岩年龄计算	Hirt 等(1963) Sugarman 和 Richter(1948); Suttle 和 Libby(1954); Watt 和 Glover(1962); Wolf 和 Johnston(1962); Brodzinski 和 Conway(1965); Naldrett(1984)
1.39 × 10 ⁻¹³ ~ 2.31 × 10 ⁻¹¹	直接计数方法实验	Luck 和 Allègre(1983)
(1.53 ± 0.08) × 10 ⁻¹¹	结合陨石 Re - Os 数据和 Pb - Pb 陨石年龄计算	Lindner 等(1989)
(1.59 ± 0.05) × 10 ⁻¹¹	直接实验测定	Lindner 等(1989)
(1.64 ± 0.011) × 10 ⁻¹¹	直接实验测定	Lindner 等(1989)
(1.65 ± 0.05) × 10 ⁻¹¹	结合陨石 Re - Os 数据和 Pb - Pb 陨石年龄计算	Horan 等(1992)
(1.54 ± 0.10) × 10 ⁻¹¹	微热量计测定	Ashktorab 等(1993)
(1.666 ± 0.017) × 10 ⁻¹¹	结合陨石 Re - Os 数据和 Pb - Pb 陨石年龄计算	Smoliar 等(1996)
(1.66 ± 0.027) × 10 ⁻¹¹	结合陨石 Re - Os 数据和 Pb - Pb 陨石年龄计算	Shen 等(1996b)
(1.658 ± 0.003) × 10 ⁻¹¹	结合陨石 Re - Os 数据和 Pb - Pb 陨石年龄计算	Shukolyukov 和 Lugmair(1997)
(1.61 ± 0.26) × 10 ⁻¹¹	微热量计测定	Alessandrello 等(1999)
(1.682 ± 0.045) × 10 ⁻¹¹	微热量计测定	Galcazzi 等(2001)
(1.604 ± 0.004) × 10 ⁻¹¹	微热量计测定	Amaboldi 等(2003)
(1.6668 ± 0.0034) × 10 ⁻¹¹	结合 11 个岩浆岩矿中辉钼矿的 Re - Os 年龄数据和同一岩浆岩的 U - Pb 锆石年龄计算	Selby 等(2007)采用 Jaffey 等(1971)确定的 U 的衰变常数
(1.6689 ± 0.0031) × 10 ⁻¹¹	结合 11 个岩浆岩矿中辉钼矿的 Re - Os 年龄数据和同一岩浆岩的 U - Pb 锆石年龄计算	Selby 等(2007)采用 Schoene 等(2006)确定的 ²³⁵ U 的衰变常数

① 表 1 中所有参考文献见 Selby 等^[19]。

在近 10 年间大部分学者采用的衰变常数为 Smoliar 等于 1996 年用铁陨石的 Re - Os 等时线结合 Pb - Pb 年龄进行计算的衰变常数 λ(¹⁸⁷Re) = (1.666 ± 0.005) × 10⁻¹¹ a⁻¹ (± 0.31%)^[29]。如果考虑到标定稀释剂所用标准 (NH₄)₂OsCl₆ 的不确定度, ¹⁸⁷Re 衰变常数和不确定度应为表 1 所列的 (1.666 ± 0.017) × 10⁻¹¹ a⁻¹。Selby 等^[19]于 2007 年结合岩浆型矿床中的辉钼矿的 Re - Os 年龄数据和同一岩浆岩的 U - Pb 锆石年龄 对 11 个矿床进行了统计, 更新了衰变常数 λ(¹⁸⁷Re) 为 (1.6668 ± 0.0034) × 10⁻¹¹ a⁻¹ 和 (1.6689

$\pm 0.0031) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ 比 Smoliar 等^[29]1996 年的数据高出 0.1% ~ 0.2% ;但在不确定度范围内三者没有差别。

1.4 与分析相关的钨和铼的一些化学性质

Re 位于周期表中 VII B 族,在各种化合物中的原子价可从 -1 到 +7。Re(VII)的化合物最稳定。大部分钨酸盐易溶于水。Os 位于周期表中 VIII 族,属铂族元素(PGEs)。在各种化合物中的原子价为 +3、+4、+6、+8。利用生成可挥发性的 OsO_4 ,是将 Os 与 Re 以及其他基体元素分离的主要手段。

不同介质中 Os 的价态变化对 ICP-MS 测定灵敏度的影响很大。何红蓼等^[36-37]对此进行了系统研究。Os 的价态行为较为复杂,在酸性、碱性和水溶液中主要以 +4、+6、和 +8 价态存在。随着介质温度和放置时间的变化,价态很容易转化。一般分析溶液经雾化后形成气溶胶进入等离子体,其雾化效率只有 1% ~ 2%。Os(+4)、Os(+6)的信号正是约 2% 有效雾化部分所产生的,其余 98% 则未经利用而作废液排出。Os(+8)因有很强的挥发性,在排废前以 OsO_4 气体形式带入等离子体,使灵敏度大大提高。用冰浴纯水吸收 OsO_4 保持了 Os 的最高价态,可使 ICP-MS 测定 Os(+8)的灵敏度提高约 50 倍。不同价态的 Os 在不同介质溶液中其 ICP-MS 测定的信号强度也会发生变化。无论开始溶液价态是 +4 还是 +6,在 HNO_3 或稀 HCl 介质中均慢慢氧化成 +8 价态,信号强度大大提高,正是这一点使得 ICP-MS 对 ng/g 水平 Os 的准确测定有了可能。 OsO_4 溶液应保存在玻璃或石英器皿中。聚四氟乙烯器皿对 OsO_4 有很强的记忆效应,不易清洗干净。 OsO_4 溶液贮存于聚乙烯器皿中几个小时后再用 ICP-MS 测量,没有一点信号。这可能是 OsO_4 被还原到低价态而吸附在器皿内壁所致。

1.5 铼和钨在自然界的分布与地球化学行为

Re 为中等不相容元素,Os 为相容元素,在地幔熔融过程中,Os 倾向于富集在地幔残留相中,Re 倾向于富集在熔融相中。这导致地幔与地壳的 Re/Os 比值发生很大的变化。地幔 Re/Os 比值 < 0.13。地壳的 Re/Os 比值 > 1,而大陆地壳的 Re/Os 比值 > 4。

了解各种岩石矿物组成及 Re 和 Os 的含量,有助于决定样品分解分离方法、取样量和稀释剂的加入量。现将一些岩石矿物以及宇宙物质中 Re、Os 含量列于表 2。

1.6 铼和钨赋存状态

Re 和 Os 在自然界的丰度很低,在大多数岩石和

矿物中 Re 的含量在 pg/g ~ ng/g 范围内,Os 的含量通常在几百个 pg/g 到几个 pg/g 的范围内^[39-40,47]。但有的岩石矿物中 Re 含量很高,如辉钼矿、黑色页岩、Cu-Ni 硫化物、磁黄铁矿等。辉钼矿是 Re-Os 同位素定年的最重要的矿物,Re 含量从几个 ng/g 到上千 $\mu\text{g/g}$ ^[59,65]。Stein 等^[21-22]认为 Re 可以替代辉钼矿中的 Mo。Re 含量可以是几百 $\mu\text{g/g}$,甚至可以是 10^{-2} (质量分数)。在俄罗斯远东 Kudriavyy 火山喷发物中还发现了含 Re 的矿物 (ReS_2) 这个稀有的矿物开始被误认为是辉钼矿。自然界除了 MoS_2 和 ReS_2 这种有相同晶体结构外,还发现在 Stillwater 杂岩体存在着 Re 的硫化物 (纯 Re_2S_3)。

表 2 Re 和 Os 在各类宇宙物质和岩石矿物中的含量与 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值

Table 2 Abundances of Re and Os and $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ isotope ratios in terrestrial and extraterrestrial materials and minerals

岩石矿物类型	$w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$		$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	参考文献
	Re	Os		
富集地幔	0.25 ~ 0.3	2.8 ~ 3.4	0.401	[38 ~ 39]
亏损地幔	0.051 ~ 0.135	0.8 ~ 9	0.06 ~ 1	[40]
铁陨石	0.79 ~ 4946	8.76 ~ 66180	2.68 ~ 8.217	[41 ~ 45]
球粒陨石	25.3 ~ 48.6	314 ~ 585	3.23 ~ 3.33	[46]
球粒陨石 Allende	62.23	773.9	0.3935	[38]
科马提岩	0.5 ~ 1.5	0.5 ~ 6	1 ~ 6	[34]
MORB	0.5 ~ 2	0.001 ~ 0.05	100 ~ 5000	[34]
OIB	0.1 ~ 1	0.01 ~ 0.5	20 ~ 3000	[34]
平均陆壳	< 1	< 0.05	~ 50	[47]
富钴结壳	0.003 ~ 0.015	0.12 ~ 0.5	0.05 ~ 0.59	[11]
黑色页岩	0.35 ~ 1002	0.05 ~ 3.7	251 ~ 18780	[48 ~ 50]
黑色页岩	10000 ~ 12000	120 ~ 150	670 ~ 810	[51]
黑色页岩	400 ~ 1000	0.3 ~ 1.1	2300 ~ 5500	[52]
钨铁矿	0.22 ~ 0.64	13 ~ 67	0.02 ~ 0.2	[47]
毒砂	0.8 ~ 6.4	0.04 ~ 0.2	72 ~ 530	[53]
磁黄铁矿	0.2 ~ 500	0.003 ~ 120	10 ~ 485	[54]
黄铁矿	2 ~ 8	0.001 ~ 0.01	98 ~ 5998	[55]
黄铁矿	17 ~ 50	0.7 ~ 30	6 ~ 296	[56]
黄铁矿	42 ~ 330	0.0058 ~ 0.11	9.7 ~ 272	[57]
铜镍硫化物	0.6 ~ 500	0.2 ~ 200	5 ~ 248	[16] [58]
斑岩矽卡岩铜	200000 ~	33 ~ 264		[59 ~ 60]
多金属矿中辉钼矿	1486000	(^{187}Os)		
斑岩矽卡岩	53000 ~	42 ~ 1736		
Cu-Au-Mo	1169000	(^{187}Os)		[61]
矿中辉钼矿				
斑岩 Cu-Mo 矿	2270 ~	0.22 ~ 48		[62]
中辉钼矿	134900	(^{187}Os)		
钨矿中辉钼矿	5000 ~ 15000	11 ~ 200		[63]
		(^{187}Os)		
斑岩钨矿中辉钼矿	11300	3.27(^{187}Os)		[23]
斑岩和矽卡岩	6970 ~ 53700	1.92 ~ 51.54		[64]
钨矿中辉钼矿		(^{187}Os)		
钨矿中辉钼矿	4 ~ 103965	0.01 ~ 167.6		[65 ~ 67]
		(^{187}Os)		

了解 Re、Os、Mo 和 W 的地球化学行为有助于理解辉钼矿中 Re - Os 同位素系统存在的一些问题。在自然界 W 和 Mo 矿物形成的行为显著不同。Mo 一般的情况是形成硫化物 (MoS_2) 但偶然也出现钼铅矿 (PbMoO_4) 而 W 形成钨酸盐如白钨矿 (CaWO_4) 和钨锰铁或称黑钨矿 ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$) 很少看见钨的硫化物 (WS_2)。曾在铂金属矿床发现了 OsS_2 。辉钼矿中含有 Re 但基本不存在普通 Os (初始 Os)。可以从两方面解释 第一 从离子半径和晶体结构来看 Re^{4+} 、 Mo^{4+} 和 Os^{4+} 的离子半径分别为 0.063 nm、0.065 nm 和 0.063 nm 它们的离子半径很接近。 MoS_2 和 ReS_2 同属六方晶系 故 Re 与 Mo 共生于辉钼矿中。 Os^{4+} 的离子半径虽然与 Mo^{4+} 接近 但 OsS_2 属立方晶系 结晶形状的不同使 OsS_2 在结晶时很难进入辉钼矿。第二 从矿床形成时的情况来看 矿液是还原性的 如能把 Mo^{6+} 和 Mo^{7+} 还原到 Mo^{4+} 形成 MoS_2 就最有可能把 Os^{4+} 还原到 +3 价或 0 价。这不仅产生了一个过大的阳离子 (正电荷少 离子半径大) 而不能适合辉钼矿的阳离子空间位置 同时还引起了电荷的不平衡。

斑岩 Cu - Mo 矿床中 Re 含量一般达到数百上千 $\mu\text{g/g}$ 而一些斑岩钼矿中 Re 的含量仅仅低至 $x \sim xx \mu\text{g/g}$ 。这是因为 Re 与 Mo 共生 Cu - Mo 矿床 Re 含量有限 所有的 Re 分配在有限的辉钼矿中 故含量高。而一些斑岩钼矿 Mo 含量很高 故辉钼矿中 Re 含量相对就低 因而造成了 Cu - Mo 矿床的 Re 含量高于纯钼矿的 Re 含量。钨矿中辉钼矿的 Re 含量普遍偏低 多数为 ng/g 至 $1 \mu\text{g/g}$ 这可能是 Re 和 Mo 与其共生的黑钨矿的矿物形成行为显著不同所致^[21-22]。

1.7 铼和钨在辉钼矿单个晶体中的失耦现象

多年来 人们认为辉钼矿 Re - Os 定年是一种较为准确的金属硫化物直接定年方法。随着所研究矿床数量的不断增加 Stein 等^[20-22] 逐渐发现在某些矿床中 辉钼矿 Re - Os 年龄的重现性和准确性与辉钼矿颗粒大小以及取样量密切相关。选取单个辉钼矿晶体的碎块或碎片不能得到重现的 Re - Os 年龄 而细颗粒的单矿物可以获得好的地质上合理的年龄。Stein 等^[22] 采用激光剥蚀 - 高分辨等离子体质谱法 (LA - MC - ICPMS) 对大颗粒辉钼矿进行原位微区扫描分析 发现在 $200 \mu\text{m}$ 扫描范围内所得到的 $^{187}\text{Os}/^{187}\text{Re}$ 比值变化很大 计算的年龄变化范围为 $135 \sim 2692 \text{ Ma}$ 。Selby 等^[68] 也发现 对一些地质年龄老的粗颗粒辉钼矿样品 采用准确的同位素稀释 - 热表面电离质谱 (ID -

NTIMS) 进行测定时 其年龄测定精密度明显与取样量和辉钼矿的自然颗粒大小有关。杜安道等^[69] 也发现了类似情况 最近的研究还发现 从钨矿中挑出的直径大约 1 cm 的辉钼矿晶体 从外缘部分取样得到的辉钼矿模式年龄大大高于从中心部分取样所得到的模式年龄。这可能是因为 Re 和 ^{187}Os 在辉钼矿单个晶体中有失耦现象 即由于放射成因 ^{187}Os 的迁移使 Re 和 ^{187}Os 在空间上不再保持联系。其原因可能是在辉钼矿中 $^{187}\text{Re} (+4)$ 的 β 衰变生成放射成因的 $^{187}\text{Os} (+5)$ 致使正电荷增加 离子半径变小 电荷不平衡。在地质热或压力事件的作用下 放射性成因的 ^{187}Os 可能会沿辉钼矿的层状结构迁移 使得局部的 $^{187}\text{Os}/^{187}\text{Re}$ 比值发生了变化。如果取样量少 就会导致年龄计算错误。总的来说 长年龄、大晶体、低 Re 含量发生失耦现象较多。

为了减少失耦现象对准确测定年龄的影响 要多采集一些样品 特别是对于大颗粒结晶的辉钼矿样品 要尽量将晶体完全取下 混入少量石英不会影响年龄测定。辉钼矿中的 Re 和 ^{187}Os 不会进入相邻的硅酸岩相 因为其中没有亲铁和亲铜元素的位置。硅酸岩是 ^{187}Os 迁移的天然屏障。 ^{187}Os 迁移到辉钼矿的边缘被将迫停下 因而自然小颗粒辉钼矿样品的失耦现象不明显。对于所选的大颗粒辉钼矿样品 一定要磨细 ($< 0.1 \text{ mm}$) 混匀 使样品中的 ^{187}Os 和 ^{187}Re 含量分布均一 特别是对较古老年龄和较低 Re 含量的样品取样量最好在 100 mg 以上 有利于获得稳定重现的定年结果。当对未知辉钼矿样品 其失耦现象是否明显没有把握时 最好准备 1 g 左右的样品。

为了得到相关性很好或者加权平均方差较小的 Re - Os 等时线 建议在较大区域内多采集一些样品 以得到 Re 或 Re/Os 比值变化较大的一组样品。如果只在一块矿石中取样 可能导致数据点在等时线上分布过于集中 年龄相对误差过大。

2 样品分解和钨与铼的化学分离方法

根据样品组成和质谱测定技术的要求 决定样品分解方法以及 Re 和 Os 的化学分离方法。在化学处理过程中要确保样品中的 Re、Os 与稀释剂中的 Re、Os 达到同位素交换平衡。

2.1 样品分解方法

岩石矿物样品的主要分解方法有铈试金熔样法、碱熔法、聚四氟乙烯焖罐酸溶法、Carius 管法

等,各种方法的优缺点列于表 3。当前国际上使用最多的是 Carius 管逆王水或王水溶样。

表 3 样品主要分解方法的比较

Table 3 Comparison of the main digestion techniques for sample dissolution

溶解方法及实验条件	优点	缺点
铈试金熔样法 配料主要包括样品和一定比例的四硼酸钠、碳酸钠、硫黄、二氧化硅、金属镍或氧化镍和面粉。1200℃熔融	取样量大 样品分解完全 减少了“块金效应”的影响	Re 的结果可能不可靠 大部分 Re 不进铈扣。试剂用量大,Os 空白决定于试剂,有可能损失挥发性的 Os
碱熔法 NaOH、Na ₂ O ₂ 650~700℃	早期较多采用的方法。样品分解完全、快速(2 h)	试剂不易纯化,空白高。对操作技术要求高,否则同位素交换平衡不充分
聚四氟乙烯焖罐酸溶法 HCl、HBr、HCl-乙醇,145℃	试剂易纯化,空白低	样品分解不完全。聚四氟乙烯对 OsO ₄ 有一定记忆效应。较难清洗
一般 Carius 管 王水 230~240℃。外不锈钢保护套两端有孔可泄压	同位素交换平衡充分。样品接近完全分解,试剂易于纯化,空白低	少量难熔组分溶解不完全,有危险性
高压 Carius 管 王水,360℃左右。外不锈钢保护套密封, Carius 管和外套间加有干冰,以平衡 Carius 内外压力	同位素交换平衡充分。能充分分解难溶成分,空白低	操作较为复杂,有危险性
HPA-S 高压消解法 8 mL HNO ₃ , 5 mL HCl, 320℃, 12.5 MPa, 12 h	能充分分解难溶成分,有效、安全和简单易用,溶样的石英管可重复使用	设备昂贵,而且在使用过程中耗气量比较大,运行成本比较高
H ₂ SO ₄ -CrO ₃ 溶样法 加数毫升 4 mol/L H ₂ SO ₄ , 0.2 g/mL CrO ₃ 和样品于 Carius 管中, 240℃溶样	有效地破坏有机质。较少破坏黑色页岩中的陆源碎屑物质,排除了不同物源的 Re 和 Os 干扰	必须纯化试剂大量 Cr 的引入给 Re 的阴离子树脂分离造成一定困难,加 H ₂ SO ₃ 还原 Cr ⁶⁺ 到 Cr ³⁺ 可防止 Fe 和 Cr 在柱上的吸附
CCl ₄ 溶解法 溶解了石油中的有机物	有效提取有机物,排除陆源无机岩屑中 Re、Os 的干扰	

2.1.1 铈试金熔样法

Hoffman 等^[70]采用铈试金富集包括 Os 在内的所有铂族元素,孙亚莉等^[71]、何红蓼等^[72]、吕彩芬等^[73]进行了改进。铈试金的配料主要包括样品和一定比例的四硼酸钠、碳酸钠、硫黄、二氧化硅、金属镍或氧化镍和面粉。约 1200℃熔融。铈扣捕集 PGEs 沉淀到底部与大量熔渣分离。用 HCl 溶解硫化镍,Te 共沉淀捕集不溶解的 PGEs 硫化物,过滤后溶解在王水中。用 ICP-MS 法测量 Os 和其他 PGEs 含量。

该方法主要优点是:取样量大(一般都在 10 g 左右,甚至可以称取 300 g 样品),因而有效地避免了 Re 和 Os 在样品中的“块金效应”,可以同时进行 Os 同位素组成与 PGEs 含量分析。

由于 Re 是中等不相容元素,再加上过大的相比,高温熔融时 90% 以上的 Re 会进入到硅酸盐相熔渣中,铈扣中 Re 含量低,影响了 Re 的准确测定。

2.1.2 碱熔法

碱熔法曾是 Re-Os 同位素定年常用的样品分解方法^[30,74]。碱熔法的主要优点是适于各种类型的样品,无论是硫化物还是硅酸盐,或含有某些难熔组分,样品分解都比较充分。Meisel 等^[75]采用碱熔法准确测定了蛇纹石化橄榄岩标样 UB-N 中 Os 的含量,解决了一般 Carius 管溶样(230~240℃)对该

样品中 Os 分解不充分、结果偏低的问题。该方法缺点主要是,碱熔所用到的 NaOH 和 Na₂O₂ 等都是固体试剂,不易纯化,因此化学全流程的 Re 和 Os 的空白较高;另外,熔样时样品和稀释剂之间的同位素平衡程度不稳定,受操作者操作水平的影响较大。

为了解决碱熔法不容易达到同位素平衡的问题,Markey 等^[76]进行了深入的研究。改进的关键是将样品从低温到高温熔融 2 h,且多次晃动坩埚内的样品以达到充分的同位素平衡。杜安道等^[77]对碱熔法作了进一步改进,包括:用 Re-Os 混合稀释剂代替单稀释剂,避免了年龄测定中 Re、Os 稀释剂之间的称量误差;将酸性混合稀释剂冷冻后加碱液转换为碱性介质。改进后的流程获得了更准确的 Re-Os 年龄。

2.1.3 聚四氟乙烯焖罐酸溶法

在厚壁聚四氟乙烯容器中,加入样品和混合酸 HCl-HF-乙醇或 HBr-HF 溶解样品。这种酸溶法主要优点在于避免了生成挥发性 OsO₄ 的挥发损失,操作简单,安全性高,酸易于纯化。Suzuki 等^[78]提出在酸溶过程中采用微波加热以克服 Os 同位素不平衡的问题,但随后他们发现 OsO₄ 会渗透到塑料容器壁中形成强的记忆效应,可能造成样品之间的交叉污染。这种酸溶法对难溶组分的分解不够充分。

2.1.4 Carius 管溶样法

Carius 管溶样法是目前 Re - Os 同位素研究中的主要流程^[79-83]。Carius 管是一种耐高温高压的厚壁高硼玻璃管或石英管。Shirey 等^[81]用于 Re - Os 体系的 Carius 管,其主体长度为 20 cm、外径 1.9 cm、内径 1.6 cm,颈部长度为 5 cm、外径 0.9 cm、内径 0.6 cm。采用王水或者逆王水作为溶剂,在密封条件下,230 ~ 240 °C 高温高压溶解岩石或矿物样品(例如硅酸盐岩、硫化物和金属矿物等)。近些年来,根据岩石矿物中 Re 和 Os 含量高低、溶解难易程度以及取样量大小,Carius 管的尺寸变化很大,内部容量 12 ~ 100 mL 不等,加热温度 200 ~ 270 °C^[84-85]。其主要优点是:① 可溶解的样品比较广泛。例如 PGEs 矿物、金属合金和硫化物,也能充分破坏硅酸盐岩矿物,释放出硅酸盐岩石中绝大部分或全部的 Re 和 Os。② 整个反应在密封条件下完成,OsO₄ 丢失少,回收率高;样品之间交叉污染的可能性小。样品和稀释剂中 Re 和 Os 的同位素交换平衡较充分。③ 试剂易纯化,Re 和 Os 的全流程空白较低。

不足之处主要是操作安全的问题。由于在密封条件下分解样品,加热过程中 Carius 管内部压力很高,有时由于 Carius 管的质量问题、管内气体的生成(如硫化物在王水或逆王水介质中会氧化形成大量的 SO₂ 气体)、密封时退火温度的把握以及外界环境的变动都可能导致 Carius 管爆炸。在考虑样品的称样量时,安全是首要因素。对通常规格(容量 < 30 mL)的 Carius 管取样量不应超过 0.3 g。对于黄铁矿,与王水反应很激烈,用 100 mL 的 Carius 管,取样量 1.2 g,加入 20 mL 逆王水、3 mL φ = 30%(体积分数,下同)的 H₂O₂,加热到 230 °C,样品分解充分,操作比较安全(屈文俊等)^[86]。硅酸盐岩样品在王水和逆王水中不会产生挥发性气体,在 30 mL 的 Carius 管中取样量可以达到 2 g。

为了减少往 Carius 转移样品和氧化剂过程中 Os 的丢失,加样品和王水时将 Carius 管的底部浸在冷冻液中以阻止样品与氧化剂之间的反应。通常选用液氮 - 乙醇(-50 ~ -80 °C)或者干冰 - 乙醇的混合冷冻液^[81-82]。

对于一些更难溶的样品,如含有 PGEs 合金和硫化物包裹体的尖晶石,以及斜辉石和斜方辉石的样品,Gordon 等^[80]和 Becker 等^[87]对 Carius 管溶样法进行了改进。即把 Carius 管放入一种可密封的钢套内,加热至 360 °C。这种钢套一端封死,另一端有

螺纹,可用螺帽封闭拧紧。为了确保密封,在螺丝口和螺帽之间放了一个铜制垫片。密封之前向 Carius 管与管套间加入约 20 g 干冰,当加热时,干冰升华形成 CO₂ 气体产生的压力与 Carius 管内王水气化产生的压力相互抵消。漆亮等^[88]采用了类似的装置,将封闭的 Carius 管置于高压釜中,加水,密封在高压釜中的水在高温下气化产生的外压将会抵消 Carius 管内部由酸气化产生的内压。在 75 mL Carius 管中,用 35 mL 王水在 320 °C 条件下加热 15 h,基本上可以使 12 g 各种地质样品(例如玄武岩、铬铁矿、辉长岩、橄榄岩等)中的 PGEs 溶解。

2.1.5 HPA - S 高压消解法

HPA - S 是高温高压条件下湿法分解样品的设备,它类似于 Carius 管溶样法,但更有效、安全和简单易用。溶样的石英管可重复使用,不过整套设备比较昂贵,而且在使用过程中耗气量大,运行成本高。样品和酸装入密闭样品管中,将样品管放入压力腔内,压力腔充入高达 13 MPa 的氮气,然后通过程序加热到最高温度 320 °C,利用高温高压实现样品的彻底分解。Meisel 等^[75]用 HPA - S 高压溶样设备,加入 2 g 样品,加 8 mL HNO₃、5 mL HCl,于 320 °C、12.5 MPa 条件下,12 h 可以充分分解含有尖晶石等难熔的蛇纹石化橄榄岩标准物质 UB - N。

2.1.6 硫酸 - 三氧化铬溶样法

在黑色页岩中存在大量的陆源碎屑物质,例如硫化物(铁硫化物为主)、暗灰 - 黑色的硅质岩、碳酸盐岩、泥质岩及其相应变质岩等。虽然黑色页岩中 Re 和 Os 多富集在有机质中,但是陆源碎屑物质对 Re - Os 的贡献不容忽视。这些陆源碎屑物质中 Re、Os 的含量虽然较低,但是它们大多数是继承原岩的 Re 和 Os 以及 Os 同位素组成,因此不能满足构建等时线所要求的同时形成与初始同位素组成均一的基本前提条件,从而影响黑色页岩全岩等时线的线性和年龄精度。理论上,只有黑色页岩有机相中的 Re - Os 同位素定年结果才能代表真正的岩石开始形成的年龄。考虑到 Carius 管中王水和逆王水的溶解能力太强,Creaser 等^[89]、Selby 等^[90]和 Azmya 等^[91]提出了用 CrO₃ - H₂SO₄ 替代王水和逆王水溶样。该方法减少了来自老地层岩屑中 Re 和 Os 的溶解释放,而选择性溶解沉积物岩中的有机相,主要是含氢物质中的 Re - Os。

刘华等^[92]也进行了 CrO₃ - H₂SO₄ 分解黑色页岩的研究,得到了比王水溶样更好的等时线,但是大量 Cr 的引入给 Re 的阴离子树脂分离造成一定

困难。加入 H_2SO_4 将 Cr^{6+} 还原至 Cr^{3+} , 可防止在分离 Re 时 Fe 和 Cr 吸附在阴离子交换柱上。

2.1.7 四氯化碳溶解法

Selby 等^[93]测定了石油中的 Re 和 Os。为了排除无机岩屑中 Re、Os 的干扰,用 CCl_4 溶解石油中的沥青烯和低分子饱和烃,滤去不溶的岩屑,把 CCl_4 溶解液转入 Carius 管,70 °C 敞口加热蒸发掉 CCl_4 ,再加逆王水和稀释剂封管,240 °C 溶解 48 h。

2.2 铼的分离方法

Re 的分离方法主要有阴离子交换法和溶剂萃取法。各种 Re 分离方法比较列于表 4。

2.2.1 阴离子交换

阴离子交换具有广泛适用性,是大多数实验室常用的分离 Re 的方法,可用于陨石及各种岩石矿物中 Re 的分离。Morgan 等^[94]在阴离子交换树脂上, H_2SO_4 、HCl、 HNO_3 和 HBr 体系中对 Re 和 Mo 的分配行为进行了系统研究。图 1 的实线表示了在这 4 种常用酸介质中 Re 在 BioRad AG1 × 8 树脂(200 ~ 400 目)上的分配系数 K_d 和酸的摩尔浓度的关系。

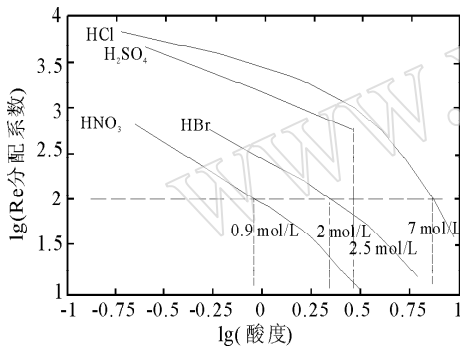


图 1 HCl、 H_2SO_4 、HBr 和 HNO_3 介质中 Re 在 BioRad AG1 × 8 树脂(200 ~ 400 目)上的分配系数 K_d 的对数和酸的摩尔浓度对数的关系

Fig. 1 $lgK_d(Re)$ vs $lg(\text{molality of HCl, } H_2SO_4, \text{ HBr and } HNO_3)$ on BioRad AG1 × 8 resin(200 ~ 400 mesh)

从图 1 可见,分配系数随着酸度增加而降低。如果希望分配系数达到 100,使 ReO_4^- 能强烈吸附于柱上,那么各条曲线上 $lgK_d = 2$ 处所对应的酸的摩尔浓度就指示了要维持 $K_d > 100$,上柱溶液酸度必须分别小于 0.9 mol/L HNO_3 、2 mol/L HBr、2.5 mol/L H_2SO_4 和 7 mol/L HCl(虚线所示)。其中 H_2SO_4 的曲线范围较小,只好采用 2.5 mol/L。从图 1 还可以看到,高浓度 HNO_3 具有最好的 Re 洗脱效果。 HNO_3 浓度为 3 mol/L 时, K_d 约为 1,高于这个酸度可以有效洗脱 Re。Re 与 Mo 共生。辉钨

矿中 Re 含量最高。采用 1 mol/L HCl - 1 mol/L NaCl 可有效地将 Mo 从阴离子交换柱洗脱[15 mg Mo 在 10 mL 1 mol/L HCl - 1 mol/L NaCl 溶液中, Bio-Rad AG 1 × 8 树脂(200 ~ 400 目,氯型、直径 10 mm、柱长 125 mm)]。最后采用 4 ~ 8 mol/L HNO_3 洗脱 Re。 Cr^{6+} 也强烈吸附于柱上,很难洗脱。上柱前通 SO_2 或加 H_2SO_3 还原 Cr^{6+} 到 Cr^{3+} ,可防止 Fe 和 Cr 在柱上的吸附。上柱前必须将溶液离心,取上清液上柱,防止柱子堵塞。为降低 Re 的空白,最好每次装新柱。

2.2.2 丙酮萃取

在 5 mol/L NaOH 溶液介质中用丙酮萃取 Re,大部分共存基体元素可以得到有效的分离(杜安道等^[30,83])。丙酮与水混溶,但 NaOH 溶液浓度大于 2 mol/L,丙酮与碱溶液分成两相。将分离 Os 后的酸性残液蒸发至近干,加入适量的 5 mol/L NaOH 溶液转化为碱性介质后,用丙酮萃取 Re 的一次萃取回收率约为 95%(相比为 1:1)。在碱性介质中,大部分金属氢氧化物因沉淀而得到分离。样品基体中的 Mo、Fe、Ni、Cu、As 等元素基本不被萃取。采用中子活化法(NAA)所测定的样品基体中待除去元素总量与分离后含 Re 丙酮溶液中含量之比分别为: $Cr > 1300$ 、 $Fe > 3000$ 、 $Co > 1300$ 、 $Ni > 4500$ 、 $Mo > 94000$ 、 $Sb > 20000$ 、 $As > 1700$ 。将含 Re 的丙酮溶液加水,并加热除去丙酮,转化为水溶液后可直接用 ICP-MS 法测定 Re。

对于 Re 含量低的样品,必须纯化 NaOH 溶液降低 Re 的空白。可用丙酮萃取的方法除去 NaOH 溶液中的痕量 Re。

在当前所有 Re 的溶剂萃取方法中,丙酮萃取方法最为简单快速。因为只需一次萃取,两相混合后振荡 1 min,离心分相,取部分丙酮相溶液移入已加水的烧杯中,蒸发除去丙酮,酸化并稀释到适当体积就可用于 ICP-MS 测定。全流程空白为 1 ~ 10 pg。

2.2.3 叔胺萃取

叔胺对 Re 有很好的萃取效果,一般都需要经过萃取和反萃取两个步骤。三苄基胺氯仿溶液在稀 H_2SO_4 中萃取 $Re^{[1,3,82]}$,用浓 $NH_3 \cdot H_2O$ 反萃取 Re。

2.2.4 其他试剂萃取

用 3 甲基 - 1 - 丁醇在 2 mol/L HNO_3 中萃取 Re (Birek 等^[95]),反萃 Re 到水中。萃取 Re 的同时, Cr^{6+} 会与 Re 共萃取到有机相。一般采用加入适量 H_2O_2 将 Cr^{6+} 还原至 Cr^{3+} ,因为 Cr^{3+} 不被萃取。

2.3 钷的分离方法

常用各种 Os 分离方法比较列于表 5。

2.3.1 常规蒸馏法

常规蒸馏法是一种成熟而有效的方法^[1, 30, 74, 83], 是利用生成可挥发性的 OsO₄ 与样品中其他组分进行分离的。可以从 H₂SO₄、HNO₃、HCl 介质中进行蒸馏。对于 Carius 管溶样法, Os 已被

氧化成 OsO₄, 可以直接蒸馏。对于碱熔酸化的溶液以及还原性酸性溶液, 需要加氧化剂使 Os 氧化成高价。常用的氧化剂有 Cr⁶⁺、Ce⁴⁺ 和 H₂O₂。根据质谱测定需要, 可把 OsO₄ 吸收在冷的 H₂O、HBr 或 HCl-乙醇溶液中。方法简单, 适用各种样品分解。分离效率高, 回收率在 95% 以上。

表 4 常用 Re 分离方法比较

Table 4 Comparison of the main Re separation techniques

分离方法	优点	缺点
阴离子交换 :Dowex 1 或 AG1 × 8 [Morgan 等(1991) Shen 等(1996)]	有较广泛的适用性。可在一定酸度 <2.5 mol/L H ₂ SO ₄ 、<5 mol/L HCl、<0.8 mol/L HNO ₃ 介质中吸附 Re。无毒 无气味	溶液中有沉淀时易堵塞柱子 耗时较长
溶剂萃取——丙酮萃取 :在 5 mol/L NaOH 溶液介质中用丙酮萃取 Re	比所有 Re 的萃取方法都简单快速一次萃取, 回收率大于 90%。试剂易纯化。全流程空白 1~10 pg	丙酮属微毒类, 需在通风柜中操作
溶剂萃取——叔胺萃取 :三苄基胺氯化物溶液在稀 H ₂ SO ₄ 中萃取 Re, 用浓 NH ₄ OH 反萃 Re	较快速	所用试剂氯化物属中毒性, 需在通风柜中操作
其他 3 甲基-1-丁醇在 2 mol/L HNO ₃ 中萃取 Re	3 甲基-1-丁醇萃取 Re, 可直接反萃到水中	Cr ⁶⁺ 在萃取前必须充分还原

表 5 常用各种 Os 分离方法的比较

Table 5 Comparison of the main Os separation techniques

分离方法	优点	缺点
常规蒸馏法 利用生成可挥发性的 OsO ₄ 与样品中其他组分分离。可以从 H ₂ SO ₄ 、HNO ₃ 、HCl 介质中进行蒸馏。根据质谱测定需要将 OsO ₄ 吸收在冷的 H ₂ O、HBr 或 HCl-乙醇溶液中	方法简单, 适用各种样品, 分离效率高, 回收率在 90% 以上。试剂种类少, 体系简单。取样量小于 0.5 g 的样品, 全流程空白可降至 Re 1~3 pg, Os 0.1 pg	王水介质蒸馏时还伴生有一定量王水蒸汽, 必须在排风柜中进行蒸馏。使用器皿较大, 不易清洗
小型聚四氟乙烯容器蒸馏法 :使用 33 mL Savillex PFA 管形瓶进行蒸馏	使用的 PFA 器皿体积小, 有利于降低化学流程本底。全流程 Re 本底小于 2 pg	OsO ₄ 易渗透入聚四氟乙烯器皿, 全流程 Os 空白较高(3~6 pg)
微蒸馏法 分离纯化后的含 Os 溶液在 5 mL Savillex 聚四氟乙烯尖底瓶(微蒸馏器)中进行微蒸馏	方法简单, 分离纯度高, 可以大大提高 N-TIMS 测量时 Os 的发射效率	OsO ₄ 易渗透入聚四氟乙烯器皿, 清洗工作耗时较长 CHCl ₃ 和 CCl ₄ 属中毒性, 需在通风柜中操作。
液-液萃取法 1 采用 CHCl ₃ 或 CCl ₄ 萃取王水溶解液中的 OsO ₄ 。用 HCl-EtOH 或 HBr 反萃 Os	实验用器皿简单, 可使用一次性离心管和滴管, 节省操作时间。器皿体积小, 所用试剂用量少, 空白低(0.025 pg)	Os 一次萃取回收率 50%, 多次萃取可提高回收率至 94%。多次萃取和反萃较费工费时。少量 Re(CeCl ₃) 与 Os 共萃取
液-液萃取法 2 :采用液溴萃取 OsO ₄ 。用 HF-HBr 聚四氟乙烯 145 °C 焖罐溶样。加入液溴和 CrO ₃ 的 HNO ₃ 溶液, Os 被萃取到液溴中	器皿体积小, 试剂用量少, 空白较低, 其 Re 和 Os 的空白分别约为 3.4 pg 和 0.03 pg	液溴易挥发, 急性吸入, 中毒性。必须在较低温度和强排风下进行操作

对所使用的蒸馏器皿进行不加样品溶液的纯试剂运行, 可有效地降低流程空白。Carius 管王水溶样, 试剂种类少, 体系简单。取样量小于 0.5 g 的样品, 全流程空白 Re 可降至 1~3 pg, Os 可降至 0.1 pg。蒸馏时会产生一定量王水蒸汽, 必须在排风柜中进行蒸馏。从大量样品分解液中蒸馏 Os, 一般都使用 100~250 mL 玻璃蒸馏瓶和相应的蒸馏装置。其缺点是器皿大, 较难清洗, 使用大量试剂和溶液会给降低 Re 的空白带来一定困难。

2.3.2 小型聚四氟乙烯容器蒸馏法

Carius 管中的样品溶液转入 33 mL Savillex PFA 管形瓶中, 瓶盖两侧插入 PFA 细管, 进气一端插入溶液底部, 导出管插入装有 10 mL 8 mol/L 浓 HBr 中, 蒸馏 2 h。实验结果表明, 小型蒸馏法 Os 回收率大于 80%。由于小型蒸馏装置使用的 PFA 器皿体积小, 有利于降低化学流程本底(孟庆等^[18], 储著银等^[96])。全流程 Re 本底小于 2 pg, Os 本底为 3~6 pg。这可能是由于聚四氟乙烯器

皿对 Os 有强烈记忆效应而导致 Os 空白偏高。

2.3.3 微蒸馏法

Birck 等^[95]于 1997 年提出的微蒸馏纯化 Os 的方法被广泛采用。经过上述不同方法初步分离纯化后的含 Os 溶液,在 5 mL Savillex 聚四氟乙烯尖底瓶(微蒸馏器)中以 80 g/L CrO₃ 的 12 mol/L H₂SO₄ 溶液作为氧化剂,10 μL 8.8 mol/L HBr 作为吸收液进一步纯化 Os。Os 的微量吸收液纯度高,可以大大提高 N-TIMS 测量时 Os 的发射效率。微蒸馏法的回收率可以达到 65%~80%。此项技术要求化学试剂纯度高,试剂需反复纯化。OsO₄ 易渗透入聚四氟乙烯器皿,清洗工作耗时较长。

2.3.4 液-液萃取法 1

采用 CHCl₃ 或 CCl₄ 从王水介质中萃取 OsO₄^[45,82,97]。用 HCl-EtOH 或 HBr 反萃 Os。CCl₄ 是非极性溶剂,易于萃取非极性的 OsO₄;HBr 是极性介质,在与含 OsO₄ 的 CCl₄ 相接触时 OsO₄ 被还原为极性的 H₂OsBr₆,反萃到 HBr 中使 Os 与其他杂质元素得到了分离。其缺点是需 3 次萃取和反萃,较费时间。

2.3.5 液-液萃取法 2

Birck 等^[95]采用液溴萃取 OsO₄。用 HF-HBr 聚四氟乙烯 145℃ 焖罐溶样。加入液溴和 CrO₃ 的 HNO₃ 溶液,液溴沸点约 59℃,低温加热氧化 Os 为 OsO₄,Os 被萃取到液溴中。液溴法所用的器皿体积较小,试剂用量少,所以全流程的空白较低(其 Re 和 Os 的空白分别约为 3.4 pg 和 0.03 pg)。OsO₄ 在聚四氟乙烯材料中具有很强的穿透性,可以渗透几毫米深度而造成 50% 的 Os 丢失,同时也增加了器皿清洗的难度,并有可能对下一批样品造成交叉污染。但是当液溴存在时,OsO₄ 不会大量渗透到塑料器皿中而丢失,大约 99.5% 的 Os 可以保存在溶液中。液溴易挥发,急性吸入,中毒性。开放操作必须在较低温度和强排风下进行。

2.4 器皿清洗

玻璃器皿较易清洗干净。在实验中一般尽量使用玻璃器皿。在 100 g/L 的 KOH-乙醇溶液中浸泡 2 h,水冲洗后用 50% 的热 HNO₃ 可有效地清洗残留于器皿上的 Os。聚四氟乙烯器皿对 OsO₄ 有较强的记忆效应。操作过 OsO₄ 的器皿,如微蒸馏用的聚四氟乙烯尖底瓶要反复用热的 HBr 和浓 HNO₃ 浸泡数日,并在鼓风的烘箱中 100℃ 烘烤 8 h。本实验室用以上清洗方法获得了较好的清洗效果。

3 质谱测定技术

N-TIMS 质量分馏小,稳定性好,测量精度高。在国外许多实验室都有 Re-Os 专用 N-TIMS,可全部在 N-TIMS 上完成 Re 和 Os 的测量。然而国内一般实验室所用固体质谱仪长期使用 Re 带测定 Rb、Sr、Sm、Nd 和 Pb 同位素,所以仪器的离子源和分析管道可能吸附了很多 Re,容易造成对 Re 同位素比值测定的干扰。一般常采用 N-TIMS 法测定 Os,ICP-MS 或多接收等离子体质谱法(MC-ICPMS)测定 Re。ICP-MS 因离子源温度高(约 7 000℃),可使 Re、Os 有效电离成为阳离子。在不具备 N-TIMS 的实验室,可用 ICP-MS 完成一些岩石矿物中 Re-Os 体系同位素比值的测定。ICP-MS 法对样品制备要求简单,测定速度快。对于同位素比值异常值高的辉钼矿、黑色页岩、毒砂、铜镍硫化物等样品,ICP-MS 法基本可以满足分析要求。

3.1 负离子热电离质谱法

当前 N-TIMS 在国际上使用最为广泛。Creaser 等^[7]较早开展了这方面的工作。Re 和 Os 具有难熔性,且电离能很高。Re 的电离电位为 7.9 eV,Os 的电离电位为 8.7 eV,很难用正离子热表面电离质谱法测定,但可采用 N-TIMS 法,固体进样,在氧化环境和加发射剂条件下,通过加热电离带使得 Os 形成 OsO₃⁻,Re 形成 ReO₄⁻,两者以负离子簇形式进入磁场,阴离子束垂直磁力线运动而发生偏转,再聚焦后用法拉第杯或者电子倍增器接收信号。

氧有 3 种同位素(¹⁶O、¹⁷O、¹⁸O),它们与 Re、Os 排列组合,形成多种不同质量的多原子负离子。在 O 的 3 种同位素中,¹⁶O 同位素丰度最高。Re 的两个同位素(¹⁸⁵Re、¹⁸⁷Re)分别与 4 个¹⁶O 结合形成的 ReO₄⁻ 是 N-TIMS 测定时的两个主质量峰 249 和 251。Os 的 7 个同位素(¹⁸⁴Os、¹⁸⁶Os、¹⁸⁷Os、¹⁸⁸Os、¹⁸⁹Os、¹⁹⁰Os、¹⁹²Os)与 3 个¹⁶O 结合形成的 OsO₃⁻ 主质量峰的质量数分别为 232、234、235、236、237、238、240。

Re、Os 同位素与 O 的 3 个同位素(¹⁶O、¹⁷O、¹⁸O)以不同组合结合形成次质量峰叠加在主峰上。为了消除各种次峰对主质量峰的干扰,可根据等概率模型(孙卫东等)^[98]采用逐级剥谱法(高洪涛等)^[32]进行氧同位素比值的校正。对于 Os,首先扣除¹⁸⁴Os 与不同氧同位素结合对¹⁸⁶Os 等其他高质量钨同位素主质量峰的贡献,然后根据修正后的¹⁸⁶Os 峰值扣除它对¹⁸⁷Os 等其他高质量钨同位素主质量的贡献。依此类推,从低质量到高质量逐级剥除所有低质量 Os 同位素与不同氧同位素结合对高质量

钨同位素主质量峰的贡献。对于 Re 也进行同样的氧同位素校正。

N-TIMS 法测定同位素组成时,由于轻同位素的优先蒸发和电离仍可能产生一定的质量分馏。为了进行校正,对于普 Os,假定 $^{240}\text{M}/^{236}\text{M}=3.092203$,按指数规律对其他同位素比值进行校正。对于加入稀释剂的情况,可首先对 OsO_3^- 进行脱氧计算,在 Os 的正离子状态下以 $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (未加稀释剂时 $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}=3.0827$)作为标准化值进行质量分馏校正的迭代计算(杨刚等)^[52],从而得到分馏校正后的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 。

3.2 等离子体质谱法

ICP-MS 采用溶液进样,在等离子体炬中将溶液中的元素离子化,四极杆选择通过质量数,最后用电子倍增器接收信号,采用动态跳峰的方式得到同位素比值。在 ICP-MS 测量时要特别注意质量分馏校正。

一般来说,金属硫化物中 Re 的含量比放射性成因 ^{187}Os 含量高得多,容易得到准确测定。获得正确地质年龄的关键之一是 ng 量级甚至 pg 量级的 Os 及同位素组成的准确测定。 OsO_4 的易挥发性带来了 ICP-MS 测定时的高灵敏度,使得 ng 量级甚至 pg 量级的 Os 含量及同位素比值的准确测定有了可能,但同时也影响了 OsO_4 溶液长期保存的稳定性。用于 ICP-MS 测定的 OsO_4 溶液如放置时间太长, OsO_4 的挥发损失将导致 Os 信号变小。为了防止 OsO_4 挥发损失,可将存于 25 mL 玻璃比色管中的 OsO_4 水吸收液在 -15°C 冷藏。吸收液体积不要超过 5 mL,否则比色管容易被冻裂。最好将装有吸收液的比色管斜放于冷冻室内,可减少冷冻时体积增大胀裂比色管的几率。

与 N-TIMS 法相比,ICP-MS 法的一个严重缺点是较大的质量分馏,这直接影响着同位素比值测量的准确性。对于未加稀释剂的含 Os 溶液,可以用内标在线分馏校正,也可用外标校正(屈文俊等)^[99]。一般认为,在 Os 的 7 个同位素中, ^{187}Os 是放射性成因核素。在不同的岩石矿物中 ^{187}Os 与其他同位素的原子数比值变化很大。 ^{188}Os 、 ^{189}Os 、 ^{190}Os 、 ^{192}Os 这 4 个同位素的原子数之间的比值不变且具有较高的同位素丰度。因此可以根据它们之间质量分馏和同位素质量之间的函数关系求得 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的分馏系数,从而对实际测量的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值进行校正(杨胜洪等)^[100]。

Re 只有两个同位素,不适合用内标法进行分馏校正。在 Re 的待测溶液中添加 Ir,利用 ^{191}Ir

和 ^{193}Ir 同位素分馏对 Re 进行在线同位素分馏校正,但是只有当 Ir 浓度与 Re 浓度接近时,才能得到好的分馏校正结果(梁细荣等^[101],杨胜洪等^[100])。

以上的分馏校正方法都取得了一定的效果。

对于加有稀释剂的含 Re、Os 样品,从方便、简单和实效方面考虑,常采用与稀释法所得到的同位素比值接近的同位素比值标准为外标来进行分馏校正。采用外标法要求仪器比较稳定。为了得到准确的比值,有时测定一个样品,紧接着测定一个同位素比值标准。

在同位素分析中,为了获得较好的精密度和准确度,一般要求足够高的计数率,由此可能会导致丰度较高的同位素离子计数率受到死时间的严重影响,从而影响同位素比值测定的精密度和准确度,因此必须对死时间进行校正。

死时间校正公式为(李冰等)^[102]:

$$C_{\text{corr}} = C_{\text{obs}} / (1 - C_{\text{obs}} \times \tau) \quad (6)$$

式(6)中, C_{corr} 为经过死时间校正后的同位素计数值, C_{obs} 为未作仪器死时间校正的观测到的同位素计数值, τ 为探测器死时间。

死时间的测定不可能完全准确,所以即使经过死时间校正,仍会存在一定误差,特别是当计数比较大的时候。但是在测定比值的时候,分子和分母都会受到影响,所以,如果比值接近 1 时,最后给比值带来的误差会由于相互抵消而减小,即比值测定结果受死时间误差的影响较小。如果假定死时间的误差为 5 ns,经过式(6)计算,测定的同位素比值分别为 0.2、0.5 和 0.8,要求比值的偏差在 0.1% 以下,那么分母同位素计数(C_{obs})的上限值分别为 200 000、400 000 和 1 000 000。

3.3 多接收等离子体质谱法

MC-ICPMS 因采用双聚焦和多道测量技术,其同位素比值精度接近 N-TIMS,有很好的发展前景(梁细荣等)^[101],对 Re 的测量很成功,目前尚需要解决 Os 的记忆效应问题。

高分辨等离子体质谱(HR-ICPMS)有更高的分辨率、灵敏度和稳定性。对 ng/g 级 Os 含量的测定有很好的应用前景。

LA-ICPMS 可用于辉钼矿中 Re、Os 的直接测定。Malinovskya 等^[103]尝试采用 LA-ICPMS 原位测定了辉钼矿中的 Re 和 Os;但由于辉钼矿中 Re 与 ^{187}Os 存在失耦现象,实际应用受到一定限制。

表 6 列出了目前常用质谱仪测定各种岩石矿

物的 Os 同位素比值精度。

梁细荣等^[101]利用 MC-ICPMS 测定 Re 同位素组成,采用 Ir 校正,Re 标样(5~10 ng/g)的¹⁸⁷Re/¹⁸⁵Re 比值的直接测定结果为 1.6893 ± 0.0016 ($2\sigma, n=5$, 本文相同),采用 Ir 校正,经内部在线质量分馏校正的¹⁸⁷Re/¹⁸⁵Re 比值为 1.6712 ± 0.0006 。

几种质谱仪测定 Re 同位素比值的精度见表7。

表6 几种质谱仪测定 Os 同位素比值的精度

Table 6 Comparison of the Os isotope ratio measurement precision by various mass spectrometers

分析技术	含 Os 样品名称	Os 含量	Os 同位素比值	RSD/%	参考文献
N-TIMS	铁陨石	15~40 μg/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.01~0.006	[104]
	阿根廷黄铁矿和毒砂	1~60 pg/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.03~5	[105]
	Timeball Hill 黄铁矿	0.7~30 ng/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.2~0.9	[56]
	标准物质 UB-N	3.85 ng/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.2	[75]
	标准物质 UB-N	3.85 ng/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.01~0.04	[106]
MC-ICPMS	镁铁超镁铁质岩石	0.5~5 ng/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.3~0.1	[107]
	普 Os 标准溶液	1.6 ng	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.1	[107]
	普 Os 标准溶液	20 ng	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.06~0.01	[108]
ICP-MS	标准溶液	0.1 ng/g	¹⁹² Os/ ¹⁸⁸ Os	0.2~0.4	本实验室
	白云鄂博稀土-钨-铁矿床中的黄铁矿	0.1~0.2 ng/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.2	[109]
	贵州贞丰烂泥沟卡林型金矿床含砷黄铁矿	0.05 ng/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	2~5	[110]
	金川浸染状 Cu-Ni 硫化物矿石	0.3~2 ng/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	1.0	[58]
	新疆喀拉通克铜镍硫化物矿石	0.3~4 ng/g	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	0.5~2	[14]
HR-ICPMS	普 Os 标准溶液	0.1 ng/g	¹⁹² Os/ ¹⁸⁸ Os	0.2	本实验室

表7 几种质谱仪测定 Re 同位素比值的精度

Table 7 Comparison of the Re isotope ratio measurement precision by various mass spectrometers

分析技术	接收器	m(Re)/ng	Re 同位素比值	RSD/%	参考资料
N-TIMS	法拉第杯	3	¹⁸⁷ Re/ ¹⁸⁵ Re	0.06	Holly 实验室 ^①
MC-ICPMS	法拉第杯	5~10	¹⁸⁷ Re/ ¹⁸⁵ Re	0.1~0.03	文献 [101]
ICP-MS		3	¹⁸⁷ Re/ ¹⁸⁵ Re	0.3	本实验室

① 私人通信。

4 稀释剂标定、标准、同位素稀释法

4.1 稀释剂的准确标定

稀释剂的准确标定首先取决于第一标准物质的可靠性,它必须是稳定的金属或化合物,并具有确定的化学组成。对于¹⁸⁵Re 稀释剂的标定通常采用稳定且具有确定化学组成的高纯金属 Re 带(纯度 99.999%)作为第一标准。由金属 Re 带制备的标准

溶液来标定¹⁸⁵Re 稀释剂溶液,所得结果比较可靠。Re-Os 同位素体系在地球化学方面的应用直接受到 Os 稀释剂标定的准确性和精确性的限制,问题之一是很难获得确定化学组成又容易溶解的纯 Os 物质。化学组成的不确定性必然带到所标定的稀释剂浓度中,进而导致 Re-Os 年龄计算出现误差。对¹⁹⁰Os 稀释剂的标定一般采用稳定又易溶于水的(NH₄)₂OsCl₆。这种化合物的组成较为复杂,曾认为有约3%的不确定度(Morgan 等)^[44]。虽然溶解前加热烘烤,也不能完全解决问题。Birck 等^[95]建议使用(NH₄)₂OsBr₆。Yin 等^[31]认为K₂OsCl₆很稳定,其化学组成的不确定度为0.2%,可作为标准。Markey 等^[23]对不同来源的(NH₄)₂OsCl₆和K₂OsCl₆进行了烘烤和加氢还原为金属 Os 的 Os 含量(质量分数)等的研究,确定了(NH₄)₂OsCl₆作为标准的制备过程,即将(NH₄)₂OsCl₆在空气中70℃烘烤至少12 h,在2% H₂/98% N₂保护下550℃至少2.5 h 还原得到金属 Os,从而准确测定了(NH₄)₂OsCl₆中 Os 的含量,精密密度为0.05%~0.07%。最后选择了所测得 Os 含量(质量分数)接近(NH₄)₂OsCl₆产品的理论值。要注意采用和测定 Os 含量(质量分数)的同一份的(NH₄)₂OsCl₆来制备标定稀释剂的标准。(NH₄)₂OsCl₆化学组成的准确性保证了稀释剂标定的准确性,最终确保了 Re-Os 年龄测定的准确性。

4.2 同位素稀释法

大部分工作采用浓缩单同位素稀释剂测定样品中 Re 和 Os 的含量。对于挑选很纯,基本不含普通 Os 的辉钼矿,可采用普 Os 作为稀释剂,用内标法进行质量分馏校正。Markey 等^[111]认为也可采用双同位素稀释剂,其中一种是采用¹⁸⁸Os-¹⁹⁰Os 混合稀释剂,可用于辉钼矿和含高放射成因¹⁸⁷Os 以及少量普 Os 样品的测定,获得了比用单同位素稀释剂更为准确的结果;另一种双同位素稀释剂是基于中子诱发生成的稳定同位素¹⁸⁶Os 和¹⁸⁸Os,利用¹⁸⁶Os 和¹⁸⁸Os 作为稀释剂计算辉钼矿中¹⁸⁷Os 的含量,能有效地减少用 ICP-MS 法测定¹⁸⁷Os 时由于仪器本身的不稳定性及质量歧视效应所产生的误差,其测量准确度比用单同位素作为稀释剂有明显提高^[112-113]。

5 铼-钨同位素体系标准物质

随着 Re-Os 年代学的发展,国内外学者普遍需要一个 Re-Os 年龄标准物质。这类类似 K-Ar、Rb-

Sr、Sm - Nd 定年方法 需要一个同位素或年龄标准物质 用于检验流程的正确性 消除实验室之间的系统误差 以共同尺度进行数据对比。作者实验室^[14]研制了两种辉钼矿 Re - Os 定年标准参考物质 一种是 GBW 04435(HLP) 采自陕西黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅) 矿床 Re - Os 年龄为(221.3 ± 5.6) Ma ; 另一种是 GBW 04436(JDC) 采自陕西金堆城斑岩钼矿床 , Re - Os 年龄为(139.6 ± 3.8) Ma。Markey 等^[23]也研制了辉钼矿定年标准参考物质 Henderson USA Re - Os 年龄为(27.656 ± 0.022) Ma。Meisel 等^[75]研制了蛇纹石化的橄榄岩标准参考物质 UB - N , Os 含量为(3.85 ± 0.13) ng/g , Re 为(0.2095 ± 0.0040) ng/g , ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 为(0.1278 ± 0.0002) ng/g。

6 结语

(1) 当前 Re、Os 化学分离方法比较成熟。最常用的方法是 Carius 管酸溶分解样品 蒸馏或萃取方法分离 Os , 萃取或离子交换分离 Re。近年来对于难熔岩石矿物和黑色页岩的溶样方法都有了一定的改进。负离子热电离质谱法测量质量分馏小 , 同位素比值测量精度高 , 是最好的选择。等离子体质谱法对于辉钼矿等放射成因¹⁸⁷Os 含量比较高的样品仍然可以满足金属硫化物矿床定年的要求。¹⁸⁷Re 衰变常数的不断准确测定奠定了 Re - Os 定年的准确性。采用(NH₄)₂OsCl₆ 等化学组成一定的物质准确标定稀释剂是准确定年的基础。Re - Os 标准参考物的使用起到了监控作用。

(2) 地质采样和选样在 Re - Os 定年中是非常重要的。Re - Os 同位素定年已经成为当前金属矿床定年的最重要手段之一 , 但要注意大颗粒、长年龄的辉钼矿样品的¹⁸⁷Re - ¹⁸⁷Os 失耦现象。单个辉钼矿晶体的碎块或碎片有时表现出严重失耦现象。为了减少失耦现象对准确测定年龄的影响 , 要多采样(0.5 ~ 1.0 g) 细磨碎。对钨矿石英脉中的大颗粒辉钼矿样品 其中 Re 含量低时 发生失耦现象的几率较高。

(3) 对于铜镍硫化物矿床最好选用块状硫化物矿石样品 所得年龄比较符合成矿地质背景 ; 对于浸染状矿石 宜将硫化物选纯后再进行测试。

(4) 对于黑色页岩 , Re、Os 多富集在有机质中 , 但常混有陆源岩屑或硫化物。即使采用 H₂SO₄ - CrO₃ 法溶样也难以完全排除其影响。因此样品数要多一些 , 以剔除外来源区干扰过大的样品。

(5) 用于等时线定年的多个样品 , 采样地点应

有一定距离。在一块矿石上取多个样品可能导致 Re、Os 含量和同位素比值变化太小 , 使得等时线斜率误差和年龄误差过大。

致谢 : 感谢中国地质科学院矿产资源研究所王登红研究员、丰成友研究员 , 北京大学付勇博士在本文撰写过程中给予的帮助。感谢匿名评阅人对本文提供的宝贵修改意见。

7 参考文献

- [1] Luck J M , Birck J L , Allegre C J. ¹⁸⁷Re - ¹⁸⁷Os systematics in meteorites : Early chronology of the solar system and the age of the galaxy [J]. *Nature* , 1980 , 283 : 156 - 159.
- [2] Fehn U , Teng R , Elmore D. Isotopic composition of osmium in terrestrial samples determined by accelerator mass spectrometry [J]. *Nature* , 1986 , 323 : 707 - 709.
- [3] Walker R J , Fassett J D. Isotopic measurement of sub-nanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry* , 1986 , 58 : 2923 - 2927.
- [4] Lichte F E , Wilson S M , Brooks R R , Reeves R D , Holzbecher J , Ryan D E. New methods for the measurement of osmium isotopes applied to New Zealand boundary shale [J]. *Nature* , 1986 , 322 : 816 - 817.
- [5] Volkening J , Walczyk T , Heumann K G. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry* , 1991 , 105 : 147 - 159.
- [6] Walczyk T , Hebeda E H , Heumann K G. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS) [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* , 1991 , 341 : 537 - 541.
- [7] Creaser R A , Papanastassiou D A , Wasserburg G J. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium , rhenium and iridium [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1991 , 55 : 397 - 401.
- [8] 侯增谦 , 曲晓明 , 王淑贤 , 高永丰 , 杜安道 , 黄卫. 西藏高原冈底斯斑岩铜矿带辉钼矿 Re - Os 年龄成矿作用时限与动力学背景应用 [J]. *中国科学 : D 辑* , 2003 , 33(7) : 609 - 618.
- [9] 曾志刚 , 翟世奎 , 杜安道. 冲绳海槽 Jade 热液区海底块状硫化物的 Os 同位素组成 [J]. *海洋与湖沼* , 2003 , 34(4) : 407 - 413.
- [10] 韩春明 , 肖文交 , 赵国春 , 屈文俊 , 毛启贵 , 杜安道. 新疆喀拉通克铜镍硫化物矿床 Re - Os 同位素研究及其地质意义 [J]. *岩石学报* , 2006 , 22(1) : 163 - 170.
- [11] Han Chunming , Xiao Wenjiao , Zhao Guochun , Qu Wenjun , Du Andao. Re-Os dating of the Kalatongke

- Cu-Ni deposit, Altay Shan, NW China, and resulting geodynamic implications [J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 32(9): 9452 - 9468.
- [12] 符亚洲,彭建堂,屈文俊,胡瑞忠,石学法,杜安道. 中太平洋富钴壳岩剖面的钨同位素组成 [J]. *科学通报*, 2005, 50(15): 1654 - 1659.
- [13] 毛景文, Holly Stein, 杜安道, 周涛发, 梅燕雄, 李永峰, 藏文栓, 李进文. 长江中下游地区铜金(钼)矿 Re - Os 年龄测定及其对成矿作用的指示 [J]. *地质学报*, 2004, 78(1): 121 - 131.
- [14] 杨胜洪, 陈江峰, 屈文俊, 杨刚, 杜安道. 金川铜镍硫化物矿床的 Re - Os “年龄”及其意义 [J]. *地球化学*, 2007, 36(1): 27 - 36.
- [15] Zhang Zuoheng, Mao Jingwen, Du Andao, Franco Pirajno, Wang Zhiliang, Chai Fengmei, Zhang Zhaochong, Yang Jianmin. Re-Os dating of two Cu-Ni sulfide deposits in northern Xinjiang, NW China and its geological significance [J]. *Asian Earth Sciences*, 2008, 32: 204 - 217.
- [16] Sun Xiaoming, Wang Shengwei, Sun Weidong, Shi Guiyong, Sun Yali, Xiong Dexin, Qu Wenjun, Du Andao. PGE geochemistry and Re-Os dating of massive sulfide ores from the Baimazhai Cu-Ni deposit, Yunnan province, China [J]. *Lithos*, 2008, 105: 12 - 24.
- [17] 杨竞红, 蒋少涌, Gerhard B. 岩石样品中低含量铂族元素和钨同位素比值的高精度测量方法 [J]. *岩石学报*, 2001, 17(2): 325 - 333.
- [18] 孟庆, 郑磊, 夏琼霞, 靳永斌, 支霞臣. 镁铁 - 超镁铁岩铼 - 钨同位素体系分析方法 [J]. *岩矿测试*, 2004, 23(2): 14 - 18.
- [19] Selby David, Creaser Robert A, Stein Holly J, Markey Richard J, Hannah Judith L. Assessment of the ^{187}Re decay constant by cross calibration of Re-Os molybdenite and U-Pb zircon chronometers in magmatic ore systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 1999 - 2013.
- [20] Stein H J, Morgan J W, Markey R J, Hannah J L. An introduction to Re-Os: What's in it for the mineral industry [J]. *SEG Newsletter*, 1998, 32(1): 8 - 15.
- [21] Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Hannah J L, Schersten A. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works [J]. *Terra Nova*, 2001, 13(6): 479 - 486.
- [22] Stein H J, Schersten A, Hannah J L, Markey R J. Subgrain-scale decoupling of Re and ^{187}Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(19): 3673 - 3686.
- [23] Markey Richard, Stein Holly J, Hannah Judith L, Zimmerman Aaron, Selby David, Creaser Robert A. Standardizing Re-Os geochronology: A new molybdenite reference material (Henderson, USA) and the stoichiometry of Os salts [J]. *Chemical Geology*, 2007, 244: 74 - 87.
- [24] 谢智, 张巽, 陈江峰. 铼 - 钨同位素分析中样品的预处理 [J]. *岩矿测试*, 1997, 16(4): 284 - 288.
- [25] Laurie Reisberg, Thomas Meisel. Back to basics - review the Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques [J]. *Geostandard Newsletter*, 2002, 26(3): 249 - 267.
- [26] 张巽, 金立新, 陈江峰. 铼 - 钨同位素分析中试样的化学预处理方法进展 [J]. *岩矿测试*, 2002, 21(1): 49 - 54.
- [27] 李杰, 许继峰, 梁细荣. Re - Os 同位素分析测试技术进展 [J]. *质谱学报*, 2005, 26(3): 175 - 180.
- [28] 杨红梅, 凌文黎. Re - Os 同位素组成测试方法及其应用进展 [J]. *地球科学进展*, 2006, 21(10): 1014 - 1024.
- [29] Smoliar H J, Walker R J, Morgan J W. Re-Os ages of group II A, III A, IV A, and IV B iron meteorites [J]. *Science*, 1996, 271: 1099 - 1102.
- [30] 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 邹晓秋, 孙亚莉, 孙德忠, 陈少珍, 屈文俊. 辉钼矿的铼 - 钨同位素地质年龄测定方法研究 [J]. *地质学报*, 1994, 68(4): 339 - 347.
- [31] Yin Q Z, Jacobsen S B, Lee C-T, McDonough W F, Rudnick R L, Horn I A. Gravimetric K_2OsCl_6 standard: Application to precise and accurate Os spike calibration [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 2113 - 2127.
- [32] 高洪涛, 赵敦敏, 杜安道, 屈文俊, 刘敦一. 钨 - 钨同位素年法研究 [J]. *岩矿测试*, 1999, 18(3): 176 - 180.
- [33] Sun Weidong, Xie Zhi, Chen Jiangfeng, Zhang Xun, Chai Zifang, Du Andao, Zhao Junshen, Zhang heng-huo, Zhou Taofa. Os-Os Dating Of Copper And Molybdenum Deposits Along The Middle And Lower Reaches Of The Yangtze River, China [J]. *Economic Geology*, 2003, 98: 175 - 180.
- [34] Shirey S B, Walker R J. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1998, 26: 423 - 500.
- [35] Naldrett S N, Libby W F. Natural radioactivity of rhenium [J]. *Phys Rev*, 1948, 73: 487 - 493.
- [36] 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 孙亚莉, 殷宁万. 铼 - 钨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 [J]. *岩矿测试*, 1993, 12(3): 161 - 165.
- [37] 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 孙亚莉, 殷宁万. 铼 - 钨同位素年法中钨的化学行为研究 [J]. *分析化学*, 1994, 22(2): 109 - 114.
- [38] Meisel T, Walker R J, Morgan J W. The osmium isotopic composition of the earth's primitive upper mantle [J]. *Nature*, 1996, 383: 517 - 520.
- [39] Morgan J W. Ultramafic xenoliths: Clues to Earth's late

- accretionary history [J]. *Geophys Res* 1986 91 75 - 87.
- [40] Pearson D G , Carlson R W , Shirey S B , Boyd F R , Nixon P H. Stabilisation of Archean lithospheric mantle : A Re-Os isotope study of peridotite xenoliths from the Kaapvaal craton [J]. *Earth Planet Sci Lett* ,1995 , 134 341 - 347.
- [41] Hirata T , Masuda. Rhenium and osmium systematics on iron and stony iron meteorites [J]. *Meteorites* , 1992 27 568 - 575.
- [42] Horan M F , Morgan J W , Walker R J. Rhenium-osmium isotope constraints on the age of iron meteorites [J]. *Science* 250 :1118 - 1121.
- [43] Morgan J W , Walker R J , Grossman J N. Rhenium-osmium isotope systematics in meteorites : Magmatic iron meteorite groups II AB and III AB [J]. *Earth and Planetary Science Letters* ,1992 ,108 :191 - 202.
- [44] Morgan J W , Horan M F , Walker R J , Grossman Jeffrey N. Rhenium-osmium concentration and isotope systematics in group II AB iron meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,1995 59 (11) 2331 - 2344.
- [45] Shen J J , Papanastassiou D A , Wasserburg G J. Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,1996 , 60(15) 2887 - 2900.
- [46] Birck J L , Allegre C J. Contrasting Re/Os magmatic fractionation in planetary basalts [J]. *Earth and Planetary Science Letters* ,1994 ,124 :139 - 148.
- [47] Esser B K , Turekian K K. The osmium isotopic composition of the continental crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,1993 57(13) 3093 - 3104.
- [48] Horan M F , Morgan J W , Grauch R I , Coveney R M Jr , Murowchick J B , Hulbert L J. Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers ,Yukon Territory , Canada , and Hunan and Guizhou provinces , China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,1994 58(1) 257 - 265.
- [49] Pierson-Wickmann A C , Reisberg L , France-Landord C. Behavior of Re and Os during low-temperature alteration : Results from Himalayan soils and altered black shales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 2002 66(9) :1539 - 1548.
- [50] Brian S K , Robert A C , Gerald M R , Selby David. Constraints on the timing of marinoan " Snowball Earth " glaciation by ¹⁸⁷Re ¹⁸⁷Os dating of a neoproterozoic , post-glacial black shale in Western Canada [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2004 222 729 - 740.
- [51] Mao J W , Lehmann B , Du A D , Robert Kerrich , Zhang Guangdi , Ma Dongsheng , Wang Yitian , Zeng Minguo. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in lower Cambrian black shales of south China and its geologic significance [J]. *Economic Geology* 2002 97 :1051 - 1061.
- [52] 杨刚 杜安道 卢记仁 屈文俊 陈江峰. 金川镍 - 铜 - 铂矿床硫化物矿石的 Re - Os(ICP - MS)定年 [J]. *中国科学 :D 辑* 2005 35(3) 241 - 245.
- [53] 喻刚 杨刚 陈江峰 屈文俊 杜安道 何畏. 辽东猫岭金矿中含金毒砂的 Re - Os 年龄及地质意义 [J]. *科学通报* 2005 50(12) :1248 - 1252.
- [54] Wang Jianzhong , Li Jianwei , Zhao Xinfu , Ma Changqian , Qu Wenjun , Du Andao. Re-Os Dating of pyrrhotite from the Chaoshan gold skarn , Eastern Yangtze Craton , Eastern China [J]. *International Geology Review* 2008 50 392 - 406.
- [55] 丰成友 张德全 屈文俊 杜安道 李大新 余宏全. 青海格尔木骆驼沟喷流沉积型钼(金)矿床的黄铁矿 Re - Os 定年 [J]. *地质学报* 2006 80(4) 571 - 576.
- [56] Judith L Hannah , Andrey Bekkerb , Holly J Steina. Primitive Os and 2316 Ma age for marine shale : Implications for paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2004 225 :43 - 52.
- [57] Zhang Lianchang , Xiao Wenjiao , Qin Kezhang , Qu Wenjun , Du Andao. Re-Os isotopic dating of molybdenite and pyrite in the Baishan Mo-Re deposit , eastern Tianshan , NW China , and its geological significance [J]. *Mineralium Deposita* 2005 39 960 - 969.
- [58] Yang Shenghong , Qu Wenjun , Tian Yulong , Chen Jiangfeng , Yang Gang , Du Andao. Origin of the inconsistent apparent Re-Os ages of the Jinchuan , Ni-Cu-sulfide ore deposit , China : Post-segregation diffusion of Os [J]. *Chemical Geology* 2008 247 :401 - 418.
- [59] 李光明 芮宗瑶 王高明 林方成 刘波 余宏全 丰成友 屈文俊. 西藏冈底斯成矿带甲马和知不拉铜多金属矿床的 Re - Os 同位素年龄及其意义 [J]. *矿床地质* 2005 24(5) 481 - 487.
- [60] 郑有业 张刚阳 许荣科 高顺宝 庞迎春 曹亮 杜安道 石玉若. 西藏冈底斯朱诺斑岩铜矿床成矿时代约束 [J]. *科学通报* ,2007 52(21) :2542 - 2548.
- [61] Mao Jingwen , Wang Yitian , Bernd Lehmann , Yu Jinjie , Du Andao , Mei Yanxiang , Li Yongfeng , Zang Wenshuan , Holly J Stein , Zhou Taofa. Molybdenite Re-Os and albite ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of Cu-Au-Mo and magnetite porphyry systems in the Yangtze River valley and metallogenic implications [J]. *Ore Geology Reviews* 2006 29 307 - 324.
- [62] 王登红 屈文俊 李志伟 应汉龙 陈毓川. 金沙江 - 红河成矿带斑岩铜矿床的成矿集中期 Re - Os 同位素定年 [J]. *中国科学 :D 辑* 2004 34(4) 345 - 349.
- [63] Holly J Stein. Low-rhenium molybdenite by metamorphism in northern Sweden Recognition , genesis , and global im-

- plications [J]. *Lithos* 2006 87 300 - 327.
- [64] 黄典豪, 吴澄宇, 杜安道, 何红蓼. 东秦岭地区钨矿床的铼-钨同位素年龄及其意义 [J]. *矿床地质*, 1994, 13(3) 221 - 230.
- [65] 陈郑辉, 王登红, 屈文俊, 陈毓川, 王平安, 许建祥, 张家菁, 许敏林. 赣南崇义地区淘锡坑钨矿的地质特征与成矿时代 [J]. *地质通报* 2006 25(4) 496 - 501.
- [66] 丰成友, 许建祥, 曾载淋, 张德全, 屈文俊, 余宏全, 李进文, 李大新, 杜安道, 董英君. 赣南天门山—红桃岭钨锡矿田成岩成矿时代精细测定及其地质意义 [J]. *地质学报* 2007 81(7) 952 - 963.
- [67] 丰成友, 丰耀东, 许建祥, 曾载淋, 余宏全, 张德全, 屈文俊, 杜安道. 赣南张天堂地区岩体型钨矿晚侏罗世成岩成矿的同位素年代学证据 [J]. *中国地质*, 2007, 34(4) 642 - 650.
- [68] Selby David, Creaser Robert A. Macroscale NTIMS and microscale LA-MC-ICP-MS Re-Os isotopic analysis of molybdenite: Testing spatial restrictions for reliable Re-Os age determinations, and implications for the decoupling of Re and Os within molybdenite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(19): 3897 - 3908.
- [69] 杜安道, 屈文俊, 王登红, 李厚民, 丰成友, 刘华, 任静, 曾法刚, 辉钨矿亚晶粒范围内 Re 和 ^{187}Os 的失耦现象 [J]. *矿床地质* 2007 26(5) 572 - 580.
- [70] Hoffman E L, Naldrett A J, Van Loon J C. The determination of all the platinum group elements and gold in rock and ore by neutron activation analysis after pre-concentration by a nickel sulphide fireassay technique on large sample [J]. *Anal Chimica Acta*, 1978, 102: 157 - 166.
- [71] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 铀试金富集贵金属元素等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂族元素 [J]. *岩矿测试* 1997, 16(1) 15 - 20.
- [72] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 史世云, 李冰. 铀试金—等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金分析流程的简化 [J]. *岩矿测试* 2001, 20(3) 191 - 194.
- [73] 吕彩芬, 何红蓼, 周肇茹, 支辛辛, 李冰, 张勤. 铀试金—等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金 II. 分析流程空白的降低 [J]. *岩矿测试* 2002 21(1) 7 - 11.
- [74] Morgan J W, Walker R J. Isotopic determinations of rhenium and osmium using fusion, distillation, and ion exchange separations, as applied to meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1989 222 291 - 300.
- [75] Meisel Thomas, Reisberg Laurie, Carignan Johann Moser Jean, Melcher Frank, Brugmann Gerhard. Re-Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material [J]. *Chemical Geology*, 2003, 201: 161 - 179.
- [76] Markey R, Stein H, Morgan J. Highly precise Re-Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS [J]. *Talanta* 1998 45 935 - 946.
- [77] 杜安道, 孙德忠, 王淑贤, 屈文俊, 赵敦敏. 铼-钨定年法中碱熔分解样品方法的改进 [J]. *岩矿测试*, 2002 21(2) 100 - 104.
- [78] Suzuki K, Shimizu H, Masuda A. Determination of osmium abundance in molybdenite mineral by isotope dilution mass spectrometry with microwave digestion using potassium dichromate as oxidizing agent [J]. *The Analyst* 1992, 117: 1151 - 1156.
- [79] Carius L Uber die. Elemental analyse organischer verbindungen [J]. *Ann Chem Pharm* 1860 116 1 - 30.
- [80] Gordon C L. Modification of the Carius combustion tube the to minimize losses by explosion: Pressures attained on heating nitric acid to 300 °C [J]. *Res Natl Bur Stand* 1943 30 107 - 111.
- [81] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis [J]. *Analytical Chemistry* 1995 67 2136 - 2141.
- [82] Cohen A S, Waters F G. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta* 1996 332 269 - 275.
- [83] 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 孙德忠, 刘敦一. Carius 管溶样和负离子热表面电离质谱准确测定辉钨矿铼-钨同位素地质年龄 [J]. *岩矿测试* 2001 20(4): 247 - 252.
- [84] Cook D L, Walker R J, Horan M F, Wasson J T, Morgan J W. Pt-Re-Os systematics of group II AB and III AB iron meteorites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004 68 1413 - 1431.
- [85] Puchtel I S, Humayun M, Walker R J. Os-Pb-Nd isotope and highly siderophile and lithophile trace element systematics of komatiitic rocks from the Volotsk suite, SE Baltic Shield [J]. *Precambrian Res* 2007 158 119 - 137.
- [86] 屈文俊, 杜安道, 任静. 过氧化氢在黄铁矿的溶解过程中对铼-钨信号强度及年龄的影响 [J]. *分析化学* 2008 36(2) 223 - 226.
- [87] Becker H, Horan M F, Walker R J, Gao S, Lorand J P, Rudnick R L. Highly siderophile element composition of the Earth's primitive upper mantle: Constraints from new data on peridotite massifs and xenoliths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006 70 4528 - 4550.
- [88] 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 改进的 Carius 管溶样等离子体质谱法测定地质样品中低含量铂族元素及铼的含量 [J]. *地球化学* 2006 35(6) 667 - 674.
- [89] Creaser Robert A, Sannigrahi Poulomi, Chacko Thomas, Selby David. Further evaluation of the Re-Os geochron-

- eter in organic-rich sedimentary rocks: A test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002 66 3441 - 3452.
- [90] Selby David, Creaser Robert A. Re-Os geochronology of organic rich sediments: An evaluation of organic matter analysis methods [J]. *Chemical Geology* 2003, 200 225 - 240.
- [91] Azmya Karem, Kendallb Brian, Creaser Robert A, Larry Heamanc, Tolentino F de Oliveirad. Global correlation of the Vazante Group, São Francisco Basin, Brazil: Re-Os and U-Pb radiometric age constraints [J]. *Precambrian Research* 2008 164 160 - 172.
- [92] 刘华, 屈文俊, 王英滨, 任静, 杜安道, Jan Pasava, 孙文静. 用三氧化铬-硫酸溶剂对黑色页岩铼-钨定年方法初探 [J]. *岩矿测试* 2008 27(4) 245 - 249.
- [93] Selby David, Robert A Creaser, Martin G Fowler. Re-Os elemental and isotopic systematics in crude oils [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007 71 378 - 386.
- [94] Morgan, Lightly W G, Ruzaf A F. Methods for the separation of rhenium, osmium and molybdenum applicable to isotope geochemistry [J]. *Talanta* 1991 38(3) 259 - 265.
- [95] Birck J L, Barman R, Campas F. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples [J]. *Geostandards Newsletter* 1997 21 10 - 27.
- [96] 储著银, 陈福坤, 王伟, 谢烈文, 杨岳衡. 微量地质样品铼钨含量及其同位素组成的高精度测定方法 [J]. *岩矿测试* 2007 26(6) 431 - 435.
- [97] 王淑贤, 王守业, 杜安道, 孙德忠. CCl_4 萃取 Os 用于 ICP-MS 测定 Re-Os 年龄的初步研究 [J]. *质谱学报* 2000 21(3-4) 141 - 142.
- [98] 孙卫东, 彭子成, 王兆荣. 铼钨负热电离质谱测定中的氧同位素校正 [J]. *质谱学报* 1997 18(3) 1 - 6.
- [99] 屈文俊, 杜安道. 电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿中 Re, Os 含量质量分馏效应的校正 [J]. *质谱学报* 2004 25(增刊) 181 - 182.
- [100] 杨胜洪, 屈文俊, 杨刚, 杜安道, 陈江峰. 电感耦合等离子体质谱法测量铼和钨同位素比值的质量分馏校正 [J]. *岩矿测试* 2007 26(1) 4 - 8.
- [101] 梁细荣, 李杰, 漆亮, 马金龙. 多接收器等离子体质谱精确测定铼含量及其同位素丰度 [J]. *岩矿测试* 2005 24(1) 51 - 60.
- [102] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京地质出版社 2005 183 - 184, 178 - 179.
- [103] Malinovskya Dmitry, Rodushkinb Ilia, Axelssona Mikael D, Baxterc Douglas C. Determination of rhenium and osmium concentrations in molybdenite using laser ablation double focusing sector field ICP-MS [J]. *Journal of Geochemical Exploration* 2004 81 71 - 79.
- [104] Richard J Walker, William F McDonough, Jenise Hones-to, Nancy L Chabot, Timothy J McCoy, Richard D Ash, Jeremy J Bellucci. Modeling fractional crystallization of group IVB iron meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008 72 2198 - 2216.
- [105] Frank P Bierlein, Holly J Stein, Beatriz Coira, Peter Reynolds. Timing of gold and crustal evolution of the Palaeozoic south central Andes, NW Argentina-implications for the endowment of orogenic belts [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2006 245 702 - 721.
- [106] Igor S Puchtel, Richard Walker, Odette B James, David A Kring. Osmium isotope and highly siderophile element systematics of lunar impact melt breccias: Implications for the late accretion history of the Moon and Earth [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008 72 3022 - 3042.
- [107] 李杰, 梁细荣, 董彦辉, 涂湘林, 许继峰. 利用多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICPMS) 测定镁铁超镁铁质岩石中的铼-钨同位素组成 [J]. *地球化学* 2007 36(2) 153 - 160.
- [108] 李杰. Re-Os 同位素的 MC-ICPMS 分析测试方法的建立及其在峨眉山二叠纪苦橄岩研究中的应用 [D]. 北京: 中国科学院研究生院 2007 35 - 37.
- [109] 刘玉龙, 杨刚, 陈江峰, 杜安道, 谢智. 白云鄂博超大型稀土-铈-铁矿床黄铁矿 Re-Os 定年 [J]. *科学通报* 2005 50(2) 172 - 175.
- [110] 陈懋弘, 毛景文, 屈文俊, 吴六灵, Phillip J Uttley, Tony Norman, 郑建民, 秦运忠. 贵州贞丰烂泥沟卡林型金矿床含铀黄铁矿 Re-Os 同位素测年及地质意义 [J]. 2007 53(3) 371 - 382.
- [111] Markey R, Hannah J L, Morgan J W, Stein H J. A double spike for osmium analysis of highly radiogenic samples [J]. *Chemical Geology* 2003 200 395 - 406.
- [112] 屈文俊, 杜安道, 高洪涛. 186 钨和 188 钨双同位素稀释法在辉钼矿铼-钨测年中的应用 [J]. *岩矿测试* 2000 19(4) 241 - 244.
- [113] Qu Wenjun, Du Andao, Zhao Dunmin. Determination of ^{187}Os in molybdenite by ICP-MS with neutron-induced ^{186}Os and ^{188}Os spikes [J]. *Talanta* 2001 55: 815 - 820.
- [114] Du Andao, Wu Shuqi, Sun Dezhong, Wang Shuxian, Qu Wenjun, Richard Markey Holly Stein, John Morgan, Dmitry Malinovskiy. Preparation and Certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenite HLP and JDC [J]. *Geostandard and Geoanalytical Research* 2004 28(1) 41 - 52.