

辉钼矿 Re-Os 同位素定年前处理方法改进

尹一凡^{1,2}, 漆亮^{1*}, 周波¹, 黄艳¹, 胡静¹

1.中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2.中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 辉钼矿 Re-Os 同位素定年是热液矿床成矿年龄的经典定年方法。卡洛斯管在室温条件下密封时, 有时会出现年龄偏大情况, 推测为因 OsO₄ 具有挥发性而使加入的同位素稀释剂中的 Os 发生部分挥发而导致。本文对辉钼矿 Re-Os 同位素定年前处理过程中的同位素稀释剂加入方法进行了改进, 通过单独用小玻璃管盛放稀释剂, 避免了因卡洛斯管密封前稀释剂与酸直接接触所造成的稀释剂 Os 的挥发损失。改进后可在常温下操作完成加酸与密封卡洛斯管的流程。此外, 温度实验结果表明, 在溶样时间为 6 h、溶样温度为 180 °C 的条件下用改进方法处理后的样品仍然能够得到较为理想的定年结果; 而当溶样温度降至 160 °C, 溶样时间为 6 h 的条件下用改进方法处理后的样品进行定年的结果偏离真实值且不稳定。运用本文改进的方法对辉钼矿标样 JDC 进行了测定, 结果显示该方法是稳定可靠的。

关键词: Re-Os 同位素; 辉钼矿; 分析测试; 前处理方法

中图分类号: P597 文章编号: 1007-2802(2022)04-0849-05 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2022.41.036

An Improved Sample-preparation Method for the Re-Os Isotopic Dating of Molybdenite

YIN Yi-fan^{1,2}, QI Liang^{1*}, ZHOU Bo¹, HUANG Yan¹, HU Jing¹

1.State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049, China

Abstract: The Re-Os isotopic dating of molybdenite is a classic method for dating the ore-forming ages of hydrothermal deposits. When the Carius tube was sealed at normal room temperature, the dating result of the prepared sample sometimes appears to be older than its true age. It is inferred that this could be resulted from the partial volatilization of Os from added spike in the Carius tube sealing process of the sample with added spike due to the volatility of OsO₄. In this paper, we have improved the method for adding isotope spike into a Carius tube in the sample pre-preparation process for the Re-Os isotopic dating of molybdenite. The isotopic spike was added independently into a small glass tube which was then put into the sample solution-contained Carius tube for sealing at room temperature. This new method can result in the avoidance of the partial loss of Os in spike due to the volatility of OsO₄ which was formed by the direct contact of added spike with added HNO₃ in the Carius tube before its sealing. Then the addition of acid into Carius tube and the sealing of Carius tube can be performed at room temperature. In addition, our experimental results also show that relatively ideal dating results can be obtained for the sample which had been dissolved at 180 °C for 6 hours, whereas only the unstable dating results deviated from the real values can be obtained for the sample which had been dissolved at 160 °C for 6 hours. The dating results for the molybdenite reference material JDC treated by using the newly improved method are in good agreement with the certified values, indicating that the method is stable and reliable.

Key words: Re-Os isotopic; molybdenite; analysis; pretreatment

0 引言

Re、Os 均为亲铜元素及亲铁元素, 其中 Re 为中

等不相容元素, 在地壳中相对富集; Os 为强相容元素, 更多地分布在地幔、地核中(Luck et al., 1980)。由于这些特性, Re-Os 同位素体系成为了重要的研

收稿编号: 2022-2-28 2022-2-28 收到 2022-3-25 改回

第一作者简介: 尹一凡(1988-), 女, 硕士研究生, 同位素地球化学专业。E-mail: yinyifan@vip.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 漆亮(1964-), 男, 研究员, 研究方向: 铂族元素地球化学、Re-Os 同位素地球化学。E-mail: qilianghku@hotmail.com.

究手段,而被广泛应用于同位素定年、矿床成因、地幔演化、海洋环境的研究中(Luck et al., 1980; Stein et al., 2001; Creaser et al., 2002; Markey et al., 2007; Li et al., 2013; Huang et al., 2013; Kemp et al., 2020)。其中,辉钼矿 Re-Os 同位素定年是热液矿床经典的定年方法(Luck and Allègre, 1982; Birck et al., 1997; Du et al., 2004)。由于 Re^{4+} 与 Mo^{4+} 离子半径相似且 ReS_2 和 MoS_2 都属六方晶系,Re 以类质同象形式可以进入辉钼矿晶格中,而 OsS_2 属于立方晶系,很难进入辉钼矿,这使得辉钼矿富含 Re,几乎不含 Os;再者,辉钼矿具有很好的 Re-Os 封闭性,且广泛存在于热液矿床中,因此辉钼矿一直被认为是 Re-Os 定年的首选矿物(Stein et al., 1997, 2001; Markey et al., 2007; Zhao et al., 2020; Perelló et al., 2021)。

传统的辉钼矿定年溶样通常是在密封的卡洛斯管中进行(Shirey and Walker, 1995; 杜安道等, 2001; 李超等, 2010),封闭传统卡洛斯管需要熟练技术操作,封闭时需要用液氮将卡洛斯管底部的酸及稀释剂冷冻,以防止 Os 的挥发损失(Shirey and Walker, 1995; Du et al., 2004),同时辉钼矿需要在 220 °C 左右溶解(Shirey and Walker, 1995; 杜安道等, 2001; 漆亮, 2004),在高温下密封的玻璃管可能因压力过大爆炸,导致实验失败。本文从防止稀释剂与酸直接接触,从而避免稀释剂 Os 发生挥发丢失出发,探索室温下直接进行卡洛斯管封管的方法,并初步优化辉钼矿溶样的时间和温度条件,目的是使运用改进方法进行样品前处理后再进行的 Re-Os 定年结果稳定可靠。

1 实验方法

本文使用可重复利用的卡洛斯管溶样(Qi et al., 2013)将稀释剂置于底部用封口膜封闭的玻璃小管中,在密封前将此玻璃管投入卡洛斯管中,避免了稀释剂与氧化性 HNO_3 接触而挥发损失。由于在高温溶解过程中封口膜被 HNO_3 溶解,稀释剂可与样品中 Re 和 Os 达到充分的同位素平衡。

此外,我们还对辉钼矿的分解温度进行了实验,将消解温度降低到 180 °C,以大大降低卡洛斯管爆炸的风险。

1.1 仪器及工作条件

本次实验在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,使用仪器为耶拿公司生产的 Plasma Quant MS 等离子体质谱仪,仪器 2% HNO_3 溶液 Re 和 Os 的背景强度一般小于 10 cps (counts per second),仪器灵敏度调整为:

1 ng/mL In 为 300000 cps, 1 ng/mL Th 为 200000 cps。仪器设置见表 1。测试过程中的同位素分馏采用离线加入 Ir 进行监测和校正,校正原理见 Schoenberg 等(2000)。

表 1 ICP-MS 工作参数

Table 1 The ICP-MS instrumental operating parameters

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
RF 功率	1300 W	左反射透镜	90
冷却气流量	9.0 L/min	右反射透镜	50
辅助气流量	1.35 L/min	底反射透镜	60
雾化气流量	1.00 L/min	入口透镜	8
第一提取透镜	-290	驻留时间	20 ms
第二提取透镜	-680	扫描次数	20
第三提取透镜	-550	雾化室温度	3 °C
角透镜	-490		

1.2 实验材料及主要试剂

HCl: 市售分析纯 HCl 经过二次蒸馏提纯。

HNO_3 : 将市售分析纯 HNO_3 放入 3000 mL 烧杯中,在电热板上加热至近沸约 30 min 以去除 Os,然后再进行二次蒸馏提纯。提纯后的 HNO_3 保存于 1000 mL 的 PFA 瓶中,置于冰箱冷冻室中备用(-18 °C)。

混合 Re 和 Os 同位素稀释剂: Re 和 Os 同位素稀释剂储备液由其金属配制,其浓度分别为 100 $\mu\text{g/mL}$ 和 10 $\mu\text{g/mL}$ 10% HCl 溶液,保存于冰箱中,混合同位素稀释剂浓度组成为 ^{185}Re 700 ng/mL 和 ^{190}Os 20 ng/mL,其丰度值见表 2。

表 2 同位素稀释剂丰度

Table 2 Isotopic abundances of the spike

同位素	丰度 / %	同位素	丰度 / %
^{187}Os	0.014	^{192}Os	4.82
^{188}Os	0.055	^{185}Re	94.36
^{189}Os	3.57	^{187}Re	5.64
^{190}Os	91.53		

阴离子交换树脂: Bio-Rad AG1X8 (200~400 目)约 30 g 新树脂装入内径为 20 mm 的玻璃交换柱中,用 200 mL 9 mol/L HNO_3 淋洗,然后用 6 mol/L HCl 淋洗,最后加入 10 mL 1 mol/L HCl 溶液保存于 50 mL 离心管中备用。

卡洛斯管: 50 mL 可重复使用卡洛斯管,购于北京 Synthware 玻璃仪器有限公司,用于连接的密封系统为自行加工,具体形状及尺寸见 Qi 等(2013)。

封口膜: 美国 Parafilm 封口膜 (PM996)。

玻璃小管(6 mm×60 mm): 用于盛装同位素稀

释剂,取市售 6 mm 内径玻璃管,用金刚锉将其截取为 60 mm 左右,并将玻璃管口两端磨平。截取后使用 50% 王水保持亚沸状态清洗 3 h,再用纯水清洗后烘干备用。用约 9 mm×9 mm 的一片封口膜将一端封好,将适量的混合稀释剂加入其中备用。

Os 玻璃吸收管:自行加工,其形状见 Qi 等 (2010)。

1.3 实验方法

准确称取 20~50 mg 辉钼矿样品置于可重复使用的卡洛斯管中,加入 1 mL HCl,3 mL 冷冻 HNO₃,将已装入适量混合稀释剂的玻璃小管放入卡洛斯管中,立即用玻璃-特氟龙塞子和不锈钢套将卡洛斯管密封(Qi et al. 2013),放入不锈钢保护套中,置于烘箱中加热至 185 °C 约 12 h,取出冷却至室温,放入冰箱冷冻室中冷却。将已冷却的卡洛斯管打开,加入约 3 mL 水,连接至自制的原位 Os 蒸馏系统(Qi et al. 2010, 2013),用约 80 °C 水浴对卡洛斯管进行加热,原位蒸馏约 20 min,吸收液体积约为 1.5 mL,此溶液用于 ICP-MS 测定 Os。

将蒸馏过的溶液转移至 50 mL 玻璃烧杯中,蒸干,用 10 mL 2 mol/L HCl 溶解,在交换柱中填装 0.3 mL 处理好的阴离子交换树脂,上柱后用 15 mL 2 mol/L HCl 淋洗杂质,并用 20 mL 9 mol/L HNO₃ 洗脱分离 Re,蒸干后用 5% HNO₃ 溶解并定容至 2~3 mL,此溶液用于 ICP-MS 测定 Re(漆亮等, 2006)。

2 结果及讨论

2.1 稀释剂加入方法改进

相对于稀释剂中的 Os,样品中的 Os 较难被溶出并挥发。因此,在卡洛斯管密封过程中,当加入氧化性的 HNO₃ 时,主要挥发损失的是稀释剂中的 Os,因此经该方法处理后最后测得的样品年龄结果

会偏高。在实验过程中加入冷冻后的 HNO₃(-18 °C),可有效避免样品中的 Os 溶出并挥发。我们发现,即使是易于与 HNO₃ 反应的黄铁矿、黄铜矿等硫化物在冷冻的 HNO₃ 中也不会发生反应。因此,只需要在卡洛斯管密封前控制稀释剂不与 HNO₃ 接触即可实现在常温下对卡洛斯管进行密封。

本文将 6 mm×60 mm 的玻璃小管用封口膜将其一端密封,加入稀释剂,在密封前将其投入卡洛斯管中,由于玻璃管的上口高度高于酸的液面高度,可以有效隔开稀释剂与氧化性 HNO₃,避免卡洛斯管在密封过程中稀释剂中的 Os 与 HNO₃ 接触发生氧化、挥发损失。而密封好的卡洛斯管加热溶样时,封口膜很容易与热 HNO₃ 反应被溶解,使得稀释剂可与样品中的 Re 和 Os 达到充分的同位素平衡。

2.2 溶样温度及时间

辉钼矿或者其他硫化物消解时,通常将其加热至 220 °C 约 24 h 进行消解(杜安道等, 2001)。在该温度下,酸的体积相对较大时,卡洛斯管易爆炸,造成环境污染和样品损失。为此,我们测试了本实验室辉钼矿管理样 XZ 在不同温度和时间下的消解效果。按上述方法分解样品,测试结果见表 3。由表 3 可见,即使在溶样时间为 6 h、温度为 180 °C 时仍能够得到较为理想的年龄结果;而当温度降至 160 °C、溶样时间仍为 6 h 时,最后测得的年龄会严重偏高,且结果不稳定。由表 3 可见,Re 测定结果相对稳定,而 Os 偏差严重,导致模式年龄结果受到影响。说明在温度为 160 °C、溶样时间为 6 h 时,溶液中的 Os 同位素没有达到平衡。为保证实验结果可靠,本方法选择溶样温度为 185 °C、时间为 12 h,在此温度下溶样大大地降低了卡洛斯管爆炸的风险,且能得到较理想的年龄结果。

表 3 不同温度、时间下辉钼矿管理样(XZ)的测定结果

Table 3 Analytical results for the molybdenite reference (XZ) which were treated under conditions of difference temperatures and times

管理样	温度 / °C	时间 / h	Re/(ng/g)	¹⁸⁷ Os/(ng/g)	年龄 / Ma
			测定值±SD ^a N=5 ^b	测定值±SD ^a N=5 ^b	测定值±SD ^a N=5 ^b
N-TIMS ^c	220	12	31 987±265	17.6±0.19	52.6±0.8
XZ-1	200	12	32 066±350	17.22±0.15	51.5±0.5
XZ-2	180	12	32 527±455	18.51±0.17	54.5±0.5
XZ-3	180	6	32 701±336	18.7±0.15	54.8±0.4
XZ-4	160	6	32 381±405	65.9±0.72	195±2.0

注: a 表示 SD 为标准偏差; b 表示同一溶液 5 次测定结果的平均值; c 表示 N-TIMS 测定结果。

表 4 实验空白分析结果
Table 4 Analytical results for the method blanks

	Re		普通 Os		¹⁸⁷ Os	
	测定值 /(ng/g)	不确定度 (1σ , n=5)	测定值 /(ng/g)	不确定度 (1σ , n=5)	测定值 /(ng/g)	不确定度 (1σ , n=5)
流程空白-1	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
流程空白-2	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
玻璃小管-1	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
玻璃小管-2	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
封口膜-1	0.49	0.11	0.04	0.01	0.03	0.00
封口膜-2	0.52	0.08	0.05	0.02	0.03	0.01

注: 不确定度 1σ 由 ICP-MS 对同一溶液进行 5 次平行测定得到。

2.3 标样分析结果

按前述实验方法, 分别取空白、处理后的玻璃小管、9 mm×9 mm 封口膜, 放入 50 mL 卡洛斯管, 加入 1 mL HCl 3 mL HNO₃, 按上述分析流程对 Re 和 Os 进行分离富集, 用 ICP-MS 测定空白值结果见表 4。

表 4 结果中, 封口膜组测定值为封口膜本身含量而非待测液体含量, 剪取 9 mm×9 mm 质量分别为 0.0228 g 和 0.0239 g; 即, 进入最后待测液体的 Re<0.00 ng, Os<6×10⁻⁵ ng, 可以认为对样品产生影响忽略不计。

准确称取 0.02 g 左右的辉钼矿标样 JDC 于约 50 mL 的卡洛斯管中, 加入 1 mL HCl 和 3 mL HNO₃, 在 185 °C 加热分解 12 h, 按上述分析流程对 Re 和 Os 进行分离富集, 最后用 ICP-MS 测定, 测定结果见表 5, 本方法的测定结果与推荐值基本一致。

表 5 辉钼矿标样 JDC 的分析结果
Table 5 Analytical results for the molybdenite reference material JDC

	Re/(ng/g)	¹⁸⁷ Os/(ng/g)	年龄/Ma
JDC	测定值±SD ^a N=5 ^b	测定值±SD ^a N=5 ^b	测定值±SD ^a N=5 ^b
Certified ^c	17360±320	26.46±0.60	139.6±3.8
JDC-1	17124±172	25.21±0.21	141.0±1.2
JDC-2	17585±385	25.93±0.25	141.2±1.4
JDC-3	17225±206	25.34±0.24	140.9±1.3
JDC-4	17627±458	25.42±0.29	138.1±1.8
JDC-5	17518±388	25.54±0.54	139.6±3.5
平均值	17416±227	25.49±0.27	140.2±1.3

注: a 表示 SD 为标准偏差, b 为同一溶液 5 次测定结果的平均值; c 据 Du 等 (2004)。R = (¹⁹²Os / ¹⁹⁰Os)_{测量值} / (192/190)^F, 分馏系数 F = ln [(¹⁹³Ir / ¹⁹¹Ir)_{测量值} / (¹⁹³Ir / ¹⁹¹Ir)_{真实值}] / ln (193/191), (¹⁹³Ir / ¹⁹¹Ir)_{真实值} = 1.682 979 校正原理见 Schoenberg 等 (2000)。

3 结论

(1) 本实验对加入稀释剂的方法进行改进, 并对消解温度及时间进行优化。通过玻璃管将稀释剂与逆王水隔开, 有效实现了常温下密封卡洛斯管, 这较传统的液氮冷冻密封更为简单、快速。对样品分解的温度和时间优化实验结果表明, 180 °C 消解 6 h 即可达到满意结果, 使得实验过程更安全可靠。

(2) 相对于辉钼矿, 黄铁矿、黄铜矿等硫化物样品更易消解, 样品消解、释放 Os 时间短, 相比于辉钼矿更易达到平衡, 故而本方法不仅适用于辉钼矿样品分解, 也适用于黄铁矿、黄铜矿、毒砂等硫化物样品的分解。

参考文献 (References):

- Birck J L, Barman M R, Capmas F. 1997. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 21(1): 19-27
- Creaser R A, Sannigrahi P, Chacko T, Selby D. 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 A D, Wu S Q, Sun D Z, Wang S X, Qu W J, Markey R, Stain H, Morgan J, Malinovsky D. 2004. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenites HLP and JDC. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1): 41-52
- Huang X W, Qi L, Gao J F, Zhou M F. 2013. First reliable Re-Os ages of pyrite and stable isotope compositions of Fe(-Cu) deposits in the Hami region, eastern Tianshan orogenic belt, NW China. *Resource Geology*, 63(2): 166-187
- Kemp A I S, Blevin P L, Norman M D. 2020. A SIMS U-Pb (zircon) and Re-Os (molybdenite) isotope study of the early Paleozoic Macquarie Arc, southeastern Australia: Implications for the tectono-magmatic evolution of the paleo-Pacific Gondwana margin. *Gondwana Research*, 82: 73-96
- Luck J M, Birck J L, Allegre C J. 1980. ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os systematics in me-

- teorites: Early chronology of the Solar System and age of the Galaxy. *Nature*, 283(5744): 256-259
- Luck J M, Allègre C J. 1982. The study of molybdenites through the ^{187}Re - ^{187}Os chronometer. *Earth and Planetary Science Letters*, 61(2): 291-296
- Markey R, Stein H J, Hannah J L, Zimmerman A, Selby D, Creaser R A. 2007. Standardizing Re-Os geochronology: A new molybdenite Reference Material (Henderson, USA) and the stoichiometry of Os salts. *Chemical Geology*, 244(1-2): 74-87
- Perelló J, Clifford J A, Wilson A J, Kennedy S, Creaser R A, Valencia V A. 2021. On the timing and metallogenic implications of the sediment-hosted stratiform copper-silver mineralization in the Creston Formation (Belt-Purcell Supergroup), British Columbia, Canada. *Ore Geology Reviews*, 131: 104032
- Qi L, Zhou M F, Gao J F, Zhao Z. 2010. An improved Carius tube technique for determination of low concentrations of Re and Os in pyrites. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(4): 585-589
- Qi L, Gao J F, Zhou M F, Hu J. 2013. The design of re-usable carius tubes for the determination of rhenium, osmium and platinum-group elements in geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(3): 345-351
- Schoenberg R, Nägler T F, Kramers J D. 2000. Precise Os isotope ratio and Re-Os isotope dilution measurements down to the picogram level using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 197(1-3): 85-94
- Shirey S B, Walker R J. 1995. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry*, 67(13): 2136-2141
- Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Du A, Sun Y. 1997. Highly precise and accurate Re-Os ages for molybdenite from the East Qinling molybdenum belt, Shaanxi Province, China. *Economic Geology*, 92(7-8): 827-835
- Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Hannah J L, Scherstén A. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works. *Terra Nova*, 13(6): 479-486
- Li Y F, Xie K J, Li J P. 2013. Highly precise and accurate Re-Os ages for molybdenite from the northern Dabieshan molybdenum belt in central China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 87(S1): 719-721
- Zhao X Y, Zhong H, Mao W, Bai Z J, Xue K. 2020. Molybdenite Re-Os dating and LA-ICP-MS trace element study of sulfide minerals from the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu-Au deposit, Fujian Province, China. *Ore Geology Reviews*, 118: 103363
- 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 孙德忠, 刘敦一. 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(4): 247-252
- 李超, 屈文俊, 周利敏, 杜安道. 2010. Carius管直接蒸馏快速分离钨方法研究. *岩矿测试*, 29(1): 14-16
- 漆亮. 2004. 改进的 Carius tube 溶样等离子体质谱法测定峨眉山玄武岩中的 Re、Os 和 PGE 及其应用. 见: 第二届全国成矿理论与找矿方法学术研讨会. 广州: 中国矿物岩石地球化学学会
- 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 2006. 改进的卡洛斯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(6): 667-674

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)