

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2023.061>



硫化物 Re-Os 同位素定年分析方法及其在矿床年代学中的应用:研究现状及存在问题

吕 串,高剑峰*,漆 亮,黄小文

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,贵州贵阳 550081

摘 要:近年来,得益于分析方法和测试技术的提升,低 Re 含量的硫化物以及氧化物被用于 Re-Os 同位素定年,为矿床成因的研究提供了年代学基础.然而,随着数据的积累和研究工作的不断精细,硫化物的 Re-Os 同位素定年也显现出一些问题.从样品的采集和处理,元素的分离富集到仪器测试,每个环节都有可能影响 Re-Os 同位素定年结果的准确性及精度.本文综述了硫化物 Re-Os 同位素体系的主要特点,系统介绍了 Re-Os 同位素分析所采用的分离富集方法以及质谱分析技术,并对影响硫化物 Re-Os 同位素定年的主要因素进行了系统的探讨,最后总结了利用 Re-Os 同位素进行矿床定年工作的注意事项,以期对相关研究人员提供一定的参考.

关键词: Re-Os 同位素;硫化物;矿床年代学;分析方法;矿床.

中图分类号: P736.4

文章编号: 1000-2383(2023)12-4387-17

收稿日期:2022-09-30

Analytical Methods and Application of Sulfide Re-Os Isotope Dating of Mineral Deposits: Research Progress and Problems

Lyu Chuan, Gao Jianfeng*, Qi Liang, Huang Xiaowen

State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract: With the development of chemical procedures and instrumental analyses, Re-Os isotopes in low-Re sulfides and oxides have been precisely analyzed, making it possible to date more types of deposits and reveal ore genesis. However, accumulating data and refinement research work have revealed many problems in the application of sulfides Re-Os dating. Processes including sample collection, Re and Os separation and purification and instrumental analysis, could affect the results of Re-Os isotopic compositions. In this article it reviews the characteristics of sulfides Re-Os isotope system, introduces separation and purification methods, and mass spectrometry analysis techniques, and systematically discusses possible influencing factors of sulfide Re-Os dating. A summary of precautions during the Re-Os dating works, to provide some help for future works.

Key words: Re-Os isotope; sulfides; chronology; analytical method; deposits.

基金项目:国家自然科学基金项目(No.42103070);国家杰出青年科学基金(No.42025301).

作者简介:吕串(1990-),男,博士,主要研究方向为同位素地球化学. ORCID:0000-0001-9536-4859. E-mail:lvchuan@mail.gyig.ac.cn

* **通讯作者:**高剑峰,研究员,主要研究方向为矿床地球化学. ORCID:0000-0002-0553-025X. E-mail:gaojianfeng@mail.gyig.ac.cn

引用格式:吕串,高剑峰,漆亮,黄小文,2023.硫化物 Re-Os 同位素定年分析方法及其在矿床年代学中的应用:研究现状及存在问题.地球科学,48(12):4387-4403.

Citation: Lyu Chuan, Gao Jianfeng, Qi Liang, Huang Xiaowen, 2023. Analytical Methods and Application of Sulfide Re-Os Isotope Dating of Mineral Deposits: Research Progress and Problems. *Earth Science*, 48(12):4387-4403.

0 引言

矿床定年一直以来是矿床学研究最核心问题之一。矿床的形成时代对于限定矿床的成因类型、成矿流体性质和成矿物质来源等研究具有重要意义(毛景文等, 2008)。目前, 对于矿床形成时代的确定主要通过放射性同位素定年, 包括 Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb、Lu-Hf、K-Ar (Ar-Ar) 以及 Re-Os 等放射性同位素体系。其中, Re-Os 同位素体系由于其母子同位素 Re 和 Os 具有亲铁、亲铜以及亲有机质的性质, 容易在辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿、毒砂、磁黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等金属硫化物中富集。这些硫化物是金属矿床成矿期的主要产物, 也是最重要的矿石矿物。因此, 这些金属硫化物 Re-Os 同位素定年可以直接限定矿床形成时代, 对探讨金属矿床成因的具有重要意义。

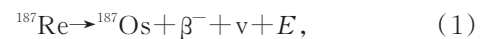
由于辉钼矿具有较高的 Re 和较低的 Os 含量, 早期 Re-Os 同位素定年工作主要针对辉钼矿进行。但是, 含有辉钼矿的金属矿床中十分有限。因此, 相对较低 Re、Os 含量的硫化物(如黄铁矿、黄铜矿、毒砂、磁黄铁矿等)的 Re-Os 同位素定年研究得到了越来越多的重视。近年来, 得益于分析方法的改进和仪器分析技术的提升, 特别是高精度高灵敏度仪器的诞生, 使得低含量样品的 Re-Os 同位素精确分析成为可能。因此, 越来越多的硫化物能够被用于 Re-Os 定年, 并被广泛应用于斑岩-矽卡岩矿床 (Selby and Creaser, 2001; 郎兴海等, 2012; 杨梅珍等, 2012; 杨震等, 2017; Li *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2020)、铜金矿床 (Stein, 2000; 任云生等, 2011; Bushmin *et al.*, 2013; Shi *et al.*, 2021)、岩浆铜镍硫化物矿床 (Walker *et al.*, 1994; Gao *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2014) 以及热液铅锌矿床 (Spry *et al.*, 2014; Hnatyshin *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2019; Lyu *et al.*, 2020) 等各种类型的矿床定年。目前而言, 硫化物 Re-Os 同位素定年是金属矿床定年直接有效的方法。

随着这些硫化物的 Re-Os 同位素定年的研究深入, 许多学者发现许多硫化物的 Re-Os 同位素结果不能得到等时线年龄或得不到具有地质意义的等时线年龄。这些硫化物 Re-Os 同位素组成可能因为含量低而没有能精准测试, 或样品受到了后期影响不能满足定年要求 (Spry *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2018; Zhai *et al.*, 2019)。因此, 要成功进行硫化物 Re-Os 同位素定年, 就需要对样品特征以及样品分析流程有

系统的了解。本文通过综述目前矿床学中硫化物 Re-Os 同位素体系主要特征和现有的分析测试方法, 对影响硫化物 Re-Os 同位素定年的主要因素进行系统的探讨, 以期对硫化物的 Re-Os 同位素体系特征和应用前景具有更加深入的了解。

1 Re-Os 同位素定年基本原理

自然界中 Re 有两个同位素, 分别是 ^{187}Re 和 ^{185}Re ; Os 有 7 个同位素, 分别为 ^{184}Os 、 ^{186}Os 、 ^{187}Os 、 ^{188}Os 、 ^{189}Os 、 ^{190}Os 和 ^{192}Os 。其中 ^{187}Re 经过 β 衰变成 ^{187}Os , 即:



其中, β^- 为负电子, ν 为中子, E 为衰变能。根据衰变定律, 样品中 ^{187}Os 的量等于初始 ^{187}Os 及 ^{187}Re 衰变产生的 ^{187}Os 的总和, 即:

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

其中, $^{187}\text{Os}_i$ 为样品初始 Os 含量, ^{187}Re 为现今 ^{187}Re 含量, λ 为 ^{187}Re 的衰变常数 ($\lambda = 1.666 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$) (Smo-liar *et al.*, 1996); t 为衰变时间, 在公式中单位为年 (a)。由于 ^{188}Os 是稳定同位素, 因此可将样品中 ^{188}Os 作为常数去除上式中每一项, 得到:

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i + ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}(e^{\lambda t} - 1). \quad (3)$$

这就是 Re-Os 同位素体系定年的基本公式。通过测定现今样品中的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 以及 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的比值来计算年龄。

对于不含有普通 Os 组分的辉钼矿等高 Re/Os 比的矿物而言, 以上公式可以进一步简化:

$$^{187}\text{Os} = ^{187}\text{Re}(e^{\lambda t} - 1). \quad (4)$$

并由此可以推导出辉钼矿模式年龄公式为:

$$t = 1/\lambda \ln [(^{187}\text{Os}/^{187}\text{Re}) + 1]. \quad (5)$$

对于不含普通 Os 组分的辉钼矿和其他具有高 Re/Os 比的高放射性矿物而言, 其模式年龄与等时线年龄基本一致。在样品量不足的情况下, 其模式年龄可以近似地替代等时线年龄。

2 Re 和 Os 的地球化学性质

Re、Os 是强亲铁性、亲硫性元素, 因此在地球系统中 Re、Os 主要富集在地核中, 在矿物类型中 Re、Os 主要富集在硫化物以及铂族元素矿物中。从元素相容性而言, Re 是中等不相容元素, 而 Os 是强相容元素。在地球的壳幔分异过程中, Re 会在地壳中相对富集, Os 在地幔中相对富集。Re 和 Os 分别属

于 VIIB 族和 VIII 族元素, Re 和 Os 均是变价元素, Re 的化合价可以从 -1 到 +7 价变化, 最常见的化合价包括 +4、+6 和 +7. 其中, Re^{+7} 价的化合物最稳定, 在海洋中常以铼酸根 (ReO_4^-) 的形式存在 (Colodner *et al.*, 1993; Crusius *et al.*, 1996; Miller *et al.*, 2011). Os 的化合价主要包括 +3、+4、+6 以及 +8 价, 其中 +8 价的 OsO_4 具有强烈的挥发性. 由于 Re 和 Mo 具有相似的离子半径 (Re^{+4} 离子半径为 0.63 \AA , Mo^{+4} 的离子半径 0.65 \AA) 和相同的电价, 且 ReS_2 和 MoS_2 都属于六方晶系, Re 往往会替换矿物中 Mo 的晶格位置. 因此辉钼矿通常具有较高含量的 Re, 含量可达 $\mu\text{g/g}$ 级别. 同时, 受到辉钼矿的矿物结构排斥, Os 的含量极低, 几乎不含有普通 Os, 主要为 ^{187}Re 放射性形成的 ^{187}Os . 因此辉钼矿具有非常高的 Re 含量和 Re/Os 比值, 是最理想的 Re-Os 同位素定年矿物, 被广泛应用于各类矿床的定年 (Stein *et al.*, 2001).

3 Re-Os 同位素分析方法进展

地质样品复杂多样, 不同的样品矿物类型、基体元素种类、待测元素赋存状态不同, 这决定了地质样品的 Re-Os 同位素分析方法具有复杂多样的特点. 随着测试技术手段的不断提升, Re-Os 同位素分析方法在样品消解、分离富集以及质谱分析等方面均取得了重要进展. 此外, 原位分析技术因为其快速、精细的优势也被尝试应用于辉钼矿 Re-Os 同位素原位定年 (Hogmalm *et al.*, 2019). 本部分主要介绍硫化物 Re-Os 同位素分析时所涉及的样品消解、分离富集方法、质谱分析以及新兴的硫化物 Re-Os 同位素原位分析技术进展.

3.1 样品的消解

样品的消解是硫化物 Re-Os 同位素分析的第一步, 也是直接影响 Re-Os 同位素分析结果至关重要的一步. 样品的消解是将样品完全分解, 并将需要分析的待测元素转化为稳定的可测试的化合形态的过程. 目前应用于 Re-Os 同位素的样品消解方法主要包括火试金熔样、酸溶法、碱熔法、Carius 管溶样法以及高压灰化 (HPA-S) 法. 其中, 火试金熔样法由于具有较高的流程空白值, 因此在硫化物 Re-Os 同位素分析中已基本不采用. 因此, 本部分仅对其他几种消解方法分别进行介绍.

3.1.1 Carius 管溶样法 Carius 管最早是由 Carius 设计, 采用氧化性酸在耐高温高压的厚壁高硼玻璃

管或石英玻璃管中密闭消解样品, 最初主要是用于消解有机样品 (Carius, 1865). 20 世纪 40 年代, Gordon *et al.* (1944) 开始将其应用于难溶矿物的消解. Shirey and Walker (1995) 首先将该方法应用于硅酸盐、硫化物以及金属等地质样品的 Re-Os 同位素测定.

Carius 管溶样法主要流程为: 将样品、稀释剂加入 Carius 管中, 管下部放置在干冰冷冻液中, 在保证管底部处于低温冷冻状态下, 缓慢地加入适量的 HCl 和 HNO_3 混合酸, 将管口细颈部分烧结密封. 封好之后的 Carius 管室温下静置至常温, 然后装入不锈钢套中, 之后再放入烘箱中 $200\sim 270^\circ\text{C}$ 加热 10 h 左右 (Cook *et al.*, 2004; Puchtel *et al.*, 2007). Carius 管溶样法的主要优点有: (1) 由于采用强酸介质在高温高压下溶样, 硫化物、金属合金以及大部分的硅酸盐矿物的结构都可以充分破坏, 释放出 Re 和 Os, 所以适用范围广, 可溶解不同类型的地质样品. (2) 由于 Carius 管采用密封处理, 在高温高压的作用下, 样品很容易与稀释剂同位素交换达到平衡. (3) 尽管强氧化性介质将 Os 转变为了挥发性的 OsO_4 , 但由于整个消解反应过程是在密闭的条件下完成, 反应完成后开管过程也是在低温冷冻下进行, Os 丢失量少, 保证了 Os 的高回收率. (4) 实验过程所用到的试剂以 HNO_3 、HCl 为主, 而这两种酸均可以采用亚沸蒸馏的方式进行纯化处理, 大大降低了实验试剂而导致的流程空白值. Carius 管溶样法具有非常多的优点, 因此是当前国际上 Re-Os 同位素分析采用最广泛的方法.

值得注意的是, 由于消解反应是在密闭容器中进行, 硫化物样品与酸反应会产生的大量 SO_2 气体. 称样量过大时, 气体产生的压力可能超出 Carius 内压承受范围. 同时封管、开管过程中, 烧结、断口等操作稍有不慎, 都可能引发安全问题. 为了解决内压过高可能产生的安全隐患, Becker *et al.* (2006) 采用石英 Carius 管消解 2~3 g 样品, 将装好样品和酸溶液的 Carius 放置于不锈钢高压釜内, 高压釜内加入干冰, 利用加热后产生的 CO_2 气体与 Carius 管内压相互抵消. 漆亮等 (2006) 采用类似的方法对 Carius 管进行了改进, 将不锈钢高压釜中的干冰换成水, 利用高温高压下水产生水蒸气压力与 Carius 管内压相抵消. 该方法不仅操作方法更简单, 消解温度提升到 300°C , 进一步提升了 Carius 管法消解能力以及样品适用的范围. 为了满足低 Re-Os 含量普

通硫化物分析的需要, Qi *et al.* (2010) 采用 HNO_3 预溶, 回收挥发出的 Os 至 Carius 管, 再加入稀释剂和 HNO_3 后封闭 Carius 管. 采用预溶的处理, 可减少产生的 SO_2 气体量, 称样量可以增加至 3~5 g, 可满足低含量硫化物的测试要求.

由于 Carius 管溶样法需要将石英玻璃管烧结封口, 需要操作人员具有丰富的经验, 否则容易爆管; 另外每次使用后玻璃管都有损耗, 普通 Carius 管只能使用几次. 为了克服这个困难, Qi *et al.* (2013) 对传统 Carius 管进行改造, 设计了可重复使用的 Carius 管, 简单易用且清洗方便, 大大提升了 Carius 管应用前景.

3.1.2 高压灰化 (HPA-S) 消解法 高压灰化消解法的基本原理同 Carius 管溶样法类似, 同样是采用密闭的石英管加入样品和酸溶液, 再将石英管放置于压力腔中. 不同之处在于 HPA-S 往压力腔内充填高压 (13 MPa) 氮气来平衡石英管中的内压, 利用密闭条件下高温高压实现样品的快速彻底消解和样品和稀释剂之间的同位素平衡. 对于难溶样品而言, 其消解效率较高. 但是由于 HPA-S 采用压力腔中注入高压氮气平衡的方法, 外加氮气压力的是基本固定的. 当石英管内压力高于外压, 管内酸液会发生泄漏而造成压力腔腐蚀. 此外, HPA-S 设备价格较昂贵, 因此其应用受限.

3.1.3 酸溶法 酸溶法是指通过还原性酸 (HCl - HF -乙醇、 HF - HBr 等), 在低温条件 (120~150 °C) 将样品于 Teflon 器皿中消解的方法 (Walker, 1988). 由于采用的还原性酸, 溶液中的 Os 主要以低价的 $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 或 $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ 形态存在. 因此, 样品中的 Os 不会被氧化为 OsO_4 而产生丢失. Gannoun *et al.*, (2007) 采用此方法对洋中脊玄武岩进行了 Re-Os 同位素分析, 获得了与 Carius 管溶样法在误差范围内一致的分析结果. 该方法的优点是试剂易于纯化, 流程安全且本底低, Os 的本底可以低于 0.05 pg; 其缺点在于低温条件下的酸溶对于含有难溶解组分的地质样品会消解不完全导致分析结果可能不够准确. 同时, 由于容器为特氟龙材质, Os 容易渗透进入这种材质中而造成显著的记忆效应, 容易产生交叉污染. 这些缺点限制了该方法的广泛应用.

3.1.4 碱熔法 碱熔法是将样品与碱试剂 (NaOH 和 Na_2O_2) 以及 Re 和 Os 的稀释剂混合后, 逐步加热熔融分解样品的方法 (杜安道等, 2002). 碱熔法可以适用于各种类型的地质样品, 分解比较彻底, 曾一

度是世界上绝大多数 Re-Os 同位素实验室定年最常用的分解方法 (Morgan and Walker, 1989; 何红蓼等, 1993; 杜安道等, 1994, 1998; Markey *et al.*, 1998). 由于碱熔所采用的 NaOH 和 Na_2O_2 都是固体试剂, 不易纯化, Re 和 Os 的空白值较高; 同时受不同操作者熟练程度的影响, 样品和稀释剂之间的同位素交换平衡难以保证. 针对碱熔法存在的问题, 研究者对该方法进行了优化. 例如 Markey *et al.* (1998) 通过从低温到高温采用逐步升温熔融, 升温过程中多次晃动坩埚促进样品与稀释剂充分混合, 以达到同位素平衡的目的. 杜安道等 (2002) 采用混合稀释剂替代单稀释剂, 避免单稀释剂称样量误差等因素对测试结果的影响. Huang *et al.* (2021a) 采用 NaOH 一步溶样, 采用食用面粉作为还原剂抑制 Os 的丢失, 促进样品与稀释剂之间的同位素平衡. 该方法降低了固体试剂用量, 显著降低了 Os 的流程空白.

3.2 分离富集

由于硫化物中 Re、Os 均属于痕量元素, 测试过程中少量的基体元素都可能影响 Re、Os 同位素分析结果. 因此, 充分地分离纯化目标元素是保证结果可靠的基本要求, 也是硫化物 Re-Os 同位素高精度分析最核心的步骤.

3.2.1 Re 的分离富集 (1) 阴离子交换树脂法. 离子交换树脂是一类具有活性基团的网状结构高分子化合物, 通过活性基团与溶液中的特定离子发生离子交换反应, 从而达到元素分离效果的方法. 酸溶的样品中, Re 在氧化性酸溶液介质中以 ReO_4^- 的形式存在. 阴离子树脂上可以强烈吸附 ReO_4^- , 例如常用的阴离子树脂 BioRad AG1-X8. 在较低酸浓度的条件下 ($\text{H}_2\text{SO}_4 < 2.5 \text{ mol/L}$ 、 $\text{HCl} < 5 \text{ mol/L}$ 或 $\text{HNO}_3 < 1 \text{ mol/L}$), 树脂和溶液间分配系数 $K_{d \text{ Re}} ([\text{Re}]_{\text{树脂}} / [\text{Re}]_{\text{溶液}}) > 100$, Re 与树脂强烈结合 (Faris, 1960). 在浓酸 ($\text{HNO}_3 > 3 \text{ mol/L}$) 介质中 Re 的分配系数很低 (此时 $K_{d \text{ Re}} ([\text{Re}]_{\text{树脂}} / [\text{Re}]_{\text{溶液}}) < 1$), 因此可以用浓酸将 Re 完全洗脱 (Reisberg and Meisel, 2002). 为避免交叉污染, 阴离子树脂一般一次性使用. 该方法是大多数实验室最常用分离 Re 的方法.

(2) 有机溶剂萃取法. 在碱性溶液中, 基体元素中的大部分金属元素与 OH^- 发生沉淀达到分离效果, 而 Mo、Fe、Ni、Cu、As 等元素由于在有机相中的分配系数很小而不进入萃取相中. Re 在有机溶剂与

不同溶液间的分配系数与 pH 值有显著的联系,可以通过调节溶液的 pH 值将 Re 富集在有机溶剂中,达到纯化 Re 的目的(杜安道等,1994,1998,2009)。

在早期 Re-Os 同位素定年工作中,国外学者 Luck and Allègre(1982)、Walker and Fassett(1986)和 Walker *et al.*(1991)就利用有机溶剂经过萃取和反萃取两个步骤分离富集 Re。首先用三苄基胺氯仿溶液将 Re 从稀 H₂SO₄介质的样品溶液中萃取出来,再用浓氨水反萃取 Re,全流程的回收率大于 70%。Birck *et al.*(1997)也曾采用 3 甲基-1-丁醇在 2 mol/L HNO₃介质中萃取 Re,再用水反萃取出 Re。汪小琳等(1995)系统研究了碱性体系中酮类试剂对 Re 的萃取分离行为,发现对 Re 萃取分离能力依次为:丙酮>>二苯甲酮>环己酮。因此,在碱性体系中,丙酮是最理想的萃取剂,甚至在溶液中存在大量钼的条件下,丙酮仍能高效地萃取 Re 而不萃取 Mo。在两相体积比 1:1 的条件下,Re 的萃取率可以大于 95%(杜安道等,2009)。此外,Gao *et al.*(2022)提出用氨水和丁酮萃取分离样品中的 Re。当 NH₃·H₂O 和丁酮的体积比为 1:2 时,Re 的回收率可达到 90% 以上。与阴离子交换树脂和丙酮-NaOH 萃取的方法对比,该方法可以达到更低的空白值(2~5 pg Re)。苟体忠等(2009)还尝试采用异戊醇萃取不同酸介质下地质样品中痕量 Re,发现酸介质及其浓度对于萃取效率有显著影响。确定酸性介质萃取的最优条件为 1.5 mol/L HNO₃介质,当异戊醇用量为 4 mL 时,萃取效率大于 90%。李杰等(2009)提出采用含“钼试剂”(N-苯甲酰基苯基羟胺)的氯仿溶液萃取辉钼矿中的主要基体和干扰元素(Mo、Fe、W 等),而 Re 保留在溶液中,也达到提纯 Re 的目的。

3.2.2 Os 的分离富集 Os 在强氧化性的条件下会转变为具有强的挥发性的非极性分子 OsO₄。因此,利用 OsO₄的这种性质,可以通过蒸馏法和萃取法分离纯化 Os。

(1)蒸馏法。采用 Carius 管溶样法或 HPA-S 溶样法处理后的样品溶液,本身已经被 HNO₃或王水所氧化。溶液中的 Os 也已经转变为最高价态的 OsO₄。因此,可以直接采用蒸馏的方法,将 Os 从溶液中提纯出来。

蒸馏法常用的吸收液包括去离子水、NaOH、HBr、HCl 或 HCl-EtOH 溶液(何红蓼等,1994; Brauns, 2001; Sun *et al.*, 2001; Malinovsky *et al.*, 2002)。何红蓼等(1994)曾对不同介质中 Os 的价态

变化进行了研究,发现用水吸收蒸馏出的 OsO₄可使 Os 在 ICP-MS 测定灵敏度提高 50 倍。Sun *et al.*(2001)研究了不同价态 Os 在不同吸收液中的稳定性:在 5% HCl-5% EtOH 混合液中 Os(IV)和去离子水溶液中 Os(VIII)均能在较长时间内(一个月)保持稳定,而 5% HNO₃介质中的 Os 则不稳定。因此,对于采用 ICP-MS 测试 Os,将 Os 转变为 OsO₄并用水吸收捕获效果最好。但是在硝酸介质中的 OsO₄不稳定,易丢失,需要尽快测试。

Brauns (2001)对蒸馏法进行了改进,设计了原位蒸馏的装置。该装置将分解后的样品溶液直接在溶样装置中进行 Os 的蒸馏分离,最后用倒立放置的圆底瓶收集 OsO₄。整个流程相较于传统的蒸馏吸收法而言,试剂用量大大减少,流程的空白值也显著降低。Qi *et al.*(2010)在 Brauns (2001)装置的基础上优化了原位蒸馏装置。载气采用净化后的空气代替氮气,进一步降低了实验成本;采用细内径,顶部球形试管吸收 Os,提高了气体/吸收液的交换时间,这样既能减少吸收液体积又能保证通入载气的过程中吸收液不会溢出。李超等(2010)和周利敏等(2012)则分别采用一次性的常规硅胶管封闭 Carius 管和细聚四氟乙烯管作为通气管,把常规的将样品溶液转移到蒸馏瓶中蒸馏的方法改进为在 Carius 管中直接蒸馏分离 Os,简化了实验流程。同时,周利敏等(2012)优化了原位蒸馏的加热方式,采用电蒸笼代替电热套,提高了蒸馏效率。

(2)微蒸馏法。由于 TIMS 测试 Os 同位素时,对杂质的要求更高。Birck *et al.*(1997)提出微蒸馏纯化 Os 的方法,主要步骤为如下:将含 Os 溶液蒸干后溶解在一滴 HBr 溶液中,转移到聚四氟乙烯锥底杯杯盖子上,蒸干后加入一滴浓 CrO₃-H₂SO₄溶液;锥底杯底部滴入一滴 HBr 后,倒置将含样品的杯盖拧上,放置在电热板上加热至 80 °C;盖上的 Os 被氧化为 OsO₄向上蒸发达到锥底杯底部时,被 HBr 还原为 OsBr₆²⁻而被吸收;最后将 HBr 溶液蒸干至小体积进行 N-TIMS 上机测试。采用该微蒸馏法处理的 Os 纯度高,可以极大地提高 N-TIMS 的测试精度。

(3)萃取法。萃取法是利用溶质在互不相溶的溶剂中的溶解度不同,用一种溶剂把溶质从另一溶剂中提取出来的方法。常用的萃取 Os 的溶剂有液溴、CHCl₃或 CCl₄。其中液溴萃取原理与微蒸馏类似,是由于 OsO₄在液溴中与强还原性的 HBr 反应而生成稳定的 OsBr₆²⁻,从而达到与其他元素分离而纯

化的目的. 由于相似相容原则, 非极性溶剂(包括非极性的 CCl_4 和极性很弱的 CHCl_3) 可以从王水介质中萃取非极性的 OsO_4 , 再用 HCl-EtOH 或 HBr 反萃取 Os , 达到纯化 Os 的目的. 萃取法使用的试剂量较少, 试剂易于纯化, 有利于实验流程空白值的降低. 但由于 CCl_4 在萃取 Os 的过程中也会萃取 Re , 影响 Re 和 Os 的分离提纯(Nagler and Frei, 1997), 同时 CHCl_3 、 CCl_4 以及液溴均有毒性, 操作过程中需要在通风橱中进行并佩戴防毒面具.

3.3 质谱分析

3.3.1 传统溶液质谱法 目前进行 Re-Os 同位素分析的质谱主要包括负离子热电离质谱法(N-TIMS)、等离子体质谱法(ICPMS)和多接收等离子体质谱法(MC-ICPMS). 由于 Re 、 Os 具有很高的电离能, 其中 Re 的电离电位为 7.9 eV, Os 的电离电位为 8.7 eV, 正离子热电离质谱很难将 Re 、 Os 电离. 直到 20 世纪 90 年代初, Creaser *et al.* (1991) 和 Völkening *et al.* (1991) 采用负离子热电离质谱法(N-TIMS), 将 Re 氧化为 ReO_4^- 、 Os 氧化为 OsO_3^- , 极大地提高了测试灵敏度, 实现了 Re 、 Os 的高效高精度测定, 成为测定 Os 同位素最常用也是最有效的方法(Wang *et al.*, 2017). 近年来, 为了实现对低 Os 含量样品的高精度测试, 有学者利用 $10^{13}\Omega$ 高阻来检测低信号, 可以在低样品量的条件下获得高精度的同位素测试结果(Wang *et al.*, 2017, 2019). 电感耦合等离子体(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 具有超高的电离温度($\sim 7000^\circ\text{C}$), 可实现 Re 、 Os 的高效电离. 由于 ICP-MS 的测试精度有限, 所以 ICP-MS 主要用于测定高含量高 Re/Os 比的样品. 对于低含量高精度要求的样品而言, N-TIMS 和 MC-ICPMS 则更加适用. 但是由于 ICPMS 进样系统的 Os 记忆效应等原因, MC-ICP-MS 测定 Os 同位素组成未能得到广泛应用.

3.3.2 硫化物 Re-Os 同位素原位分析技术 相较于传统溶液质谱的方法, 原位分析具有高空间分辨率、高效、样品前处理简单以及样品消耗量少的优点, 是质谱分析技术发展的重要前沿方向. 近年来, 原位分析技术也被应用到硫化物 Re-Os 同位素定年中.

由于 Re-Os 同位素体系属于 β 衰变体系, ^{187}Re 和 ^{187}Os 是同质异位素, 现有的质谱分析技术很难将 ^{187}Re 和 ^{187}Os 分开同时测定. 因此 β 放射性同位素

体系的原位定年一直是国际上地质年代学定年工作的难点. 近年来, 三重四极杆等离子质谱技术的出现, 为该方法的实现提供了可能. Högalm *et al.* (2019) 利用 ICP-MS-MS 开展了辉钼矿原位 Re-Os 定年. 在碰撞池中加入 CH_4 气体, Os 与 CH_4 反应会生成 OsCH_2 , 而 Re 仅有极少量($\sim 1\% \sim 2\%$) 与 CH_4 发生反应生成 ReCH_2 , 且这部分 $^{187}\text{ReCH}_2$ 可通过测定 $^{185}\text{ReCH}_2$ 的强度来定量扣除, 从而实现原位辉钼矿 Re-Os 定年. 一系列的辉钼矿原位分析结果显示大多数辉钼矿原位年龄结果与传统方法的年龄结果一致(Högalm *et al.*, 2019). 由于 ICP-MS-MS 测试精度的限制, 该方法目前仅适用于有较高放射性 ^{187}Os 的样品. 对于年龄 > 900 Ma 的辉钼矿而言, Re 含量超过 10×10^{-6} 即可以分析; 而对于年轻的样品, 则需要更高含量的 Re 的样品.

辉钼矿中的 Re 和 Os 是否存在解耦是制约辉钼矿 Re-Os 定年的重要因素. 该方法的出现为辉钼矿中 Re 和 Os 的解耦问题提供了契机. 虽然 Högalm (2019) 研究选取的辉钼矿分析结果表明 Re 与 ^{187}Os 的解耦基本不存在或对结果无影响. 但是很多大颗粒的辉钼矿分析结果显示 Re 与 ^{187}Os 的解耦是客观存在的(Selby *et al.*, 2001; Stein *et al.*, 2001, 2003; Zimmerman *et al.*, 2021). 如果能对此类辉钼矿进行原位分析, 就可以判断这些颗粒中的 Re-Os 是否发生解耦, 避免选择不合适的颗粒进行分析而得到错误的或非地质意义的年龄. 虽然该方法测试精度等还存在很大提升空间, 但是其为矿床 Re-Os 同位素定年提供了一种新的思路. 随着 MC-ICP-MS 的出现, 该方法将极大地拓展了矿床 Re-Os 同位素定年的应用范围.

4 影响 Re-Os 同位素定年的主要因素

与其他放射性同位素体系一样, Re-Os 同位素定年需要满足放射性同位素定年的基本条件, 包括: (1) 所有样品具有相同的来源, 也即是具有相同的初始 Os 同位素组成; (2) 样品同时形成, 具有相同的年龄; (3) 同位素体系在矿物形成后保持封闭状态.

同源和同时是建立在研究者对于所采样品的野外特征以及矿床期次具有较深入理解的基础上. 由于矿床形成往往是复杂过程, 形成的硫化物具有多期的特征, 不合适颗粒的选择可能会出现假等时线或构建不出等时线的情况(Spry *et al.*, 2014). 本

文基于放射性同位素定年的要求,结合矿床中硫化物的特点,提出硫化物 Re-Os 同位素定年需要考虑 5 个方面因素:(1)元素赋存状态;(2)Re 稳定同位素影响;(3)同源性;(4)同位素扩散;(5)后期改造。

4.1 硫化物中 Re、Os 赋存状态

元素在矿物中的赋存状态直接影响元素的分配以及同位素体系的适用范围。由于 Re、Os 在自然界中属于稀散金属元素,在绝大多数的地质样品中,Re 的含量仅仅只有 $10^{-12} \sim 10^{-9}$ 级别。自然界中 Re 的独立矿物极少(Fleische, 1965),目前,已经发现仅有 5 种 Re 的独立矿物:硫铼矿(ReS_2)、铜铼硫化矿(RCuReS_4)、氧化铼(Re_2O_7)、自然铼(Re)以及钆铼矿(Re_2Ru_3)(杨敏之, 1983); Os 的独立矿物,目前发现的仅有钷铼矿($\text{Ir}_{0.75}\text{Os}_{0.25}$)和硫化钷(OsS_2)。如前文所介绍的,在矿床中 Re 和 Os 最重要的存在形式是辉钼矿。由于 Re 与 Mo 具有相近的离子半径和相同的化合价,在辉钼矿中 Re 主要以类质同象方式替换 Mo。Takahashi *et al.* (2007) 通过 XAFS 和 EXAFS 两种实验方法证实了 Re 是 Re(IV) 的形式占据辉钼矿中 Mo 的位置。但是,辉钼矿主要形成相对还原的条件,Os 由 +4 价可能被还原成为 +3 价,其离子半径与 +4 价的 Mo 离子半径差别较大,使得 Os 不能够进入到辉钼矿晶格中。所以辉钼矿中几乎不含有普通 Os,这也是其作为最适合 Re-Os 定年的最主要的原因(Stein *et al.*, 2003)。

对于其他硫化物而言,由于 Re 和 Os 的含量较低,其赋存状态仅有少量报道(Hnatyshin *et al.*, 2020)。Hnatyshin *et al.* (2020) 对爱尔兰 Lisheen Pb-Zn 矿中的黄铁矿进行了 Re-Os 同位素测定发现,硫化物经历后期蚀变后,形成多期次的黄铁矿,其中有些期次中可能含有高 Re 的包裹体(例如纳米级辉钼矿)。各个期次黄铁矿中含有不同的 Re-Os 同位素组成,因此可能造成 Re-Os 同位素定年的不准确性。无独有偶,Zhai *et al.* (2019) 在对吉林海沟金矿研究时发现,与辉钼矿共生的黄铁矿往往表现出局部高 Re 的特征,显示这些部位可能含有纳米级辉钼矿颗粒,虽然黄铁矿的等实现年龄与辉钼矿年龄基本一致,但表现了完全不同性质的初始 Os 同位素组成,此时,普通硫化物的 Re-Os 同位素年龄仅仅是其内部显微辉钼矿 Re-Os 同位素的表观特征,而能否获得等时线年龄或者能否获得具有地质意义的等时线年龄则取决于这些显微辉钼矿是否同源并同时形成。

普通硫化物中的 Re 除了以显微纳米辉钼矿的形式存在外,还可能赋存在硫化物颗粒裂隙的有机质中。Lyu *et al.* (2020) 以及 Hnatyshin *et al.* (2020) 均发现在硫化物(闪锌矿、黄铁矿)中部分,尤其是裂隙中具有富有 Re 的区域。这些区域还富集硅酸盐矿物元素(如 K, Si, Al)和 Ni, Co, Se 等元素,显示出与硫化物不同的来源。分析含有这些高 Re 的区域的黄铁矿,将会获得混合的 Re-Os 同位素组成,导致所测得的 Re-Os 同位素年龄失真。

4.2 Re 稳定同位素分馏的影响

铼是氧化还原敏感元素,在自然界不同的环境中存在同位素分馏。其中以黑色页岩样品为例,铼同位素分馏可达 1‰ 左右(Miller *et al.*, 2015),对于铼同位素的分馏造成 Re-Os 同位素分析结果的影响,目前尚未有学者进行相关研究。本文对 Re 稳定同位素对 Re-Os 定年的可能造成的影响进行分析。

如前文所介绍,Re 有两个同位素,即 ^{185}Re 和 ^{187}Re ,由于 ^{187}Re 的半衰期非常长,我们也可以将其视为一个稳定同位素体系,Re 稳定同位素表达式如下:

$$\delta^{187}\text{Re} = \left[\frac{(^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re})_{\text{sample}}}{(^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000. \quad (6)$$

其中, $(^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re})_{\text{sample}}$ 代表样品测试值, $(^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re})_{\text{standard}}$ 代表标准测试值。参考标准通常采用 NIST SRM989 和 NIST SRM3143(Miller *et al.*, 2009; Dellinger *et al.*, 2020)。

在 Re-Os 同位素定年研究中,未考虑 Re 在地质过程中的分馏,Re 同位素比值是固定的($^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re} = 1.6740$)(Gramlich *et al.*, 1973)。然而,Re 稳定同位素最新的研究结果显示,在太阳系陨石样品、海水、黑色页岩中均存在一定的 Re 同位素分馏(约 1‰)。目前文献中已有报道的不同地质体中的 Re 稳定同位素组成见图 1(Miller, 2009; Liu *et al.*, 2017)。

为了评估 Re 同位素分馏对定年结果的影响,我们对 Re 同位素分馏产生的年龄误差进行了数值模拟(图 2)。假定某个样品存在 Re 同位素的分馏, ^{187}Re 相对富集,在 Os 同位素保持不变的情况下,其年龄曲线会顺时针偏转,即年龄偏轻。由图 2 可以看到,对于年龄为 100 Ma 的样品,当 Re 同位素发生 1‰ 的分馏时,造成年龄的偏差约为 1‰;当 Re 同位素发生 5‰ 的分馏时,造成年龄偏差 4.97‰;当 Re 同位素发生 8‰ 和 10‰ 分馏时,年龄偏差达到 7.9‰ 和 9.89‰;当样品年龄为 1 000 Ma 时,对应的 Re 同

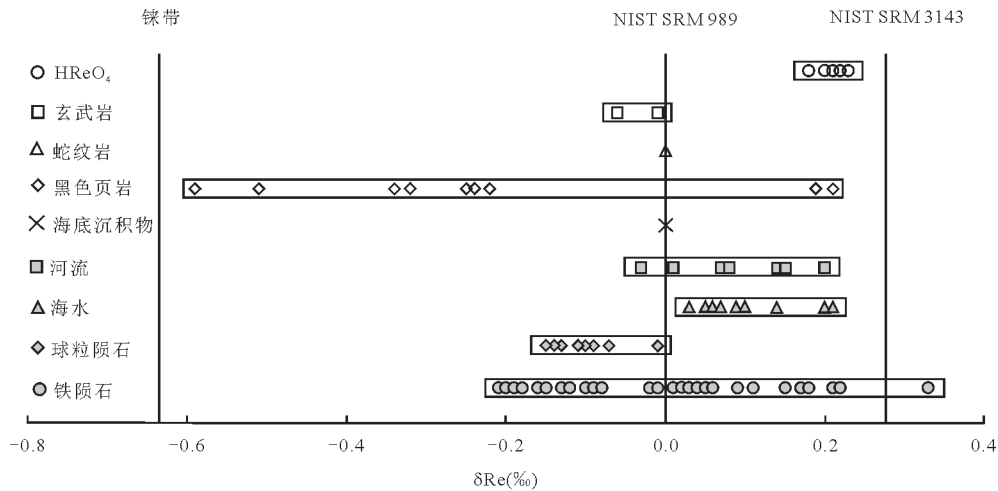


图1 不同类型地质样品中铼同位素组成(以 NIST SRM989 铼同位素作为标准进行换算)

Fig.1 Rhenium isotopic composition in various geological samples (relative to NIST SRM989)

数据来源: Miller *et al.* (2009); Dellinger *et al.* (2020); Dickson *et al.* (2020); Liu *et al.* (2017)

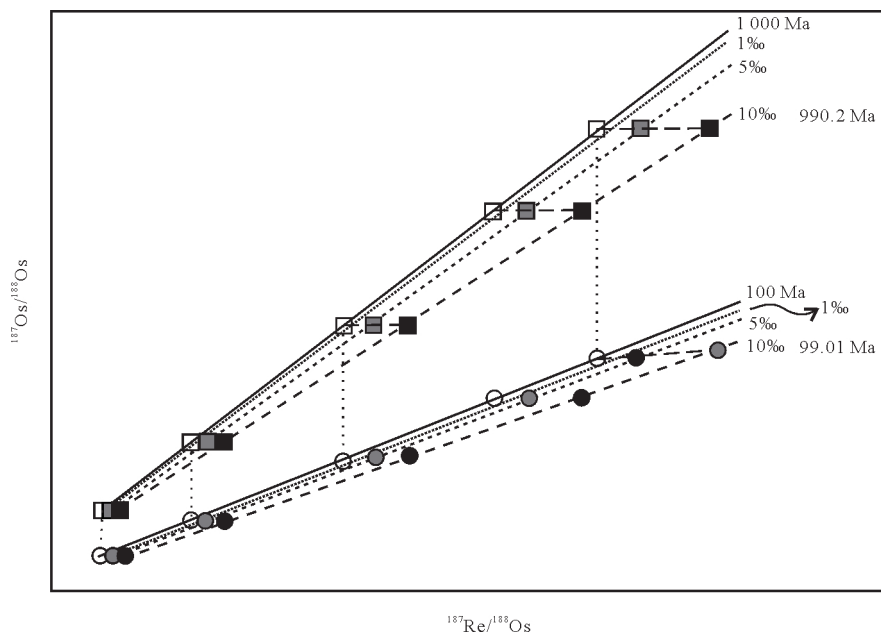


图2 Re同位素分馏对Re-Os同位素影响数值模拟

Fig.2 Numerical simulation of the effect of Re isotope fractionation on Re-Os system

位素发生1‰、5‰、8‰和10‰的分馏时,相应的年龄偏差分别为0.99‰、4.93‰、7.87‰和9.82‰,对于年龄更老的样品而言,Re同位素分馏影响相对小一些。

由于Re稳定同位素研究还处于起步阶段,相应的分馏机制和分馏效应尚不明确,在矿床形成过程中,尤其是低温矿床中是否存在显著的Re同位素分馏有待进一步的研究。总的来说,目前已报道的Re同位素分馏在1‰以下。这么小的分馏对于Re-Os

同位素定年而言,影响是可以忽略不计的(<0.2%)。但是,由于Re-Os同位素定年时,需要选取多个颗粒进行等时线投图,选取的样品颗粒如果存在较大差异,可能对定年结果产生一定的影响。

4.3 不同来源的影响

硫化物形成于同一成矿期次是进行硫化物Re-Os同位素测定的先决条件。但是,大多数热液矿床,特别是对于中低温金属矿床中的硫化物的期次复杂多样,即使是单颗粒尺度也具有多期次多来源的

特征. Li *et al.*, (2018) 对新桥矿的黄铁矿进行 Re-Os 同位素进行研究, 发现最少存在两种黄铁矿, 具有不同的形貌学特征和 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 比值, 揭示了这些黄铁矿可能具有同时但不同源的特点, 具有不同的 Re-Os 等时线年龄. 因此, 在进行年代学研究时, 保证样品的同时源性具有至关重要的意义. 需要对不同产状、不同结构和形貌特征的黄铁矿进行严格的挑选分别分析后, 才能得到具有地质意义等时线年龄.

4.4 封闭温度及同位素扩散

黄小文等(2016)曾对目前已报道的硫化物 Re-Os 同位素体系的封闭温度进行总结, 其中辉钼矿和黄铁矿的 Re-Os 同位素具有最高的封闭温度 ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Suzuki *et al.*, 1996; Brenan *et al.*, 2000). 对于绝大部分辉钼矿和黄铁矿样品而言, 其形成温度低于其封闭温度, 其同位素体系封闭时间能代表硫化物形成年龄, 此时 Re-Os 等时线年龄就具有地质意义. 但是很多硫化物的 Re-Os 同位素封闭温度比较低, 就会造成同位素封闭时间与矿物形成时间不一致的问题. 例如磁黄铁矿的封闭温度 $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Morelli *et al.*, 2010), 较高温度下形成的磁黄铁矿的 Re-Os 体系可能一直为开放体系, 直到温度低于封闭温度 (Morelli *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2013). 因此, 对磁黄铁矿进行 Re-Os 同位素定年可能得不到成矿年龄或得到失真的年龄.

封闭温度受母子体同位素由矿物向其周边扩散速率制约. 当其低于某一温度时, 母子体同位素向环境中扩散的量可以忽略时, 此时表现为同位素体系的封闭. 已有的研究表明, Re 和 Os 在不同硫化物之间可以发生不同程度的扩散, 但是在硫化物和硅酸盐矿物之间存在扩散屏障, 扩散速率很慢. 因此, 被硅酸盐包裹的硫化物内部可以达到同位素平衡, 但是不同的包裹物之间的硫化物无法达到平衡. 在高温的岩浆型 Cu-Ni 硫化物矿床中, 浸染状的矿石由于 Re 和 Os 扩散屏障, 造成浸染状的硫化物之间往往很难达到 Re-Os 同位素平衡而不能得到有效的地质学年龄, 但是块状矿石中的硫化物可以达到扩散平衡从而能够进行 Re-Os 同位素定年 (Gao *et al.*, 2012; 屈文俊等, 2012; Yang *et al.*, 2014).

同样, 矿物内部同样存在扩散问题. 不同矿物中 Re-Os 的扩散速率不一样. Brenan *et al.* (2000) 曾对不同颗粒大小的磁黄铁矿和黄铁矿进行 Os 同位

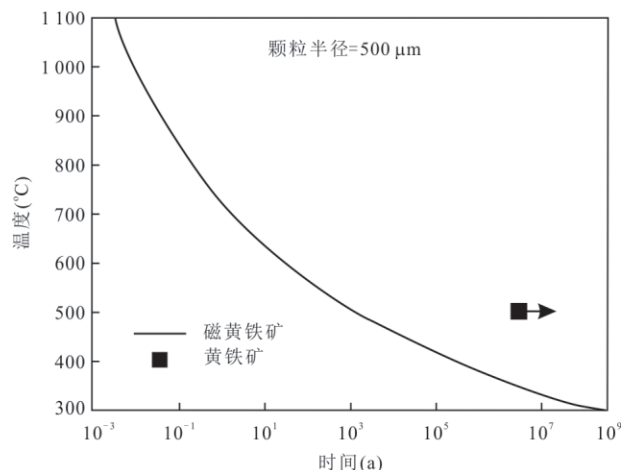


图3 矿物尺度核部同位素重置时间和温度的相关关系(改编自 Brenan *et al.*, 2000)

Fig.3 Correction diagram of isotope reset time and temperature in the core of a spherical mineral grain at mineral scale (modified from Brenan *et al.*, 2000)

素的扩散实验, 结果显示 (图 3), 颗粒半径为 $500\text{ }\mu\text{m}$ 的磁黄铁矿在温度高于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 边部和核部 Os 同位素达到平衡需要 0.5 Ma ; 而 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的黄铁矿则需要 10 Ma 以上, 闪锌矿需要 100 Ma 以上. 为了验证不同扩散速率对 Re-Os 同位素体系定年的影响, 我们进行了相应的数值模拟计算 (图 4). 结果表明, 快速扩散的样品更快达到同位素平衡, 此时等时线年龄可以代表成矿年龄; 而缓慢扩散的样品的同位素则需要一定的时间才能达到平衡, Re-Os 同位素组成表现为混合线, 获得的等时线年龄则大于实际成矿年龄 (Lyu *et al.*, 2020).

4.5 后期改造

由于矿物结构的不稳定性, 以及流体对矿物结构的影响, 成矿后的流体改造会造成元素在矿物与流体间发生加入或迁出, 从而影响同位素体系的封闭性. 实验岩石地球化学表明, Re 和 Os 在氧化性的热液流体中是活动性的, 并且 Re 在氧化性流体中的溶解度比 Os 的溶解度高 3 个数量级 (Mountain and Wood, 1988; Xiong and Wood, 1999). 因此, 当硫化物与氧化性流体发生相互作用时, Re 和 Os 因为地球化学行为差异会发生解耦, 造成 Re-Os 同位素年龄偏离真实年龄的现象. Luck and Allègre (1982) 最早对辉钼矿 Re-Os 同位素进行研究时发现, 受到改造过的辉钼矿都经历了不同程度的 Re 丢失, 造成定年结果偏老. 其 Re 淋滤丢失程度主要受控于改造作

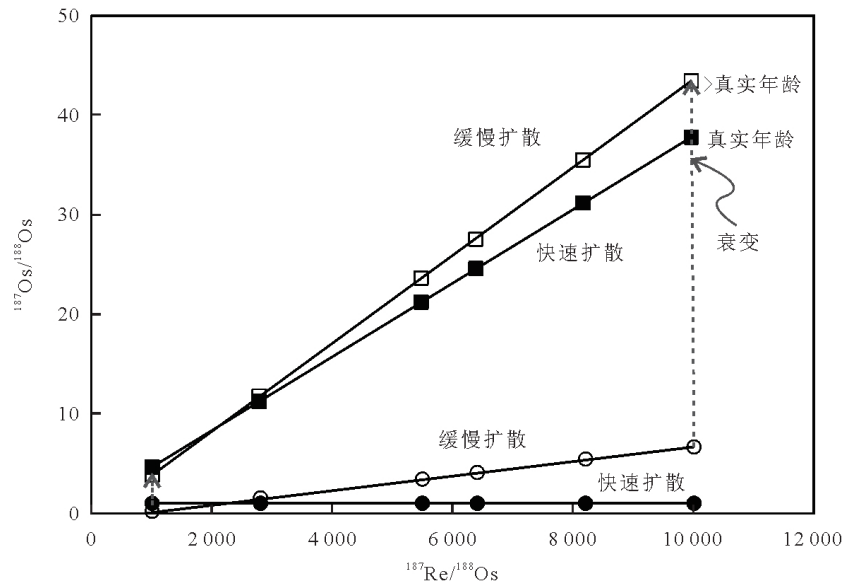


图4 不同扩散速率下Re-Os同位素演化的数值模拟

Fig.4 Numerical simulation of Re-Os isotope evolution under different diffusion rates

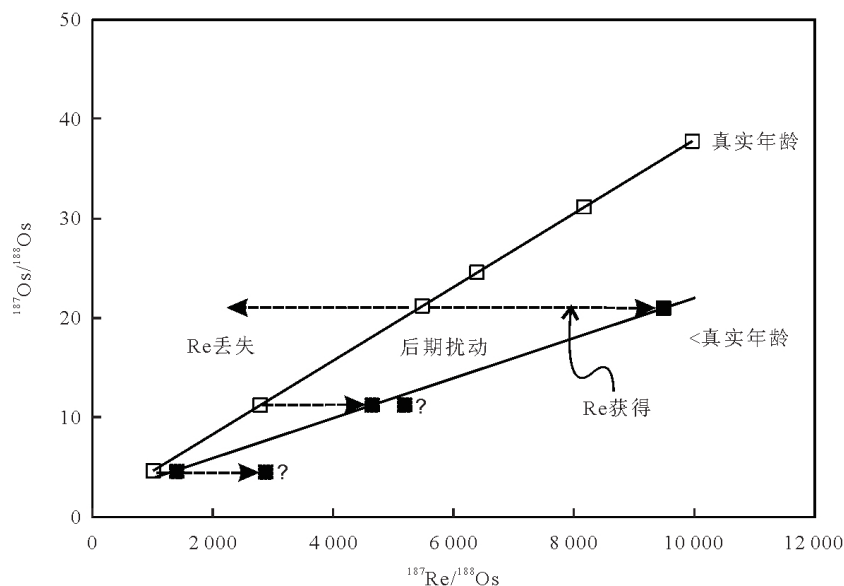


图5 后期改造对Re-Os同位素的影响

Fig.5 The effect of alteration on Re-Os isotopes

用的类型。Pierotti *et al.* (2006)对宾夕法尼亚州东南部岩体中浸染状辉钼矿Re-Os同位素研究时也发现强烈风化可造成辉钼矿Re-Os体系不封闭。闪锌矿等硫化物更容易与流体发生相互作用。Lyu *et al.* (2020)对于富乐矿床闪锌矿的元素mapping以及Re-Os同位素分析发现,闪锌矿裂隙和颗粒周围与氧化性流体反应形成的次生矿物中Re元素明显高于闪锌矿。晚期的氧化性流体由于Re的溶解度高,可能萃取地层有机质等高Re端元中的Re,造成硫化物边部或裂隙次生矿物中Re含量增加。对这样的

混合物进行分析就会导致Re-Os同位素年龄显著偏小(图5)。Hnatyshin *et al.* (2020)对爱尔兰Lisheen Pb-Zn矿中的黄铁矿进行Re-Os同位素测定时也发现流体交代后的硫化物往往具有比原生硫化物更高的Re含量。硫化物周围形成的碳酸盐矿物以及其他类型的硫化物具有与硫化物截然不同的Re-Os同位素组成,从而造成硫化物Re-Os同位素年龄失真。因此,在热液矿床硫化物Re-Os定年时,需要考虑到后期流体改造的影响,选取合适的硫化物颗粒进行Re-Os同位素定年才能得到真实可靠的成矿年龄。

5 Re-Os 同位素定年在矿床研究中的应用及存在问题

硫化物 Re-Os 同位素定年是目前矿床定年,尤其是金属矿产定年中应用最广泛的方法之一。得益于化学分离技术和仪器分析能力的发展,硫化物 Re-Os 同位素分析技术日渐成熟,分析精度不断提高,Re-Os 同位素的分析精度已经可以与 U-Pb 和 Ar-Ar 同位素精度相媲美,因此可以开展不同矿床类型硫化物 Re-Os 定年研究。

以金矿床为例,硫化物 Re-Os 同位素定年可以精确限定金矿床具体成矿时间,从而帮助限定成矿物质来源。例如,Zhao *et al.* (2022)在对天山地区 Unkurtash 金矿研究时,报道了辉钼矿、黄铁矿 Re-Os 等时线年龄(307.4 ± 3.1 Ma),该年龄与锆石 U-Pb 年龄(305.1 ± 2.7 Ma)一致,确定了金成矿与岩浆作用有成因联系,明确了区域上侵入岩是金成矿的主要成矿物质来源。Wang *et al.* (2022a)对巴基斯坦的 Saindak 斑岩型铜金矿床研究时,测定了辉钼矿 Re-Os 等时线年龄(22.2 ± 0.2 Ma),该年龄与区域上的英云闪长岩锆石 U-Pb 年龄($21.8 \sim 22.2$ Ma),闪长斑岩锆石 U-Pb 年龄(22.1 ± 0.2 Ma)以及安山岩锆石 U-Pb 年龄(22.2 ± 0.4 Ma)在误差范围内一致,结合蚀变带特征,确定了该矿床发育于俯冲背景。Liu *et al.* (2022)对我国天山地区康古尔塔格(Kanggurtag)金矿带研究,获得康古尔矿床和康西矿床的黄铁矿 Re-Os 等时线年龄分别为 321 ± 6.7 Ma、 327 ± 4.5 Ma,结合区域上晚石炭世碰撞构造作用时间约 320 Ma,确定该矿带上的金矿床均具有造山型金矿床的特征。Wang *et al.* (2022b)在对大坊金矿研究时,分别获得成矿期黄铁矿 Re-Os 等时线年龄为 149 ± 16 Ma,成矿期方解石 U-Pb 年龄为 157.7 ± 6.5 Ma,这两个年龄均矿区花岗闪长岩锆石 U-Pb 年龄相似,推测该矿床极有可能与晚侏罗纪侵入岩有关。此外,该年龄与华南南岭大规模的钨锡矿化同时代,揭示了南岭地区金矿化与钨锡矿化可能存在内在联系。

除了金矿床外,硫化物 Re-Os 同位素定年在铜镍硫化物矿床、矽卡岩型矿床、斑岩矿床以及部分铅锌矿床中均有广泛的应用(支霞臣,1999;陈懋弘等,2007; Qu *et al.*, 2012; Barnes and Ripley, 2016; Veselovský *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2021a; Wang *et al.*, 2022a)。

尽管硫化物 Re-Os 同位素定年成功案例很多,但是在具体研究过程中仍有很多需要注意的问题。由于不同类型矿床中的硫化物往往具有多期次的特征,而且容易受到后期流体的改造,所以往往具有比较复杂的结构。硫化物样品本身的特征对于是否能有效进行矿床定年就至关重要。尤其是 Re 和 Os 在硫化物中的赋存状态、硫化物样品期次以及是否受到后期流体作用影响等。所以,在矿床定年之前,需要先对成矿期次有清楚的划分,并对硫化物的矿物学和形貌学开展系统的研究,选择同一期次形成的硫化物颗粒进行 Re-Os 定年分析。例如,优先选择 Re 含量较高且 Re/Os 比高的硫化物(LL-HR)进行定年(Stein, 2000),可以克服不同颗粒存在不同源的问题,用 Re-Os 模式年龄即可精确限定成矿时代。在缺乏 LLHR 型硫化物的矿床中,岩浆硫化物矿床中硫化物成因相对简单,但是容易受到地壳混染的影响而造成不同时期形成的硫化物具有不同的 Re-Os 同位素组成(Gao *et al.*, 2012),因此尽量选择块状矿石的硫化物样品进行定年分析;对于热液矿床来说,需要综合矿物学和形貌学等,选择同一期的硫化物进行定年;这样才能尽量保证样品未受到多次流体的叠加改造以及后期蚀变,从而获得具有地质意义的高精度 Re-Os 同位素等时线年龄(Li *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2021b)。除此之外,许多沉积岩熔矿矿床富含有机质,且有机质通常含较高的 Re 含量,测得的年龄会更多地反映有机质的信息而非硫化物的信息,需要确认有机质形成与成矿之间的关系,重新评估该方法获得的成矿年龄的有效性。对于经历后期流体作用的硫化物样品,在开展 Re-Os 定年之前,进行精细的岩相学观察,并通过激光拉曼等检测是否有有机质存在、LA-ICP-MS 面扫描和点分析确定 Re 元素的分布和含量,辅助使用硝酸等浸蚀样品去除或减少次生矿物的影响,从而确保定年数据的可靠性。

影响硫化物 Re-Os 同位素定年因素除了样品本身的自然条件外,Re-Os 标准物质也是影响硫化物 Re-Os 同位素定年的重要考量,最近 Li *et al.*, (2022)研制的小铜厂黄铜矿标样 XTC 也填补了低含量硫化物标样的不足,有望提高低含量硫化物 Re-Os 同位素分析数据的质量,用以更好地监控数据结果质量。

致谢:衷心感谢两名匿名评审专家提出的宝贵意见和建议。

References

- Barnes, S. J., Ripley, E. M., 2016. Highly Siderophile and Strongly Chalcophile Elements in Magmatic Ore Deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1): 725–774. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.12>
- Becker, H., Horan, M. F., Walker, R. J., et al., 2006. Highly Siderophile Element Composition of the Earth's Primitive Upper Mantle: Constraints from New Data on Peridotite Massifs and Xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17): 4528–4550. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.004>
- Birck, J. L., Barman, M. R., Capmas, F., 1997. Re-Os Isotopic Measurements at the Femtomole Level in Natural Samples. *Geostandards Newsletter*, 21(1): 19–27. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.1997.tb00528.x>
- Brauns, C. M., 2001. A Rapid, Low-Blank Technique for the Extraction of Osmium from Geological Samples. *Chemical Geology*, 176(1–4): 379–384. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(00\)00371-5](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(00)00371-5)
- Brenan, J. M., Cherniak, D. J., Rose, L. A., 2000. Diffusion of Osmium in Pyrrhotite and Pyrite: Implications for Closure of the Re-Os Isotopic System. *Earth and Planetary Science Letters*, 180(3–4): 399–413. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(00\)00165-5](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(00)00165-5)
- Bushmin, S. A., Belyatsky, B. V., Krymsky, R. S., et al., 2013. Isochron Re-Os Age of Gold from Mayskoe Gold-Quartz Vein Deposit (Northern Karelia, Baltic Shield). *Doklady Earth Sciences*, 448(1): 54–57. <https://doi.org/10.1134/s1028334x13010030>
- Carius, H., 1865. Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor Etc. in Organischen Substanzen. *Zeitschrift Für Analytische Chemie*, 4(1): 451–455. <https://doi.org/10.1007/bf01347470>
- Chen, M. H., Mao, J. W., Qu, W. J., et al., 2007. Re-Os Dating of Arsenian Pyrites from the Lannigou Gold Deposit, Zhenfeng, Guizhou Province, and Its Geological Significances. *Geological Review*, 53(3): 371–382 (in Chinese with English abstract).
- Colodner, D., Sachs, J., Ravizza, G., et al., 1993. The Geochemical Cycle of Rhenium: A Reconnaissance. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(1–2): 205–221. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(93\)90127-u](https://doi.org/10.1016/0012-821x(93)90127-u)
- Cook, D. L., Walker, R. J., Horan, M. F., et al., 2004. Pt-Re-Os Systematics of Group IIAB and IIIAB Iron Meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6): 1413–1431. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.017>
- Creaser, R. A., Papanastassiou, D. A., Wasserburg, G. J., 1991. Negative Thermal Ion Mass Spectrometry of Osmium, Rhenium and Iridium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(1): 397–401. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90427-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90427-7)
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., et al., 1996. Rhenium and Molybdenum Enrichments in Sediments as Indicators of Oxidic, Suboxidic and Sulfidic Conditions of Deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1–4): 65–78. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(96\)00204-x](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(96)00204-x)
- Dellinger, M., Hilton, R. G., Nowell, G. M., 2020. Measurements of Rhenium Isotopic Composition in Low-Abundance Samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(2): 377–387. <https://doi.org/10.1039/c9ja00288j>
- Dickson, A. J., Hsieh, Y. T., Bryan, A., 2020. The Rhenium Isotope Composition of Atlantic Ocean Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.020>
- Du, A. D., He, H. L., Yin, N. W., et al., 1994. A Study on the Rhenium-Osmium Reochrometry of Molybdenites. *Acta Geologica Sinica*, 68(4): 339–347 (in Chinese with English abstract).
- Du, A. D., Qu, W. J., Li, C., et al., 2009. A Review on the Development of Re-Os Isotopic Dating Methods and Techniques. *Rock and Mineral Analysis*, 28(3): 288–304 (in Chinese with English abstract).
- Du, A. D., Sun, D. Z., Wang, S. X., et al., 2002. The Re-Os Dating Using Modified Alkali Fusion Method. *Rock and Mineral Analysis*, 21(2): 100–104 (in Chinese with English abstract).
- Du, A. D., Zhao, D. M., Gao, H. T., et al., 1998. A Study on Re-Os Chemical Separation Method for NTIMS. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 19(3): 11–18 (in Chinese with English abstract).
- Faris, J. P., 1960. Adsorption of Elements from Hydrofluoric Acid by Anion Exchange. *Analytical Chemistry*, 32(4): 520–522. <https://doi.org/10.1021/ac60160a019>
- Fleische, M., 1965. Geochemistry Mineralogy and Genetic Types of Deposits of Rare Elements. I. Geochemistry of Rare Elements. 2. Mineralogy of Rare Elements. *American Mineralogist*, 50 (5–6): 819.
- Gannoun, A., Burton, K. W., Parkinson, I. J., et al., 2007. The Scale and Origin of the Osmium Isotope Variations in Mid-Ocean Ridge Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 259(3–4): 541–556. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.014>

- Gao, B. Y., Li, W. J., Chu, Z. Y., et al., 2022. An Improved Solvent Extraction Procedure for Re Isotopic Measurements. *Microchemical Journal*, 180: 107568. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107568>
- Gao, J. F., Zhou, M. F., Lightfoot, P. C., et al., 2012. Heterogeneous Os Isotope Compositions in the Kalatongke Sulfide Deposit, NW China: The Role of Crustal Contamination. *Mineralium Deposita*, 47(7): 731–738. <https://doi.org/10.1007/s00126-012-0414-7>
- Gordon, C. L., Schlecht, W. G., Wichers, E., 1944. Use of Sealed Tubes for the Preparation of Acid Solutions of Samples for Analysis, or for Small-Scale Refining: Pressures of Acids Heated above 100 Degrees C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 33(6): 457. <https://doi.org/10.6028/jres.033.027>
- Gou, T. Z., Zhong, H., Qi, L., et al., 2009. Study on Extraction of Rhenium with Isoamylol and Its Application in Geological Samples. *Journal of Instrumental Analysis*, 28(9): 1027–1030(in Chinese with English abstract).
- Gramlich, J. W., Murphy, T. J., Garner, E. L., et al., 1973. Absolute Isotopic Abundance Ratio and Atomic Weight of a Reference Sample of Rhenium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 77A(6): 691. <https://doi.org/10.6028/jres.077a.040>
- He, H. L., Du, A. D., Zou, X. Q., et al., 1993. A Study on Rhenium-Osmium Isotope Systematics by Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Its Application to Molybdenite Dating. *Rock and Mineral Analysis*, 12(3): 161–165(in Chinese with English abstract).
- He, H. L., Du, A. D., Zou, X. Q., et al., 1994. Chemical Behavior of Osmium in the Rhenium-Osmium Geochronometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 22(2): 109–114(in Chinese with English abstract).
- Hnatyshin, D., Creaser, R. A., Meffre, S., et al., 2020. Understanding the Microscale Spatial Distribution and Mineralogical Residency of Re in Pyrite: Examples from Carbonate-Hosted Zn-Pb Ores and Implications for Pyrite Re-Os Geochronology. *Chemical Geology*, 533: 119427. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119427>
- Hnatyshin, D., Creaser, R. A., Wilkinson, J. J., et al., 2015. Re-Os Dating of Pyrite Confirms an Early Diagenetic Onset and Extended Duration of Mineralization in the Irish Zn-Pb Ore Field. *Geology*, 43(2): 143–146. <https://doi.org/10.1130/g36296.1>
- Hogmalm, K. J., Dahlgren, I., Fridolfsson, I., et al., 2019. First In Situ Re-Os Dating of Molybdenite by LA-ICP-MS/MS. *Mineralium Deposita*, 54(6): 821–828. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00889-1>
- Huang, S. Q., Song, Y. C., Zhou, L. M., et al., 2021a. Influence of Organic Matter on Re-Os Dating of Sulfides: Insights from the Giant Jinding Sediment-Hosted Zn-Pb Deposit, China. *Economic Geology*. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4881>
- Huang, X. W., Qi, L., Gao, J. F., et al., 2021b. Re-Os Dating of Molybdenite via Improved Alkaline Fusion. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(1): 64–69. <https://doi.org/10.1039/d0ja00371a>
- Huang, X. W., Qi, L., Gao, J. F., et al., 2016. Some Thoughts on Sulfide Re-Os Isotope Dating. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(3): 432–440, 400(in Chinese with English abstract).
- Huang, X. W., Zhou, M. F., Qi, L., et al., 2013. Re-Os Isotopic Ages of Pyrite and Chemical Composition of Magnetite from the Cihai Magmatic-Hydrothermal Fe Deposit, NW China. *Mineralium Deposita*, 48(8): 925–946. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0467-2>
- Lang, X. H., Tang, J. X., Chen, Y. C., et al., 2012. Neo-Tethys Mineralization on the Southern Margin of the Gangdise Metallogenic Belt, Tibet, China: Evidence from Re-Os Ages of Xiongcu Orebody No. I. *Earth Science*, 37(3): 515–525(in Chinese with English abstract).
- Li, C., Qu, W. J., Zhou, L. M., et al., 2010. Rapid Separation of Osmium by Direct Distillation with Carius Tube. *Rock and Mineral Analysis*, 29(1): 14–16(in Chinese with English abstract).
- Li, J., Zhong, L. F., Xu, J. F., et al., 2009. A BPHA Extraction Method for Chemical Separation of Re for Molybdenite Re-Os Dating. *Geochimica*, 38(6): 558–564(in Chinese with English abstract).
- Li, W. J., Jin, X. D., Gao, B. Y., et al., 2022. Chalcopyrite from the Xiaotongchang Cu Deposit: A New Sulfide Reference Material for Low-Level Re-Os Geochronology. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 46(2): 321–332. <https://doi.org/10.1111/ggr.12420>
- Li, Y., Selby, D., Li, X. H., et al., 2018. Multisourced Metals Enriched by Magmatic-Hydrothermal Fluids in Stratiform Deposits of the Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt, China. *Geology*, 46(5): 391–394. <https://doi.org/10.1130/g39995.1>
- Liu, B. A., Sun, P. H., Wu, Q. H., et al., 2022. Timing and Origin of Orogenic Gold Mineralization in the Kanggurtag

- Area, NW China. *Ore Geology Reviews*, 149: 105080. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105080>
- Liu, R., Hu, L., Humayun, M., 2017. Natural Variations in the Rhenium Isotopic Composition of Meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 52(3): 479–492. <https://doi.org/10.1111/maps.12803>
- Liu, Y. C., Song, Y. C., Fard, M., et al., 2019. Pyrite Re-Os Age Constraints on the Irankuh Zn-Pb Deposit, Iran, and Regional Implications. *Ore Geology Reviews*, 104: 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.11.002>
- Luck, J. M., Allègre, C. J., 1982. The Study of Molybdenites through the ^{187}Re Chronometer. *Earth and Planetary Science Letters*, 61(2): 291–296. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(82\)90060-7](https://doi.org/10.1016/0012-821x(82)90060-7)
- Lyu, C., Gao, J. F., Qi, L., et al., 2020. Re-Os Isotope System of Sulfide from the Fule Carbonate-Hosted Pb-Zn Deposit, SW China: Implications for Re-Os Dating of Pb-Zn Mineralization. *Ore Geology Reviews*, 121: 103558. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103558>
- Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D., et al., 2002. Simplified Method for the Re-Os Dating of Molybdenite Using Acid Digestion and Isotope Dilution ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 463(1): 111–124. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(02\)00372-0](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(02)00372-0)
- Mao, J. W., Xie, G. Q., Guo, C. L., et al., 2008. Spatial-Temporal Distribution of Mesozoic Ore Deposits in South China and Their Metallogenic Settings. *Geological Journal of China Universities*, 14(4): 510–526 (in Chinese with English abstract).
- Markey, R., Stein, H., Morgan, J., 1998. Highly Precise Re-Os Dating for Molybdenite Using Alkaline Fusion and NTIMS. *Talanta*, 45(5): 935–946. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(97\)00198-7](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(97)00198-7)
- Miller, C. A., Peucker-Ehrenbrink, B., Ball, L., 2009. Precise Determination of Rhenium Isotope Composition by Multi-Collector Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(8): 1069–1078. <https://doi.org/10.1039/b818631f>
- Miller, C. A., Peucker-Ehrenbrink, B., Walker, B. D., et al., 2011. Re-Assessing the Surface Cycling of Molybdenum and Rhenium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 7146–7179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.005>
- Miller, C. A., Peucker-Ehrenbrink, B., Schauble, E. A., 2015. Theoretical Modeling of Rhenium Isotope Fractionation, Natural Variations across a Black Shale Weathering Profile, and Potential as a Paleoredox Proxy. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.08.008>
- Morelli, R. M., Bell, C. C., Creaser, R. A., et al., 2010. Constraints on the Genesis of Gold Mineralization at the Homestake Gold Deposit, Black Hills, South Dakota from Rhenium-Osmium Sulfide Geochronology. *Mineralium Deposita*, 45(5): 461–480. <https://doi.org/10.1007/s00126-010-0284-9>
- Morgan, J. W., Walker, R. J., 1989. Isotopic Determinations of Rhenium and Osmium in Meteorites by Using Fusion, Distillation and Ion-Exchange Separations. *Analytica Chimica Acta*, 222(1): 291–300. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)81904-2](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)81904-2)
- Mountain, B. W., Wood, S. A., 1988. Solubility and Transport of Platinum-Group Elements in Hydrothermal Solutions: Thermodynamic and Physical Chemical Constraints. In: Prichard, H. M., Potts, P. J., Bowles, J. F. W., eds., *Geo-Platinum 87*. Springer, Dordrecht, 57–82. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1353-0_8
- Nagler, T. F., Frei, R., 1997. “Plug in” Os Distillation. *Schweiz Mineral Petrogr Mitt*, 77: 123–127.
- Pierotti, G., Mathur, R., Smith, R. C., et al., 2006. Re-Os Molybdenite Ages for the Antietam Reservoir, Eastern Pennsylvania, a Story of Open System Behavior Re-Os Isotopes in Molybdenite. Abstracts with Programs—Geological Society of America. Northeastern Section Annual Meeting. U.S.A., 24.
- Puchtel, I. S., Humayun, M., Walker, R. J., 2007. Os-Pb-Nd Isotope and Highly Siderophile and Lithophile Trace Element Systematics of Komatiitic Rocks from the Votolsk Suite, SE Baltic Shield. *Precambrian Research*, 158(1–2): 119–137. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.04.004>
- Qi, L. A., Gao, J. F., Zhou, M. F., et al., 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. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2012.00211.x>
- Qi, L., Zhou, M. F., Gao, J. F., et al., 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. <https://doi.org/10.1039/B919016C>
- Qi, L., Zhou, M. F., Yan, Z. F., et al., 2006. An Improved Carius Tube Technique for Digesting Geological Samples in

- the Determination of PGEs and Re by ICP-MS. *Geochimica*, 35(6):667–674(in Chinese with English abstract).
- Qu, W. J., Chen, J. F., Du, A. D., et al., 2012. Re-Os Dating: Constraints on Mineralization Age of Magmatic Cu-Ni Sulfide Ore Deposit. *Mineral Deposits*, 31(1): 151–160 (in Chinese with English abstract).
- Ren, Y. S., Wang, H., Qu, W. J., et al., 2011. Re-Os Isotopic Dating of Molybdenite from Xiaoxi'nancha Copper-Gold Deposit in the Yanbian Area and Its Geological Significance. *Earth Science*, 36(4): 721–728(in Chinese with English abstract).
- Reisberg, L., Meisel, T., 2002. The Re-Os Isotopic System: A Review of Analytical Techniques. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 26(3): 249–267. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2002.tb00633.x>
- Selby, D., Creaser, R. A., 2001. Re-Os Geochronology and Systematics in Molybdenite from the Endako Porphyry Molybdenum Deposit, British Columbia, Canada. *Economic Geology*, 96(1): 197–204. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.96.1.197>
- Shi, K. T., Wang, K. Y., Ulrich, T., et al., 2021. Two Mineralization Events in the Laozuoshan Au Deposit, North-East China: Evidence from Re-Os Geochronology and Trace Element Geochemistry. *Geological Journal*, 56(4): 1974–1986. <https://doi.org/10.1002/gj.4036>
- Shirey, S. B., Walker, R. J., 1995. Carius Tube Digestion for Low-Blank Rhenium-Osmium Analysis. *Analytical Chemistry*, 67(13):2136–2141. <https://doi.org/10.1021/ac00109a036>
- Smoliar, M. I., Walker, R. J., Morgan, J. W., 1996. Re-Os Ages of Group IIA, IIIA, IVA, and IVB Iron Meteorites. *Science*, 271(5252): 1099–1102. <https://doi.org/10.1126/science.271.5252.1099>
- Spry, P. G., Mathur, R. D., Bonsall, T. A., et al., 2014. Re-Os Isotope Evidence for Mixed Source Components in Carbonate-Replacement Pb-Zn-Ag Deposits in the Lavrion District, Attica, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 108(4): 503–513. <https://doi.org/10.1007/s00710-013-0314-2>
- Stein, H. J., 2000. Re-Os Dating of Low-Level Highly Radiogenic (LLHR) Sulfides: The Harnas Gold Deposit, Southwest Sweden, Records Continental-Scale Tectonic Events. *Economic Geology*, 95(8): 1657–1671. <https://doi.org/10.2113/95.8.1657>
- Stein, H. J., Markey, R. J., Morgan, J. W., et al., 2001. The Remarkable Re-Os Chronometer in Molybdenite: How and Why It Works. *Terra Nova*, 13(6):479–486. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.2001.00395.x>
- Stein, H. J., Scherstén, A., Hannah, J., et al., 2003. Subgrain-Scale Decoupling of Re and ¹⁸⁷Os and Assessment of Laser Ablation ICP-MS Spot Dating in Molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19): 3673–3686. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(03\)00269-2](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(03)00269-2)
- Sun, Y. G., Li, B. L., Ding, Q. F., et al., 2020. Mineralization Age and Hydrothermal Evolution of the Fukeshan Cu (Mo) Deposit in the Northern Great Xing' an Range, Northeast China: Evidence from Fluid Inclusions, H-O-S-Pb Isotopes, and Re-Os Geochronology. *Minerals*, 10(7):591. <https://doi.org/10.3390/min10070591>
- Sun, Y. L., Zhou, M. F., Sun, M., 2001. Routine Os Analysis by Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: OsO₄ in Water Solution Gives High Sensitivity. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(4): 345–349. <https://doi.org/10.1039/b008533m>
- Suzuki, K., Shimizu, H., Masuda, A., 1996. ReOs Dating of Molybdenites from Ore Deposits in Japan: Implication for the Closure Temperature of the Re-Os System for Molybdenite and the Cooling History of Molybdenum Ore Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 3151–3159. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00164-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00164-0)
- Takahashi, Y., Uruga, T., Suzuki, K., et al., 2007. An Atomic Level Study of Rhenium and Radiogenic Osmium in Molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(21): 5180–5190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.08.007>
- Veselovský, F., Ackerman, L., Pašava, J., et al., 2018. Multi-phase Formation of the Obří Důl Polymetallic Skarn Deposit, West Sudetes, Bohemian Massif: Geochemistry and Re-Os Dating of Sulfide Mineralization. *Mineralium Deposita*, 53(5): 665–682. <https://doi.org/10.1007/s00126-017-0766-0>
- Völkening, J., Walczyk, T., Heumann, K. G., 1991. Osmium Isotope Ratio Determinations by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 105(2):147–159. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(91\)80077-z](https://doi.org/10.1016/0168-1176(91)80077-z)
- Walker, R. J., 1988. Low-Blank Chemical Separation of Rhenium and Osmium from Gram Quantities of Silicate Rock for Measurement by Resonance Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 60(11): 1231–1234. <https://doi.org/10.1021/ac00162a026>
- Walker, R. J., Fassett, J. D., 1986. Isotopic Measurement of

- Subnanogram Quantities of Rhenium and Osmium by Resonance Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 58(14):2923–2927. <https://doi.org/10.1021/ac00127a007>
- Walker, R.J., Morgan, J.W., Horan, M.F., et al., 1994. Re-Os Isotopic Evidence for an Enriched-Mantle Source for the Noril'sk-Type, Ore-Bearing Intrusions, Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(19):4179–4197. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90272-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90272-0)
- Walker, R.J., Morgan, J.W., Naldrett, A.J., et al., 1991. Re-Os Isotope Systematics of Ni-Cu Sulfide Ores, Sudbury Igneous Complex, Ontario: Evidence for a Major Crustal Component. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(4): 416–429. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(91\)90182-h](https://doi.org/10.1016/0012-821x(91)90182-h)
- Wang, G.Q., Sun, T.T., Xu, J.F., 2017. A Comparison Using Faraday Cups with $10^{13} \Omega$ Amplifiers and a Secondary Electron Multiplier to Measure Os Isotopes by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 31(19): 1616–1622. <https://doi.org/10.1002/rcm.7943>
- Wang, G.Q., Vollstaedt, H., Xu, J.F., et al., 2019. High-Precision Measurement of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ Isotope Ratios of Nanogram to Picogram Amounts of Os in Geological Samples by N-TIMS Using Faraday Cups Equipped with $10^{13} \Omega$ Amplifiers. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(3):419–433. <https://doi.org/10.1111/ggr.12269>
- Wang, K.X., Zhai, D.G., Zhang, L.L., et al., 2022a. Calcite U-Pb, Pyrite Re-Os Geochronological and Fluid Inclusion and H-O Isotope Studies of the Dafang Gold Deposit, South China. *Ore Geology Reviews*, 150:105183. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105183>
- Wang, L., Zheng, Y.C., Hou, Z.Q., et al., 2022b. The Subduction-Related Saindak Porphyry Cu-Au Deposit Formed by Remelting of a Thickened Juvenile Lower Crust underneath the Chagai Belt, Pakistan. *Ore Geology Reviews*, 149: 105062. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105062>
- Wang, X.L., Liu, Y.N., Xiong, Z.H., 1995. Study on the Extraction of Rhenium with Ketones. *Chemical Reagents*, 17(3):143–145(in Chinese with English abstract).
- Xiong, Y.L., Wood, S.A., 1999. Experimental Determination of the Solubility of ReO_2 and the Dominant Oxidation State of Rhenium in Hydrothermal Solutions. *Chemical Geology*, 158(3–4): 245–256. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00050-9)
- Yang, M.Z., 1983. New Genetic Types of Rhenium-Bearing Deposits and Their Geological Prospecting Direction. *Geology-Geochemistry*, 11(1):13–14(in Chinese).
- Yang, M.Z., Hou, K., Lu, J.P., et al., 2012. Chronology of Molybdenum-Lead-Zinc Polymetallic Deposit of Suo Naga, Dong Ujimqin Banner Region. *Earth Science*, 37(6): 1327–1337(in Chinese with English abstract).
- Yang, S.H., Zhou, M.F., Lightfoot, P.C., et al., 2014. Re-Os Isotope and Platinum-Group Element Geochemistry of the Pobei Ni-Cu Sulfide-Bearing Mafic-Ultramafic Complex in the Northeastern Part of the Tarim Craton. *Mineralium Deposita*, 49(3): 381–397. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0496-x>
- Yang, Z., Jiang, H., Yang, M.G., et al., 2017. Zircon U-Pb and Molybdenite Re-Os Dating of the Gangjiang Porphyry Cu-Mo Deposit in Central Gangdese and Its Geological Significance. *Earth Science*, 42(3): 339–356(in Chinese with English abstract).
- Zhai, D.G., Williams-Jones, A., Liu, J.J., et al., 2019. Evaluating the Use of the Molybdenite Re-Os Chronometer in Dating Gold Mineralization: Evidence from the Haigou Deposit, Northeastern China. *Economic Geology*, 114(5): 897–915. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2019.4667>
- Zhao, X.B., Xue, C., Zu, B., et al., 2022. Geology and Genesis of the Unkurtash Intrusion-Related Gold Deposit, Tien Shan, Kyrgyzstan. *Economic Geology*. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4918>
- Zhi, X.C., 1999. Re-Os Isotope System and Dating of Continental Lithospheric Mantle. *Chinese Science Bulletin*, 44(22):2362–2371(in Chinese).
- Zhou, L.M., Gao, B.Y., Wang, L.B., et al., 2012. Improvements on the Separation Method of Osmium by Direct Distillation in Carius Tube. *Rock and Mineral Analysis*, 31(3):413–418(in Chinese with English abstract).
- Zimmerman, A., Yang, G., Stein, H., et al., 2021. Addressing Molybdenite ^{187}Re Parent- ^{187}Os Daughter Intra-Crystalline Decoupling in Light of Recent In-Situ Micro-Scale Observations. *Research Square*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-778623/v1>

附中文参考文献

- 陈懋弘, 毛景文, 屈文俊, 等, 2007. 贵州贞丰烂泥沟卡林型金矿床含砷黄铁矿 Re-Os 同位素测年及地质意义. 地质论评, 53(3):371–382.
- 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 等, 1994. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究. 地质学报, 68(4):339–347.

- 杜安道, 屈文俊, 李超, 等, 2009. 铼-钨同位素定年方法及分析测试技术的进展. 岩矿测试, 28(3):288-304.
- 杜安道, 孙德忠, 王淑贤, 等, 2002. 铼-钨定年法中碱熔分解样品方法的改进. 岩矿测试, 21(2):100-104.
- 杜安道, 赵敦敏, 高洪涛, 等, 1998. 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. 质谱学报, 19(3):11-18.
- 苟体忠, 钟宏, 漆亮, 等, 2009. 地质样品中痕量铼的异戊醇萃取研究. 分析测试学报, 28(9):1027-1030.
- 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 等, 1993. 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. 岩矿测试, 12(3):161-165.
- 何红蓼, 杜安道, 邹晓秋, 等, 1994. 铼-钨测年法中钨的化学行为的研究. 分析化学, 22(2):109-114.
- 黄小文, 漆亮, 高剑峰, 等, 2016. 关于硫化物 Re-Os 同位素定年的一些思考. 矿物岩石地球化学通报, 35(3):432-440, 400.
- 郎兴海, 唐菊兴, 陈毓川, 等, 2012. 西藏冈底斯成矿带南缘新特提斯洋俯冲期成矿作用:来自雄村矿集区 I 号矿体的 Re-Os 同位素年龄证据. 地球科学, 37(3):515-525.
- 李超, 屈文俊, 周利敏, 等, 2010. Carius 管直接蒸馏快速分离钨方法研究. 岩矿测试, 29(1):14-16.
- 李杰, 钟立峰, 许继峰, 等, 2009. 一种简单的辉钼矿 Re-Os 同位素年龄测定中 Re 化学分离方法:“钼试剂”萃取法. 地球化学, 38(6):558-564.
- 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 等, 2008. 华南地区中生代主要金属矿床时空分布规律和成矿环境. 高校地质学报, 14(4):510-526.
- 漆亮, 周美夫, 严再飞, 等, 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.
- 屈文俊, 陈江峰, 杜安道, 等, 2012. Re-Os 同位素定年对岩浆型 Cu-Ni 硫化物矿床成矿时代的制约. 矿床地质, 31(1):151-160.
- 任云生, 王辉, 屈文俊, 等, 2011. 延边小西南岔铜金矿床辉钼矿 Re-Os 同位素测年及其地质意义. 地球科学, 36(4):721-728.
- 汪小琳, 刘亦农, 熊宗华, 1995. 酮类试剂萃取分离铼的研究. 化学试剂, 17(3):143-145.
- 杨梅珍, 侯坤, 陆建培, 等, 2012. 东乌珠穆沁旗索纳嘎钼铅锌多金属矿床成岩成矿年代学. 地球科学, 37(6):1327-1337.
- 杨敏之, 1983. 含铼矿床的新成因类型及其地质找矿方向. 地质地球化学, 11(1):13-14.
- 杨震, 姜华, 杨明国, 等, 2017. 冈底斯中段岗讲斑岩铜钼矿床锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年代学及其地质意义. 地球科学, 42(3):339-356.
- 支霞臣, 1999. Re-Os 同位素体系和大陆岩石圈地幔定年. 科学通报, 44(22):2362-2371.
- 周利敏, 高炳宇, 王礼兵, 等, 2012. Carius 管直接蒸馏快速分离钨方法的改进. 岩矿测试, 31(3):413-418.