

文章编号: 0254-5357(2007)06-0431-05

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

储著银¹, 陈福坤¹, 王伟^{1,2}, 谢烈文³, 杨岳衡³

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所 固体同位素地球化学实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院研究生院地球科学学院, 北京 100039;

3. 中国科学院地质与地球物理研究所 MC-ICPMS 实验室, 北京 100029)

摘要:报道了采用新型 IsoProbe-T 热电离质谱计测定 Os 含量及其同位素组成和 Neptune 多接收器等离子体质谱仪(MC-ICPMS)测定 Re 含量的分析方法。样品化学处理采用 Carius 管溶样、小型蒸馏法分离和微蒸馏法纯化提取 Os 以及阴离子树脂交换分离 Re 的方法。采用 IsoProbe-T 质谱计测定 Os 同位素组成具有灵敏度高和精度高的特点。对溶液标样,采用多法拉第接收器系统测定 Os 总量低至 0.2 ng 的样品时,平均¹⁹²Os¹⁶O₃⁻离子流强度可达 100 mV 以上并可维持约 20 min,其¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 同位素比值的测定精度可优于 0.1%(1RSD)。采用所建立的化学分离流程和高精度质谱测量方法,测定了铂族元素橄榄岩标样 WPR-1 中 Re、Os 含量和 Os 同位素组成,测定结果与文献报道值在误差范围内吻合。

关键词:铼;钨;高精度 Os 同位素比值测量;负离子热电离质谱法;多接收器等离子体质谱法(MC-ICPMS);地质样品

中图分类号:0611.7;0614.713;0614.824;0657.63

文献标识码:A

High-precision Measurement for the Concentration and Isotopic Composition of Rhenium and Osmium in Micro-amount of Geological Samples

CHU Zhu-yin¹, CHEN Fu-kun¹, WANG Wei^{1,2}, XIE Lie-wen³, YANG Yue-heng³

(1. Laboratory for Radiogenic Isotope Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. School of Earth Sciences,

Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. MC-ICPMS Laboratory, Institute of Geology and Geophysics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: This paper presents the methods for determinations of Os content and measurement of Os isotopic ratios of geological samples by a new thermal ionization mass spectrometer (TIMS, IsoProbe-T) and determination of Re content by Neptune Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICPMS). Samples were digested using Carius tube method. The Savillex[®] Teflonware distillation and micro-distillation methods were used for Os separation and anion exchange method for Re separation. Measurement of Os isotopic ratios by IsoProbe-T mass spectrometer provides advantages of high sensitivity and high precision. When Os standard solution (containing 0.2 ng Os) is measured, the signal intensity of ¹⁹²Os¹⁶O₃⁻ can reach to 100 mV

收稿日期:2007-06-10;修订日期:2007-07-17

基金项目:国家自然科学基金项目资助(40525007);科技部国家重点基础研究发展计划项目资助(2006CB403505)

作者简介:储著银(1970-),安徽霍山人,博士,副研究员,同位素地球化学专业。E-mail:zhychu@mail.igcas.ac.cn。

and last for about 20 minutes with precision of better than 0.1% RSD for $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. By combination of the Re-Os chemical separation procedure presented in this study with high-precision TIMS determination, PGE standard reference peridotite (WPR-1) has been analyzed with satisfactory results.

Key words: rhenium; osmium; high-precision measurement for isotopic ratio of osmium; negative ion thermal ionization mass spectrometry; multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry; geological sample

Re-Os 同位素体系在地幔地球化学、金属矿床硫化物定年、壳幔相互作用、岩浆物质来源示踪、成矿物质来源示踪、核幔相互作用、天体演化、海洋地球化学和黑色页岩定年等领域已获得广泛应用^[1]。目前 Re-Os 同位素分析方法主要有负热电离质谱法(N-TIMS)和多接收器等离子体质谱法(MC-ICPMS)两种方法^[2],二者各有优缺点。尽管目前国内已有多家单位开展了 Re-Os 同位素分析工作^[3-12],但目前报道的方法或采用常规 ICP-MS 仪器测定,Os 同位素精度受到限制,或采用 N-TIMS(MAT 262)或 MC-ICPMS 测定,但灵敏度不够高,而多采用离子计数器测定。本文报道 Carius 管溶样-小型蒸馏-微蒸馏 Re-Os 同位素分析流程,Re 含量采用阴离子树脂分离纯化后用 Neptune MC-ICPMS 测定,Os 同位素组成采用新型 IsoProbe-T 热电离质谱计负离子方式多法拉第杯系统测定。方法用于铂族元素橄榄岩标样 WPR-1 的测定,获得了满意的结果。

1 仪器和主要试剂

新型 IsoProbe-T 多接收器热电离质谱计(美国 ThermoElectron 仪器公司)配备 9 个法拉第杯、7 个 Channeltron 离子计数器、1 个分立式打拿极电子倍增器(ETP)和 1 个 Daly 检测器。

NEPTUNE 多接收器等离子体质谱仪(美国 ThermoElectron 仪器公司):带微量同心雾化器,溶液提取速率 50 $\mu\text{L}/\text{min}$,配备 9 个法拉第杯和 4 个二次电子倍增器(SEM)检测器。

溶样采用北京玻璃仪器厂加工的 Carius 管,为厚壁硼玻璃管,主体部分长 20 cm、内径 1.8 cm、外径 2.2 cm,细颈部分长 6 cm、外径 1 cm、内径 0.7 cm。实验过程使用的 Teflon 器皿均为美国 Savillex 公司生产,有 Teflon PFA 尖底瓶(5 mL)、Teflon PFA 管(外径 3.175 mm、内径 1.65 mm)、Teflon PFA 管形瓶(规格 33 mL、15 mL 和 10 mL)和 Teflon Savillex®#24 瓶盖。Teflon 器皿和 Carius 管均采用 $\varphi=50\%$ (体积分数,下同)的反王水浸煮两次并用

Milli-Q 超纯水清洗多次。

Os 同位素测量采用美国 H. Cross 公司生产的铂带[厚 0.030 mm、宽 0.76 mm,纯度 $w(\text{Pt}) > 99.999\%$]。

Re 分离纯化采用 Bio-Rad AG 1 \times 8 阴离子树脂(0.074 ~ 0.147 mm),使用之前用 Milli-Q 超纯水、纯化 HCl 和纯化 HNO_3 反复清洗,并用 Milli-Q 水浸泡 48 h 以上。

Re 稀释剂以 3 mol/L HCl 溶液为介质, ^{185}Re 浓度为 1.80 ng/mL,同位素丰度为 ^{185}Re 96.68% 和 ^{187}Re 3.32%。

Os 稀释剂以 3 mol/L HCl 溶液为介质, ^{190}Os 浓度为 4.45 ng/mL,同位素丰度为 ^{184}Os < 0.01%、 ^{186}Os 0.02%、 ^{187}Os 0.037%、 ^{188}Os 0.34%、 ^{189}Os 0.97%、 ^{190}Os 96.97%、 ^{192}Os 1.67%。

Re 和 Os 稀释剂浓度经 Os 标准溶液和国家地质实验测试中心研制的辉钼矿标样 HLP 和 JDC^[13] 多次标定。

实验使用的 HCl 为 MOS 纯,Teflon 双瓶蒸馏两次,HBr 为瑞典 Acros 公司产品($\varphi=48\%$),双瓶亚沸蒸馏一次, HNO_3 为 MOS 纯,通高纯氮气 120 $^\circ\text{C}$ 煮沸 3 ~ 4 h 除去 Os 杂质,然后 Teflon 双瓶蒸馏两次。氧化剂为 80 g/L CrO_3 的 6 mol/L H_2SO_4 (MOS 纯)溶液,通氮气 120 $^\circ\text{C}$ 加热 120 min 除去 Os 杂质。测量 Os 同位素比值时使用的发射剂为分析纯 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液(0.6 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$)。

2 实验方法

2.1 样品分解

称取约 2 g(精确至 0.0001 g)样品粉末,通过洗净烘干的玻璃漏斗装入洗净并烘干的 Carius 管中,加入适量的 Re 和 Os 稀释剂。通过漏斗加入 3 mL 浓 HCl 后,将管子下部浸入液氮-乙醇浆状混合物(温度约 -50 $^\circ\text{C}$ 至 -80 $^\circ\text{C}$)中冷冻,然后加入 6 mL 浓 HNO_3 。用氧气-液化石油气火焰封闭 Carius 管,检查无泄露后,回温至室温,摇匀和超声振荡。将 Carius 管放入不锈钢钢套,置入烘箱中

230 °C 加热 70 h 左右。溶样完成后,待 Carius 管完全冷却,取出 Carius 管,采用液氮-乙醇混合物冷冻 Carius 管下部,开启管子。

2.2 铼样品分离纯化

2.2.1 小型蒸馏法分离铼

分离纯化 Os 样品的小型蒸馏装置如图 1 所示^[9]。待 Carius 管中样品溶液在冰水浴中回温后,将 Carius 管中的样品溶液转入 33 mL Savillex® PFA 管形瓶中,加入少量 Milli-Q 水洗涤 Carius 管内壁并转入管形瓶中,加盖两侧带孔的 Savillex® PFA 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,置入于冰水浴的玻璃试管中。将管形瓶置于 115 °C 电热板上加热,进气管通入高纯氮气,气流速度每秒 2~3 个气泡,使得蒸馏出的 OsO₄ 被 HBr 吸收。蒸馏 2 h 后,将含 Os 样品的 HBr 吸收液转移入 15 mL Savillex® PFA 管形瓶中,加盖密闭在 80 °C 电热板上加热过夜,使 Os 完全转化为 OsBr₆²⁻。实验表明,小型蒸馏法 Os 回收率大于 80%。由于小型蒸馏装置使用的 PFA 器皿体积较小,有利于降低化学流程本底。

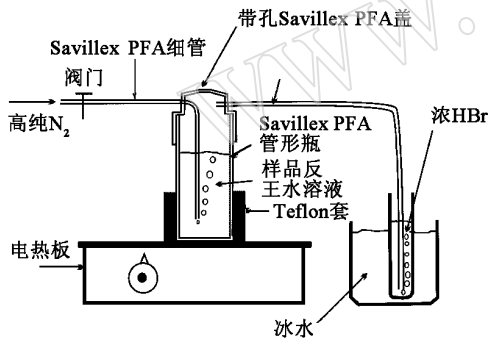


图 1 分离纯化铼样品的小型蒸馏装置

Fig. 1 Schematic diagram of Teflonware distillation apparatus for separation and purification of Os samples

2.2.2 微蒸馏法纯化铼

将含 Os 样品的 HBr 溶液蒸发至一小滴,转移到 Savillex® PFA#24 锥底瓶的瓶盖中央并蒸干,冷却至室温。在锥底瓶尖端加 15 μL 浓 HBr,加 50 μL CrO₃ 氧化剂溶液于瓶盖的样品上,迅速以倒置位拧紧锥底瓶,包上铝箔(尖端不要包上铝箔)。将锥底瓶置于 80 °C 电热板上加热 3 h 以上,使 Os 被氧化成 OsO₄ 并被锥底瓶尖端的 HBr 吸收,还原成 OsBr₆²⁻。放置 2~3 h 或过夜后,将锥底瓶尖端

的溶液蒸干,供负热电离质谱计(N-TIMS)测试。

2.3 阴离子树脂交换法分离铼

将洗净的 0.6 mL 阴离子树脂装入到石英玻璃交换柱内,依次用超纯水、5 mL 0.8 mol/L HNO₃、10 mL 8 mol/L HNO₃ 洗涤之后,用 5 mL 0.8 mol/L HNO₃ 溶液平衡交换柱。将小型蒸馏分离 Os 之后的残液蒸干,加入 5 mL 0.8 mol/L HNO₃,加热使其溶解。转入 15 mL 离心管中,以 4000 r/min 速度离心分离样品 10 min 左右。吸取离心管内样品清液转移至交换树脂柱内,依次用 5 mL 0.8 mol/L HNO₃、10 mL 1 mol/L HCl 和 5 mL 0.8 mol/L HNO₃ 淋洗交换柱之后,用 6 mL 8 mol/L HNO₃ 解析 Re 样品。Re 洗脱液蒸干后,加 0.5~1.0 mL 0.8 mol/L HNO₃ 溶解样品,供 MC-ICPMS 测定。标准溶液产率实验表明,采用阴离子交换树脂分离,Re 回收率大于 95%。

2.4 铼同位素比值测定

2.4.1 点样方法

金属 Pt 灯丝带在空气中烧至亮红 5~10 min 之后,降下电流,待灯丝冷却后,将待测样品用 1~2 μL 浓 HBr 溶解,分次转移至 Pt 灯丝带中央部位,调节灯丝电流至 1.2~1.5 A,缓慢蒸干样品,然后,分次加入 2~4 μL 发射剂覆盖于样品上,调节灯丝电流至 1.2~1.5 A 蒸干。采用少量多次点样方法,防止样品和发射剂在 Pt 灯丝带表面扩散。

2.4.2 负热电离质谱法测定铼同位素比值

将样品置入质谱仪离子源中,待离子源真空低于 10⁻⁶ Pa (10⁻⁸ mbar) 后,在低于样品蒸发温度条件下,程序化缓慢升温,预热样品 20~40 min,然后,调节输氧阀输入高纯氧气于离子源内,使离子源真空维持在约 3 × 10⁻⁵ Pa,开始样品测试过程。首先调节灯丝电流至约 1.70 A,用离子计数器监测 Os 同位素信号强度,缓慢升温,必要时转为法拉第接收器测定,待离子流信号达到预期强度并较稳定时开始 Os 同位素比值测定。实验发现,离子流强度随 Os 样品量及 OsO₃⁻ 发射效率不同而不同,一般对溶液标样,¹⁹²Os¹⁶O₃⁻ 离子流强度可达到 200~600 mV/ng (Os),当 Os 样品量低至 0.2 ng 时,¹⁹²Os¹⁶O₃⁻ 离子流信号强度可达 100 mV 以上,并可稳定维持约 20 min。而据报道^[9],采用 MAT 262 测定 Os 同位素,测定含 1 ng Os 的溶液标样时,¹⁹²Os¹⁶O₃⁻ 的平均离子流强度仅约 (57 ± 23) mV。当 Os 样品量少于 0.2 ng 时,应采用离子计数器测定。橄榄岩中的 Os 含量相对较高(10⁻⁹级) 2 g 左右的岩石样品,通常获

得的 $^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$ 信号强度达100 mV以上至数百mV, $^{187}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$ 信号强度达5 mV以上,可用多法拉第杯系统较高精度地测量Os同位素比值。在测定过程中,通过监测质量数233的信号强度,校正 $^{187}\text{ReO}_3^-$ 对 $^{187}\text{OsO}_3^-$ 的干扰。测定过程中,离子源可能产生电子流而导致离子光学系统偏转。因此,在调节至合适信号强度后,可适当降低灯丝电流牺牲灵敏度,以防止数据采集过程中产生电子流。

采用法拉第杯系统测定,一般每个样品采集60~120组数据(5~10个数据块),测定时间15~30 min,视离子流、数据精度情况而定。若 $^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$ 离子流强度达100 mV以上,10~15 min后, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值精度即可优于0.1%(1RSD)。若采用离子计数器跳峰测定,则每个样品约需测定2 h。

本文采用同位素稀释法,一次性获得Os同位素比值和含量,分析结果脱机处理。为避免不同样品的 ^{187}Os 丰度不同而导致($^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$)/($^{188}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$)比值偏离3.092203^[10],先采用逐级剥氧法以等概率模型进行氧校正^[5,8],获得金属离子Os同位素比值,然后用测得的混合比来扣除稀释剂对样品 $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值的贡献,进而采用 $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值3.08271^[11]进行Os同位素比值的标准化,最后以分馏校正后的混合比计算扣除稀释剂对样品 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值的影响^[14-15]。

2.5 多接收器等离子体质谱法测定铼

仪器优化后,用法拉第杯监测Re信号强度。若Re强峰信号强度低于5 mV,采用SEM离子计数器动态跳扫方式测定Re同位素比值;当Re强峰信号强度大于5 mV,则采用法拉第杯静态方式测定Re同位素比值。一般测定1 ng/mL的Re标准溶液, ^{187}Re 的信号可达20~40 mV。实际工作中,一般当Re标准溶液浓度大于0.1 ng/mL时,即可采用法拉第杯较准确地测定Re同位素比值。Re同位素分馏可采用 $^{193}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$ 校正^[16]或采用普通Re外标校正^[9]。普通Re标准溶液的重复测定结果表明,尽管 $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ 测定值较推荐值(1.6738)偏高1%~3%,但在一定时间段内,测定结果的平行性较好。对于Re含量很低(如橄榄岩, 10^{-9} ~ 10^{-12} 级)的样品,通常采用SEM离子计数器动态跳扫方式测定, ^{191}Ir 和 ^{193}Ir 的测定将增加测量时间。因此,本文采用普通Re标准外标校正Re同位素质量分馏效应。在测定过程中,监测 ^{192}Os 信号强度以校正 ^{187}Os 对 ^{187}Re 的同质异位素干扰。采用法拉第杯静态方

式测定时,每个样品测量时间约2 min,而采用SEM动态跳扫方式测定时,测定时间大致6 min。不同样品Re记忆效应有所不同,换样过程中依次采用0.3 mol/L HNO₃、0.2 mol/L HCl-0.5 mol/L HNO₃和0.3 mol/L HNO₃反复清洗进样系统。若测定橄榄岩样品,由于Re含量很低(10^{-9} ~ 10^{-12} 级),应清洗至 ^{185}Re 和 ^{187}Re 信号强度低于50 cps。通常每测定10个样品后,测定0.1 ng/mL和1 ng/mL Re标准溶液监测仪器质量分馏的稳定性。

3 结果与讨论

3.1 铼标准溶液同位素比值测量

目前尚无统一的Os溶液标准样。本文对Os标准溶液的多次测定结果表明,除 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值外,其他同位素比值均与参考值^[11]在误差范围内一致。30次测定不同浓度的Os标准溶液(Os样品量20 ng~50 pg),其 $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值的测定结果如图2所示。Os样品量低至0.2 ng时, $^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$ 离子流强度可达100 mV以上,并可稳定维持约20 min,采用多法拉第杯接收器测定, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值精度可优于0.1%(1RSD)。即使Os样品量低至50~100 pg,采用法拉第杯测定仍可获得较准确的测定结果。

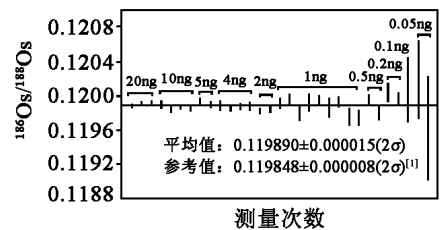


图2 N-TIMS测定标准溶液Os同位素比值 $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Fig. 2 Measurement of isotopic ratio of $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ in standard solutions by N-TIMS

3.2 铂族元素岩石标样铼、钨及钨同位素组成分析

采用建立的方法分析了铂族元素橄榄岩标样WPR-1中Re、Os含量及Os同位素组成,结果见表1。该样品的Re和Os含量较高,分析结果表明,Re和Os含量及Os同位素比值重复性较好,Re含量测定结果与Meisel等^[17]报道值较一致,Os含量和Os同位素比值在误差范围内与澳大利亚Macquarie大学GEMOC^[18]的测定结果一致。

表1 铂族元素橄榄岩标样 WPR-1 的分析

Table 1 Analytical results of Re-Os in peridotite standard sample WPR-1

样品 编号	$w_B/10^{-9}$		$m(^{187}\text{Re})/$ $m(^{188}\text{Os})$	$m(^{187}\text{Os})/m(^{188}\text{Os})$ ($\pm 2\sigma$)
	Re	Os		
1	10.18	16.40	2.999	0.14483 \pm 0.00006
2	11.03	16.41	3.245	0.14474 \pm 0.00011
3	10.61	16.35	3.134	0.14464 \pm 0.00009
4	10.66	16.92	3.041	0.14495 \pm 0.00011
平均值	10.62	16.52	3.105	0.14479 \pm 0.00026
参考值	10.83 ^[17]	16.72 ^[18]	3.267	0.14521 \pm 0.00089 ^[18]

3.3 流程铼和钨本底

全流程本底多次测定结果表明,全流程 Re 本底小于 2 pg,Os 本底 3~6 pg。Os 本底值稍高,其 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值约为 0.1475。经检查获知 Os 本底来源 灯丝 + 发射剂 < 0.3 pg, 3 mL HCl < 1 pg, 10 mL HBr < 1 pg, 50 μL $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化剂溶液 < 0.5 pg, 6 mL HNO_3 及实验器皿记忆效应 1~3 pg。目前本工作正在尝试进一步降低全流程 Os 本底。

4 结语

报道了采用负热电离质谱计测定地质样品 Os 含量及其同位素比值和多接收器等离子体质谱法测定 Re 含量的 Re-Os 同位素分析流程。所采用的新型热电离质谱计 IsoProbe-T 具有高灵敏度和高精度的特点,对微量 Os 样品(低至 0.2 ng),可以采用多法拉第接收器系统测定 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值,测定精度可优于 0.1% (1RS D)。测定了铂族元素橄榄岩标样 WPR-1 中 Re、Os 含量和 Os 同位素组成,获得的分析结果与文献报道值在误差范围内吻合。

致谢:感谢中国科学院地质与地球物理研究所吴福元研究员和周新华研究员对本工作的支持。在实验过程中得到美国马里兰大学 R. J. Walker 教授、日本海洋科学与技术中心 Suzuki 研究员、中国科学技术大学支霞臣教授和国家地质实验测试中心杜安道研究员无私的技术指导。中国科学院地质与地球物理研究所同位素地球化学实验室同事张福松、蒋文毓、裘冀、李潮峰、李秋立、李向辉、王秀丽和肖平协助和参与实验工作。

5 参考文献

[1] Shirey S B, Walker R J. The Re-Os Isotope System in Cosmochemistry and High-temperature Geochemistry

[J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 1998, 26: 423-500.

- [2] Reisberg L, Meisel T. The Re-Os Isotopic System: A Review of Analytical Techniques [J]. *Geostandards Newsletters*, 2002, 26(3): 249-267.
- [3] 杜安道,何红蓼,殷宇万,等. 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.
- [4] 孙卫东,彭子成,王兆荣,等. 负热电离质谱技术在钨同位素测定中的应用[J]. *质谱学报*, 1997, 18(2): 7-15.
- [5] 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.
- [6] 杜安道,赵敦敏,王淑贤,等. 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[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(4): 247-252.
- [7] 屈文俊,杜安道. 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[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(4): 254-257.
- [8] 高洪涛,赵敦敏,杜安道,等. 铼-钨测年方法研究[J]. *岩矿测试*, 1999, 18(3): 176-180.
- [9] 孟庆,郑磊,夏琼霞,等. 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): 92-96.
- [10] 郑磊,支霞臣,靳永斌. 负热电离质谱法测量 Os 同位素组成的质量分馏校正[J]. *质谱学报*, 2004, 25(4): 193-197.
- [11] 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): 325-331.
- [12] 李杰,梁细荣,董彦辉,等. 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.
- [13] Du A, Wu S, Sun D, et al. Preparation and Certification of Re-Os Dating Reference Materials: Molybdenites HLP and JDQ [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 41-52.
- [14] 乔广生,储著银. 多接收钨同位素比值与含量一次性质谱分析方法:中国, ZL 99125079.6 [P]. 1999-11-26.
- [15] Lee C T, Yin Q Z, Lee T C. An Internal Normalization Technique for Unmixing Total-spiked Mixtures with Application to MC-ICP-MS [J]. *Computer and Geosciences*, 2001, 27: 577-581.
- [16] 梁细荣,李杰,漆亮,等. 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): 1-6.
- [17] Meisel T, Moser J. Reference Materials for Geochemical PGE Analysis: New Analytical Data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by Isotope Dilution ICP-MS in 11 Geological Reference Materials [J]. *Chemical Geology*, 2004, 208: 319-338.
- [18] O'Reilly S Y. Analytical Methods Used in GEMOC [EB/OL]. Australia: Macquarie University, 2006 [2007-05-30]. <http://www.es.mq.edu.au/GEMOC/AnMethods/AnalyticalMeth.html>.