

半封闭硝酸溶解体系 ICP - MS 快速测定辉钼矿的 Re - Os 年龄及 Re 含量

杨雪^{1,2}, 李超^{2,3*}, 李欣尉^{2,3}, 杜安道^{2,3}, 周利敏^{2,3}, 屈文俊^{2,3}

(1. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 中国地质科学院 Re - Os 同位素地球化学重点实验室, 北京 100037)

摘要: Re - Os 法能够直接厘定内生金属矿床成矿时代,但是封闭 Carius 管法化学流程复杂,且有一定的危险性。本文建立了一种简便快速测定辉钼矿 Re - Os 年龄及其 Re 含量的方法。用 3 mL 浓硝酸在 10 mL 比色管中溶解 5 ~ 15 mg 辉钼矿样品,将溶液中的钼酸沉淀分离后稀释定容,直接采用质谱测量 187 和 185 质量数比值(M187/M185)。利用辉钼矿 Re - Os 年龄标准物质 JDC 和 HLP 的 M187/M185 值与其年龄的正相关线性关系计算未知辉钼矿样品的 Re - Os 年龄,并通过¹⁸⁵Re 计数利用相对法计算 Re 含量。本方法应用于测量 13.26 ~ 2130 Ma 的辉钼矿,Re - Os 年龄的测定值与推荐值的相对偏差多数在 0.36% ~ 7.42% 之间,由于放射性积累较多,长年龄样品测量的准确度较高。与传统 Carius 管法相比,该方法不需要加入稀释剂,省去了封闭和打开 Carius 管环节以及 Re - Os 分离纯化流程,适合于辉钼矿 Re - Os 年龄的初步分析。

关键词: 辉钼矿; Re - Os 年龄; Re 含量; 187 和 185 质量数比值; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: P597.3; O657.63

文献标识码: A

Re - Os 同位素定年法是金属矿床年代学中不可或缺的技术手段之一。Re 和 Os 都属于高亲铁元素,因此不同于 U - Pb、Ar - Ar、Rb - Sr、Sm - Nd 等同位素体系,Re - Os 可以直接厘定内生金属矿床的年龄^[1-2]。由于近年来超净实验室的建立、化学流程的改进^[3-4]以及各种质谱仪的研制^[5-8],使 Re - Os 定年法的精度不断提高,同一矿床所得到的辉钼矿 Re - Os 年龄与锆石 U - Pb 年龄相差约为 1%^[9-11],成岩年龄与成矿年龄的吻合使得 Re - Os 法在钼矿、铜矿、钨矿等金属矿床年代学研究中得到了广泛的应用^[12-14]。

辉钼矿由于具有极高含量的 Re 以及极低含量的初始 Os,被地质学家公认为是 Re - Os 同位素定年的最佳对象之一。目前,国内外实验室利用同位素稀释 Carius 管封闭对 Re - Os 同位素进行分析^[2,15],首先采用逆王水将辉钼矿样品在封闭 Carius 管中溶解,并使得样品与混合稀释剂 Re - Os

同位素达到交换平衡,然后分离 Re 和 Os,采用四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)测定样品中 Re、Os 同位素比值,最后通过计算得到所需要的数据^[2,16]。Os 的分离方法主要有蒸馏法和萃取法,目前通常使用常规蒸馏^[17]和 Carius 管直接蒸馏^[17-18];Re 的分离方法主要有阴离子交换法^[3,19-21]和丙酮萃取法^[21-22]。由于使用了混合稀释剂,传统 Re - Os 法的精度进一步提升^[23],但是也有一些问题需要注意。首先,稀释剂的加入量以及混合稀释剂的 Re/Os 值有着严格的要求,只有加入最合适的稀释剂才会得到最准确的年龄^[5];其次,在溶样过程中需要达到样品与稀释剂的同位素交换平衡。为了得到更精确的 Re - Os 年龄与 Re 含量,需要对样品进行初测,加入合适的稀释剂,并完成同位素交换平衡^[24]。传统的 Re - Os 法化学流程长,且有一定的危险性,并且需要在超净实验室中对 Re、Os 进行化学分离^[16,25-26],进行初测后确定稀释

收稿日期: 2015 - 03 - 17; 修回日期: 2016 - 01 - 05; 接受日期: 2016 - 01 - 10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41203037); 国土资源地质大调查项目(12120113015500)

作者简介: 杨雪,硕士研究生,研究方向为同位素地球化学。E-mail: 374506992@qq.com。

通讯作者: 李超,助理研究员,从事 Re - Os 同位素研究。E-mail: Re - Os@163.com。

剂的加入量,使得工作量很大。因此,需要建立一种简单、快速的测定辉钼矿 Re-Os 年龄方法。

由于辉钼矿中的 Os 均为¹⁸⁷Re 衰变而成的¹⁸⁷Os,不同年龄的辉钼矿具有不同的¹⁸⁵Re/(¹⁸⁷Re + ¹⁸⁷Os) 比值,质谱测量 187 和 185 质量数比值 (M187/M185) 也会随年龄长短而发生变化。杜安道等^[2,27]通过数学公式推导,发现 M187/M185 值与其年龄呈线性关系。本文尝试提出一种溶解样品的新方法,即在不完全封闭条件下,不加入稀释剂,采用纯硝酸溶解辉钼矿样品,将溶液中的钼酸沉淀分离后稀释定容,直接采用 ICP-MS 和 MC-ICP-MS 测量 M187/M185 值,通过辉钼矿 Re-Os 年龄标准样品的 M187/M185 值与其年龄的线性关系求得未知辉钼矿样品的 Re-Os 年龄,并利用相对法求出 Re 含量,建立了一种简单、快速的测定辉钼矿 Re-Os 年龄及其 Re 含量的方法。

1 辉钼矿的 M187/M185 值与 Re-Os 年龄的线性关系

由于¹⁸⁷Re 经过 β 衰变生成¹⁸⁷Os,由放射性衰变公式得:

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

式中:λ 为衰变常数;t 为辉钼矿年龄;(¹⁸⁷Os)_i 是矿物形成时的¹⁸⁷Os,由于辉钼矿中基本没有 Os,因此公式可以变成:

$$^{187}\text{Os} = ^{187}\text{Re}(e^{\lambda t} - 1) \quad (2)$$

则,辉钼矿的年龄为^[27]:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{187}\text{Re}} + 1\right) \quad (3)$$

由于 Re 半衰期很长,因此:

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

将公式(4)代入公式(3)得:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{^{187}\text{Os}}{^{187}\text{Re}} \quad (5)$$

因此,只要测定样品中的¹⁸⁷Re/¹⁸⁷Os 就能通过公式(5)计算得到辉钼矿年龄。

辉钼矿中质量数为 187 的同位素为¹⁸⁷Re 和¹⁸⁷Os,且¹⁸⁷Os 都是由¹⁸⁷Re 衰变而成,因此质量数为 187 的同位素和质量数为 185 的同位素的比值 (M187/M185) 为:

$$\begin{aligned} \frac{\text{M187}}{\text{M185}} &= \frac{^{187}\text{Re} + ^{187}\text{Os}}{^{185}\text{Re}} = 1.6738 + \frac{^{187}\text{Os}}{^{187}\text{Re}} \\ &= 1.6738 + \frac{^{187}\text{Os}}{^{187}\text{Re} \cdot 0.5974} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{^{187}\text{Os}}{^{187}\text{Re}} = \left(\frac{\text{M187}}{\text{M185}} - 1.6738\right) \times 0.5974 \quad (7)$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\text{M187}}{\text{M185}} - 1.6738\right) \times 0.5974 \quad (8)$$

通过公式(8)可以推断出年龄越老的样品,M187/M185 值越大;当年龄为 0 时,M187/M185 值为 Re 自然丰度¹⁸⁷Re/¹⁸⁵Re 值。虽然 Re 和 Os 在质谱测量过程中由于雾化效率、电离效率等差异,导致相同浓度的 Re、Os 在仪器中的响应值不一致,但是,在理论上通过与已知年龄的标准样品的 M187/M185 值进行比对,能够得到未知样品的 Re-Os 年龄。

2 实验部分

2.1 仪器和主要试剂

X-Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司):1 ng/g Re 计数为 20000 cps。

MC-ICP-MS(Neptune 美国 ThermalFisher 公司):1 ng/g Re 计数为 14.4 mV。

离心机。10 mL 比色管,5 mL 玻璃离心管,10 mL 玻璃离心管。

Re 标准样品(Re 含量 15.88 ng/g,8.013 ng/g)。

Re-Os 定年标准物质:GBW04435(HLP,粉碎至 200 目),GBW04436(JDC,粉碎至 200 目)。

已知年龄辉钼矿样品 5 份(编号 Mo-1 ~ Mo-5)。Mo-1 ~ Mo-5 为不同年龄、不同地区、不同类型的辉钼矿,其中 Mo-1 ~ Mo-4 样品粉碎至 200 目,Mo-5 样品不粉碎。

超纯硝酸(优级纯,经煮沸除 Os),Milli-Q 水(18.2MΩ·cm)。

2.2 实验方法

准确称取一定质量样品与标准样品于 10 mL 比色管中,加入 3 mL 10 mol/L 硝酸,再将比色管盖上瓶盖后放入烘箱中,在一定温度下加热,溶解,每隔半小时观察一次现象,并振荡比色管;1.5 h 后取出。由于在高温条件下辉钼矿中的 MoS₂ 会与硝酸反应生成钼酸沉淀,使溶液中的大量 Mo 从基体中分离,因此待测溶液的基体效应可忽略不计。将溶液转移至离心管中在 2000 r/h 条件下离心 10 min。准确移取一定量溶液到比色管中定容,采用质谱测量,并使用外标法对质量分馏进行校正。为了使得到的 M187/M185 值更接近于真实值,每测量一个样品后测量一个比值标准溶液,根据比值标准溶液的分馏对样品的质量分馏进行校正^[28-29],最后通过 M187/M185 值计算样品的 Re-Os 年龄,通过¹⁸⁵Re 计数值计算样品 Re 含量。

3 结果与讨论

3.1 实验条件对 Re-Os 年龄和含量的影响

3.1.1 溶样温度的影响

温度越高越有利于样品的溶解,然而,浓硝酸的沸点为 120℃,温度过高会造成 OsO₄ 的挥发丢失,采用 2.2 节建立的实验方法分别对 2 个辉钼矿 Re-Os 年龄标准物质(JDC 和 HLP)以及 2 个待测辉钼矿样品(Mo-2 和 Mo-4)在 90℃ 和 120℃ 下进行溶解,并采用 X-Series 质谱仪对溶液的 M187/M185 值进行测量,通过计算获得 Re-Os 年龄的两组数据见表 1(本文各表中未知样品的 Re-Os 年龄和 Re 含量的推荐值均为 Carius 管同位素稀释法的分析结果)。

实验结果显示,在 120℃ 与 90℃ 条件下,所得到的每件样品 M187/M185 值与同位素稀释 Carius 管法所得到的辉钼矿 Re-Os 模式呈正相关(图 1)。这表明通过已知 Re-Os 年龄的辉钼矿标准样品以及 M187/M185 值按照线性规律就可以得到未知辉钼矿样品的 Re-Os 年龄。

利用该线性规律对未知辉钼矿样品进行年龄计算。结果如表 1 所示,在 90℃ 条件下,Mo-4 计算年龄为 163.7 Ma,同位素稀释法推荐年龄为 163.0 Ma;Mo-2 计算年龄为 285.8 Ma,同位素稀释法推荐年龄为 297.5 Ma。在 120℃ 条件下,Mo-4 计算年龄为 157.6 Ma,同位素稀释法推荐年龄为 163.0

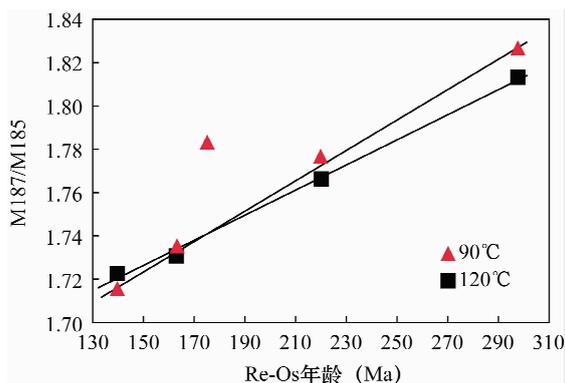


图 1 90℃ 与 120℃ 溶样得到的年龄与 M187/M185 关系图
Fig. 1 The relationship between age and M187/M185 value measured at 90℃ and 120℃

Ma;Mo-2 计算年龄为 316.2 Ma,同位素稀释法推荐年龄为 297.5 Ma。在含量计算上,利用已知含量的 Re 标准样品 JDC 的 ¹⁸⁵Re 计数和未知辉钼矿样品的 ¹⁸⁵Re 计数,按照相对法计算得到未知辉钼矿样品的 Re 含量。表 1 数据显示,在 120℃ 与 90℃ 下将样品溶解后,计算得到的 Re 含量和年龄与其推荐值的误差都较小且非常接近。因此,使用该方法在 90℃ 和 120℃ 下溶样均可得到较准确的年龄和 Re 含量。但是为了缩短反应时间,保证溶解效果,得到更准确的测量结果,本研究采用 120℃ 溶样温度作为实验条件。

表 1 不同年龄辉钼矿样品 90℃ 和 120℃ 条件下 M187/M185 值

Table 1 M187/M185 values of samples with different ages dissolved at 90℃ and 120℃

样品编号	取样量 (mg)	温度 (℃)	M187/M185	s	Re-Os 年龄计算值 (Ma)	Re-Os 年龄推荐值 (Ma)	相对偏差 (%)	Re 含量计算值 (ng/g)	Re 含量推荐值 (ng/g)	相对偏差 (%)
JDC	9.98	90	1.7144	0.0036	137.8	139.6	-1.30	16.34	17.39	6.06
JDC	9.94	90	1.7173	0.0031	141.5	139.6	1.39	17.38	17.39	0.04
Mo-4	5.22	90	1.7356	0.0027	165.5	163.0	1.52	192.2	196.2	2.06
Mo-4	5.97	90	1.7327	0.0033	161.8	163.0	-0.76	175.1	196.2	10.8
HLP	5.57	90	1.7780	0.0042	221.1	221.4	-0.15	265.8	283.8	6.35
HLP	5.34	90	1.7763	0.0032	218.8	221.4	-1.16	262.7	283.8	7.43
Mo-2	5.45	90	1.8281	0.0010	286.8	297.5	-3.59	207.8	244.1	14.9
Mo-2	5.52	90	1.8266	0.0047	284.8	297.5	-4.27	193.8	244.1	20.6
JDC	11.6	120	1.7235	0.0045	140.8	139.6	0.88	17.40	17.39	-0.07
JDC	10.08	120	1.7223	0.0046	138.6	139.6	-0.71	17.99	17.39	-3.44
Mo-4	5.33	120	1.7305	0.0069	154.2	163.0	-5.39	215.6	196.2	9.86
Mo-4	5.92	120	1.7341	0.0059	160.9	163.0	-1.27	194.5	196.2	0.85
HLP	5.1	120	1.7643	0.0053	218.4	221.4	-1.35	272.7	283.8	3.93
HLP	5.84	120	1.7660	0.0013	221.6	221.4	0.10	262.5	283.8	7.52
Mo-2	6.06	120	1.8179	0.0039	293.4	297.5	-1.30	212.0	244.1	13.2
Mo-2	5.66	120	1.8133	0.0037	311.8	297.5	4.81	200.1	244.1	18.0

3.1.2 放置时间的影响

由于有时处理后的样品不能马上上机测量,因此需要对处理后的样品放置时间进行探讨。将相同样品稀释定容为三份:①一份立即测定;②一份置于低温保存,两天后测定;③一份置于室温下,两天后测定,将三次测定的数据进行对比分析。表 2 数据显示,经过化学处理的样品①立即稀释定容后测定,得到的年龄和含量都更接近于推荐值;在低温条件下保存两天的样品②的年龄和含量的测试值与推荐值的误差,略大于立即测定样品①的误差,但是明显小于在室温下保存两天的样品③,且更稳定,得到的年龄和含量比较接近推荐年龄和含量。室温下放置两天的样品③由于 Os 的挥发,导致 M187/M185 的测定值出现偏差,得到的 Re-Os 年龄的计算值与推荐值相比误差很大,由于样品在放置过程中因有水蒸发,导致稀释倍数改变,得到的 Re 含量的计算值与推荐值相比误差也很大。因此,经过化学处理之后,样品立即测定得到的 Re-Os 年龄和 Re 含量

更准确,但是如果条件不允许进行马上测定,短时间内可以保存在低温环境下,得到的年龄与含量的误差较小且较稳定。

3.1.3 稀释倍数的影响

取一份 HLP 标准样品,进行化学处理后稀释 4 种不同倍数,使用 MC-ICP-MS 测定,并以稀释倍数最小的样品进行年龄和含量的校正,得到数据并计算 Re-Os 年龄和 Re 含量(见表 3)。表 3 数据显示,稀释倍数不同,4 个样品得到的 Re-Os 年龄和 Re 含量的计算值与其推荐值非常接近,经过校正后样品间的误差非常小,因此可以认为稀释倍数对样品的年龄和含量的计算值都没有影响。但是在使用仪器测定时,稀释倍数太大或太小均会使计数超出仪器的最佳测定范围,引起误差。因此,使用本方法测定时需要选择合适的稀释倍数。通常使用一般四极杆质谱仪测量时,稀释倍数介于 2000~20000 倍之间;使用多接收质谱仪测量时,稀释倍数介于 3000~10000 倍之间。

表 2 相同样品在不同温度和时间下保存测量的 Re-Os 年龄与 Re 含量

Table 2 The measured Re-Os age and Re content of same samples preserved in different time and temperature conditions

存放方式	样品编号	Re-Os 年龄 计算值(Ma)	Re-Os 年龄 推荐值(Ma)	相对偏差 (%)	Re 含量计算值 (ng/g)	Re 含量推荐值 (ng/g)	相对偏差 (%)
①立即测定	120-JDC	139.7	139.6	0.07	17.75	17.39	2.09
	120-4	157.6	163.0	-3.34	215.6	196.2	9.86
	120-HLP	220.0	221.4	-0.63	255.9	283.8	9.84
	120-2	316.2	297.5	6.27	241.3	244.1	1.15
②冰箱中放置 两天后测定	120-JDC	139.3	139.6	-0.20	19.50	17.39	12.10
	120-4	149.1	163.0	-8.51	210.2	196.2	7.10
	120-HLP	218.9	221.4	-1.11	257.1	283.8	9.42
	120-2	309.2	297.5	3.94	267.3	244.1	9.49
③室温下放置 两天后测定	120-JDC	145.8	139.6	4.46	24.57	17.39	41.30
	120-4	160.2	163.0	-1.71	209.1	196.2	6.58
	120-HLP	211.5	221.4	-4.46	250.1	283.8	11.90
	120-2	437.1	297.5	46.90	175.6	244.1	28.10

表 3 相同样品以不同稀释倍数测量的 Re-Os 年龄与 Re 含量

Table 3 The Re-Os age and Re content of same samples measured with different diluted multiple

样品编号	取样量 (mg)	稀释倍数	M187/M185	s	Re-Os 年龄 计算值 (Ma)	Re-Os 年龄 推荐值 (Ma)	相对偏差 (%)	Re 含量 计算值 (ng/g)	Re 含量 推荐值 (ng/g)	相对偏差 (%)
HLP-1	5.05	9900.99	1.68929	0.00003	221.4	221.4	0.00	283.8	283.8	0.00
HLP-2	5.05	19802.0	1.68933	0.00004	222.0	221.4	0.26	293.0	283.8	-3.23
HLP-3	5.05	42247.5	1.68879	0.00006	214.2	221.4	-3.27	298.7	283.8	-5.26
HLP-4	5.05	104823	1.68923	0.00010	220.6	221.4	-0.36	298.7	283.8	-5.26

3.2 不同年龄辉钼矿的分析结果

3.2.1 实验方法

取一组年龄不同的样品,与辉钼矿标准样品 HLP 和 JDC 在 120℃ 条件下,按照 2.2 节实验流程同时进行样品溶解。采用中国地质科学院矿产资源研究所 MC-ICP-MS(美国 ThermalFisher 公司)以法拉第杯静态多接收模式对 M187/M185 值测定,每件样品采集 80 组数据。通过 Re 标准溶液 ($^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re} = 1.6738$),采用外标法对质量分馏进行校正。原点为自然丰度 $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$,年龄值为 0 Ma。利用辉钼矿标准样品 HLP 和 JDC 的 M187/M185 值及其推荐年龄与原点拟合一条直线,通过未知样品的 M187/M185 值按照线性规律计算得到未知样品的 Re-Os 模式年龄。此外,通过辉钼矿标准样品 HLP 和 JDC 的 ^{185}Re 计数和其含量推荐值,以及未知样品的 ^{185}Re 计数,采用相对法计数未知样品的 Re 含量。

3.2.2 年轻辉钼矿和年老辉钼矿测量结果

采用本研究方法得到的 Re-Os 年龄计算值与同位素稀释 Carius 管法推荐值的相对偏差多数在 0.36%~7.42% 之间(见表 4)。其中年轻的辉钼矿样品计算所得到的年龄与其推荐值的偏差较小,年老的辉钼矿样品计算所得到的年龄与其推荐值的偏差较大。如 Mo-1 计算的 Re-Os 年龄为 2241 Ma,推荐值为 2130 Ma,相对偏差为 5.22%;Mo-3 计算的 Re-Os 年龄为 9.036 Ma,推荐值为 13.36 Ma,相对偏差为 -32.4%。而绝大多数中生代辉钼矿样品 Re-Os 模式年龄的计算值与推荐值的绝对偏差都在 5% 以下,经过校正后的 Re 含量的计算值与其推荐值相比,误差较大。

3.2.3 Re-Os 年龄和含量测量结果的误差分析

在样品溶解过程中,比色管不是完全封闭系统,在硝酸溶解过程中,不可避免地有一部分放射成因

^{187}Os 损失,这导致 M187/M185 值偏低,计算得到的辉钼矿 Re-Os 模式年龄比其推荐值小。

由于年龄老的样品 ^{187}Os 放射性积累较多,在加热溶解过程中损失的 ^{187}Os 对 M187/M185 值影响小,引起的误差小,而年轻样品 ^{187}Os 放射性积累少, M187/M185 值受 ^{187}Os 损失影响大,误差大,使年轻样品的 Re-Os 年龄计算值与推荐值的偏差大于年龄老的样品。而且,由于 ^{187}Re 的半衰期很长,大概是地球年龄的十倍,因此在一定的地质时期内,衰变成因的 ^{187}Os 相对较少,尤其对年轻辉钼矿样品 ^{187}Os 放射性积累更少。如表 4 所示,Mo-3 样品的 M187/M185 值为 1.67440 与 Re 标准溶液 M187/M185 值 1.67380 相近,质谱测量对模式年龄的计算是十分重要的,质谱测量误差会对模式年龄的计算引入很大的误差。并且,按照线性规律计算模式年龄过程中,质谱测量造成的误差对年老和年轻辉钼矿模式年龄造成的绝对误差相近,但是相对误差则随着年龄的变老而变小,因此,所得到年老的辉钼矿样品模式年龄偏差相对较小。

Re 含量计算采用的是相对法,以 HLP 和 JDC 为标准计算,校正 Re 含量。在溶样过程中,样品含量不均匀和样品颗粒都会对样品的计算含量有影响。辉钼矿存在 Re 和 ^{187}Os 失耦现象^[30],这会导致样品中 Re 含量不均匀,对样品的 Re 含量计算产生影响,引起误差。

4 结论

本文利用年龄越老的辉钼矿样品具有更大的 M187/M185 值原理,建立了在比色管中采用硝酸溶解辉钼矿样品测定 Re-Os 年龄的实验方法。通过对 13.26~2130 Ma 的辉钼矿样品进行 Re-Os 年龄厘定,表明该方法对于年龄老的辉钼矿样品准确度

表 4 不同年龄的样品测量的 Re-Os 年龄与 Re 含量

Table 4 The measured Re-Os age and Re content of samples with different ages

样品编号	取样量 (mg)	温度 (°C)	M187/M185	s	Re-Os 年龄 计算值 (Ma)	Re-Os 年龄 推荐值 (Ma)	相对偏差 (%)	Re 含量 计算值 (ng/g)	Re 含量 推荐值 (ng/g)	相对偏差 (%)
Mo-1	14.5	120	1.83034	0.00022	2241	2130	5.22	20.26	16.10	25.8
Mo-2	8.20	120	1.69428	0.00004	293.6	297.5	-1.30	271.8	244.1	11.3
Mo-3	8.27	120	1.67440	0.00006	9.036	13.36	-32.4	166.8	155.4	7.30
Mo-4	8.67	120	1.68600	0.00005	175.1	163.0	7.42	200.9	196.2	2.40
Mo-5	14.9	120	1.67765	0.00008	55.56	59.44	-6.53	14.08	48.92	-71.2
JDC	15.4	120	1.68339	0.00013	137.7	139.6	-1.34	17.31	17.39	-0.47
HLP	5.05	120	1.68929	0.00003	222.2	221.4	0.36	285.2	283.7	0.48

较高,而对于年龄新的辉钼矿样品准确度较差,这是由于年龄新的辉钼矿样品的 M187/M185 值异常较小所致。因此,质谱的测量精度对于辉钼矿 Re-Os 年龄准确度计算的影响较大。研究还发现,制备好的样品溶液最好及时测量或者在冰冻条件下存放,稀释倍数对于 Re-Os 年龄计算以及 Re 含量影响很小,辉钼矿样品的粒度对于 Re 含量测定影响较大,而对 Re-Os 年龄计算结果影响不大。

与传统的封闭 Carius 管同位素稀释法相比,本方法不需要复杂的化学流程,不需要稀释剂,操作简单安全,体现了绿色化学理念,可以方便、快捷地获得辉钼矿的 Re-Os 年龄及其 Re 含量。即使采用四极杆质谱仪也能得到大概的 Re-Os 年龄和 Re 含量,因此,可以使用该方法对辉钼矿进行初测,辅助传统方法,确定 Re、Os 稀释剂的加入比例以及加入量,提高辉钼矿 Re-Os 年龄的分析精度。

致谢: 感谢中国地质科学院矿产资源研究所侯可军副研究员对本研究工作的支持和帮助。

5 参考文献

- [1] 杜安道,屈文俊,李超,等. 铼-钨同位素定年方法及分析测试技术的进展[J]. 岩矿测试,2009,28(3):288-304.
- Du A D, Qu W J, Li C, et al. A Review on the Development of Re-Os Isotopic Dating Methods and Techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(3):288-304.
- [2] 杜安道,屈文俊,王登红等编著. 铼-钨法及其在矿床学中的应用[M]. 北京:地质出版社,2012:1-60.
- Du A D, Qu W J, Wang D H, et al. Re-Os Method and Its Application in the Science of Deposit[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012:1-60.
- [3] 漆亮,黄小文. 地质样品铂族元素及 Re-Os 同位素分析进展[J]. 矿物岩石地球化学通报,2013,32(2):171-189.
- Qi L, Huang X W. A Review on Platinum-group Elements and Re-Os Isotopic Analysis of Geological Samples[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2013, 32(2):171-189.
- [4] Birck J L, Barman M R, Capmas F. Re-Os Isotopic Measurements at the Femtomole Level in Natural Samples[J]. Geostandards Newsletter, 1997, 20:9-27.
- [5] 靳新娣,李文君,吴华英,等. Re-Os 同位素定年方法进展及 ICP-MS 精确定年测试关键技术[J]. 岩石学报,2010,26(5):1617-1624.
- Jin X D, Li W J, Wu H Y, et al. Development of Re-Os Isotopic Dating Analytical Technique and Determination Know-How on ICP-MS Precise Dating for Molybdenite[J]. Acta Petrologica Sinica, 26(5):1617-1624.
- [6] 何红蓼,杜安道,邹晓秋,等. 铼-钨同位素的等离子体质谱法测定及其在辉钼矿测年中的应用[J]. 岩矿测试,1993,12(3):161-165.
- He H L, Du A D, Zou X Q, et al. A Study on Rhenium-Osmium Isotope Systematics by Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Its Application to Molybdenite Dating[J]. Rock and Mineral Analysis, 1993, 12(3):161-165.
- [7] 孙卫东,彭子成,王兆荣,等. 负热电离质谱技术在俄同位素测定中的应用[J]. 质谱学报,1997,18(2):7-15.
- Sun W D, Peng Z C, Wang Z R, et al. Application of Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry in Os Isotope Determination[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1997, 18(2):7-15.
- [8] 梁树平,屈文俊,杜安道,等. 两种质谱仪在辉钼矿铼-钨年龄测定中的比较[J]. 岩矿测试,2004,23(4):268-273.
- Liang S P, Qu W J, Du A D, et al. Comparison of Re-Os Dating of Molybdenite Samples between Two Types of Mass Spectrometric Determination[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(4):268-273.
- [9] 谭红艳,舒广龙,吕骏超,等. 小兴安岭鹿鸣大型钼矿 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年龄及其地质意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2012,42(6):1757-1770.
- Tan H Y, Shu G L, Lü J C, et al. LA-ICP-MS Zircon U-Pb and Molybdenite Re-Os Dating for the Luming Large-scale Molybdenum Deposit in Xiao Hinggan Mountains and Its Geological Implication[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2012, 42(6):1757-1770.
- [10] 王彦斌,王登红,韩娟,等. 汝城高坳背钨-钼矿区花岗岩锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素及矿石辉钼矿 Re-Os 年龄[J]. 地质论评,2010,56(6):820-830.
- Wang Y B, Wang D H, Han J, et al. U-Pb Dating and Hf Isotopic Characteristics of Zircons and Re-Os Dating of Molybdenite from Gao' aobei Tungsten-Molybdenum Deposit, Southern Hunan Province[J]. Geological Review, 2010, 56(6):820-830.
- [11] 李晓峰,冯佐海,李容森,等. 华南志留纪钼的矿化:白石顶钼矿锆石 SHRIMP U-Pb 年龄和辉钼矿 Re-Os 年龄证据[J]. 矿床地质,2009,28(4):403-412.
- Li X F, Feng Z H, Li R S, et al. Silurian Mo Mineralization at Baishiding Molybdenum Deposit in

- Northern Guangxi; Constraints from Zircon SHRIMP U-Pb and Molybdenite Re-Os Ages [J]. *Mineral Deposits*, 2009, 28(4): 403-412.
- [12] 陈郑辉, 王登红, 屈文俊, 等. 赣南崇义地区淘锡沟钨矿的地质特征与成矿时代[J]. *地质通报*, 2006, 25(4): 496-501.
Chen Z H, Wang D H, Qu W J, et al. Geological Characteristics and Mineralization Age of the Taoxikeng Tungsten Deposit in Chongyi County, Southern Jiangxi Province, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2006, 25(4): 496-501.
- [13] 王登红, 屈文俊, 李志伟, 等. 金沙江—红河成矿带斑岩铜铝矿的成矿集中期: Re-Os 同位素定年[J]. *中国科学(地球科学)*, 2004, 34(4): 345-349.
Wang D H, Qu W J, Li Z W, et al. The Re-Os Isotope Dating of Copper Ore Concentrate Porphyry Metallogenic Period in Jinsha River—Red River Metallogenic Belt [J]. *Scientia Sinica Terrae*, 2004, 34(4): 345-349.
- [14] 毛景文, 张作衡, 张招崇, 等. 北祁连山小柳沟钨矿床中辉钨矿 Re-Os 年龄测定及其意义[J]. *地质论评*, 1999, 45(4): 412-417.
Mao J W, Zhang Z H, Zhang Z C, et al. Re-Os Age Dating of Molybdenites in the Xiaoliugou Tungsten Deposit in the Northern Qilian Mountains and Its Significance [J]. *Geological Review*, 1999, 45(4): 412-417.
- [15] Stein H J, Markey R J, Morgan J W, et al. The Remarkable Re-Os Chronometer in Molybdenite; How and Why It Works[J]. *Terra Nova*, 2001, 13(6): 479-486.
- [16] 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钨矿铼-钨同位素地质年龄[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(4): 247-252.
Du A D, Zhao D M, Wang S X, et al. Precise Re-Os Dating for Molybdenite by ID-NTIMS with Carius Tube Sample Preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2001, 20(4): 247-252.
- [17] 李超, 屈文俊, 周利敏, 等. Carius 管直接蒸馏快速分离钨方法研究[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(1): 14-16.
Li C, Qu W J, Zhou L M, et al. Repaid Separation of Osmium by Direct Distillation with Carius Tube [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(1): 14-16.
- [18] 周利敏, 高炳宇, 王礼兵, 等. Carius 管直接蒸馏快速分离钨方法的改进[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(3): 413-418.
Zhou L M, Gao B Y, Wang L B, et al. Improvement on the Separation Method of Osmium by Direct Distillation in Carius Tube [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(3): 413-418.
- [19] Markey R, Stein H J, Hannah J L. et al. Standardizing Re-Os Geochronology: A New Molybdenite Reference Material (Henderson, USA) and the Stoichiometry of Os Salts [J]. *Chemical Geology*, 2007, 244: 74-87.
- [20] 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.
- [21] 王礼兵, 屈文俊, 李超, 等. 负离子热表面电离质谱法测量铼的化学分离方法研究[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(3): 402-408.
Wang L B, Qu W J, Li C, et al. Method Study on the Separation and Enrichment of Rhenium Measured by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(3): 402-408.
- [22] 李超, 屈文俊, 杜安道, 等. 铼-钨同位素定年法中丙酮萃取铼的系统研究[J]. *岩矿测试*, 2009, 28(3): 233-238.
Li C, Qu W J, Du A D, et al. Comprehensive Study on Extraction of Rhenium with Acetone in Re-Os Isotopic Dating [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(3): 233-238.
- [23] 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钨矿铼-钨地质年龄[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(4): 254-262.
Qu W J, Du A D. Highly Precise Re-Os Dating of Molybdenite by ICP-MS with Carius Tube Sample Digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2003, 22(4): 254-262.
- [24] 黄小文, 漆亮, 刘莹莹, 等. 黄铁矿 Re-Os 同位素定年化学前处理若干条件初探[J]. *地球化学*, 2012, 41(4): 380-386.
Huang X W, Qi L, Liu Y Y, et al. Preliminary Study on Sample-preparation for Re-Os Isotopic Dating of Pyrite [J]. *Geochimica*, 2012, 41(4): 380-386.
- [25] Birck J L, Allegre C J. Rhenium-187-Osmium-187 in Iron Meteorites and the Strange Origin of Kodaikanal Meteorite [J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 1998, 33: 647-653.
- [26] 李超, 屈文俊, 王登红, 等. Os 同位素在花岗岩物质来源示踪中的初步研究: 以湖南骑田岭岩体为例[J]. *大地构造与成矿学*, 2012, 36(3): 357-362.
Li C, Qu W J, Wang D H, et al. A Preliminary Study of Os Isotope in Tracing of Sources for Granitoids: A Case Study of the Qitianling Pluton [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2012, 36(3): 357-362.
- [27] 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 等. 辉钨矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究[J]. *地质学报*, 1994, 68(4): 339-347.

- Du A D, He H L, Yin N W, et al. A Study on the Rhenium-Osmium Geochronometry of Molybdenites [J]. *Acta Geological Sinica*, 1994, 68(4): 399-347.
- [28] 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.
- Qu W J, Du A D. Correction of Mass Discrimination in the Determination of the Isotope Abundance for Rhenium and Osmium in Molybdenite by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2004, 25(Supplement): 181-182.
- [29] 侯可军, 秦燕, 李延河. Fe 同位素的 MC-ICP-MS 测试方法 [J]. *地球学报*, 2012, 33(6): 885-892.
- Hou K J, Qin Y, Li Y H. High-precision Measurements of Fe Isotopes Using MC-ICP-MS [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2012, 33(6): 885-892.
- [30] 杜安道, 屈文俊, 王登红, 等. 辉钼矿亚晶粒范围内 Re 和 ^{187}Os 的失耦现象 [J]. *岩矿测试*, 2007, 26(5): 572-580.
- Du A D, Qu W J, Wang D H, et al. Subgrain-size Decoupling of Re and ^{187}Os within Molybdenite [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(5): 572-580.

A Rapid Method to Determine the Re-Os Age and Re Content of Molybdenite by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

YANG Xue^{1,2}, LI Chao^{2,3*}, LI Xin-wei^{2,3}, DU An-dao^{2,3}, ZHOU Li-min^{2,3}, QU Wen-jun^{2,3}

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

3. Key Laboratory of Re-Os Isotope Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Re-Os isotope method is a powerful tool for dating ore deposits, but digesting samples with the Carius tube is complicated and dangerous. A simple and quick method to determine the age of molybdenite Re-Os and Re content has been established. 5-15 mg of molybdenite samples were digested with 3 mL HNO_3 in a 10 mL colorimetric cylinder. Molybdic acid in solution was removed by a centrifuge, the supernatant of the solution was then diluted to an appropriate volume. M187/M185 ratio of the resulting solution was determined directly by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). According to the principle of radioactive decay, it can be inferred that the mass ratio is positively correlated with the age. The Re-Os age of the sample can be calculated by comparing with the M187/M185 ratio of the molybdenite standard material (JDC and HLP). The Re content in the sample can be calculated on the basis of ^{185}Re counting using the relative method. In order to test the reliability of this method, a series of molybdenite samples, whose ages vary from 13.26 Ma to 2130 Ma, were analyzed. The resulting ages were generally identical to the reference ages within 0.36% - 7.42% deviations. The samples with older ages yield better results because the ^{187}Os is more radiogenic. This method, without spike addition, can avoid the trouble of sealing and opening the Carius tube and the process of separating and purifying Re and Os, which significantly improves the experimental efficiency. This simple and quick method is highly suitable for the preliminary analysis of molybdenite Re-Os ageing.

Key words: molybdenite; Re-Os Dating; Re content; M187/M185 mass ratio; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

本文引用格式: 杨雪, 李超, 李欣尉, 等. 半封闭硝酸溶解体系 ICP-MS 快速测定辉钼矿的 Re-Os 年龄及 Re 含量 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35(1): 24-31.

YANG Xue, LI Chao, LI Xin-wei, et al. A Rapid Method to Determine the Re-Os Age and Re Content of Molybdenite by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(1): 24-31. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.01.005.