

文章编号 : 0254 - 5357( 2009 ) 03 - 0219 - 04

## 金川铜镍硫化物样品中锇同位素比值的高精度分析

屈文俊<sup>1</sup>, 杜安道<sup>1</sup>, 李 超<sup>1</sup>, 孙文静<sup>2</sup>

( 1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037 ; 2. 山东省第三地质矿产勘查院, 山东 烟台 264000 )

**摘要 :** 采用两种独立的<sup>190</sup>Os 稀释剂、4 个不同的化学流程, 用等离子体质谱仪、TRITON 热表面电离质谱仪和 MAT-262 固体质谱仪 3 种质谱仪器, 在 4 个实验室分别对采自金川铜镍硫化物样品的<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值进行分析, 样品分析数量达到 56 个。4 个实验室获得的结果分别为  $0.3356 \pm 0.0018$  ( $n=12, 2s$ ),  $0.3363 \pm 0.0008$  ( $n=6, 2s$ ),  $0.3363 \pm 0.0010$  ( $n=18, 2s$ ) 和  $0.3353 \pm 0.0034$  ( $n=20, 2s$ )。采用 ISOPLLOT 软件对所得 56 个数据进行加权平均计算, 得到<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值为  $0.33602 \pm 0.00022$  (置信度 95%)。两台 TRITON 热表面电离质谱仪测量的结果几乎完全一致, 且精度高于 MAT-262 固体质谱仪和等离子体质谱仪。比较了碱熔和 Carius 管两种溶样方法, 结果表明, 对于所研究的样品, 用 Carius 管溶矿方式可以将含锇矿物完全溶解。

**关键词 :** 金川铜镍硫化物 ; 锇同位素比值 ; 高精度分析

中图分类号 : O611.7 ; O614.824 文献标识码 : A

## High-precise Determination of Osmium Isotopic Ratio in the Jinchuan Copper-Nickel Sulfide Ore Samples

QU Wen-jun<sup>1</sup>, DU An-dao<sup>1</sup>, LI Chao<sup>1</sup>, SUN Wen-jing<sup>2</sup>

( 1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China ; 2. No.3 Institute, Geological and Mineral Resources Exploration & Development Survey of Shandong Province, Yantai 264000, China )

**Abstract :** The ratio of <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os determination in copper-nickel-sulfide ore samples from Jinchuan, China was carried out in 4 laboratories, including AIRIE of Colorado state university USA and other 3 Chinese laboratories, using 2 separate <sup>190</sup>Os spikes and 4 different chemical processes. ICP-MS, TRITON and MAT-262 instruments were used for the measurements. 56 samples were determined with the results of  $0.3356 \pm 0.0018$  ( $n=12, 2s$ ),  $0.3363 \pm 0.0008$  ( $n=6, 2s$ ),  $0.3363 \pm 0.0010$  ( $n=18, 2s$ ) and  $0.3353 \pm 0.0034$  ( $n=20, 2s$ ) from 4 different laboratories respectively. The weighted average value for 56 data was calculated using ISOPLLOT software with result of  $0.33602 \pm 0.00022$  (confidence 95%). The results from two TRITON instruments are in good agreement with higher precision than those from ICP-MS and MAT-262 instruments. Two different digestion techniques (alkali fusion and Carius tube dissolution) were also compared. The results show that Carius tube acid digestion technique is feasible for completely digestion of all Os-bearing mineral phases and is suitable for <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os ratio determination in copper-nickel-sulfide ore samples from Jinchuan, China.

**Key words :** the Jinchuan copper-nickel-sulfide ore ; osmium isotopic ratio ; high-precise determination

收稿日期 : 2009-02-10 ; 修订日期 : 2009-03-16

基金项目 : 科技部基础性研究项目资助 ( 2006FY220500 )

作者简介 : 屈文俊 ( 1964 - ) 男, 湖北武汉人, 研究员, 从事岩石矿物及环境材料的无机分析测试技术应用研究和金属矿床年代学研究。E-mail : quwenjun03@163.com。

Re - Os 同位素体系是研究金属矿床成矿年代及成矿物质来源的强有力的地球化学工具,广泛应用于天体、能源、古环境及古气候等其他领域的研究,已成为同位素地球化学研究领域的一个新的热点,而 Os 同位素比值是进行 Re - Os 同位素系统研究的关键。

目前,辉钼矿由于其特殊性,已成为最多的研究对象,其 Re - Os 年龄的标准参考物也已研制成功<sup>[1-2]</sup>,而对于含普通 Os 的其他硫化物样品的测定,目前相应的标准参考物尚未见文献报道。显然,没有标准参考物质的监控,分析结果难以得到保证,地质意义的解释难以令人信服,成果的发表也将受到限制<sup>[3]</sup>。本次工作是对一个制备的含普通 Os 的硫化物样品,采用不同的化学流程、不同的测量仪器,在 4 个不同的实验室,分别进行 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值分析,研究的主要目的是为研制 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值分析用的标准参考物质奠定工作基础。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

样品(JCBY)是为研制标准参考物做准备,因此所选样品需要有一定的代表性,要求 Os 含量适中,<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值有异常,样品要均匀。经比较,最后选定在国际上具有较高影响力的金川铜镍硫化物矿二矿区的网状硫化物样品为本研究对象。称取约 3 kg 样品,经球磨粉碎后分装于若干个玻璃瓶中,待测。

### 1.2 钨同位素比值的选择

普通 Os 中含有 <sup>184</sup>Os、<sup>186</sup>Os、<sup>187</sup>Os、<sup>188</sup>Os、<sup>189</sup>Os、<sup>190</sup>Os、<sup>192</sup>Os 等 7 个同位素,而 Re - Os 同位素等时线年龄中 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 的初始值将主要用于讨论研究成矿物质来源,因此,<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值的准确测定至关重要。本研究将着重进行 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值的测定,而不讨论其他 Os 同位素比值。

### 1.3 实验流程

分别采用两种独立的 <sup>190</sup>Os 稀释剂(均为美国橡树岭国家实验室生产),4 个化学流程、3 种测量仪器,在 4 个实验室分别完成测试,每个样品取量为 0.4 ~ 0.5 g,平行分析 6 ~ 20 次。其中实验 1 和实验 4 采用的稀释剂为本项目组标定,实验 2 为美国 Colorado 州立大学 AIRIE 研究组 Re - Os 同位素实验室标定。各实验流程分述如下。

(1) 实验 1:样品与 Os 稀释剂混合,采用 Carius 管溶矿,蒸馏后水吸收,直接进行测量。

测量仪器: X - Series 等离子体质谱仪( ICP - MS, 美国 Thermo 公司);实验室:国家地质实验测试中心 Re - Os 同位素实验室。

(2) 实验 2:样品与 Os 稀释剂混合,采用 Carius 管溶矿, CCl<sub>4</sub> 萃取, HBr 反萃取,充分将 Os 还原后进行微蒸馏,负离子热电离质谱法( N - TIMS )进行测量。

测量仪器: Finnigan TRITON 热表面电离质谱仪(美国 Thermo 公司);实验室:美国 Colorado 州立大学 AIRIE 研究组 Re - Os 同位素实验室。

(3) 实验 3:样品不加稀释剂,采用 Carius 管溶矿,蒸馏后水吸收,加入 HBr,充分将 Os 还原后进行微蒸馏, N - TIMS 进行测量。

测量仪器: Finnigan TRITON 热表面电离质谱仪(美国 Thermo 公司);实验室:中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室。

(4) 实验 4:样品与 Os 稀释剂混合,采用 Carius 管溶矿,蒸馏后水吸收,加入 HBr,充分将 Os 还原后进行微蒸馏, N - TIMS 进行测量。

测量仪器: Finnigan MAT - 262 固体质谱仪(美国 Thermo 公司);实验室:中国科学技术大学中国科学院壳幔物质与环境重点实验室。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品粒度、矿物组成及主次量成分

为保证样品的均匀性,首先对样品进行粒度分布分析( MASTERSIZER 2000 粒度分析仪,英国马尔文仪器公司),同时对样品的主要矿物组成( X 射线衍射分析)、主量成分( 偏硼酸锂熔矿,等离子体发射光谱法测量)和次量成分( 四酸溶解,等离子体发射光谱法测量)进行分析。从表 1 测定结果可以看出,80.8% 的样品粒度小于 40 μm,94.3% 的样品粒度小于 80 μm。样品中的主要矿物成分为斜纤蛇纹石和绿泥石,主量成分为 SiO<sub>2</sub> 和 MgO,次量成分为 Ni 和 Cu, S 含量达到 4.26%。

表 1 样品粒度、矿物组成及主次量成分

Table 1 Particle size distribution, mineral composition, the major and minor components of the samples

粒度分布		矿物组成		主次量成分			
粒度/μm	体积/%	矿物	w <sub>B</sub> /%	成分	w <sub>B</sub> /%	元素	w <sub>B</sub> /%
<5	28.6	斜纤蛇纹石	36	SiO <sub>2</sub>	31.58	Cu	0.40
<20	34.0	绿泥石	34	MgO	30.49	Pb	0.005
<40	18.2	菱铁矿	10	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.49	Zn	0.006
<80	13.5	闪石	8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.93	Co	0.037
<91	1.49	方解石	4	CaO	1.38	Ni	1.54
<105	1.04	磁铁矿	3	K <sub>2</sub> O	0.12	Cr	0.19
<120	0.59	硫铁矿	3	Na <sub>2</sub> O	0.10	Mn	0.11
<138	0.14	金云母	1	TiO <sub>2</sub>	0.072	S	4.26

### 2.2 溶矿方法的比较

由于 Os 的化学性质复杂 样品中含 Os 矿物需完全溶解 并与 Os 稀释剂在溶矿的过程中达到充分的同位素交换平衡 同时流程空白能够满足实验要求 因此 Carius 管溶矿是目前常用的 Re - Os 同位素系统研究时的溶矿方法<sup>[4]</sup>。然而 有研究者分析产自 Vosges mountains 的蛇纹石化含石榴子石尖晶石橄榄岩(一种变质二辉橄榄岩)中的 Os 含量时 认为采用 Carius 管的方法不能将样品中的 Os 完全溶出 将导致测定结果偏低 而碱熔则完全可以实现<sup>[5]</sup>。

由于金川样品比较复杂 在 X 射线衍射分析中未检出石榴子石和尖晶石这两种矿物 本研究比较了碱熔和 Carius 管两种溶样方法 分别采用同位素稀释 - 等离子体质谱法(ID - ICPMS)和同位素稀释 - 热表面电离质谱法(ID - TRITON)对样品中的 Os 含量进行测定。由表 2 结果可见 分别采用碱熔 ID - ICPMS 和 Carius 管溶矿 ID - TRITON 两种测量方法 金川样品中 Os 平均含量分别为 (16.36 ± 0.52) ng/g (2σ n = 8)和 (16.22 ± 0.12) ng/g (2σ n = 6) 两者吻合较好 说明对于本研究样品 Carius 管溶矿可以将含 Os 矿物完全溶解。

表 2 碱熔和 Carius 管溶矿测定金川样品中 Os 含量  
Table 2 Os contents in the Jinchuan samples using alkali fusion and Carius tube digestion methods

碱熔 - ID - ICPMS			Carius 管 - ID - TRITON		
样品编号	测定值 $w_B / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	不确定度 (2σ)	样品编号	测定值 $w_B / (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	不确定度 (2σ)
080815 - 1	16.30	0.23	LL - 355	16.30	0.12
080815 - 2	16.39	0.25	LL - 356	16.22	0.12
080815 - 3	16.31	0.19	LL - 357	16.14	0.12
080815 - 4	16.51	0.23	LL - 358	16.17	0.12
080815 - 5	16.35	0.24	LL - 359	16.25	0.12
080815 - 6	16.29	0.16	LL - 360	16.21	0.12
080815 - 7	16.81	0.24	平均值	16.22	0.12
080815 - 8	15.87	0.27			
平均值	16.36	0.52			

### 2.3 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值分析结果

按照前述实验流程 现在在 4 个实验室得到的 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值分析结果列于表 3。可以看出 4 个实验室采用不同的化学处理流程及 4 台质谱仪分别进行测量 所得 4 组共计 56 个平行样品的 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值实验 1 为 0.3356 ± 0.0018 (n = 12 2s) 实验 2 为 0.3363 ± 0.0008 (n = 6 2s) 实验 3 为 0.3363 ± 0.0010 (n = 18 2s) 实验 4 为 0.3353 ± 0.0034 (n = 20 2s) 其结果在误差范围内一致 而两台 TRITON 仪器测量的结果几乎相同 且

精度要高于 ICP - MS 和 MAT - 262 其他两种质谱仪器(见图 1) 说明分析方法可靠 分析结果准确。56 个平行样品的 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值平均值为 0.3358 ± 0.0012 (n = 56 2s)。采用 ISOPLOT 软件<sup>[6]</sup>对所得 56 个数据进行加权平均计算 得到研究样品的 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值为 0.33602 ± 0.00022 (置信度 95%)。ICP - MS 测量的数据由于仪器的质量分馏效应及稳定性原因 平均单次测量精度为 0.7% (2s) 其平均结果与加权平均值相比偏低约 0.13%。MAT - 262 测量的 20 个平行样品数据 平均单次样品测量的精度为 0.5% (2s)。

表 3 金川铜镍硫化物样品中 <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位素比值分析  
Table 3 Analytical results of <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os ratio in the Jinchuan copper-nickel-sulfide ore samples

实验流程 (测量仪器)	样品 编号	测定值	不确定度 (2σ)	实验流程 (测量仪器)	样品 编号	测定值	不确定度 (2σ)		
实验 1 (ICP - MS)	060717-8	0.3379	0.0031	实验 2 (TRITON)	LL-355	0.3355	0.0010		
	060717-9	0.3344	0.0024		LL-356	0.3363	0.0010		
	060717-10	0.3359	0.0024		LL-357	0.3364	0.0010		
	060717-11	0.3352	0.0024		LL-358	0.3368	0.0010		
	060717-12	0.3368	0.0024		LL-359	0.3366	0.0010		
	060717-13	0.3354	0.0024		LL-360	0.3363	0.0010		
	060717-14	0.3355	0.0024		平均值	0.3363	0.0010		
	060717-15	0.3355	0.0024		误差(2s)	0.0008			
	060717-16	0.3358	0.0022		RSD/%(2s)	0.23			
	060717-17	0.3347	0.0024						
	060717-18	0.3356	0.0024						
	060717-19	0.3347	0.0024						
	平均值	0.3356	0.0025						
	误差(2s)	0.0018							
	RSD/%(2s)	0.55							
	实验 3 (TRITON)	080108-1	0.3360		0.0008	实验 4 (MAT-262)	060728-1	0.3361	0.0017
		080108-2	0.3369		0.0016		060728-2	0.3368	0.0017
		080108-3	0.3366		0.0007		060728-3	0.3378	0.0021
		080108-5	0.3365		0.0011		060728-4	0.3385	0.0017
080108-7		0.3366	0.0016	060728-5	0.3331		0.0017		
080116-2		0.3362	0.0003	060728-6	0.3323		0.0017		
080116-4		0.3365	0.0008	060728-7	0.3352		0.0022		
080116-5		0.3351	0.0016	060728-8	0.3325		0.0017		
080116-10		0.3360	0.0013	060728-9	0.3322		0.0017		
080123-1		0.3364	0.0006	060728-10	0.3338		0.0017		
080123-3		0.3368	0.0010	060728-11	0.3357		0.0017		
080123-4		0.3360	0.0005	060728-12	0.3349		0.0017		
080123-5		0.3366	0.0010	060728-13	0.3361		0.0017		
080123-6		0.3369	0.0011	060728-14	0.3354		0.0017		
080123-7		0.3364	0.0019	060728-15	0.3366		0.0017		
080123-8		0.3368	0.0018	060728-16	0.3362		0.0017		
080123-9		0.3360	0.0009	060728-17	0.3354		0.0017		
080123-11		0.3354	0.0004	060728-18	0.3366		0.0017		
平均值		0.3363	0.0011	060728-19	0.3351		0.0017		
误差(2s)	0.0010		060728-20	0.3352	0.0017				
RSD/%(2s)	0.29		平均值	0.3353	0.0017				
			误差(2s)	0.0034					
			RSD/%(2s)	1.02					

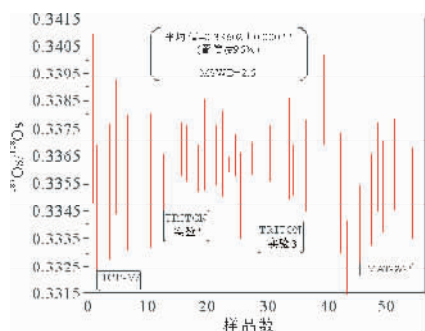


图1 四组实验流程测定结果的精密性比较

Fig.1 Precisions of analytical data from four experiment procedures

由于所取样品有 1/2 是从不同的瓶中取得,另外 1/2 是从同一瓶中取得,其结果与加权平均值相比偏低约 0.21%。相对标准偏差(RSD)也达到 1.02%(2s)。因此,在最终的研制 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  同位素比值分析的标准参考物定值时,应主要选择高准确度和高精度的 TRITON 质谱仪测量结果或者包括 ICP-MS、MAT-262 测量结果在内的加权平均结果。

### 3 结语

在 4 个实验室,采用 3 种质谱仪,完成了金川铜镍硫化物样品中钨同位素比值的高精度分析工作。采用 ISOPLOT 软件对所得 56 个数据进行加权平均计算,在置信度为 95% 的条件下,钨同位素

比值所得结果为  $0.33602 \pm 0.00022$ , 此项工作为研制硫化物 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  同位素比值分析用的标准参考物奠定了良好的基础。

### 4 参考文献

- [1] Du A, Wu S, Sun D, Wang S, Qu W, Markey R, Stain H, Morgan J, Malinovsky D. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenite HLP and JDC [J]. *Geostandard and Geoanalytical Research* 2004, 28(1): 41-52.
- [2] Markey R, Stein H J, Hannah J L, Zimmerman A, Selby D, Creaser R 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.
- [3] Editorial. Standards for publication of isotope ratio and chemical data in chemical geology [J]. *Chemical Geology* 2003, 202: 1-4.
- [4] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low blank rhenium-osmium analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67: 2136-2141.
- [5] Meisel T, Reisberg L, Moser J, Carignan J, Melcher F, Brüggemann G. Re-Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material [J]. *Chemical Geology* 2003, 20: 161-179.
- [6] Ludwig K R. Isoplot 2.01 geochronological toolkit for Microsoft Excel [M]. Berkeley Geochronology Center Special Publication, 1999, No. 1a: 47.

## 国家地质实验测试中心屈文俊研究员论文

### “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” 入选 2007 年度“中国百篇最具影响优秀国内学术论文”

2008 年 12 月 9 日,中国科学技术信息研究所在北京国际会议中心举行“2007 年度中国科技论文统计结果发布会”,公布了“中国百篇最具影响优秀国际学术论文”和“中国百篇最具影响优秀国内学术论文”的评选结果。由科技部直属的中国科学技术信息研究所公布的这一结果,代表了我国科技论文的最高水平。国家地质实验测试中心屈文俊研究员论文“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”在此次评比中荣获“中国百篇最具影响国内学术论文”。这篇论文发表于《岩矿测试》2003 年第 23 卷第 4 期,为国家自然科学基金(No. 49973017)支持项目成果。

为促进我国高影响、高质量科技论文的发表,引导我国的论文增长模式由重视数量向重视质量方向转变,中国科学技术信息研究所自 2007 年开始进行“中国百篇最具影响优秀国际学术论文”和“中国百篇最具影响国内学术论文”的评选,并将这些论文作为我国最具影响的学术论文代表。论文每年评选 1 次,国际论文源为 2007 年被美国《科学引文索引》(SCI)收录的中国论文,国内论文源为 2007 年被中国科技论文与引文数据库(CSTPCD)收录的国内论文。

在论文的全面评定中,采用定性和定量相结合,即文献计量和专家评估相结合的方式,文献计量指标包括:论文的创新性、发表论文的期刊水平、是否处于研究前沿、是否属于研究热点、论文的合作强度、论文的文献类型、论文的完整性、论文的参考文献情况、论文他引量等。