

文章编号 1001-8166(2006)10-1014-11

## Re-Os 同位素组成测试方法及其应用进展

杨红梅<sup>1,2</sup>, 凌文黎<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北 武汉 430074; 2. 宜昌地质矿产研究所, 湖北 宜昌 443003)

**摘要** Re 为中等不相容元素, Os 则属强相容元素, 与母子体均为不相容元素的 Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb 等同位素体系相比, 具亲铁、亲硫性的 Re-Os 同位素体系在定年和示踪研究中显示出特殊性, 受到了地学家高度重视, 其应用正走向普及。总结和对比了近年来 Re-Os 同位素分析中样品分解的不同方法 (Nd 火试金法、Carius 管溶样法、高压灰化消解法、浸提法、水样处理法)、Os 的分离 (常规蒸馏、液溴和  $\text{CCl}_4$  提取、快速低本底提取、小型蒸馏) 与纯化流程 (微蒸馏)、Os 同位素比值质谱测定法 (N-TIMS、ICP-MS、微区原位 (in situ) 分析) 及随测定方法的改进, Re-Os 同位素体系在地球科学研究中的应用进展。

**关键词** Re-Os 同位素 测试方法 应用

中图分类号 P595 文献标识码 A

### 1 前言

Re 和 Os 在元素周期表中分属 锰副族和铂族, 均属亲铁元素, 同时存在一定程度的亲硫性。Re 同位素由  $^{185}\text{Re}$  (37.07%, 平均丰度, 下同) 和  $^{187}\text{Re}$  (62.93%) 组成, 而 Os 同位素由  $^{184}\text{Os}$  (0.02%)、 $^{186}\text{Os}$  (1.59%)、 $^{187}\text{Os}$  (1.96%)、 $^{188}\text{Os}$  (13.24%)、 $^{189}\text{Os}$  (16.15%)、 $^{190}\text{Os}$  (26.26%)、 $^{192}\text{Os}$  (40.78%) 7 个组成。

在自然界中, Re 和 Os 主要赋存于硫化物矿物或铂族元素矿物中, 因此应用 Re-Os 法可直接对金属矿床定年。地幔部分熔融时, 中等不相容元素 Re 趋于进入岩浆, 而相容元素 Os 则趋于保留在地幔中。因此, 富集不相容元素的流体对地幔岩石的交代作用通常难以对地幔岩石中 Os 的同位素组成造成明显的影响<sup>[1-3]</sup>。居于此原因, 该体系已被广泛地用于研究大陆岩石圈地幔 (SCLM) 的形成和演化<sup>[1]</sup>。与母子体皆为不相容元素的 Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb 等常规体系相比, 具特殊地球化学性质的

Re-Os 同位素体系在定年和示踪研究中具有广阔的发展前景。

国内有学者对 Re-Os 同位素体系作了不同角度的介绍, 如侧重于样品的化学处理<sup>[4,5]</sup> 或进行了概括性的总结<sup>[6]</sup>。但 Re-Os 同位素组成的分析方法和地质应用近年来发展迅速, 因此有必要对 Re-Os 同位素分析技术的发展现状与动态及其所推动的地质应用研究与进展进行总结。

### 2 样品溶解

Re-Os 同位素分析中地质样品的溶解存在以下困难: 地质样品中 Re (地壳中  $0.2 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-9}$  g/g, 地幔橄榄岩中  $0 \sim 0.4 \times 10^{-9}$  g/g)、Os (地壳中  $10 \times 10^{-12} \sim 100 \times 10^{-12}$  g/g, 地幔橄榄岩中  $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-9}$  g/g) 的含量低<sup>[7]</sup>, 溶样过程须严格控制本底值, Os 的最高氧化态  $\text{OsO}_4$  在相对低的温度 (在  $10^5$  Pa 下沸点约为  $130^\circ\text{C}$ ) 下易挥发, 不能简单地用氧化性溶液 (如  $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$  混合液) 在 Teflon 容器中溶样, Os 趋于在痕量相中富集 (块金效应),

收稿日期 2006-04-04, 修回日期 2006-08-10。

\* 基金项目 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金项目“中国东部显生宙下地壳的形成与演化” (编号 40521001) 资助。

作者简介 杨红梅 (1976-) 女, 湖北省宜昌人, 助理研究员, 在读博士生, 主要从事同位素地球化学方面的研究。

E-mail: ycyangh@163.com, ycyhongm@cgsg.gov.cn

为保证样品的代表性,经常需要溶解几克的样品,样品和稀释剂间的同位素不易达到完全均一化。

为解决以上问题采用了多种溶样方法:碱熔法、酸溶法、微波消解法、硫化镍火试金法、Carius 管溶样法、高压灰化消解法。在处理某些特殊样品时,还采用了浸提法及水样分析方法。

碱熔法能使样品分解完全,但反应试剂不易纯化,故本底值较高。酸溶法直接在聚四氟乙烯瓶中溶样,难以将橄榄岩等含 Os 的难溶相完全溶解,样品和稀释剂间的同位素不易达到平衡。微波消解法虽可加速样品分解过程,但高价态的  $\text{OsO}_4$  会从溶样管瓶口的螺纹中溢出。因此,上述溶样方法在近年采用较少,本文不再加以介绍。

### 2.1 硫化镍火试金法

Hoffman 等<sup>[8]</sup>最早采用这种方法对 Os 及其它铂族金属元素进行预富集,解决了样品中 Os 分布的不均一性问题(块金效应)。该法将样品与硼酸钠(和碳酸钠)以及硫和镍粉末混合,置于瓷坩埚中加热到约 1 000,使样品与助熔剂熔融,硫和镍粉末形成硫化镍小球并沉到坩埚底部,样品中具亲硫性的铂族元素几乎都进入这一小球。然后用 6 mol/L HCl 溶解小球,铂族元素形成不溶的硫化物相,过滤后将滤纸浸入浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[9]</sup> 或浓  $\text{HNO}_3$ <sup>[10]</sup> 中,Os 的回收率一般大于 90%。但这种方法不适合 Re 的测定,Re 只是中等亲铜元素,许多 Re 不能进入 NiS 小球,回收率只有约 60%,与样品组成有关<sup>[11]</sup>。火试金法有时本底较高,通常来自 Ni 粉。如 Esseri<sup>[10]</sup> 发现约有一半的本底 Os 与 NiS 有关(约 0.5 ~1.5 pg/g)。

近年该方法本底值有所降低(如处理每克样品的全流程 Os 空白仅为 0.7 pg<sup>[12]</sup>) ,并被成功地应用于黄土和湖泊中的 Mn 壳<sup>[12]</sup>、橄榄岩<sup>[13]</sup>、各种铁镁质火山岩<sup>[14]</sup>、黑色页岩<sup>[15]</sup>、沉积物<sup>[16]</sup> 中 Os 同位素体系的研究。

### 2.2 Carius 管溶样法

本方法最初由 Carius 提出,在 1940 年代,美国国家标准局对 Carius 管进行了重新设计并用于溶解铂族金属及其它难溶物质。1995 年,Shirey 等<sup>[17]</sup> 采用这种厚壁硼酸盐玻璃管溶样法对碱性玄武岩、橄榄岩、尖晶石、榴辉岩、科马提岩进行了 Os 同位素分析。1996 年, Cohen 等<sup>[18]</sup> 又采用了一种小型的 Carius 管,以减少溶解样品量(约 1 ~100 mg)。

Carius 管溶样法是用王水<sup>[17]</sup> 或  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{CrO}_3$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液<sup>[19]</sup> 作为溶样试剂,在冷冻条件下将样

品与试剂密封于 Carius 管中,并套上防爆钢套,放入烘箱在 220 ~260 溶样 12 ~100 h。后有许多学者对此作了改进,如 Chen 等<sup>[20]</sup> 指出溶样时将  $\text{CrO}_3$  去掉,将王水改成  $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:3$  的反王水,Re 的本底值降低了 8 ~10 倍。但 Selby 等<sup>[21]</sup> 分别采用反王水和  $\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液来溶解富含有机质的沉积岩,发现用  $\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液溶样才能使 Re-Os 从有机物质中完全释放出来。

Carius 管溶样法在密闭条件下采用强氧化剂溶样,使样品和稀释剂间达到同位素平衡,在装样、取样时保持低温,能防止 Os 的丢失,采用的酸试剂易于纯化,可较好地控制本底;且 Carius 管为一次性使用,避免了交叉污染。因此, Carius 管溶样法自 1995 年以来被广泛用于地幔岩、辉钼矿、硫化物、火山岩、沉积物等样品的溶解。但该流程具有一定的危险性,在分解大量硫化物时,因产生过量  $\text{H}_2\text{S}$  升高了 Carius 管内压,且部分  $\text{H}_2\text{S}$  被氧化成单质硫会影响 Os 的回收( $\text{Fe}^{3+}$  会起催化剂作用以促进氧化<sup>[19]</sup>)。然而,通过减少样品量(100 ~200 mg),增大王水与硫化物的比例(必要时可加入少量  $\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>[22]</sup>,或只用浓  $\text{HNO}_3$  溶样<sup>[23]</sup> 可解决这一问题。

### 2.3 高压灰化消解法

高压灰化消解(HPA)的原理与 Carius 管溶样法类似,在氧化性很强的介质中加热溶解难溶相,使 Os 氧化并与稀释剂达到同位素平衡。该法在石英容器中通过加压(可高达  $1.3 \times 10^7$  Pa),以提高反应温度(300 ~320)而使样品在相对短的时间内溶解<sup>[24-26]</sup>。该法比 Carius 管溶样法更安全,但装置的成本较高,且只能溶解 3 g 以下的粉末样。Meisel 等<sup>[27]</sup> 分别用 Carius 管溶样法和 HPA 消解法来处理蛇纹岩参考物质 UB-N,认为 Carius 管溶样法提取 Os、Ir 和 Ru 等元素没有 HPA 消解法效率高,但 Puchtel 等<sup>[28]</sup> 的研究表明,这两种方法溶解蛇纹石化橄榄岩样品的效率相同。南京大学成矿作用国家重点实验室采用 HPA 法对地幔橄榄岩<sup>[29]</sup>、黑色页岩<sup>[30]</sup> 的 Re-Os 同位素进行了分析,取得了较好的效果。

### 2.4 浸提法

在沉积物研究中,需对样品中可浸提成分的 Os 同位素组成进行分析。浸提技术最初是用稀  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  组成的浸提液来溶解 Mn 和 Fe 的氢氧化物,以提取深海沉积物中海水成分,而不破坏硅酸盐相<sup>[31]</sup>。对于 Pegram 等<sup>[31]</sup> 采用的浸提液(5.8%  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2.9\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ), Peucker-Ehrenbrink 等<sup>[32]</sup> 认为过强,除源于海水的相态外,还可能溶解了宇宙灰

尘影响了其浸提液的 Os 数据对海水 Os 同位素组成的指示。Pegram 等<sup>[33]</sup>分别采用 6% 和 0.15% 的  $H_2O_2$  对北太平洋远洋粘土进行浸提,发现用 0.15%  $H_2O_2$  浸提得到的<sup>187</sup>Os/<sup>186</sup>Os 要高于用 6%  $H_2O_2$  浸提得到的<sup>187</sup>Os/<sup>186</sup>Os,表明较强的浸提释放出了一些<sup>187</sup>Os/<sup>186</sup>Os 约为 1 的 Os 同位素组成。应用该浸提技术,有学者研究了气溶胶沉降对海洋 Os 的输入<sup>[34]</sup>、了解冰期—间冰期海水中 Os 同位素的变化<sup>[16]</sup>。对于含金属的碳酸盐,采用先用醋酸再用 0.64%  $H_2O_2$  + 2.13%  $H_2SO_4$  处理<sup>[35]</sup>的方法,同样对沉积海水的 Os 同位素组成进行了研究。

### 2.5 水样分析方法

天然水的 Os 含量非常低(海水平均 Os 含量为 10.86 pg/kg<sup>[36]</sup>)、Os 的氧化态多样,且部分与有机物质亲和,样品和稀释剂间的同位素平衡很难达到。因此水样的 Os 浓度和同位素组成分析具有挑战性。

在早期对海水 Os 浓度的研究中,由于在稀释剂和样品达同位素平衡前进行了预浓缩,最后得到的结果偏低。为此,Levasseur 等<sup>[36]</sup>直接将稀释剂加到装有水样的 120 mL Teflon 溶样器中,加入  $Br_2$  (用于提取 Os)、 $CrO_3$  和  $H_2SO_4$  的混合物,在烘箱中于 90 加热至少 48 h,最先可靠地测定了海水中 Os 的含量,并发现印度洋海水中 Os 浓度与深度无关。随后对河水中 Os 浓度进行了分析<sup>[37]</sup>。Sharma 等<sup>[38]</sup>采用了不同的氧化法,将 50 ~ 100 mL 水和少量  $CrO_3$  的  $H_2SO_4$  溶液装入密封的玻璃管中,在 180 下加热至少 40 h。两种方法的 Os 流程空白非常低(约 20 fg),可以分析 Os 含量很低(约 500 fg)的样品。Woodhouse 等<sup>[39]</sup>在样品(大体积的水(1 ~ 1.5 L 相当于约 10 pg 的 Os))和稀释剂的混合液中加入  $H_2O_2$  的  $H_2SO_4$  溶液,加热到 100,直接蒸馏。该方法使 Os 的氧化和蒸馏提取在同一个过程中进行,只需加热约 4 h,在多数情况下获得的结果都具重现性。Martin 等<sup>[40]</sup>采用同一方法,研究发现太平洋中 Os 浓度随着海水深度有明显变化,与 Levasseur 等<sup>[36]</sup>的结论相反。

## 3 Os 的分离与纯化

为获得高精度测量数据,往往采用多种方法对溶解出的样品进行分离。目前,Os 的分离与纯化方法主要有常规蒸馏、溶剂(液溴、 $CCl_4$ 、 $CHCl_3$ )萃取、小型蒸馏和微蒸馏。相对于 Os、Re 的分离与纯化方法比较单一(离子交换法或萃取—离子交换法)。

### 3.1 常规蒸馏

蒸馏法是从已溶解样品中提取 Os 的传统方法,即在蒸馏瓶中加入氧化剂使 Os 被氧化,利用  $OsO_4$  在相对低温下的挥发性达到 Os 与其它 PGE 分离的目的。该法回收率高(可达 85% ~ 90%<sup>[17]</sup>),但需用较多的试剂,如  $H_2O_2$ <sup>[41]</sup> 或  $Ce(SO_4)_2$  和 9 mol/L  $H_2SO_4$ <sup>[42]</sup> 或  $CrO_3$  的  $H_2SO_4$  溶液<sup>[43]</sup> 或 10%  $K_2Cr_2O_7$  的  $H_2SO_4$  (18 mol/L) 溶液<sup>[44]</sup>。这些试剂多难以纯化,尤其是  $Ce(SO_4)_2$ 、 $CrO_3$ 、 $K_2Cr_2O_7$  和  $H_2SO_4$ , 不适合于低含量样品的分离。此外,在蒸馏过程中,部分杂质元素会同时被蒸馏,甚至来自蒸馏瓶本身的杂质(如元素 W)也可能进入回收液,在质谱测定时对 Os 产生干扰。虽有以上不足,但该方法仍可应用于部分高含量样品。

### 3.2 溴提取

Birck 等<sup>[45]</sup>利用  $OsO_4$  在液溴中可以与强还原剂 HBr 反应形成稳定的  $OsBr_6^-$  这一原理提出了液溴提取法。Os 的提取率可以达到 70% ~ 90%,再经过微蒸馏后的总回收率为约 65% ~ 80%。经过溴提取以后,Os 转移到液溴层,而 Re 保留在原水相中。Pierson-Wickmann 等<sup>[46]</sup>指出,采用该法比采用 Shirey 等<sup>[17]</sup>提出的方法来处理样品,其流程本底值要低约 10 倍。由于该方法的突出优点,部分实验室已成功地将其应用于超基性岩和火山岩<sup>[25, 26, 47, 48]</sup>、Fe-Mn 壳<sup>[49]</sup>、矿床<sup>[50]</sup>、河水<sup>[38, 51]</sup>等不同性质样品的 Re-Os 同位素体系研究。支霞臣等<sup>[52]</sup>应用该方法对扬子克拉通东北缘的地幔橄榄岩捕虏体 Re-Os 同位素特征进行了较细致的研究。

### 3.3 四氯化碳或三氯甲烷提取

Cohen 等<sup>[18]</sup>提出了一种封闭的  $CCl_4$  或  $CHCl_3$  提取法,并认为  $CCl_4$  挥发性比  $CHCl_3$  低,且  $CCl_4$  表面张力较大,建议使用  $CCl_4$ 。但 Shen 等<sup>[19]</sup>采用了  $CHCl_3$  提取法来研究铁陨石,效果较好,并指出在使用  $CHCl_3$  (Johnson Matthey 产)前,经双瓶亚沸蒸馏(加热到 40)可将 Os 的本底含量从 11 pg/mL 降到 0.3 pg/mL。Becker 等<sup>[53]</sup>也发现,用分析纯  $CCl_4$  较 HPLC 纯  $CCl_4$  的流程 Os 本底含量高 3 ~ 5 倍。

$CCl_4$  提取法操作简单,且在封闭条件下完成,  $OsO_4$  损失较小,流程本底也较低(Os 本底为 ~0.025% pg/g<sup>[18]</sup>)。近年, Puchtel 等<sup>[28]</sup>、Brandon 等<sup>[54, 55]</sup>、Lee 等<sup>[56]</sup>等成功地将该方法应用于幔源超基性火山岩和地幔岩 Re-Os 同位素体系研究。值得指出, Nigler 等<sup>[57]</sup>认为,  $CCl_4$  萃取操作中 Os 的损失

可达40%~50%,并发现 $\text{CCl}_4$ 对Re也有萃取作用,使Re和Os不能完全分离,此外,含Re的剩余溶液中含 $\text{Cl}^-$ 或 $\text{NO}_3^-$ ,若形成 $\text{ReCl}_3$ ,影响Re最后的提取。

### 3.4 快速低本底提取 Os

利用 $\text{OsO}_4$ 的挥发性, Brauns<sup>[23]</sup>提出了一种快速、低本底提取Os的新方法。该法将Carius管中溶解出的 $\text{OsO}_4$ 通过专用装置将其收集在一个内表面涂有 $0.5\sim 2\ \mu\text{L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 的(乙醇+干冰)冷阱中,然后用 $500\ \mu\text{L}\ \text{HBr}$ 提取Os的收集液,最后再经过微型蒸馏。除了溶解样品外,提取回收Os总共只用了 $502\ \mu\text{L}$ 试剂(回收率达80%),而常规操作流程需 $5\sim 10\ \text{mL}$ 。应用该方法对DTM标准(一种Os试剂)和两个硫化物标样(WPR-1)进行分析,总流程的Os空白为 $50\sim 100\ \text{fg}$ 。Woodhead等<sup>[58]</sup>为研究俯冲过程中Re-Os的行为,采用此法研究了位于New Britain的岛弧火山岩,全流程的Os空白为 $0.1\pm 0.05\ \text{pg}$ ,样品相对于本底值的校正 $< 1.7\%$ 。但因该方法采用的装置较复杂,限制了其推广使用。

### 3.5 小型蒸馏

利用挥发性的 $\text{OsO}_4$ 与HBr反应生成稳定的 $\text{OsBr}_6^-$ 的特性, Nier等<sup>[57]</sup>提出了小型蒸馏法。在加热条件下,用高纯 $\text{N}_2$ 将 $\text{OsO}_4$ 从溶样溶液中带出,用HBr溶液吸收,使Os还原为 $\text{H}_2\text{OsBr}_6$ 形式。此法装置简单和操作方便,无需氧化剂,流程时间较短,并可以用阴离子交换法直接从残留物中提取Re,降低了本底值。孟庆等<sup>[59]</sup>采用该法对河北汉诺坝和大别地区的超镁铁岩体进行了Re-Os同位素体系研究,取得了较好的应用效果。

### 3.6 Os的纯化

自然界样品中的Os含量大多为 $10^{-9}\ \text{g/g}$ 以下,在分离Os时,杂质元素和含同量异位素的其它PGE的存在会对Os同位素比值测量产生不同程度的干扰。因此,须对初步分离出来的Os进行纯化。

早期采用的Os纯化方法为单颗粒络合树脂交换法<sup>[60]</sup>,虽仍有实验室使用<sup>[16]</sup>,但操作比较繁琐。1990年代初期, Roy-Baman<sup>[61]</sup>提出了微蒸馏方法,后来Birck等<sup>[45]</sup>对其进行了改进。该方法将初步分离出的Os溶液蒸至约 $40\ \mu\text{L}$ 转移到 $5\ \text{mL}$ 的Teflon锥底瓶瓶盖上,蒸干后,加 $20\sim 50\ \mu\text{L}$ 的氧化剂,在锥底加 $15\sim 20\ \mu\text{L}$ 浓HBr,将锥底瓶倒置,包上铝箔纸,放在 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 电热板上,瓶盖上被氧化的Os在锥底被HBr吸收,进而达到低本底条件下纯化Os的目的,其回收率达70%~90%。该方法突出的应

用效果得到了目前大多数实验室的认可。

## 4 Re-Os 同位素组成的质谱测定

由于Re、Os第一电离能很高(分别为 $7.88\ \text{eV}$ 和 $8.7\ \text{eV}$ ),其正离子电离较为困难。为解决这一难题,不同学者尝试了多种质谱分析技术。

Nier于1937年对 $\text{OsO}_4$ 气体进行电子束轰击首次获得了Os同位素比值。在1960年代,德国和瑞士学者利用气体源质谱对陨石和辉钼矿进行了Os同位素分析。但这些测定要求Os含量至少为 $1\ \mu\text{g}$ 。后来采用加速器质谱进行测量<sup>[62]</sup>,但仍需要数个ng的Os,精度也仅达5%~10%。20世纪80年代初, Luck<sup>[63]</sup>用二次离子质谱(SIMS)测定了Re、Os同位素组成,使得Re-Os同位素分析取得了重要突破。该技术只需约 $1\ \text{ng}$ 的Os,从而可以测定更多类型的地质样品。稍后Walker等<sup>[63]</sup>应用共振电离质谱(RIMS)测定技术分析Os同位素组成,对于Os含量为 $1\ \text{ng}$ 的样品,分析精度可达到1%。有些学者<sup>[64,65]</sup>尝试将SIMS和RIMS的优点结合起来,即将可调激光连接到带有脉冲喷出源的质谱上,以获得较高的电离效率。但由于该复合系统操作极不方便,使其被后来发展起来的其它质谱测定技术淘汰。

### 4.1 负热电离质谱(NTIMS)

于1991年, Creaser等<sup>[66]</sup>、Vlkening等<sup>[67]</sup>和Walczyk等<sup>[68]</sup>先后介绍了应用负离子热电离质谱测量Re-Os同位素组成的方法。第一级电离能高的元素,其单原子正离子电离率过低或电离温度过高而难以进行正离子状态下的同位素比值测量,但与氧结合后形成负离子形式,其电离效率明显提高。负离子状态下, $\text{Os}(\text{OsO}_3^-)$ 、 $\text{Re}(\text{ReO}_4^-)$ 形式的电离效率分别可达到10%和20%。相对于SIMS和RIMS技术,该方法对样品中的Os含量要求仅为前者所要求的约 $1/10000$ 。

在用NTIMS分析Os同位素时,发射剂技术显得十分重要。Os样液通常以 $\text{OsCl}_6^-$ 或 $\text{OsBr}_6^-$ 的形式固着于金属Pt带上,并用含Ba或La的溶液作发射剂,也可加入少量的Na。有研究表明,用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和NaOH代替 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,可明显改善Os的发射效率<sup>[53,69,70]</sup>。另有研究发现,将点好的样品放入真空装置<sup>[44,66,71]</sup>,以将 $\text{OsBr}_6^-$ 或 $\text{OsCl}_6^-$ 还原为金属,可使质谱测量时Os的离子流强度增大约2个数量级,尤其对提高低Os含量的样品测量精度效果明显。

往离子源中通入微量的 $\text{O}_2$ 可提高Os和Re的

氧化物负离子电离效率<sup>[68, 69]</sup> 其中 Os 以  $OsO_3^-$  的形式发射, 而 Re 优先以  $ReO_4^-$  的形式发射 ( $ReO_4^- / ReO_3^-$  通常大于 10 000)。因此, 微量的 Re 存在对 Os 同位素比值测量的影响有限。然而, 其它 PGE 或杂质元素可对 Os 同位素比值测量形成不同程度的影响或干扰。如孙卫东等<sup>[69]</sup> 认为过高的  $^{184}Os / ^{188}Os$  比值与 Pt 带产生的  $^{188}Pt(^{16}O^{18}O + ^{17}O^{17}O)$  对 232 峰的干扰有关, 而元素 W 的存在 (以  $^{182}W^{16}O^{16}O^{18}O^-$ 、 $^{183}W^{16}O^{16}O^{17}O^-$ 、 $^{184}W^{16}O^{16}O^{16}O^-$  形式), 也可对 Os 的 232 峰 ( $^{184}Os^{16}O^{16}O^-$ ) 产生干扰。因此, 质谱测量过程中具体的同位素干扰形式取决于各实验室的化学流程和使用的金属带材质。此外, Yin 等<sup>[72]</sup> 发现, 在进行 NTIMS 测定时, 应特别注意与 Ba 有关的原子团对 Os 同位素测定的影响, 如  $^{138}Ba^{16}O^{79}Br$  (233)、 $^{138}Ba^{16}OH^{79}Br$  (234)、 $^{138}Ba^{16}O^{81}Br$  (235)、 $^{138}Ba^{16}OH^{81}Br$  (236)、 $^{137}Ba^{16}O_3$  (233)、 $^{138}Ba^{16}O_3$  (234) 等对相应 Os 峰的影响。Birck 等<sup>[45]</sup> 指出, 在大气中升高电流将点于样带上的样品加热到开始熔融, 然后迅速降下电流, 可减少质量数为 233 ~ 235 的有机物干扰。但并非所有实验室中都观察到 Ba 的干扰<sup>[69]</sup>, 认为可能与测定过程中未使用含  $Br^-$  的试剂, 或  $Na^+$  抑制了钽氧负离子的形成有关。

在 NTIMS 测量时, 须把握好  $OsO_3^-$  离子流发射的最佳温度<sup>[67]</sup>。对带电流升温过快或温度过高, 均可导致离子流迅速衰减而影响测量精度<sup>[69]</sup>。超过最佳温度会引起离子流强度降低, 而适当降温反而可使其增强<sup>[67]</sup>。Heuman<sup>[73]</sup> 在多种元素的负热电离过程中都观察到了类似行为, 但与用 Langmuir-Saha 负热电离方程预测的不一致。Heuman 将该不一致现象归于次生效应, 包括非平衡状态、带灯丝的电子发射和灯丝表面的吸附效应, 而最主要的因素可能与在较高的灯丝温度条件下质谱聚焦系统因存在较强的电流而引发的电压下降所致。

Re 含量的同位素稀释法测定也可采用负热电离质谱。虽然  $ReO_4^-$  的实际电离率比  $OsO_3^-$  的还高<sup>[66]</sup>, 但来自 Pt 带和质谱离子源等可能的 Re 污染可导致测量失真或失败。如果化学分离不完全, 特别是当有机化合物存在时, 这个问题会更加严重, 因为有机物还会抑制 Re 和 Os 的电离。有研究者发现, 若 Re 的污染主要来自灯丝带材料, 用高纯 Ta 带<sup>[74, 75]</sup> 或 Ni 带<sup>[19]</sup> 代替 Pt 带能明显降低这种本底值。若 Re 的本底主要来自仪器对 Re 的记忆效应,

且所使用的仪器需经常地在较高电离温度下使用 Re 带测量其它元素的同位素组成, 通常采用 ICP-MS 结合稀释剂法等方法来获得 Re 含量数据。Suzuki 等<sup>[70]</sup> 发现其所在的实验室高 Re 本底主要来源于灯丝支架和样品盘, 即当使用测量过 Pb 和 Nd 比值 (Re 带) 的灯丝支架和样品盘来进行 Re 同位素测量时, 其初期的 Re 本底可高达 10 ~ 15 pg。在停止使用 Re 带 12 个月后, 其 TIMS 的 Re 本底值降低至 0.3 pg。

Os 同位素组成的负热电离质谱测定技术的应用使得精确测量不同性质地球和宇宙地质样品的 Os 同位素组成成为可能, 特别是低 Os 含量样品 (如河水<sup>[37, 76]</sup>、英安岩等—其最低 Os 含量仅为  $0.048 \times 10^{-12} g/g$ <sup>[47]</sup>)。这项技术不仅使得  $^{186}Os / ^{188}Os$  比值的精度显著提高, 而且对探讨包括地核外核在地幔动力学中的作用等深部地质问题提供了研究手段<sup>[54, 76]</sup>。

#### 4.2 电感耦合等离子质谱 (ICP-MS)

早期曾用单接收器的 ICP-MS 对 Os 同位素比值进行测量<sup>[77, 78]</sup>, 但精度有限。与磁分离器和多接收器联机的电感耦合等离子质谱, 即 MC-ICP-MS 提供了 Os 同位素组成测量的新方法。Russ III 等<sup>[77]</sup> 曾于 1980 年代提出可将挥发性的  $OsO_4$  随氦气载气直接带入 ICP-MS 的等离子体炬管中测量 Os 同位素比值, Hassler 等<sup>[79]</sup> 近年来改进了该项技术, 用单接收器和具磁分离器的 ICP-MS (Finnigan Element) 分析了 Os 同位素组成, 而其样品分别用 HF-HNO<sub>3</sub>-HCl 微波消解, NiS 火试金及选择性淋滤法溶解等不同的方法制备。由于该质谱测定方法中只需将溶样中的 Os 氧化为挥发性的  $OsO_4$ , 因而也非常适合于测定用 Carius 管溶样法或高压灰化器溶解的样品<sup>[80]</sup>。虽然目前带磁分离器和法拉第接收器的 ICP-MS 在测量 Os 同位素比值的进程中, 其 Os 离子到达接收器的总效率 ( $\sim 0.084\%$ <sup>[81]</sup>) 低于 NTIMS 的 ( $OsO_3^-$  接收率达 10%<sup>[45]</sup>), 但对于数量较多、且其 Os 同位素组成差别较大的样品测试, 采用 MC-ICP-MS 测定可明显提高工作效率。最近, Malinovsky 等<sup>[82]</sup> 又提出了一种 ID-ICP-MS 简化方法用于对辉钼矿进行定年。

用 ICP-MS 测定 Os 同位素组成遇到的主要问题来自仪器的记忆效应, 有学者提出用 5% 氨水来解决<sup>[82]</sup>。然而, 这会导致 Os 发生还原而难以呈挥发状态进行质谱测定。因此, 更换等离子体炬管可能是降低记忆效应的有效方法<sup>[79]</sup>。

用 ICP-MS 和同位素稀释法测定 Re 含量是较常用的技术。虽然 Re 离子到达接收器的总效率 (0.02%<sup>[81]</sup>) 远远低于 NTIMS 的 (20%<sup>[66]</sup>) ,但 0.2 pg Re 的测量精度小于 1%<sup>[81]</sup> 比 NTIMS 的测定精度要好, 主要是因为 NTIMS (前面讨论的) 测定中有 Re 的污染。此外, 通过掺入 Ir (<sup>191</sup>Ir 和 <sup>193</sup>Ir) 进行内部质量分馏校正可进一步提高 Re 同位素稀释法测定的准确度<sup>[81]</sup>。值得注意的是, 近年用带磁分离器的 ICP-MS 同时测定铂族金属元素含量和 Os 同位素组成也获得了成功<sup>[79, 80, 83]</sup>。

#### 4.3 微区原位 (in situ) 分析

自 1980 年以来, 已有学者相继采用离子探针对于铂族元素硫化物和合金进行了微区原位 Os 同位素分析, 并据此建立了地幔 Os 同位素演化曲线<sup>[84, 85]</sup>。但早期的分析仅限于 Os 的富集矿物 (如铱矿和硫铱矿), 近来出现的激光剥蚀—多接收器—电感耦合等离子质谱 (LA-MC-ICP-MS) 测定技术, 可以原位测定低 Os 含量 (数十至数百  $\mu\text{g/g}$ ) 的地幔硫化物<sup>[86-88]</sup> 或 Os-Ir-Ru 合金颗粒<sup>[89]</sup>。该法省略了耗时的化学分离流程, 且可对岩相学尺度大小的硫化物和其它富铂族金属元素矿物进行微区 Re-Os 同位素分析。因此, 该方法被有效地用于研究橄榄岩中硫化物内部及硫化物之间存在明显的 Os 同位素组成差别<sup>[90]</sup> 及辉钼矿内 Re 和 <sup>187</sup>Os 之间的脱耦<sup>[91, 92]</sup>。但该方法通常只能分析大于 40  $\mu\text{m}$  的矿物相, 要获得足够精度 (2-1%) 的数据, 要求矿物的 Os 含量 5-20  $\mu\text{g/g}$ 。此外, 矿物中较高的 Re 含量使得 <sup>187</sup>Re 对 <sup>187</sup>Os 的干扰加剧, 因而限制了具有中等到高 Re/Os 比值的矿物相的分析精度。对富 Pt 相进行 <sup>186</sup>Os/<sup>188</sup>Os 比值微区分析时, 还须监测 W 峰, 以校正 <sup>186</sup>W 对 <sup>186</sup>Os 的同质异位干扰。除采用 LA-MC-ICP-MS 进行 Os 同位素的微区分析外, 也有学者用其它方法进行过类似研究, 如 Ahmed 等<sup>[93]</sup> 采用 Cameca 3f 离子探针对于地幔铬铁矿岩内的富 Os 矿物进行微区分析, 也取得了较好的效果。

## 5 Re-Os 同位素体系在地球科学研究中的应用

随着 Re-Os 同位素分析技术的日益成熟与进步, 同位素母子体分属中等不相容和相容元素的 Re-Os 同位素体系, 在地幔岩石和金属成矿作用及环境地质等领域的定年和示踪研究中显示出了其独特的作用, 受到了地学家的高度重视。

### 5.1 Re-Os 同位素体系在定年研究中的应用

Re-Os 同位素方法在国内已有十余年的应用历史, 自开始建立之初, 研究者就将其应用于对各种矿床形成时代的确定。这些矿床包括铜镍矿床、斑岩型钼 (铜) 矿床、铜—金—钼—稀土矿床、镍钼铂族元素矿床、稀土—铌—铁矿床、铜—铁—金—钼多金属矿床等, 其主要的测定对象有辉钼矿、硫化物和含钼碳质页岩等。在已有的定年研究中, 应用了 ICP-MS 和 MAT262 质谱仪测试方法, 其中多数研究工作成功地厘定了这些矿床的成矿时代, 并对如成因类型划分等重要矿床地质问题的探讨提供了重要的 Re-Os 同位素依据。如长江中下游铜金铁成矿带在 20 世纪中期被认为是与花岗质岩石有关的矽卡岩—热液矿床, 在 80 年代中后期, 又有学者将其推测为多次“海底喷流沉积成矿”, 后来 Pan 等<sup>[94]</sup> 又将其总结为与花岗岩有关的斑岩—矽卡岩—层控矿床。鉴于这种情况, 毛景文等<sup>[95]</sup> 对采自 5 个矽卡岩—斑岩 Cu-Au-Mo 矿区和铜陵地区大团山层控矽卡岩 Cu-Au-Mo 矿体的 16 件辉钼矿样品, 进行了 Re-Os 同位素定年, 获得的 Re-Os 同位素模式年龄 (16 件样品) 为  $134.7 \pm 2.3$  -  $143.7 \pm 1.6$  Ma (2), 大团山铜矿区的 Re-Os 等时线年龄为  $139.1 \pm 2.7$  Ma。研究结果表明, 矽卡岩—斑岩 Cu-Au-Fe-Mo 矿床与层控矽卡岩 Cu-Au-Mo 矿床属于同一成矿系统, 这些矿床的形成与岩石圈构造体制大转换—地球动力学事件相耦合, 为中生代第二期大规模成矿作用的产物, 进而将矿床的形成与中国东部中—新生代大陆岩石圈演化联系起来。

Re-Os 同位素体系的性质决定了其适合对地幔岩石进行同位素定年, 其测定对象包括由玄武质岩浆携带的地幔包体。在早期的岩石圈地幔研究工作中, 应用同位素母—子体同为不相容性元素的其它同位素体系 (如 Rb-Sr, Sm-Nd, U-Th-Pb) 对地质事件性质 (如地幔源区和交代事件等) 的研究取得了大量的成果, 但对于地幔岩石的形成年龄和所经历的演化过程的分析, 获得的相关信息则相对有限。近年高山等<sup>[96]</sup> 通过测定辽宁复县奥陶纪金伯利岩和河北汉诺坝与山东栖霞第三纪碱性玄武岩中产出的地幔包体的 Re-Os 同位素组成, 分别获得了 Os 同位素模式年龄 2.5-2.8 Ga 和 Re-Os 同位素等时线年龄为  $1.9 \pm 0.18$  Ma 的年龄信息, 表明华北克拉通岩石圈地幔置换作用在时空上的分布是十分不均一的, 这些年龄不仅指示了华北克拉通岩石圈地幔的岩浆事件的时间, 而且也显示出与华北克拉通前寒

武纪时期大陆地壳的生长时间相对应,即进一步说明两者间具耦合关系。

### 5.2 Re-Os 同位素体系在示踪研究中的应用

随着 Re-Os 同位素分析精度的不断提高,使得对包括陨石、超镁铁岩体、沉积物、黄土、沙、Mn 壳、气溶胶、水、玄武岩和英安岩等在内的不同性质地质样品进行 Re-Os 同位素组成测定成为可能。由于 Re 与 Os 在地球化学性质上的差异,决定了其地球化学行为与同位素组成在陨石、地幔、地壳等地质单元中存在明显的区别,进而为应用 Re-Os 同位素示踪方法研究岩石圈地幔<sup>[190]</sup>、俯冲带<sup>[47,58]</sup>或地幔柱等地质演化过程提供了理论基础。如 Ingle 等<sup>[25]</sup>用 Os 和 Hf 同位素对澳大利亚西南部和印度东部的白垩纪大陆拉斑玄武岩进行了研究,发现这些玄武岩的 Os 和 Hf 同位素组成随着大陆混染指标( $SD_2$ ,  $(Th/Ta)_{PM}$  ( $La/Nd)_{SM}$ )的变化而变化。 $Os(T)$  与 Sr 或 Nd 同位素比值无明显关系,但大致与 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 相关,而  $Hf(T)$  与所有同位素体系和陆壳混染指标有很好的相关性。这表明,这些大陆拉斑玄武岩的地幔源区不可能来自单一的亏损软流圈地幔(Kerguelen 地幔柱)。Os 同位素地球化学特征表明,采自 Bunbury 玄武岩和 Rajmahal Traps 的所有样品均受到了不同程度大陆地壳或大陆岩石圈地幔的混染。在 Rajmahal Traps,这种混染主要来源于陆壳,基本没有大陆岩石圈地幔的参与;而 Bunbury 玄武岩含有较低的放射成因 Os 同位素组成,相对于其它样品,在相同的  $Os(T)$  值条件下,具有相对较高的  $Hf(T)$  值,指示了大陆岩石圈地幔的特征。前人对这些玄武岩岩系应用主量、微量元素和 Sr、Nd、Pb 同位素方法进行过系统研究,但未能识别出 Bunbury 玄武岩中大陆岩石圈地幔端元物质的存在。由此可见,Os (和 Hf) 同位素体系在大陆拉斑玄武岩的成因和识别地幔源区性质与大陆岩石圈混染等重要地质问题的研究与应用中具有重要的指示意义。

近年来,Re-Os 同位素体系还被广泛应用于研究沙漠的形成<sup>[97]</sup>、大陆风化对海水 Os 同位素组成的影响<sup>[16]</sup>、大气对海洋的 Os 输入<sup>[34]</sup>、太阳系早期演化<sup>[98]</sup>等前沿性科学问题,由于篇幅限制,在此不再讨论。

## 6 结 语

Re-Os 同位素体系在地球科学中的应用领域取决于其同位素组成的测定方法。试样分解、Os 的分离纯化与降低流程本底值是 Re-Os 同位素分析技术

的核心。

目前,在 Os 同位素比值测定样品的化学处理流程中,应用比较广泛的是 Carius 管溶样法,但该方法在应用中也遇到了一些问题,如 Meisel 等<sup>[99]</sup>采用酸溶法、Carius 管溶样法、高压灰化(HPA)消解法和碱熔法对参考物质 UB-N (一种蛇纹石化的含石榴石和尖晶石的橄榄岩)进行溶解,发现酸溶法不适合用于溶解 UB-N 标样,Carius 管溶样法也未能完全溶解所有的含 Os 矿物,只有碱熔法和 HPA 法能够溶出几乎所有的 Os。在预富集铂族元素时,NiS 火试金法近几年仍被采用。在处理环境样品(如沉积物、气溶胶、水等)时,浸提技术和水样处理方法亦不可忽视。因此,根据样品中 Os 含量、样品性质和实验室的具体实验条件选用不同的溶样方法,是目前 Re-Os 同位素溶样技术的发展现状。分离 Os 以常规蒸馏和试剂(液  $Br_2$ 、 $CCl_4$ )提取为主,小型蒸馏使用率较低,而 Os 的纯化流程则以微蒸馏为主。质谱测定法可依据所测样品性质选择不同的方法。负热电离质谱法用的比较普遍,但有些高 Os 含量样品可直接用(MC-)ICP-MS 来测定,LA-MC-ICP-MS 微区原位分析技术也有很广阔的应用前景。

与 Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb 等这些常规的亲石元素同位素体系相比,Re-Os 同位素分析技术仍处在发展之中。对测定辉钼矿、硫化物、黑色页岩、地幔橄榄岩包体等高 Re 和(或)Os 含量样品中的 Os 同位素组成,国内采用方法已日趋成熟。但对于测定 Os 含量较低(如英安岩、玄武岩等)的样品,目前还存在较大的困难。其主要原因在于对低流程本底值的控制,可从改进试剂纯化方法和实验流程两方面入手。如 Alves 等<sup>[47]</sup>通过改进纯化试剂的方法,将 Os 的流程本底从 0.220 pg 降到 0.005 pg;Brauns<sup>[23]</sup>通过改进流程,测定硫化物得到的 Os 空白仅为 100 fg。

随着 Re-Os 同位素测试方法的不断改进与完善,独具特色的 Re-Os 同位素体系在金属矿床、岩石圈地幔、行星核、沉积物、水体等各方面的定年与示踪应用近几年发展相当迅速。纵观 Re-Os 同位素体系的应用进展,将 Re-Os 同位素体系与 Pt-Os、Lu-Hf 和其它常规的同位素体系(Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb)及常量微量元素特征结合起来应用,也是今后发展的主方向。

致谢 非常感谢论文评审过程中各位评审专家对初稿提出中肯的意见和建议!

## 参考文献(References):

- [1] Alard O, Griffin W L, Pearson N J, et al. New insights into the Re-Os systematics of sub-continent allithospheric mantle from in situ analysis of sulphides [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 203: 651-663.
- [2] Puchtel I S, Brügmann G E, Hofmann A W. Precise Re-Os mineral isochron and Pb-Nd-Os isotope systematics of a mafic-ultramafic sill in the 2.0 Ga Onega plateau (Baltic Shield) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 170: 447-461.
- [3] Shirey SB, Walker R J. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry [J]. *Annual Review of Earth Planetary Science*, 1998, 26: 423-500.
- [4] Xie Zhi, Zhang Xun, Chen Jiangfeng. Sample pre-treatment in Re-Os isotopic analysis by mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1997, 16(4): 284-288. [谢智, 张翼, 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.]
- [5] Zhang Xun, Jin Lixin, Chen Jiangfeng. Progress in chemical separation and purification for Re and Os isotopic analyses [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21(1): 49-54. [张翼, 金立新, 陈江峰. 铼-钨同位素分析中试样化学处理方法进展 [J]. *岩矿测试*, 2002, 21(1): 49-54.]
- [6] Jiang Shaoyong. Re-Os isotopic geochemistry progress [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2000, 19(4): 421-422. [蒋少涌. 铼-钨同位素地球化学进展. *矿物岩石地球化学通报* [J]. 2000, 19(4): 421-422.]
- [7] Reisberg L, Meisel T. The Re-Os isotope system: A review of analytical techniques [J]. *Geostandards Newsletter*, 2002, 26(3): 249-267.
- [8] Hofmann A W, Naldrett A J, van Loon J C, et al. The determination of all the platinum-group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulfide fire assay technique on large samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1978, 102: 157-166.
- [9] Ravizza G, Turkin K K. Application of the  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  system to black shale geochronometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(12): 257-262.
- [10] Esser B K. Osmium Isotope Geochemistry of Terrestrial and Marine Sediments [D]. Yale University, 1991.
- [11] Crocket J H, Fleet M E, Stone W E. Experimental partitioning of osmium, iridium and gold between basalt melt and sulphide liquid at 1300 [J]. *Australian Journal of Earth Science*, 1992, 39: 427-432.
- [12] McDaniel D K, Walker R J, Hemming S R, et al. Sources of osmium to the modern oceans: New evidence from the  $^{190}\text{Pt}$ - $^{186}\text{Os}$  system [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1243-1252.
- [13] Burnham O M, Rogers N W, Pearson D G, et al. The petrogenesis of the eastern Pyrenean peridotites: An integrated study of their whole-rock geochemistry and Re-Os isotope composition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(13): 2293-2310.
- [14] Ravizza G, Pyle D. PGE and Os isotope analyses of single sample aliquots with Ni-S fire assay preconcentration [J]. *Chemical Geology*, 1997, 141: 251-268.
- [15] Jaffe L A, Peucker-Ehrenbrink B, Petch S T. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 198: 339-353.
- [16] Williams G A, Turekian K K. The glacial-interglacial variation of seawater osmium isotopes as recorded in Santa Barbara basin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 228: 379-389.
- [17] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low-blank Rhenium-Osmium analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67: 136-2141.
- [18] 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(2/3): 269-275.
- [19] 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.
- [20] Chen J H, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Re-Os and Pd-Ag systematics in Group AB irons and pallasites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(21): 3793-3810.
- [21] Selby D, Creaser R A. Re-Os geochronology of organic rich sediments: An evaluation of organic matter analysis methods [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200: 225-240.
- [22] Frei R, Niggler T F, Schonberg R, et al. Re-Os, Sm-Nd, U-Pb and stepwise lead leaching isotope systematics in shear-zone hosted gold mineralization: Genetic tracing and age constraints of crustal hydrothermal activity [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(11): 1925-1936.
- [23] Brauns C M. A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological samples [J]. *Chemical Geology*, 2001, 176: 379-384.
- [24] Bjrhil A, Brügmann G E, Batanova V G, et al. Os mobilization during melt percolation: The evolution of Os isotope heterogeneities in the mantle sequence of the Troodos ophiolite, Cyprus [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(16): 3397-3408.
- [25] Ingle S, Scoates J S, Weis D, et al. Origin of Cretaceous continental tholeiites in southwestern Australia and eastern India: Insights from Hf and Os isotopes [J]. *Chemical Geology*, 2004, 209: 83-106.
- [26] Peltonen P, Brügmann G. Origin of layered continental mantle (Karelian craton, Finland): Geochemical and Re-Os isotope constraints [J]. *Lithos*, 2006, 89: 405-423.
- [27] 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.
- [28] Puchtel I S, Humayun M. Highly siderophile element geochemistry of  $^{187}\text{Os}$ -enriched 2.8 Ga Kootenai komatiites, Baltic Shield [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(6): 1607-1618.
- [29] Yang Jinghong, Jiang Shaoyong. Precise determination of the platinum-group elements and Os isotopic ratios in low-level rock samples [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2001, 17(2): 325-331.



- [ 杨毓红 蒋少涌·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.]
- [ 30 ] Yang Jinghong, Jiang Shaoyong, Ling Hongfei, et al. Re-Os isotope tracing and dating of black shales and oceanic anoxic events [J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(2): 143-150. [ 杨毓红, 蒋少涌, 凌洪飞, 等·黑色页岩与大洋缺氧事件的 Re-Os 同位素示踪与定年研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(2): 143-150.]
- [ 31 ] Pegram W J, Krishnaswami S, Ravizza G E, et al. The record of sea water  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  variation through the Cenozoic [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 113: 569-576.
- [ 32 ] Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G, Hofmann A W. The marine  $^{237}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  record of the past 80 million years [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1995, 130: 155-167.
- [ 33 ] Pegram W, Turekian K K. The Osmium isotopic composition change of Cenozoic sea water as inferred from a deep-sea core corrected for meteoritic contributions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(23/24): 4053-4058.
- [ 34 ] Williams G A, Turekian K K. Atmospheric supply of osmium to the oceans [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(21): 3789-3791.
- [ 35 ] Reusch D N, Ravizza G, Maasch K A, et al. Miocene seawater  $^{237}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  ratios inferred from metaliferous carbonates [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 160: 163-178.
- [ 36 ] Levasseur S, Birk J L, Allgre C J. Direct measurement of femtomoles of osmium and the  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  ratio in seawater [J]. *Science*, 1998, 282: 272-274.
- [ 37 ] Levasseur S, Birk J L, Allgre C J. The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 174: 7-23.
- [ 38 ] Sharma M, Wasserburg G J, Hofmann A W, et al. Himalayan uplift and osmium isotopes in oceans and rivers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 4005-4012.
- [ 39 ] Woodhouse O B, Ravizza G, Kenison Fakner K, et al. Osmium in seawater: Vertical profiles of concentration and isotopic composition in the eastern Pacific Ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 173: 223-233.
- [ 40 ] Martin C E, Peucker-Ehrenbrink B, Brunskill G, et al. Osmium isotope geochemistry of a tropical estuary [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 193-200.
- [ 41 ] Morgan J W, Walker J M. Isotopic determinations of Rhenium and Osmium in meteorites by using fusion distillation and ion exchange separations [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1989, 222(1/2): 291-300.
- [ 42 ] Qu Wenjun, Du Andao, Gao Hongtao. Application of double isotope dilution technique to molybdenite Re-Os geochronological research [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2000, 19(4): 241-244. [ 屈文俊 杜安道 高洪涛.  $^{186}\text{Re}$ 和 $^{186}\text{Os}$ 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.]
- [ 43 ] Barth M G. The Role of Eclogites in the Growth of Archean Cratons: A Case Study from West African [D]. Cambridge, Massachusetts: Harvard University, 2001.
- [ 44 ] Du Andao, Zhao Dunmin, Gao Hongtao, et al. A study on Re-Os chemical separation method for NTIMS [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 1998, 19(3): 11-18. [ 杜安道, 赵敦敏, 高洪涛, 等·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[J]. 质谱学报, 1998, 19(3): 11-18.]
- [ 45 ] Birk J L, Roy-Barman M, Capmas F. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples [J]. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geoanalysis and Geoanalysis*, 1997, 21(1): 19-27.
- [ 46 ] Pearson W ickmann A C, Reisberg L, France-Lanord C. The Os isotopic composition of Himalayan river bedrocks and bedrocks: Importance of black shales [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 176(2): 203-218.
- [ 47 ] Alves S, Schiano P, Capmas F, et al. Osmium isotope binary mixing arrays in arc volcanism [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 198: 355-369.
- [ 48 ] Escrig S, Douceance R, Moreira M, et al. Os isotope systematics in Fogo Island: Evidence for lower continental crust fragments under the Cape Verde Southern Islands [J]. *Chemical Geology*, 2005, 219: 93-113.
- [ 49 ] Burton K W, Schiano P, Birk J L, et al. Osmium isotope disequilibrium between mantle minerals in a spinel-pherrite [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 172: 311-322.
- [ 50 ] Levesse G, Chelietz A, Gasquet D, et al. Osmium, sulphur, and helium isotopic results from the giant Neoproterozoic epithermal silver deposit, Morocco: Evidence for a mantle source [J]. *Chemical Geology*, 2004, 207: 59-79.
- [ 51 ] Huh Y, Birk J L, Allgre C J. Osmium isotope geochemistry in the Mackenzie River basin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222: 115-129.
- [ 52 ] Zhi Xichen, Reisberg L, Peng Zicheng, et al. Re-Os isotope geochemistry of lithospheric mantle beneath Northeastern Yangtze craton: Constraint on the origin and evolution of continental lithospheric mantle [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2001, 20(4): 248-250. [ 支霞臣, Reisberg L, 彭子成, 等·扬子克拉通东北缘岩石圈地幔的 Re-Os 同位素地球化学: 大陆岩石圈地幔的形成和演化的制约[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4): 248-250.]
- [ 53 ] Becker H, Shirey S B, Carlson R W. Effects of melt percolation on the Re-Os systematics of peridotites from a Paleozoic convergent plate margin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 188: 107-121.
- [ 54 ] Brandon A D, Norman M D, Walker R J, et al.  $^{186}\text{Os}$ - $^{187}\text{Os}$  systematics of Hawaiian picrites [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 174: 25-42.
- [ 55 ] Brandon A D, Walker R J, Puchtel I S. Platinum-Osmium isotope evolution of the Earth's mantle: Constraints from chondrites and Os-rich alloys [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 2093-2103.
- [ 56 ] Lee S R, Walker R J. Re-Os isotope systematics of mantle xenoliths from South Korea: Evidence for complex growth and loss of lithospheric mantle beneath East Asia [J]. *Chemical Geology*, 2006, 231: 90-101.
- [ 57 ] Nigler T F, Frei R. "Plug in" Os distillation [J]. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1997, 77: 123-127.

- [58] Woodhead J, Brauns M. Current limitations to the understanding of Re-Os behaviour in subduction systems, with an example from New Britain [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 221: 309-323.
- [59] Meng Qing, Zheng Lei, Xia Qiongxia, et al. Study on analytical method for Re-Os isotopic system in mafic-ultramafic rocks [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2004, 23(2): 92-96. [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.]
- [60] Luck J M. *Géochimie du rhenium-osmium: Méthode et applications* [D]. Université de Paris, 1982.
- [61] Roy-Baman M. Mesure du rapport  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  dans les basaltes et les péridotites: Contribution à la systématique  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  dans le manteau [D]. Université de Paris V, 1993.
- [62] Fehn U, Teng R, Elmore D, et al. Isotopic composition of osmium in terrestrial samples determined by accelerator mass spectrometry [J]. *Nature*, 1986, 323: 707-710.
- [63] Walker R J, Fassett J D. Isotopic measurement of subnanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58: 2923-2927.
- [64] Blum J D, Pellin M J, Caloway W F, et al. Resonance ionization mass spectrometry of sputtered osmium and rhenium atoms [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62: 209.
- [65] England J, Reisberg L, Marcantonio F, et al. Composition of one- and two-color ionization schemes for the analysis of osmium and rhenium isotopic ratios by sputter-induced resonance ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1992, 64: 2623-2627.
- [66] Creaser R A, Papanastassiou D, Wassenburg G J. Negative thermal ionization mass spectrometry of osmium and iridium [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 397-401.
- [67] Vlkening J, Walczyk T, Heumann K G. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1991, 105(2): 147-159.
- [68] Walczyk T, Hebeda E H, Heumann K G. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTI-MS): Improvement in precision and enhancement in emission by introducing oxygen or freons into the ion source [J]. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 1991, 341(9): 537-541.
- [69] Sun Weidong, Peng Zicheng, Wang Zhacrong, et al. Application of NTIMS to Os isotope measurement [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 1997, 18(2): 7-15. [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.]
- [70] Suzuki K, Tatsumi Y. Osmium concentrations and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  ratios of GSJ reference samples JB-1a, JB-2 and JP-1 [J]. *Geochimical Journal*, 2001, 35: 207-210.
- [71] Du Andao, Zhao Dunmin, Wang Shuxian, 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. [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.]
- [72] Yin Q Z, Jagoutz E, Vrkhovskiy A B, et al.  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  method of dating: An introduction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 119-128.
- [73] Heumann K G. Isotope dilution mass spectrometry [C]. Adams F, Gijbels R, Van Grieken R, eds. *Inorganic Mass Spectrometry*. New York: Wiley, 1988, 95: 301-376.
- [74] Freier, N, Gler T F, Meisel T. Efficient N-TIMS rhenium isotope measurements on outgassed tantalum filaments: Very low filament blanks determined by a "standard addition" approach [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1996, 153: L7-L10.
- [75] Hatori K, Menagh D P, Cole T J S. Low blank isotope ratio measurements of rhenium, osmium and platinum using tantalum filaments with negative thermal ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70: 4100-4103.
- [76] Walker R J, Morgan J W, Beary E S, et al. Applications of  $^{190}\text{Pt}$ - $^{186}\text{Os}$  isotope system to geochemistry and cosmochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 799-807.
- [77] Russ III G P, Bazan J M, Date A R. Osmium isotopic ratio measurements by inductively coupled plasma source mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1987, 59: 984-989.
- [78] Dickinson P, McNutt R H, McAndrew J I. Osmium isotope analyses by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1988, 3: 337-342.
- [79] Hassler D R, Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G E. Rapid determination of Os isotopic composition by sparging  $\text{OsO}_4$  into a magnetic-sector ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2000, 166: 1-14.
- [80] Meisel T, Moser J, Fellner N, et al. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromites and other materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion [J]. *The Analyst*, 2001, 126: 322-328.
- [81] Schoenberg R, N, Gler T F, Kramers J D. Precise Os isotope ratio and Re-Os isotope dilution measurements down to the picogram level using multicollector inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 197: 85-94.
- [82] Malinovsky D, Rodushkin I, Baxer D, et al. Simplified method for the Re-Os dating of molybdenite using acid digestion and isotope dilution ICP-MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 463: 111-124.
- [83] Ravizza G, Peucker-Ehrenbrink B. The marine  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  record of the Eocene-Oligocene transition: The interplay of weathering and glaciation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 210: 151-165.
- [84] Allègre C J, Luck J M. Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 48: 148-154.
- [85] Hattori K, Hart S R. Osmium isotopic ratios of platinum-group minerals associated with ultramafic intrusions: Os isotope evolution of the oceanic mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1991, 107: 499-514.
- [86] Hirata T, Hattori M, Tanaka T. In-situ osmium isotope ratio analyses of iridosmines by laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1998, 144: 269-280.

- [ 87 ] Pearson N J , Alard O , Griffin W L , et al. In Situ measurement of Re-Os isotopes in mantle sulfides by laser ablation multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry : Analytical methods and preliminary results [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 2002 , 66 : 1037-1050 .
- [ 88 ] Aulbach S , Griffin W L , Pearson N J , et al. Mantle formation and evolution , Slave Craton : Constraints from HSE abundances and Re-Os isotope systematics of sulfide inclusions in mantle xenocrysts [ J ] . *Chemical Geology* , 2004 , 208 : 61-88 .
- [ 89 ] Walker R J , Brandon A D , Bird J M , et al.  $^{187}\text{Os}$ - $^{186}\text{Os}$  systematics of Os-Ir-Ru alloy grains from southwestern Oregon [ J ] . *Earth and Planetary Science Letters* , 2005 , 230 : 211-226 .
- [ 90 ] Alard O , Pearson N , Reisberg L , et al. Os isotope systematics of the Massif Central mantle lithosphere : In-situ and whole-rock studies [ J ] . *Journal of Conference Abstracts* , 2000 , 5(2) : 130 .
- [ 91 ] Stein H , Scherstü A , Hannah J , et al. Subgrain-scale decoupling of Re and  $^{187}\text{Os}$  and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 2003 , 67(19) : 3673-3686 .
- [ 92 ] Selby D , Creaser R 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 .
- [ 93 ] Ahmed A H , Hargh J K , Kelemen P B , et al. Osmium isotope systematics of the Proterozoic and Phanerozoic ophiolitic chromitites : In situ ion probe analysis of primary Os-rich PGM [ J ] . *Earth and Planetary Science Letters* , 2006 , 245 : 777-791 .
- [ 94 ] Fan Y , Dong P . The lower Changjiang ( Yangzi/ Yangtze River ) metallogenic belt , east China : Intrusion and wall rock-hosted Cu-Fe-Au , Mo , Zn , Pb , Ag deposits [ J ] . *Ore Geology Reviews* , 1999 , 15 : 177-242 .
- [ 95 ] Mao Jingwen , Holly Stein , Du Andao , et al. Molybdenite Re-Os precise dating for molybdenite from Cu-Au-Mo deposits in the Middle-Lower reaches of Yangtze River Belt and its implications for mineralization [ J ] . *Acta Geologica Sinica* , 2004 , 78 ( 1 ) : 121-131 . [ 毛景文 , Stein H , 杜安道 , 等 . 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 . ]
- [ 96 ] Gao Shan , Rundick R L , Carlson R W , et al. Removal of lithospheric mantle in the North China craton : Re-Os isotopic evidence for coupled crust-mantle growth [ J ] . *Earth Science Frontiers* , 2003 , 10(3) : 61-67 . [ 高山 , Rundick R L , Carlson R W , 等 . 华北克拉通岩石圈地幔置换作用和壳幔生长耦合的 Re-Os 同位素证据 [ J ] . *地学前缘* , 2003 , 10(3) : 61-67 . ]
- [ 97 ] Hatori Y , Suzuki K , Honda M , et al. Re-Os isotope systematics of the Taklimakan desert sands , dunes and river sediments around the Taklimakan desert , and of Tibetan soils [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 2003 , 67(6) : 1195-1205 .
- [ 98 ] Walker R J , Horan M F , Morgan J W , et al. Comparative  $^{237}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  systematics of chondrites : Implications regarding early solar system processes [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 2002 , 66(23) : 4187-4201 .
- [ 99 ] Meisel T , Reisberg L , Moser J , et al. Re-Os systematics of UB-N , a serpentinized peridotite reference material [ J ] . *Chemical Geology* , 2003 , 201 : 161-179 .

## Progress of Measuring Method and Its Application for Re-Os Isotopic System

YANG Hong-mei<sup>1,2</sup> , LING Wen-li<sup>1</sup>

( 1 . Faculty of Earth Sciences , China University of Geosciences , Wuhan 430074 , China ;

2 . Yichang Institute of Geology and Mineral Resources , China Geological Survey , Yichang 443003 , China )

**Abstract :** Re is moderately incompatible element , while Os is highly compatible . As they are highly siderophile , Re-Os isotopic system can provide unique insight in dating and tracing research compared to other long-lived radiogenic isotope systems ( e.g. Rb-Sr , Sm-Nd , U-Th-Pb ) which involve lithophile elements partitioning into silicate rather than metal or sulfide . The geologists have attached much importance to the particularity of Re-Os isotopic system and its application is getting popular . The author sums up and compares several kinds of sample digestion methods for Re-Os isotope analysis ( Ni fire assay , Carius tube digestion , high pressure asher , leaching , and water disposing ) , the procedures of separating Os ( conventional distillation , liquid Br<sub>2</sub> and CCl<sub>4</sub> or CHCl<sub>3</sub> extraction , rapid extraction with low blank , minitype distillation ) and purifying Os ( microdistillation ) , improved mass spectrometry measurement of Os isotope ( NTIMS , ICP-MS , in situ ) and its application progress in the earth science research brought along the improved measuring method .

**Key words :** Re-Os isotopic system ; Measuring method ; Application .