

Re-Os 同位素定年方法进展及 ICP-MS 精确定年测试关键技术*

靳新娣¹ 李文君² 吴华英¹ 张连昌¹ 杜安道³

JIN XinDi¹, LI WenJun², WU HuaYing¹, ZHANG LianChang¹ and DU AnDao³

1. 中国科学院地质与地球物理研究所,中国科学院矿产资源研究重点实验室,北京 100029

2. 中国地质大学,北京 100083

3. 中国地质科学院国家地质实验测试中心,北京 100037

1. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. China National Research Center of Geanalysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

2010-02-01 收稿,2010-04-22 改回.

Jin XD, Li WJ, Wu HY, Zhang LC and Du AD. 2010. Development of Re-Os isotopic dating analytical technique and determination know-how on ICP-MS precise dating for molybdenite. *Acta Petrologica Sinica*, 26(5):1617–1624

Abstract Principles and technical development history, as well as its application of Re-Os dating are presented in this paper. The review focuses on the methods for sample decomposing and Re-Os chemical concentrating and enrichment, especially on determination know-how for ICP-MS Re-Os precise dating, such as mass fractionation and mass interference correcting, concentration predetermining approximately, deciding of sample weight, Re/Os ratio of spike and volume of spike solution and so on. The decoupling of Re and ¹⁸⁷Os on subgrain-scale in molybdenite and strategies for reducing its influence are described. Formula for transmission of error, or the relationship between the change rate for error of concentration and that for error of isotope ratios determined, is exhibited in this paper. It is pointed out that we should pay attention to different directions in study of Re-Os dating method.

Key words Re-Os isotope system; Molybdenite Re-Os dating; ICP-MS; Carius tube digestion; Mineralization age

摘要 本文介绍了 Re-Os 同位素定年的基本原理、技术发展及应用现状;综述了样品分解和 Re-Os 分离富集的主要方法,重点对 ICP-MS 法进行 Re-Os 同位素定年做了较详尽的介绍,包括质量分馏校正、干扰校正、含量初测、取样量的确定、稀释剂的稀释比及稀释剂加入量等,以确保高精度测试;评述了 ICP-MS 最常见的测定对象-辉钼矿中 Re-Os 的失耦现象及降低其对 Re-Os 同位素定年影响的对策,文中描述了由测定同位素比值计算含量时的误差传递公式并重申了最佳稀释比。最后,指出了 Re-Os 同位素定年方法研究中应该关注的工作方向。

关键词 Re-Os 同位素体系;辉钼矿 Re-Os 定年;ICP-MS;Carius 管溶样;成矿时代

中图法分类号 P618.65; P597.1

Re-Os 同位素体系已广泛应用于同位素定年、矿床成因、地幔演化、海洋环境等研究领域。Re、Os 的地球化学特点是它们在自然界的丰度很低,在大多数岩石和矿物中 Re 的含量范围为 $10^{-12} \sim 10^{-9}$, Os 的含量通常在 $1 \times 10^{-12} \sim 100 \times 10^{-12}$ (Morgan, 1986; Pearson *et al.*, 1995), 仅有少数矿物(如辉钼矿)中的 Re 和 Os 的含量可以达到 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 数量

级。与 Rb-Sr、Sm-Nd 等亲石性同位素体系不同,Re 和 Os 都是高度亲铁和亲铜元素,在地球形成的早期分异过程中,趋向于集中分配在地核以及硫化物中,相对于其它定年方法,Re-Os 同位素技术是研究金属硫化物矿床成矿时代和成矿物质来源示踪等最直接和最有效的方法。近年来,国内大量辉钼矿或含钼多金属矿床的发现,进一步激发新一轮 Re-Os 定

* 本文受国家重点基础研究发展规划项目(2006CB403507)和中国科学院地质与地球物理研究所技术支撑项目(11000820)联合资助。

第一作者简介:靳新娣,女,高级工程师,分析化学专业,E-mail:jxd@mail.iggcas.ac.cn

年方法研究的热潮 (Zhang *et al.*, 2009)。本文主要对近年来 Re-Os 定年技术方法的进展及 ICP-MS 测试方法及其注意事项作一综合评述和总结。

1 Re-Os 同位素技术的发展及应用现状

二十世纪六十年代 Hirt *et al.* (1963) 开创了 Re-Os 体系研究, 此后, 相当长时间里, Re-Os 同位素技术发展非常缓慢, 地质学家虽然逐渐认识到 Re-Os 体系可以作为一种定年手段解决地质时代问题, 但由于化学分离及质谱技术的局限, 使得当初所得年龄可信度较差。Re-Os 体系在化学处理方面存在一些难点问题, 如样品中的 Os 和加入稀释剂中的 Os 不容易达到同位素交换平衡, 在略高于常温的条件下 OsO_4 就会挥发, 因而导致化学流程较难建立; 同时 Os 的记忆效应严重, 不易清洗、易造成交叉污染等。质谱测量方面也存在因 Re、Os 的电离电位高 (分别为 7.9eV 和 8.7eV), 常用热电离质谱难以将其电离形成正离子等问题, 由此一度影响了 Re-Os 同位素体系在地球科学中的应用。

从八十年代开始, 随着以 ICP-MS 为代表的新一代质谱仪器的诞生和新的纯化富集流程等分析测试技术的不断进步, Re-Os 同位素技术得到了迅猛发展。如, Luck *et al.* (1982) 利用同位素稀释-二次离子质谱 (ID-SIMS) 法测定了不同矿区不同年龄的辉钼矿样品, 加速器质谱 (AMS) 仪、回旋共振质谱 (RIMS) 均在 Re-Os 等时线年龄测定中得到应用 (Fehn *et al.*, 1986; Walker *et al.*, 1991)。Beneteau *et al.* (1992) 用 ICP-MS 获得硫化物样品 Re-Os 等时线年龄, Re-Os 体系在地球科学领域得以真正应用, Re-Os 同位素技术逐渐成为同位素地球化学研究领域的热点。ICP-MS 对 Re、Os 检出限可分别达到 pg 和 0. x pg, 同位素比值的测量精度可达到 0.2% 左右。

九十年代后, 更高精度的负离子热表面电离质谱 (N-TIMS) 仪器问世并用于 Re-Os 同位素测量, N-TIMS 仪器具有极好的稳定性和极强的检出能力, 特别适合低含量 Os 的测试, Os 的检出限可达到 0.0x pg 以下, 测量精度较 ICP-MS 法又高出一个数量级 (Volkening *et al.*, 1991; Creaser *et al.*, 1991; Selby and Creaser, 2004), 可达到 0.01% ~ 0.00x%, 实现了高精度、低空白的 Re-Os 含量及同位素组成分析。推动了 Re-Os 同位素体系在地幔橄辉岩、超镁铁质岩和黑色页岩等岩石样品中的应用研究 (Meisel *et al.*, 2003; Becker *et al.*, 2006; Kendall *et al.*, 2009)。随之, 各种样品处理方法如: 高温密闭 Carius 法 (Shirey and Walker, 1995)、HF-HBr 溶样 (Birck *et al.*, 1997) 及碱溶法 (Markey *et al.*, 1998) 等先后报道, 衰变常数的精确测定 (Smolier *et al.*, 1996), 同位素等时线年龄分析软件 ISOPLOT (Ludwig, 2001) 的推广应用, 以及一系列研究成果 (Walker *et al.*, 1995, 1997; Shirey *et al.*, 1998; Stein *et al.*, 1998, 2003; Creaser *et al.*, 2002; Paul *et al.*, 2009) 的发表, 表明 Re-Os 体系的应用研究异常

活跃。一些研究者尝试用含超痕量 Re、Os 的毒砂、黄铁矿等样品定年 (Stein *et al.*, 2000; Arne *et al.*, 2001) 也取得了较好的结果。

九十年代中后期国内 Re-Os 同位素体系研究逐渐活跃, 杜安道等 (1994, 1998, 2001, 2002) 先后研究了辉钼矿测年方法、N-TIMS 测定 Re-Os 同位素试样化学分离方法以及 Carius 管溶样法等, 奠定了国内 Re-Os 测年的基础。屈文俊等 (2003, 2008) 采用 Carius 管溶样、ICP-MS 测定辉钼矿及黄铁矿年龄。谢智等 (1997)、李杰等 (2007)、刘华等 (2008) 分别报道了 Re-Os 样品预处理方法、超镁铁质岩中 Re-Os 同位素组成、二叠纪苦橄岩及黑色页岩 Re-Os 年龄测定方法, Sun *et al.* (2010)、李晶等 (2010) 分别发表了辉钼矿 Re-Os 同位素定年方法的改进与应用文章, 在此基础上, 许多成矿时代的研究成果迅速涌现 (黄典豪等, 1994, 1996; Zhi, 1999; Yang *et al.*, 2004, 2005; 韩春明等, 2006; Zhang *et al.*, 2008, 2009; Yang *et al.*, 2008)。特别是 Hou *et al.* (2003) 报道了三条青藏高原冈底斯斑岩铜矿带辉钼矿 Re-Os 等时线年龄, 毛景文等 (2002)、刘玉龙等 (2005) 分别获得了新疆黄山东铜镍硫化物矿床、白云鄂博矿床黄铁矿 Re-Os 等时线年龄, Zhang *et al.* (2005) 报道了黄铁矿 Re-Os 同位素定年成果。

2 Re-Os 同位素定年的基本原理

Re-Os 定年法基于放射性的 ^{187}Re 通过 β 衰变产生 ^{187}Os 从而引起钨同位素异常来计算地质年龄。其一般衰变方程为:

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

(1) 式中: ^{187}Os 、 ^{187}Re 分别代表矿物或岩石样品中现在的含量; $^{187}\text{Os}_i$ 代表矿物或岩石形成时最初具有的 ^{187}Os 的量; λ 为 ^{187}Re 的衰变常数; t 是矿物或岩石形成后的年龄。因为 ^{188}Os 不是放射成因的, 样品中含量与初始值一致, 因此上式可改写为:

$$\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right) = \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right)_i + \left(\frac{^{187}\text{Re}}{^{188}\text{Os}} \right) \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (2)$$

从 (2) 式可以看出, 当 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i$ 和 t 为常数时, $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})$ 与 $(^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})$ 成线性关系, 对于一个岩体如果在不同地点采集不同的样品, 只要它们有相同的成岩年龄和共同的初始值 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i$, 那么所得样品的分析结果应该落在以 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})$ 为纵坐标、以 $(^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})$ 为横坐标的一条直线 (即等时线) 上, 该直线在纵坐标上的截距等于初始值 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i$, 斜率为 $(e^{\lambda t} - 1)$, 由此可以得到岩石或矿物的形成年龄 t 。

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

纯辉钼矿中所含钨基本上为放射成因的 ^{187}Os , (1) 式中 $^{187}\text{Os}_i$ 近似为零, 因而用纯辉钼矿进行 Re-Os 定年很简单。

(1)式直接取自然对数并变换形式可得到单个辉钼矿 Re-Os 模式年龄的计算公式:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{187}\text{Re}} + 1 \right) \quad (4)$$

(4)式是(3)式在(${}^{187}\text{Os}/{}^{188}\text{Os}$)_i 为零时的简化式。

利用一组同时形成、且自形成以来一直保持封闭体系的多个辉钼矿样品的 ${}^{187}\text{Re}$ 、 ${}^{187}\text{Os}$ 含量可以得到一系列 ${}^{187}\text{Re}/{}^{187}\text{Os}$ 数值,进而拟合计算出辉钼矿 Re-Os 等时线年龄。

3 样品分解及化学分离的主要方法

3.1 样品分解

目前 Re-Os 定年样品处理包括铇试金法、碱熔法、Teflon 焖罐酸溶、Carius 管法、HPA-S 高压消解等方法。铇试金法(Hoffman *et al.*, 1978)优点是取样量大,可有效克服块金效应,可同时测定包括 Os 在内的所有 PGE 元素。但是由于 90% 以上的 Re 在残渣中,铇扣中 Re 很少,影响了 Re 的准确测定。另外试剂用量大,空白较高。碱熔法曾是 Re-Os 定年常用的方法(Morgan and Walker 1989; 杜安道等, 1994),其优点是适于各种类型的样品,对含难熔组分的样品,分解也较充分。缺点是所用固体试剂 NaOH、Na₂O₂ 等不易纯化,全流程空白较高,且样品和稀释剂之间的同位素平衡程度不稳定,受操作水平的影响较大。Teflon 焖罐酸溶法优点是避免了挥发性 OsO₄ 的损失,操作简单、安全性高,酸易于纯化。但 OsO₄ 会渗透到塑料容器壁中,形成强记忆效应,可能造成样品之间的交叉污染。另外,酸溶法对难溶组分分解不够充分。

Carius 管溶样法是目前 Re-Os 同位素研究的主要流程(Carius, 1860; Gordon, 1943; Shirey and Walker 1995; Cohen and Waters, 1996; Cohen *et al.*, 1999; 杜安道等, 2001; 漆亮等, 2006; 储著银等, 2007; 屈文俊等, 2008)。Carius 管是一种耐高温高压的厚壁高硼玻璃或石英管。采用王水或者逆王水作为溶剂,根据岩石矿物的 Re、Os 含量高低、难溶程度以及取样量的大小 Carius 管的内部容量、加热温度可分别为 12~100mL、200~270℃(杜安道等, 2009)。其主要优点是:可溶解的样品比较广泛;样品和稀释剂中的 Re、Os 同位素交换平衡较充分;反应过程在密闭条件下完成,OsO₄ 挥发损失少;试剂易纯化,全流程空白较低。不足之处是 Carius 管有爆炸的可能。硫化物在王水或逆王水介质中会氧化形成大量的 SO₂ 气体,容量 <30mL 的常规 Carius 管,称样量不应超过 0.3g。黄铁矿与王水反应很激烈,100mL 的 Carius 管,取样量 1.2g,逆王水 20mL、30% 过氧化氢 3mL,加热到 230℃,样品分解充分,操作比较安全(屈文俊等, 2008)。为了尽量避免或减少 Os 的挥发损失,加入样品后,将 Carius 管置于液氮-乙醇混合冷冻液中,先加盐酸,待冷冻后再加入氧化性的 HNO₃。改进的 Carius 管法(Gordon, 1943; Becker *et al.*, 2006)有利于含尖晶石、斜辉石等难熔物的样品溶解,将

Carius 管放在加有一定量干冰的密封钢套内,加热时,干冰升华形成的 CO₂ 气体产生的压力可部分抵消 Carius 管内部的压力,从而提高 Carius 管的耐压能力。将干冰改成水也可起到部分抵消管内压力的作用(漆亮等, 2006),在 75mL Carius 管内,加入 35mL 王水,320℃加热 15h 可溶解 12g 铬铁矿、辉长岩等地质样品中的 PGE。HPA-S 高压消解法使用奥地利安东帕公司生产的专用高温高压消解仪器,该法与 Carius 管法比较接近,但使用石英管,以 Teflon 膜封口后,放入内充 13MPa 氮气的压力腔中 320℃高温分解,可充分分解含有尖晶石等难熔的蛇纹石化橄榄岩样品(Meisel *et al.*, 2003)。另外,还有一种硫酸-三氧化铬溶样方法(Creaser *et al.*, 2002),主要用于选择性溶解黑色页岩中富集于有机相中的 Re、Os,而将黑色页岩中其余大量的陆源碎屑物中的 Re、Os 留在残渣中。因为陆源碎屑物大多是继承原岩的 Re、Os 和 Os 同位素组成,不能满足同时形成、初始同位素组成均一的条件,无法获得良好的等时线。因此,在样品溶解时,须尽量将二者分开。

3.2 Re、Os 的化学分离

3.2.1 Re 的分离

目前常使用阴离子交换、丙酮或叔胺萃取。阴离子交换具有广泛适用性,是大多数实验室常用的分离方法。Morgan *et al.* (1991)对 Re 和 Mo 在阴离子交换树脂于 H₂SO₄、HCl、HNO₃ 和 HBr 体系中的分配行为进行了系统研究。Re 与 Mo 共生,辉钼矿中含 Re 最高。采用 1mol/L HCl + 1mol/L NaCl 可有效地把 Mo 从阴柱洗脱,最后采用 4~8mol/L HNO₃ 洗脱 Re。丙酮萃取:在 5M NaOH 介质中用丙酮萃取 Re,大部分共存基体元素可得到有效的分离(杜安道等, 1994, 2001)。通常选用 5M NaOH 进行萃取,Re 的一次萃取回收率约为 95%。将含 Re 丙酮溶液加水,并加热除去丙酮,转化为水溶液后可直接用于 ICP-MS Re 的测定。在当前所有 Re 溶剂萃取方法中丙酮萃取法最简单快速且具有广泛的适用性。无需反萃取即可把 Re 从辉钼矿、橄榄岩、玄武岩、黑色页岩、油页岩、黄铁矿、黄铜矿、铬铁矿、毒砂等基体中快速分离,用于 ICP-MS 测定。

3.2.2 Os 的分离

一般使用常规蒸馏法、小型 Teflon 容器(Saville 蒸馏瓶)蒸馏法、微蒸馏技术、CHCl₃ 和 CCl₄ 或液溴萃取。其中,常规蒸馏法是一种相对比较成熟和很有效的方法(Luck and Allegre, 1982; Morgan and Walker, 1989; 杜安道等, 1994, 2001),利用生成可挥发性的 OsO₄ 与样品中其它组分分离。然而,该方法需要反复使用蒸馏瓶和体积较大的相关附属装置,不仅占用较大的空间,而且其清洗往往需要比实验多出数倍的时间,同时需要消耗大量酸、碱等试剂并排放大量废液,Qi *et al.* (2010)和李超等(2010)先后报道了采用原位蒸馏分离 Os 的方法,缩短了流程,提高了工作效率。小型 Teflon 容器蒸馏方法:把 Carius 管中的样品溶液转入 33mL

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 10mL 8mol/L 浓 HBr 中,蒸馏 2h。实验表明,小型蒸馏法 Os 回收率大于 80%。微蒸馏技术:经过上述不同方法初步分离纯化后的含 Os 溶液在 5mL Savillex Teflon 尖底瓶(微蒸馏器)中以 8% (m/v) CrO₃ 的 12mol/L H₂SO₄ 溶液作为氧化剂,10 μ L 8.8 mol/L HBr 吸收进一步纯化 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(Birck *et al.*, 1997)。值得一提的是 Hassler *et al.* (2000)进行了在微波消解、NiS 试金及酸浸后将溶解器皿 Savillex 管形瓶、PFA 瓶及三角瓶等与矩管连接直接喷雾测定 Os 的实验,取得了一些可贵的经验。但实际工作中作者发现还存在换样不方便、等离子矩焰容易熄灭等问题。如能够结合 Carius 管原位蒸馏和 ICP-MS 的特点,将 Carius 管与雾化器的载气口相连、进行原位蒸馏在线测量 Re、Os 含量和同位素比值,不失为一种值得尝试的工作。

本研究组在这方面做了一些初步尝试,用类似雾化器结构的自制四通连接件连接 Carius 管和雾化器的载气口,经扩散及 Ar 气载带直接测量 Os 的含量和同位素比值,同步完成原位蒸馏分离和在线测定两个过程,试验显示了较好的效果,结果将另文发表。

4 ICP-MS 法 Re-Os 精确定年测试关键技术

4.1 Re、Os 含量测试方法对比

Re、Os 测定最常用的仪器是 N-TIMS 和 MC 或 ICP-MS。前已述及,Re 和 Os 都十分难溶且电离电位很高(7.9eV 和 8.7eV)。很难用正离子热表面电离质谱法测定。可采用 N-TIMS 法,该方法质量分馏小、稳定性好、仪器具有极高的灵敏度。通常 1pg Os 的测定精度可达到 0.3%,质量分馏 < 0.1%。所以能够得到高精度、高准确度的同位素比值。适合于测定超低含量的岩石样品。ICP 离子源温度可高达约 7000 $^{\circ}$ C,能使 Re、Os 有效电离。ICP-MS 测定时,样品制备简单,速度快。对同位素比值异常值高、分析精度要求相对较低的辉钼矿、黑色页岩、毒砂、铜镍硫化物等样品,Re-Os 定年比较合适。ICP-MS 测量不同样品时通常需要密切监控溶液的基体效应、质量分馏效应和元素间质量干扰。MC-ICP-MS 有更高的分辨率、灵敏度和稳定性,由于采用双聚焦多道测量技术,其同位素比值测量精度接近 N-TIMS 技术,对 Re 的测量非常成功。对于 Os 的测量,由于进样量与记忆效应成正比关系(Malinovsky and Rodushkin, 2002),在 MC 测量时为了提高稳定性、减少对仪器系统的污染,通常使用微量雾化器,这样一来,使 Os 的记忆效应非常严重。如改用常规雾化器对 ng 量级 Os 的测定同样有很好的应用前景。综合文献报道的测量结果,各种常用仪器测量方法测定的统计精度列于表 1 中。

表 1 三种常用仪器测定精度比较

Table 1 Comparison of measuring precision for three commonly used instruments

方法	Os ($\times 10^{-9}$)	Re ($\times 10^{-9}$)
N-TIMS	0.01 ~ 0.9	0.06
MC	0.01 ~ 0.3	0.03 ~ 0.1
ICP-MS	0.2 ~ 2	0.3

应该指出的是 N-TIMS 法用于 Re-Os 体系定年,如前所述,在稳定性、检出限等方面有很多优势,然而,为与 N-TIMS 测定低含量 Os 相适应,保证较高的 Os 发射效率,必须确保 Os 的纯度,通常需要在蒸馏或萃取之后再微蒸馏进一步纯化,这样一来,就使得分离方法流程相对较长。此外,N-TIMS 方法本身运行成本较高、分析速度较慢。

ICP-MS 操作简便快速,与 ICP-MS 配套的分离流程比 N-TIMS 简单得多,测量速度显著加快,运行成本大大降低,对于¹⁸⁷Os 异常值较高的样品,可给出较准确的结果,特别是辉钼矿中¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 比值的异常可达到几个数量级,在克服了 ICP-MS 用于定年时自身的一些不利因素后,其测定精度可以定量反应出¹⁸⁷Os 的异常,并准确计算出辉钼矿成矿年龄,其模式年龄测量精度通常为 2% 左右(包括衰变常数的不确定度 1.02% 在内),可满足大部分同位素定年的要求。当然,用 ICP-MS 法测定,若想获得准确满意的 Re-Os 定年结果,必须注意克服其不利因素。下面介绍 ICP-MS 测试过程中须特别关注的测试技术。

4.2 记忆效应的克服和死时间校正

ICP-MS 测量时 OsO₄ 溶液能够渗透到 Teflon 进样管的管壁中,具有很强的记忆效应,进样一般用蠕动泵。蠕动泵的软管在泵的推动和挤压下内壁易变粗糙,使 Os 的记忆效应更为严重。测 Os 时最好借助雾室喷雾形成的负压直接将溶液引入雾化器。为避免样品间交叉污染,可用 5% 超纯 HNO₃ 和 30% 的 H₂O₂ 交替清洗,也有作者使用 5% 氨水溶液既用作蒸馏时的吸收液又用于样品之间的清洗,有报道使用 5% 盐酸和乙醇混合溶液或直接用 10% HCl 溶液清洗。我们认为,还原性的清洗液,可能只是暂时抑制了 Os 的信号,遇到氧化性介质,Os 的信号有可能再次增长。因此,用氧化性溶液清洗系统使计数达到空白水平更合理一些。有时 Re 在传输系统中也有一定记忆效应,用 10% HCl 溶液清洗效果更好。为得到准确的同位素比值,一般重复测定 5 次。

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,这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度和准确度,因此,必须对死时间进行校正。校正方法参见杨胜洪等(2007)。

4.3 ICP-MS 分馏效应校正

和 N-TIMS 相比,ICP-MS 的严重缺点是质量分馏较大,直接影响同位素比值测量的准确性,必须加以校正。可以用

内标在线校正,在 Os 的 7 个同位素中,放射成因的¹⁸⁷Os 在不同的岩石矿物中变化很大,但¹⁸⁸Os、¹⁸⁹Os、¹⁹⁰Os 和¹⁹²Os 这 4 个同位素,不仅丰度较高而且丰度之比保持不变。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¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 的分馏系数,从而对实际测量的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 值进行校正。实验工作中,可以采用线性方程(Sun *et al.*, 2010)、幂方程和对数方程(杨胜洪等,2007)进行校正。Re 只有两个同位素,不适合用内标法校正。可在 Re 的待测溶液中添加 Ir,用 Ir 同位素组成对 Re 进行在线分馏校正。但只有当 Ir 浓度与 Re 浓度接近时,才能得到好的校正结果(梁细荣等,2005;杨胜洪等,2007)。从方便、简单和实效考虑,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。

4.4 ICP-MS 同位素干扰校正

¹⁸⁷Re 和¹⁸⁷Os 是同质异位素,Re、Os 化学分离有时并非十分充分,所以测量 Re 同位素组成时,应监测¹⁹⁰Os 以检查是否有少量¹⁸⁷Os 的干扰;测定 Os 同位素组成时,应监测¹⁸⁵Re 以发现是否存在少量¹⁸⁷Re 的干扰。

4.5 ICP-MS 测定确保高精度应注意的其它问题

确保辉钼矿 Re、Os 含量和同位素比值测量的精度是 ICP-MS 定年的技术难点,实践表明,除前述三项注意以外,还应特别注意以下问题。

4.5.1 对样品中 Re、Os 含量进行初测

不同岩石矿物中 Re、Os 含量变化范围很大。根据前人工作积累和已有资料,对特定地区的特定样品其 Re、Os 含量首先要有一个大致正确的估计,并在此基础上进行初步测定,以便于进一步精确测定的进行。

4.5.2 取样量和 Re、Os 混合稀释剂的混合比及稀释剂加入量的确定

得到初测结果后,根据样品中铼、钨实际含量的高低、相对大小及仪器的灵敏度确定取样量、稀释剂的混合比和稀释剂加入量,以使同位素比在理想的范围内,这样得到的精确测定结果,才能确保测量误差最小。一般来说,辉钼矿 Re、¹⁸⁷Os 含量较高,取样量约为 5~400mg;一些其它的硫化物和岩石样品 Re、Os 含量低,取样量约为 0.2~2g。确定取样量时,还必须考虑到样品本身的代表性(见 4.5.4)。稀释剂的加入量应大约等于样品中 Re、Os 的含量。对于不同 Re/Os 比值的样品应采用不同混合比的混合稀释剂。采用混合稀释剂可消除年龄计算中稀释剂的称量误差。

4.5.3 普通铼的扣除

测定和计算过程中必须注意到所送辉钼矿样品中可能混有黄铜矿、黄铁矿等杂质的情况,其引入的普通铼必须从总普通铼中扣除,以减少所送样品不理想时结果的误差。

4.5.4 减小失耦现象对年龄测定的影响

Stein *et al.* (1998, 2003) 首先发现了辉钼矿样品中

¹⁸⁷Re、¹⁸⁷Os 失耦现象的存在。作者采用 LA-MC 仪器,对大颗粒辉钼矿进行原位微区扫描分析,发现在 200 μ m 范围内,Os/Re 比值变化所造成的年龄变化范围高达 135~2692Ma,高精度 ID-NTIMS 法测定结果的重现性和准确性明显与称样量及辉钼矿的自然颗粒大小密切相关。杜安道等(2007)发现粗颗粒辉钼矿样品外缘部分的样品年龄显著高于中心部位,说明放射性成因的 Os 会沿辉钼矿的层状结构迁移,聚集于边缘部位,周围的硅酸岩样品中没有 Os 的位置,成为其迁移的天然屏障。年龄越老,辉钼矿颗粒越大,这种现象越严重。因此,单个辉钼矿的碎块、碎片或粗颗粒样品不能得到重现的 Re-Os 年龄,细颗粒的单矿物可以获得地质上合理的年龄。

为降低失耦现象对准确测定年龄的影响,必须从样品采集和制备之初,即特别注意以下各项细节:①对大颗粒结晶的辉钼矿,要尽量将晶体完全取下。采样时要在较大范围内多采一些样品(如采 10 个样品,以使 Re 含量和 Re/Os 比变化较大;采样量在 0.5g 左右)。显微镜下检查确保晶体新鲜、无氧化、无污染;②年龄较大、晶体较大、Re 含量较低的辉钼矿样品一定要磨细(<0.1mm)混匀,使样品的任何一部分¹⁸⁷Os 和¹⁸⁷Re 含量都相同。另外,为获得较好的等时线,在选择过程中,对年龄较老及 Re 含量较低的样品,称样量应在 100mg 以上。③避免在一块矿石上取多个样品的做法,否则,导致不同样品中 Re、Os 含量十分相近,含量范围太窄,数据点在等时线上的分布过于集中,造成年龄相对误差过大。尽量保证辉钼矿纯度,以免使测定结果误差增大。④不混用不同矿化阶段的样品。确保样品在成矿后的相对封闭性,以免铼或钨有丢失或获得,使测定结果不可靠。

5 稀释剂的标定及 Re-Os 含量计算

稀释剂标定的准确性,取决于标定标准物质的可靠性。通常用高纯金属 Re 带(99.999%)制备的标准溶液标定稀释剂¹⁸⁵Re,结果比较可靠。对于¹⁹⁰Os 稀释剂的准确标定,由于很难获得化学组成确定又易溶于水的纯 Os 物质,长期以来是一个很棘手的问题(Morgan *et al.*, 1995; Birck *et al.*, 1997; Yin *et al.*, 2001)。Markey *et al.* (2007)对不同来源的(NH₄)₂OsCl₆ 和 K₂OsCl₆,在标准条件下进行了测定比较,认为英国 Johnson Matthey 的产品(NH₄)₂OsCl₆ 中的 Os 的质量分数与理论值比较接近,可作为标定标准使用。

Re、Os 含量的计算:根据测量的同位素比值按下式计算 Re 和 Os 的含量:

$$C = \frac{M_s \cdot K \cdot (A_s - B_s \cdot R)}{W \cdot (B_x \cdot R - A_x)} \quad (5)$$

(5)式中 M_s 为稀释剂的加入量;K 代表样品中 Re(或 Os)原子量与稀释剂中 Re(或 Os)原子量之比; A_s 、 B_s 分别代表稀释剂中 A 和 B 同位素的原子丰度; A_x 、 B_x 分别代表样品中 A 和 B 同位素的原子丰度;W 为称样量(g)。

样品中总 Os 含量的计算:

$$\text{总 Os} = \text{普 Os} + \text{总 }^{187}\text{Os} - \text{普 }^{187}\text{Os} \quad (6)$$

其中,普 Os 是由原子量表通过 $^{192}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ 测量比计算得出。总 ^{187}Os 是 ^{187}Os 同位素总量。普 ^{187}Os 是根据普 Os 含量和同位素丰度表中 ^{187}Os 的丰度计算得到。(5)式中 K 的取值及(5)、(6)式的详细计算参见杜安道等(1994)和《岩石矿物分析》(中国地质科学院国家地质实验中心^①)。

将样品中总 Os 含量的计算式微分可得:

$$\frac{dC}{C} = R \left(\frac{B_x}{B_s \cdot R - A_s} - \frac{B_x}{B_x \cdot R - A_x} \right) \frac{dR}{R} \quad (7)$$

该式是由测定同位素比值计算含量时的误差传递表达式。当样品和稀释剂同位素丰度不变时,混合后同位素比值的大小直接影响着稀释法的误差放大倍数。

令放大系数 F_{mag} 为 $R \left(\frac{B_s}{B_s \cdot R - A_s} - \frac{B_x}{B_x \cdot R - A_x} \right)$, 绘制放大系数相对于同位素比值 R 的变化曲线得到(图1):

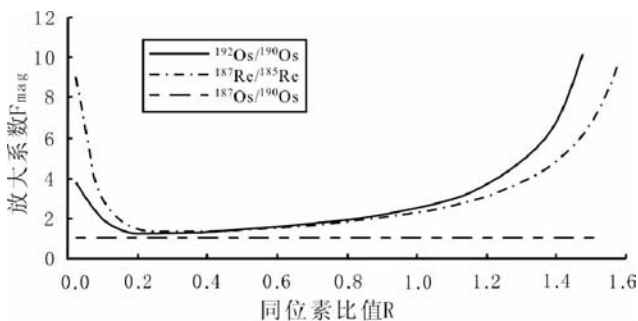


图1 同位素比值 R 和放大系数 F_{mag} 的关系

Fig. 1 The relationship between isotope ratio R and magnification factor F_{mag}

图1可直观地看出放大系数随样品和稀释剂混合后同位素比值变化的关系。普 Os 的比值 $^{192}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ 和 Re 的比值 $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ 在 0.2 ~ 0.6 范围内变化时放大系数均较小。在样品与稀释剂同位素交换平衡后,辉钼矿 $^{187}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ 比值的变化,对放大系数几乎没有影响。

令放大系数式的一阶导数为零, $\frac{dF_{\text{mag}}}{dR} = 0$, 可求出最佳稀释比时的同位素比值分别为 $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re} = 0.21$; 普通 Os 时 $^{192}\text{Os}/^{190}\text{Os} = 0.16$; 辉钼矿时 $^{187}\text{Os}/^{190}\text{Os} = 1$ 。考虑到 ICP-MS 最佳测量比应为 1, 由此,折衷后选择的 Re 和普通 Os 的同位素比值稀释比均为 0.5, 辉钼矿中的 Os 选择的稀释比为 1.0。

为监控和检验实验流程的正确性,消除实验室之间的系统误差,制备具有稳定、准确的年龄结果的标准物质十分重要。目前,可供选择使用的 Re-Os 体系定年标准物质包括:辉钼矿标样 GBW04435 (HLP, $221.3 \pm 5.6\text{Ma}$); GBW04436 (JDC; $139.6 \pm 3.8\text{Ma}$) (Du *et al.*, 2004); 低年龄、低含量 Re-Os 辉钼矿标样 Henderson USA ($27.65 \pm 0.022\text{Ma}$) (Markey *et al.*, 2007) 以及蛇纹石化的橄榄岩标样 UB-N (Os 含量 $(3.85 \pm 0.13) \times 10^{-9}$, Re 含量 $(0.2095 \pm 0.0040) \times$

10^{-9} , $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.1278 \pm 0.0002$) (Meisel *et al.*, 2003), 其中, HLP 中 Re、Os 含量较高,均一性非常好,即使称样量在 5 ~ 10mg, 仍可获得稳定的年龄结果,标样 JDC 均一性稍差一些,称样量最好控制在 100mg 以上,以便获得重现的年龄结果。Henderson 适合低含量 Re-Os 样品辉钼矿的测定,以避免使用标样 HLP 时因 Os 含量过高所造成的 Os 的记忆效应影响年龄结果。测定岩石样品,选择 UB-N 最合适。

6 Re-Os 同位素定年方法研究中应该关注的方向

Re-Os 同位素技术近年来发展迅速,逐渐成为同位素地球化学研究领域的热点。Re-Os 同位素定年已成为当前金属矿床定年最重要的手段之一。综合对前面文献的评述,可以看出 Re-Os 定年法目前的发展趋势,其一是使用更灵敏、更高精度的仪器如 Triton 等 N-TIMS 仪器配合更合理的分离富集流程测定更低含量的 Re-Os, 如蛇纹橄橄榄岩、超镁铁质岩等岩石样品以及海洋湖泊沉积物样品。另外,对于辉钼矿等放射成因 ^{187}Os 含量比较高的样品,由于用 ICP-MS 法即可满足其定年要求,故倾向于寻找开发更加简洁快速的分离方法以充分体现 ICP-MS 测定速度快、运行成本低的优势,或不经分离原位蒸馏在线自吸喷雾测定 Os, 以进一步简化分析流程,降低全流程空白。ICP-MS 法测定辉钼矿年龄,方法相对比较成熟,并取得了很多研究成果,但仍然存在一些不足之处,如蒸馏 Os 时器皿较大、较难清洗、使用大量试剂和溶液给降低 Re 的空白带来一定困难等,因此,仍然存在进一步改进的空间。

本实验室尝试利用 Carius 管逆王水溶样、原位蒸馏 ICP-MS 在线喷雾测定 Os 含量,初步试验表明该方法可减少器皿和试剂用量、降低污染可能,是一种值得研究和开发的方法。上述方法改进和提高将使原有方法“锦上添花”或更好的适应不同的需要。除此以外,如能进一步扩展 Re-Os 定年方法的应用领域将是一项更有意义的工作。

References

- Arne DC, Bierlein FP, Morgan JW *et al.* 2001. Re-Os dating of sulfides associated with gold mineralization in central Victoria, Australia. *Economic Geology*, 96: 1455 - 1459
- Becker H, Horan MF, Walker RJ and Gao S. 2006. Highly siderophile element composition of the Earth's primitive upper mantle: Constraints from new data on peridotite massifs and xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4528 - 4550
- BenetEAU SB and Richardson JM. 1992. Re-Os isotope ratio determination by ICP-MS. *Atomic spectroscopy*, 13(4): 118 - 122
- Birek JL, Roy-Barman M and Capmas F. 1997. Re-Os isotopic measurement s at the Femtomole Level in natural samples. *Geostandards Newsletter*, 21(1): 19 - 27
- Carius L. 1860. *Über die Elementalanalyse organischer Verbindungen.*

① 中国地质科学院国家地质实验中心.《岩石矿物分析》第四版第三分册 Re-Os 法(待出版)

- Ann. Chem. Pharm., 116: 1–30
- Chu ZY, Chen FK, Wang W, Xie LW and Yang YH. 2007. High-precision measurement for the concentration and isotopic composition of rhenium and osmium in micro-amount of geological samples. *Rock and Mineral Analysis*, 26(6): 431–435 (in Chinese with English abstract)
- Cohen AS and Waters FG. 1996. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 332: 269–275
- Cohen AS, Coe AL, Bartlett JM *et al.* 1999. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 167: 159–173
- Creaser RA, Papanastassiou DA and Wasserburg GJ. 1991. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 397–401
- Creaser RA, Sannigrahi P, Chacko T *et al.* 2002. Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: A test of hydrocarbon maturation effects in the exshaw formation, Western Canada Sedimentary Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19): 3441–3452
- Du AD, He HL, Yin NW, Zou XQ, Sun YL, Sun DZ, Chen SZ and Qu WJ. 1994. A study on the rhenium-osmium geochronometry of molybdenites. *Acta Geologica Sinica*, 68(4): 339–347 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Zhao DM, Gao HT, Qu WJ and Liu DY. 1998. A study on Re-Os chemical separation method for NTIMS. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 19(3): 11–18 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Zhao DM and Wang SX. 2001. Precise Re-Os dating for molybdenite by ID-NTIMS with Carius Tube sample preparation. *Rock and Mineral Analysis*, 20(14): 247–252 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Sun DZ, Wang SX, Qu WJ and Zhao DM. 2002. The Re-Os dating using modified alkali fusion method. *Rock and Mineral Analysis*, 21(2): 100–104 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Wu SQ, Sun DZ *et al.* 2004. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenites HLP and JDC. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1): 41–52
- Du AD, Qu WJ, Wang DH, Li HM, Feng CY, Liu H, Ren J and Zeng FG. 2007. Subgrain-size decoupling of Re and ¹⁸⁷Os within molybdenite. *Mineral Deposits*, 26(5): 572–580 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Qu WJ, Li C and Yang G. 2009. A review on the development of Re-Os isotopic dating methods and techniques. *Rock and Mineral Analysis*, 28(3): 288–304 (in Chinese with English abstract)
- Fehn U, Teng R, Elmore D *et al.* 1986. Isotopic composition of osmium in terrestrial samples determined by accelerator mass spectrometry. *Nature*, 323: 707–709
- Gordon CL. 1943. Modification of the Carius combustion tube to minimize losses by explosion; Pressures attained on heating nitric acid to 300°C. *Res. Natl. Bur. Stand*, 30: 107–111
- Han CM, Xiao WJ, Zhao GC, Qu WJ, Mao QG and Du AD. 2006. Re-Os isotopic analysis of the Kalatongke Cu-Ni sulfide deposit, northern Xinjiang, NW China, and its geological implication. *Acta Petrologica Sinica*, 22(1): 163–170 (in Chinese with English abstract)
- Hassler DR, Peucker-Ehrenbrink B and Ravizza GE. 2000. Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsO₄ into a magnetic-sector ICP-MS. *Chem. Geol.*, 166: 1–14
- Hirt B, Herr E and Hoffmeister W. 1963. Age determination by the Rhenium-Osmium method. *Prof. Symp. on Radioactive Decay*. Vienna: Intl Atom Energy Agency, 39–43
- Hoffman EL, Naldrett AJ and Van Loon JC. 1978. The determination of all the PGE and gold in rock and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fireassay technique on large sample. *Anal. Chimica. Acta*, 102: 157–166
- Hou ZQ, Qu XM, Wang SX *et al.* 2003. Re-Os ages of molybdenite in the Gangdese porphyry copper belt in south Tibet: Duration of mineralization and application of the dynamic setting. *Science in China (Series D)*, 33: 609–618
- Huang DH, Wu DY, Du AD *et al.* 1994. Re-Os isotope ages of molybdenum deposits in East Qinling and their significance. *Chinese Journal of Geochemistry*, 13(3): 221–230 (in Chinese with English abstract)
- Huang DH, Du AD, Wu CY *et al.* 1996. Metallochronology of molybdenum (copper) deposit in the north China platform: Re-Os age of molybdenite and its geological significance. *Mineral Deposits*, 15(4): 365–373 (in Chinese with English abstract)
- Kendall B, Creaser RA, Gordon GW and Anbar AD. 2009. Re-Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollongorang formations, McArthur Basin, northern Australia. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 73: 2534–2558
- Li C, Qu WJ, Zhou LM and Du AD. 2010. Rapid separation of osmium by direct distillation with Carius Tube. *Rock and Mineral Analysis*, 29(1): 14–16 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Sun YL, He K, Xian WS, Qiu JJ and Zhang X. 2010. The improved molybdenite Re-Os dating method and its application. *Acta Petrologica Sinica*, 26(2): 642–648 (in Chinese with English abstract)
- Liang XR, Li J, Qi L and Ma JL. 2005. Accurate measurement for the concentration and isotopic abundance of rhenium using multi-collector inductively coupled Plasma Mass Spectrometer. *Rock and Mineral Analysis*, 24(1): 1–6 (in Chinese with English abstract)
- Liu H, Qu WJ, Wang YB, Ren J, Du AD, Jan P and Sun WJ. 2008. Primary study on Re-Os isotopic dating of black shale using CrO₃-H₂SO₄-Carius Tube inductively coupled Plasma Mass Spectrometry System. *Rock and Mineral Analysis*, 27(4): 245–249 (in Chinese with English abstract)
- Luck JM and Allegre CJ. 1982. The study of molybdenites through the ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os chronometer. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 61: 291–296
- Ludwig KR. 2001. *A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*. Berkeley Geochronology Center, Isoplot/Ex 2. 49. Special Publication No. 1a
- Liu YL, Yang G, Chen JF *et al.* 2005. Pyrite Re-Os dating of giant Bayan Obo REE-Nb-Fe ore deposit. *Chinese Science Bulletin*, 50(2): 172–175 (in Chinese)
- Malinovsky D and Rodushkin I. 2002. Simplified method for the Re-Os dating of molybdenite using acid digestion and isotope dilution ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 111–124
- Mao JW, Yang JM, Qu WJ *et al.* 2002. Re-Os dating of Cu-Ni sulfide ores from Huangshandong deposit in Xinjiang and its geodynamic significance. *Mineral Deposits*, 21(4): 323–330 (in Chinese with English abstract)
- Markey R, Stein H and Morgan J. 1998. Highly precise Re-Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS. *Talanta*, 5: 935–946
- Markey R, Stein HJ, Hannah JL, Zimmerman A, Selby D and Creaser RA. 2007. Standardizing Re-Os geochronology: A new molybdenite reference material (Henderson, USA) and the stoichiometry of Os salts. *Chemical Geology*, 244: 74–87
- Meisel T, Reisberg L, Moser J, Melcher F and Brugmann G. 2003. Re-Os systematics of UB-N: A serpentinized peridotite reference material. *Chemical Geology*, 201: 161–179
- Morgan JW. 1986. Ultramafic xenoliths: Clues to Earth's late accretionary history. *Journal Geophysical Research*, 91: 12375–12387
- Morgan JW and Walker RJ. 1989. Isotopic determinations of rhenium and osmium using fusion, distillation, and ion exchange separations, as applied to meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 291–300
- Morgan JW, Golightly DW and Dorzaf AF. 1991. Methods for the separation of rhenium, osmium and molybdenum applicable to isotope geochemistry. *Talanta*, 38(3): 259–265
- Morgan JW, Horan MF, Walker RJ *et al.* 1995. Rhenium-Osmium concentration and isotope systematics in group IIAB iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(11): 2331–2344
- Paul M, Reisberg L and Vigier N. 2009. A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples. *Chem. Geol.* 258: 136–144
- Pearson DG, Carlson RW, Shirey SB *et al.* 1995. Stabilisation of Archean lithospheric mantle: A Re-Os isotope study of peridotite xenoliths from the Kaapvaal craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 134: 341–357
- Qi L, Zhou MF, Yan ZF, Pi DH and Hu J. 2006. A Carius tube technique for digesting geological samples in the determination of PGEs and Re by ICP-MS. *Geochimica*, 35(6): 667–674 (in Chinese with English abstract)
- Qi L, Zhou MF, Gao JF and Zhao Z. 2010. An improved Carius tube technique for determination of low concentrations of Re and Os in pyrites. *JAAS*, 25: 585–589
- Qu WJ and Du AD. 2003. Highly precise Re-Os dating of molybdenite by ICP-MS with Carius Tube sample digestion. *Rock and Mineral*

- Analysis, 22(4): 254–257 (in Chinese with English abstract)
- Qu WJ, Du AD and Ren J. 2008. Influence of H_2O_2 on the signal intensity of rhenium, osmium and Re-Os age in the process of dissolution for pyrite. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 36(2): 23–226 (in Chinese with English abstract)
- Selby D and Creaser RA. 2004. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(19): 3897–3908
- Shirey SB and Walker RJ. 1995. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry*, 67: 2136–2141
- Shirey SB, Walker RJ and Morgan JW. 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26: 423–500
- Smoliar HJ, Walker RJ and Morgan JW. 1996. Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA and IVB iron meteorites. *Science*, 271: 1099–1102
- Stein HJ, Sundblad K, Markey RJ *et al.* 1998. Re-Os ages for Archean molybdenite and pyrite, Kuittila-Livisuo, Finland and Proterozoic molybdenite, Kabeliai, Lithuania; Hosting the chronometer in a metamorphic and metasomatic setting. *Mineralium Deposita*, 33: 329–345
- Stein HJ, Morgan JW and Schersten A. 2000. Re-Os dating of low-level highly radiogenic (LLHR) sulfides: The Harnas gold deposit, southwest Sweden, records continental-scale tectonic events. *Economic Geology*, 95: 1657–1671
- Stein HJ, Schersten A, Hannah JL and Markey RJ. 2003. Subgrain-scale decoupling of Re and ^{187}Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19): 3673–3686
- Sun YL, Xu P, Li J *et al.* 2010. A practical method for determination of molybdenite Re-Os age by inductively coupled plasma-mass spectrometry combined with Carius tube- HNO_3 digestion. *Anal. Methods*, 9: 1039–1048
- Volkening J, Walczyk T and Heumann KG. 1991. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass. Spectrom. Proc.*, 105: 147–159
- Walker RJ, Morgan JW, Hanski E *et al.* 1991. Re-Os systematics of Early Proterozoic ferropicrites, Pechenga Complex, NW Russia: Evidence for ancient ^{187}Os -enriched plumes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3145–3160
- Walker RJ, Morgan JW and Horan MF. 1995. ^{186}Os enrichment in some plume: Evidence for core-mantle interaction. *Science*, 269: 819–822
- Walker RJ, Morgan JW, Beary ES *et al.* 1997. Applications of the ^{190}Pt - ^{186}Os isotope system to geochemistry and cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(22): 4799–4807
- Xie Z, Zhang X and Chen JF. 1997. Sample pretreatment in Re-Os isotopic analysis by mass spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 16(4): 284 (in Chinese with English abstract)
- Yang G, Chen JF, Du AD, Qu WJ and Yu G. 2004. Re-Os dating of Mo bearing carbonaceous shale from Laoyaling in Tongling, Anhui Province. *Chinese Science Bulletin*, 49(12): 1205–1208
- Yang G, Du AD, Lu SR, Qu WJ and Chen JF. 2005. Re-Os isotopic age dating of Cu-Ni-PGE sulphide deposit from Jinchuan area, Gansu Province, China. *Science in China (Series D)*, 35(3): 241–245
- Yang SH, Qu WJ, Yang G, Du AD and Chen JF. 2007. The correction of mass fractionation in the measurement of rhenium and osmium isotope ratios by ICP-MS. *Rock and Mineral Analysis*, 26(1): 4–8 (in Chinese with English abstract)
- Yang SH, Qu WJ, Tian YL, Chen JF, Yang G and Du AD. 2008. Origin of the inconsistent apparent Re-Os ages of the Jinchuan, Ni-Cu sulfide ore deposit, China: Post-segregation diffusion of Os. *Chemical Geology*, 247: 401–418
- Yin QZ, Jacobsen SB and Lee CT. 2001. Gravimetric $\text{K}_2\text{OsC}_{16}$ standard: Application to precise and accurate Os spike calibration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 2113–2127
- Zhang LC, Xiao WJ, Qin KZ, Qu WJ and Du AD. 2005. Re-Os isotopic dating of molybdenite and pyrite in the Baishan Mo-Re deposit, eastern Tianshan, NW China, and its geological significance. *Mineralium Deposita*, 39: 960–969
- Zhang LC, Xiao WJ and Qin KZ. 2008. Multiple mineralization events in the eastern Tianshan district, NW China: Isotopic geochronology and geological significance. *Journal of Asian Earth Sciences*, 32: 236–246
- Zhang LC, Wu HY, Wan B and Chen ZG. 2009. Ages and geodynamic settings of Xilamulun Mo-Cu metallogenic belt in the northern part of the North China Craton. *Gondwana Research*, 16: 243–254
- Zhi XC. 1999. Re-Os isotopic system and formation age of subcontinental lithosphere mantle. *Chinese Science Bulletin*, 44: 2362–2374

附中文参考文献

- 储著银, 陈福坤, 王伟, 谢烈文, 杨岳衡. 2007. 微量地质样品铼含量及其同位素组成的高精度测定方法. *岩矿测试*, 26(6): 431–435
- 杜安道, 何红菱, 殷宁万, 邹晓秋, 孙亚利, 孙德忠, 陈少珍, 屈文俊. 1994. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究. *地质学报*, 68(4): 339–347
- 杜安道, 赵敦敏, 高洪涛. 1998. 负离子热表面电离质谱测定中的铼-钨同位素试样化学分离方法研究. *质谱学报*, 19(3): 11–18
- 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤. 2001. Carius管溶样-负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铼-钨同位素地质年龄. *岩矿测试*, 20(14): 247–252
- 杜安道, 孙德忠, 王淑贤. 2002. 铼-钨定年法中碱熔分解样品方法的改进. *岩矿测试*, 21(2): 100–104
- 杜安道, 屈文俊, 王登红, 李厚民, 丰成友, 刘华, 任静, 曾法刚. 2007. 辉钼矿亚晶粒范围内 Re 和 ^{187}Os 的失耦现象. *矿床地质*, 26(5): 572–580
- 杜安道, 屈文俊, 李超, 杨刚. 2009. 铼-钨同位素定年方法及分析测试技术的进展. *岩矿测试*, 28(3): 288–304
- 韩春明, 肖文交, 赵国春, 屈文俊, 毛启贵, 杜安道. 2006. 新疆克拉玛依铜镍硫化物矿床 Re-Os 同位素研究及其地质意义. *岩石学报*, 22(1): 163–170
- 黄典豪, 吴澄宇, 杜安道等. 1994. 东秦岭地区钼矿床的铼-钨同位素年龄及其意义. *矿床地质*, 13(3): 221–230
- 黄典豪, 杜安道, 吴澄宇等. 1996. 华北地台铜(钨)矿床成矿年代学研究——辉钼矿铼-钨年龄及其地质意义. *矿床地质*, 15(4): 365–373
- 李超, 屈文俊, 周利敏, 杜安道. 2010. Carius管直接蒸馏快速分离铼方法研究. *岩矿测试*, 29(1): 14–16
- 李杰, 梁细荣, 董彦辉, 涂湘林, 许继峰. 2007. 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. *地球化学*, 36(2): 153–160
- 李晶, 孙亚莉, 何克, 洗伟胜, 仇建军, 张旭. 2010. 辉钼矿 Re-Os 同位素定年方法的改进与应用. *岩石学报*, 26(2): 642–648
- 梁细荣, 李杰, 漆亮, 马金龙. 2005. 多接收器等离子体质谱精确测定铼含量及其同位素丰度. *岩矿测试*, 24(1): 51–60
- 刘华, 屈文俊, 王英滨, 任静, 杜安道, Jan Pasava, 孙文静. 2008. 用三氧化铬-硫酸溶剂对黑色页岩铼-钨定年方法初探. *岩矿测试*, 27(4): 245–249
- 刘玉龙, 杨刚, 陈江峰等. 2005. 白云鄂博超大型稀土-铈-铁矿床黄铁矿 Re-Os 定年. *科学通报*, 50(2): 172–175
- 毛景文, 杨建民, 屈文俊等. 2002. 新疆黄山东铜镍硫化物矿床 Re-Os 同位素测定及其地球动力学意义. *矿床地质*, 21(4): 323–330
- 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 2006. 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. *地球化学*, 35(4): 667–674
- 屈文俊, 杜安道. 2003. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄. *岩矿测试*, 22(4): 254–257
- 屈文俊, 杜安道, 任静. 2008. 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. *分析化学*, 36(2): 223–226
- 谢智, 张巽, 陈江峰. 1997. 铼-钨同位素分析中样品的预处理. *岩矿测试*, 16(4): 284
- 杨胜洪, 屈文俊, 杨刚等. 2007. 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. *岩矿测试*, 26(1): 4–8