

# 金属硫化物 Re-Os 同位素定年技术进展\*

孙胜玲<sup>1</sup> 李杰<sup>1</sup> 许继峰<sup>2</sup> 王桂琴<sup>1,3</sup>

SUN ShengLing<sup>1</sup>, LI Jie<sup>1</sup>, XU JiFeng<sup>2</sup> and WANG GuiQin<sup>1,3</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640

2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083

3. 中国科学院比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. CAS Center for Excellence in Comparative Planetology, Hefei 230026, China

2022-03-23 收稿, 2022-05-05 改回.

Sun SL, Li J, Xu JF and Wang GQ. 2022. Advances in the analytical methods of metal sulfide Re-Os isotope dating. *Acta Petrologica Sinica*, 38(6):1605–1620, doi:10.18654/1000-0569/2022.06.04

**Abstract** Over the past 30 years, the analytic technique of Re-Os isotope of geological samples has been developed and improved constantly, including sample digestion, chemical separation, mass spectrometry determination and micro region analysis methods, and Re-Os isotope system has become important means for the isotope geochronology. This paper systematically reviews the research status and existing problems of Re-Os isotopic analysis technology in recent years, including accurate identification and selection of metal sulfide minerals in field work and in house, sample decomposition, separation and enrichment technology, instrument measurement, and selection of the reference material monitoring, etc. And it also suggests on how to improve the purity of reagents, and avoid utensils, reagents, environmental pollution, and how to reduce experimental process blank in the process of chemical treatment and instrument measurement, which can provide reference for relevant researchers to optimize the high precision determination of Re-Os isotopes.

**Key words** Metal sulfide; Re-Os dating; Separation and enrichment; Experimental process blank; Analytical method

**摘要** 近30年来, Re-Os同位素分析方法在样品溶解、化学分离及质谱测定, 以及微区分析等方面取得了重要进展, Re-Os同位素体系已成为同位素地质年代学研究的一个重要手段。本文对近年来金属硫化物 Re-Os同位素分析技术的研究发展现状以及存在的问题进行系统评述, 包括野外工作和室内金属硫化物矿物精确识别和挑选、样品的分解、分离富集技术到仪器测定、参考标样选择等, 并对化学处理过程中如何提高试剂纯度, 避免器皿、试剂和环境污染, 如何降低实验流程空白等方面给出了建议, 可为相关研究者优化 Re、Os及其同位素的高精度测试提供参考。

**关键词** 金属硫化物; Re-Os同位素定年; 分离富集技术; 实验流程空白; 分析技术

**中图分类号** P597

Re-Os同位素体系在厘定金属矿床成矿年代和示踪成矿物质来源研究中具有重要地质意义(蒋少涌等, 2000; 李重阳和陈雪, 2020)。利用 Re-Os同位素能对成矿的金属硫化物进行直接定年, 既适用于相对古老的金属矿床(Foster et

al., 1996; Stein et al., 2001), 又适用于十分年轻的金属矿床(Suzuki et al., 1996)。而且, 初始 Os同位素组成是成矿过程中壳源物质混入的灵敏指示剂, 例如根据硫化物矿石和赋矿岩石的 Os同位素组成, 可以估测不同来源物质在各矿

\* 本文受国家重点研发计划项目(2020YFA0714800)、国家自然科学基金项目(42073061)和中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室技术研发基金(SKLaBIG-JY-19-01)联合资助。

第一作者简介: 孙胜玲, 女, 1976年生, 高级工程师, 主要从事元素与同位素地球化学技术方法研究, E-mail: sunshengling@gig.ac.cn

床中所占的比例。

辉钼矿由于其相对高的 Re 含量和低的普通 Os 含量,已成为一些热液金属矿床中 Re-Os 同位素定年的最佳矿物,分析技术日趋成熟。但是热液金属矿床中更常见的黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等硫化物样品中 Re-Os 含量一般较低,多在  $10^{-9} \sim 10^{-12}$  g/g 级 (ng ~ pg 级),这类地质样品 Re-Os 同位素的准确分析是一项难度较大的工作,定年的成功率相对较低。Re-Os 同位素分析技术经过 30 年的不断改进和完善,已有很大提高,在样品消解方法、化学分离及质谱测定,以及微区原位分析等方面都取得了一系列研究进展。例如,谢智等 (1997)、Reisberg and Meisel (2002)、张巽等 (2002)、李杰等 (2005)、杨红梅和凌文黎 (2006)、杜安道等 (2009)、靳新娣等 (2010)、漆亮和黄小文 (2013)、黄小文等 (2016) 和 Meisel and Horan (2016)、储著银和许继峰 (2021)、Chu (2021) 均曾对 Re-Os 同位素分析技术进行了综述。

国家地质实验测试中心在国内最早建立了同位素稀释等离子体质谱 (ID-ICPMS) Re-Os 年龄测定方法,并对国内几十个金属矿床的辉钼矿和 Cu-Ni 硫化物矿床进行了 Re-Os 年龄和同位素比值测定,年龄的测定精度一般在 3% 左右;之后又研究建立了同位素稀释负离子热表面电离质谱 (ID-NTIMS) Re-Os 年龄测定方法 (杜安道等, 1994, 2001, 2002; Du *et al.*, 1996; 屈文俊和杜安道, 2003, 2004)。中国科学院地质与地球物理研究所靳新娣等 (2010)、储著银和许继峰 (2021) 评述了 Re-Os 同位素技术的发展及应用现状,综述了样品分解和化学分离的主要方法。中国科学院地球化学研究所对黄铁矿定年技术进行化学前处理条件实验 (Qi *et al.*, 2010; 黄小文等, 2012) 和磁黄铁矿 Re-Os 定年进行分析 (Huang *et al.*, 2013), 综述地质样品中 Re-Os 同位素分析的化学前处理方法、分离富集和仪器测定方面的研究进展 (黄小文等, 2011; 漆亮和黄小文, 2013), 提出了硫化物 Re-Os 同位素定年的发展趋势。上述实验室等都先后对 Re-Os 同位素分析进展从化学前处理、分析测试、到数据校正、以及应用都做了非常详尽的报道,但是针对金属硫化物的 Re-Os 同位素定年技术的化学前处理和仪器精确分析方面仍存在难点和问题,例如如何降低实验流程空白,如何大幅提高 Re-Os 同位素的定年精度等,未做详尽评述。为此,本文对近年来金属硫化物 Re-Os 同位素分析技术的研究进展进行综述,主要包括化学前处理样品和质谱仪器测量技术进展及存在的问题,为相关研究者优化 Re-Os 同位素定年技术提出了建议。

## 1 硫化物 Re-Os 定年技术研究进展

### 1.1 样品采集及研磨

随着 Re-Os 同位素分析技术的不断改进和完善,硫化物 Re-Os 同位素定年技术的应用已经比较成熟,低 Re、Os 含量的硫化物 (黄铁矿、毒砂、黄铜矿等) 广泛应用于各类金属矿

床的年代学研究。值得注意的是这些硫化物更易受后期地质作用的扰动,由于对不同期次硫化物 Re-Os 同位素体系及定年体系基本条件认识不足,常常导致无地质意义的年龄或者等时线年龄构建的失败。黄小文等 (2016) 指出成功的等时线年龄或者说有地质意义的年龄是在细致的野外工作 (选择定年样品的) 和室内工作 (单矿物的分选) 前提下得到的。他们建议:①在野外划分成矿期次,采集同一成矿阶段或者同一成矿期次的硫化物矿石 (矿化) 样品,以保证样品的同源性和同时性,采集新鲜样品,避免后期蚀变及外部污染,尽量不要选择有后期脉穿插的样品。②尽量少使用铁质器械,防止对样品的污染 (Davies, 2010)。③室内工作显微观察,将不同产状硫化物分开,同一矿石,如果存在多期硫化物,也要将其分开;选择定年矿物时,尽量选择结构简单的硫化物;分选同时含辉钼矿和其他硫化物的矿石样品时,一定要避免交叉污染。④每件样品一定要单独分装,以避免交叉污染。尤其是黄铁矿样品,笔者建议分装后每个样品置于塑料瓶中密封保存,以免存放时间过长样品袋老化或被黄铁矿样品腐蚀破碎,引起样品间交叉污染。此外,为了避免磨样方式带来的影响和污染,建议选用玛瑙研钵磨样。Li *et al.* (2020) 曾选用不同目数的石英砂样品作为研究对象,考察不同研磨方式对 Re、Os 本底和同位素比值的影响,结果发现采用玛瑙研钵磨样对样品 Re、Os 含量影响最小,只有  $2 \times 10^{-12} \sim 5 \times 10^{-12}$  g/g,同位素组成  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  接近实际值,采用不锈钢和碳化钨粉碎后的样品 Re 和 Os 含量为  $n \times 10^{-11} \sim n \times 10^{-10}$  g/g,与玛瑙研钵相比,污染程度增加了 1~2 个数量级。

在所有的硫化物分选过程中,辉钼矿的分选对于实验结果的成败显得尤其重要,因为辉钼矿颗粒内部存在微米级的 Re-Os 同位素失耦 (Stein *et al.*, 2003; 杜安道等, 2007; Selby *et al.*, 2007; 李超等, 2009a)。失耦程度随矿物颗粒增大,年龄变老及 Re 含量变低而变得更加明显 (黄小文等, 2016)。因此,尽量选择细颗粒辉钼矿或完整分析大颗粒晶体是辉钼矿 Re-Os 精确定年的基本要求。对钨矿石英脉中的大颗粒辉钼矿样品,其中 Re 含量低时,发生失耦现象的几率较高。辉钼矿分选完整颗粒,磨成粉末 ( $<0.1\text{mm}$ ) 混匀以消除失耦效应,特别是对较古老年龄和较低 Re 含量的样品,不能只选取大颗粒的一部分,取样量最好在 100mg 以上,有利于获得稳定重现的定年结果。当对未知辉钼矿样品,其失耦现象是否明显没有把握时,最好准备 1g 左右的样品 (杜安道等, 2009)。此外,尽量保证辉钼矿纯度,避免在一块矿石上取多个样品,导致 Re、Os 含量接近,数据点在等时线上的分布过于集中,造成年龄相对误差偏大 (靳新娣等, 2010)。其他硫化物分选后无需磨成粉末,保持矿物颗粒即可,因为颗粒之间 Re-Os 同位素组成的差异有助于等时线的构建 (Freydier *et al.*, 1997)。需要指出的是,辉钼矿的颗粒大小与 Re-Os 同位素失耦是否存在联系仍然是争论的问题,尚需要更系统的矿物学工作和更多精细的 Re-Os 同位素成分分析进一步明确。

1.2 样品的化学前处理

1.2.1 样品的分解

如表 1 所示, Re-Os 分析常用的样品分解方法有铈镍 (NiS) 火试金法、碱熔法 (NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、Carius 管酸溶法、高

压灰化器酸溶法 (HPA-S)。

1.2.1.1 铈镍火试金法

20 世纪 70 年代开始用于地质样品铂族元素的分离富集 (Hoffman *et al.*, 1978), 其原理是利用 PGE 的亲硫特性, 将样品粉末和助熔剂 (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、Ni、S、SiO<sub>2</sub> 等按一定

表 1 Re-Os 分析主要溶样方法的比较

Table 1 Comparison of the main digestion techniques of the samples for Re-Os isotopic analysis

溶样方法	描述	溶剂	优缺点	相关文献
铈镍火试金法	1050 ~ 1200℃	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 、Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、Ni、S、SiO <sub>2</sub> 等按一定比例混合	优点是样品处理量较大, 可以达到 50g, 可以有效避免或降低块金效应的影响; 对硅酸盐岩石样品有很好的分解效果, 可根据样品岩性, 调整二氧化硅和硫的比例 缺点是试剂用量较大, 且不易纯化, 火试金配料涉及的试剂本底较高, 不利于低含量样品的分析	Hoffman <i>et al.</i> , 1978; Ravizza and Pyle, 1997; Pearson and Woodland, 2000; 孙亚莉等, 2000; 何红蓼等, 2001; Sun <i>et al.</i> , 2009
碱熔法	600 ~ 700℃	NaOH-Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	优点是适于各种类型的样品, 样品分解比较充分; 可有效分解岩石样品中尖晶石、铬铁矿及 PGE 合金等难溶相 缺点是所用试剂 NaOH、Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的 Re、Os 本底较高且不易纯化, 样品和稀释剂之间的同位素交换平衡不够稳定	Markey <i>et al.</i> , 1998; 杜安道等, 2002
Carius 管酸溶法	常规外不锈钢保护套两端有孔, 可泄压, 220 ~ 240℃。改进后, 外不锈钢保护套密封, Carius 管和外套间加干冰或水, 以平衡 Carius 管内外压力, 温度 320 ~ 345℃	逆王水 (辉钼矿)、HNO <sub>3</sub> 溶样 (黄铁矿)、HF 常温预溶解石英 + 逆王水 (石英脉辉钼矿)、CrO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (黑色页岩)、HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (富有机质沉积岩样品)	优点是密闭体系, 样品近完全溶解, 易达到同位素交换平衡, 本底低; OsO <sub>4</sub> 损失少, 回收率高, 样品之间不易交叉污染 缺点是易爆炸, 安全性依赖于 Carius 管的质量, 密封时退火温度的把控和样品类型; 对于一些难熔矿物不能完全溶解	Brauns, 2001; 屈文俊等, 2008; Becker <i>et al.</i> , 2006; 漆亮等, 2006; Sun <i>et al.</i> , 2010; Qi <i>et al.</i> , 2010; Jin <i>et al.</i> , 2011; 李超等, 2016
HPA-S 酸溶法	采用石英玻璃管通过 Teflon 膜加压密封, 温度可提至 320℃	同 Carius 管	优点是消解样品完全、快速, 安全性高, 本底低, 尤其是 Pt、Pd, 适合超低含量样品的 Re-Os-PGE 分析, 如岩石样品、月岩、石油样品等 缺点是实验设备昂贵, 运行成本较高; 溶样石英管可重复使用, 为防止交叉污染对清洗要求很高	Meisel <i>et al.</i> , 2001, 2003a; Meisel and Moser, 2004; 杨竞红等, 2001; Day and Walker, 2015; Georgiev <i>et al.</i> , 2016
低温酸溶法	Teflon 器皿电热板 120 ~ 150℃	还原性酸 HF-HBr 或 HCl-HF-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	优点是适用于玄武岩, 避免了生成挥发性 OsO <sub>4</sub> , 不存在 Os 丢失的问题, 操作简单, 安全性高, 所用试剂酸易于纯化, Os 本底 < 0.05 × 10 <sup>-12</sup> g 缺点是对超镁铁质岩难溶组分样品溶解不完全, 难于达到同位素的平衡, 回收率低; Os 对 Teflon 容器壁的渗透性及强的记忆效应, 易造成样品间的交叉污染	Walker, 1988; Birck <i>et al.</i> , 1997; Meisel <i>et al.</i> , 2003b; Gannoun <i>et al.</i> , 2007
	Teflon 溶样弹 150 ~ 190℃	氧化性酸 HF-HNO <sub>3</sub> 或 HF-HCl-HNO <sub>3</sub>	优点是可溶解超镁铁岩 缺点是因氧化性 HNO <sub>3</sub> 的使用生成 OsO <sub>4</sub> , 存在部分 Os 的挥发丢失, 不能进行 Os 同位素分析	Qi <i>et al.</i> , 2011

比例混合置于黏土坩埚,使其在 1050℃ 高温熔融过程中被硫化物相富集于坩埚底部 NiS 扣中,与熔渣分离从而与硅酸盐相分离,而大部分 Re 在高温熔融时会进入硅酸盐相熔渣中,铈镍扣中 Re 含量低。传统的铈镍火试金技术以 NiS 为 PGE 的捕集剂,所得 NiS 试金扣经机械粉碎,被 HCl 溶解,过滤后将残渣溶解在 HNO<sub>3</sub> 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中,ICP-MS 测 Os 和 PGE 含量。铈镍火试金法由于取样量大(几十克),能有效克服样品中的块金效应,可以对低含量样品中的 Os 进行预富集,同时测定 Os 和 PGE 含量。缺点是 Re 的回收率很低,很难适合 Re-Os 同位素体系的测定;其次是所用试剂用量大,本底高,机械粉碎过程,繁琐费时,每个样品都要清洗碎样工具,不可避免造成样品损失和样品间的交叉污染;此外,HCl 溶解镍扣过程中会产生大量的有毒气体 H<sub>2</sub>S,要在通风橱强排风中小心操作。孙亚莉等对所用捕集剂氧化镍试剂进行了纯化(Sun and Sun, 2005),并将传统火试金技术进行了改进,调整助熔剂 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 用量,去除 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,引入了 Fe 粉捕集剂,得到 Fe-Ni-S 试金扣,直接粉化,省时省力,无样品损失,无交叉污染,同时将 Re 的回收率提高到 75%,实现了火试金法 Re-Os 同位素同时测定(Sun *et al.*, 2009)。

### 1.2.1.2 碱熔法

传统的碱熔法,先在低温电热板上将铈和钨稀释剂相继烤干,再与碱及样品经过 2h 的从低温到高温的熔融过程使之完全溶解,早期被应用于辉钼矿的分解,曾是 Re-Os 同位素定年常用的样品分解方法(杜安道等, 1994; Markey *et al.*, 1998)。Markey *et al.* (1998)为了使稀释剂和样品中的 Re、Os 同位素充分交换达到平衡,提出熔融过程中要多次摇动。称取合适的 Re 和 Os 稀释剂置于坩埚中,于 50℃ 电热板上缓慢蒸干,将辉钼矿样品、NaOH、水加入坩埚,在电热板上蒸干。然后加入 3.3g NaOH,马弗炉中 350℃ 熔融 1h,继续升温到 400℃,每 20min 将坩埚取出摇匀,待熔融结束坩埚冷却后,加入 4g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,加热至 550℃,熔融,升温至 600℃。用热水提取熔块。待加热煮沸 1h 后进一步作 Re、Os 分离和纯化。该方法最大的优点是可以将难熔样品溶解,缺点是样品和稀释剂之间的同位素交换平衡不够稳定,自 20 世纪 90 年代建立以来,由于具有较高的过程空白和复杂的操作流程而很少使用。

为了解决碱熔法同位素不平衡问题,杜安道等(2002)对碱熔法做了一些改进,选用锆坩埚,将单稀释剂更换为混合稀释剂,避免了年龄测定中 Re、Os 稀释剂的称量误差,并将酸性混合稀释剂转化为碱性介质,抑制稀释剂的氧化挥发,使其更加适合辉钼矿 Re-Os 同位素定年。近期,黄小文和漆亮等(Huang *et al.*, 2021)也对传统的碱熔法进行了改进,他们采用 NaOH 一步溶样,用 1mL 50% NaOH 熔融 20~50mg 辉钼矿,省去了 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,将食用面粉作为还原剂引入 Re-Os 同位素分析,实现了样品和稀释剂的同位素平衡;采用离心管内阴离子交换树脂动力吸附 Re 替代交换柱,避免了交叉污染。改进的方法降低了流程空白,Os 的流程空白大约为 1.1 ×

表 2 碱熔法 Re-Os 本底水平比较(据 Huang *et al.*, 2021)

Table 2 Comparison of blank levels ( $\times 10^{-12}$  g) for the alkaline fusion methods (after Huang *et al.*, 2021)

消解方法	Re ( $\times 10^{-12}$ g)	Os ( $\times 10^{-12}$ g)	参考文献
碱熔法	62	2.02	Huang <i>et al.</i> , 2021
	100	18	Markey <i>et al.</i> , 1998
	125	10	Stein <i>et al.</i> , 1998
	200~700	18.9~28.6	杜安道等, 2002

$10^{-12}$  g ~  $2.0 \times 10^{-12}$  g, Re 的空白为  $41 \times 10^{-12}$  g ~  $98 \times 10^{-12}$  g, 明显低于传统碱熔法 Os ( $10 \times 10^{-12}$  g ~  $28.6 \times 10^{-12}$  g) 和 Re ( $100 \times 10^{-12}$  g ~  $700 \times 10^{-12}$  g) 的空白值,如表 2 所示(Huang *et al.*, 2021)。

### 1.2.1.3 Carius 管酸溶法

Carius 管是一种耐高温高压的厚壁高硼玻璃管或石英管,采用王水或者逆王水作为溶剂,密闭条件下高温高压溶解岩石或矿物。最早将 Carius 管溶样法应用于 Re-Os 同位素分析的是 Shirey and Walker (1995)。近年来,针对地质样品的复杂性和多样性,国内外学者对于 Carius 溶样方法,从溶样装置、溶样试剂的选择(HNO<sub>3</sub>-HCl、HCl-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>-CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、原位蒸馏装置设计或直接蒸馏装置、分离纯化方法等方面都进行了改进和优化(Brauns, 2001; Becker *et al.*, 2006; 屈文俊等, 2008; Sun *et al.*, 2010; 李超等, 2010; Qi *et al.*, 2010, 2013; Jin *et al.*, 2011; Lawley and Selby, 2012; 尹露等, 2015; 李超等, 2016; Yin *et al.*, 2017)。Becker *et al.* (2006)、漆亮等(2006)将封闭的卡洛斯管置于高压釜中,然后在高压釜中加干冰或水,密封在高压釜中的干冰或水在高温下产生的外压将会抵消 Carius 管中由酸产生的内压,这样就可以避免传统的 Carius 管在高温高压下可能发生爆炸的危险,改进的方法溶样温度可提高到 320~345℃。对于辉钼矿样品, Sun *et al.* (2010)采用 Carius 管溶样,用浓 HNO<sub>3</sub> 代替传统逆王水溶样,使 Mo 以 MoO<sub>3</sub> 沉淀形式存在,实现了 Re(上清液中)直接与基体元素 Mo(沉淀中)的分离。针对黄铁矿样品,与逆王水反应非常剧烈,易爆炸等特点, Qi *et al.* (2010, 2013)采用自行设计的 Carius 管原位蒸馏装置(如图 1 所示),HNO<sub>3</sub> 溶样预先分解硫化物,用 HCl 吸收产生的气体,再将吸收液重新转入 Carius 管中,进行常规 Carius 管法密闭溶样。该方法降低了 Carius 管爆炸危险的同时也提高了溶样量,有利于 Os 同位素的分析。对于硫化物含量较多的样品,由于生成的 Fe<sup>3+</sup> 会加速 H<sub>2</sub>S 氧化成 S 单质,附着于壁上,不利于样品完全反应,阻碍 OsO<sub>4</sub> 的产生(Frei *et al.*, 1998)。针对该问题, Brauns (2001)、屈文俊等(2008)采用逆王水 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶样, Carius 管中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的引入,使黄铁矿样品充分溶解,可以有效地促进 OsO<sub>4</sub> 的转化,操作相对安全。

Carius 管溶样法,因其完全密闭溶样,避免了溶样过程中 Os 的挥发丢失、保证了样品和稀释剂间 Re、Os 同位素交

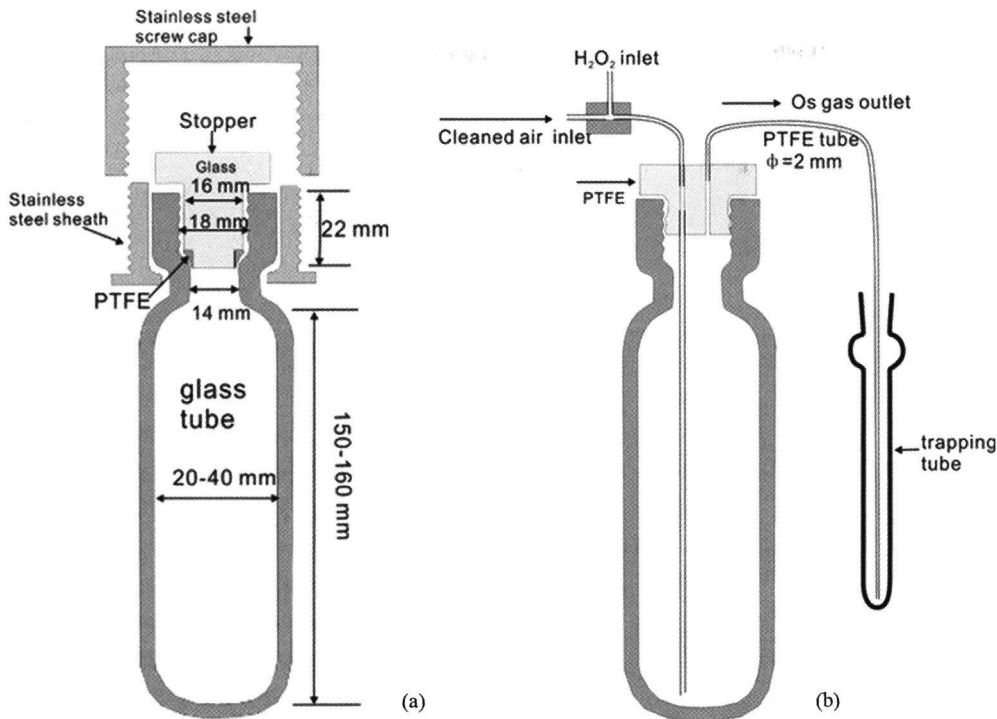


图 1 改进的 Carius 管(a)及 Os 原位蒸馏装置(b)设计示意图(据 Qi *et al.*, 2013)

Fig. 1 Schematic design diagrams of the Carius tube (a) and the situ distillation system of Os (b) (after Qi *et al.*, 2013)

换平衡,获得较佳的溶样效果和低的流程空白,是辉钼矿常用的 Re-Os 同位素分析方法,也是目前国际上通用的溶样方法,已广泛用于硫化物 Re-Os 样品的分解。该方法流程相对复杂,一次性使用的 Carius 管无交叉污染的同时分析成本较高,在处理一些硫化物(比如黄铁矿)样品时 Carius 管有发生爆炸的危险,需要专业人士操作。

#### 1.2.1.4 HPA-S 酸溶法

HPA-S 溶样法与 Carius 管溶样法类似,采用强氧化性酸溶解样品,不同的是采用专用高温高压消解仪器,温度和压力更高(320℃、12.5MPa),在较短的时间内就可以将难溶性样品溶解。最早由 Meisel *et al.* (2001)应用于 Re-Os-PGE 分析,操作简单,相对安全,设备的价格昂贵,适于超低含量样品 Re-Os 同位素分析(杨竞红等, 2001; Meisel *et al.*, 2003a, b; Ishikawa *et al.*, 2014; Georgiev *et al.*, 2016)。

此外,还有低温溶样法和微波消解法,因这两种溶样方式所用溶样器皿都是采用聚四氟乙烯,溶解过程中造成 OsO<sub>4</sub> 的渗入,很难去除,很少在硫化物 Re-Os 同位素分析中使用,因此,这里不做详细介绍。

#### 1.2.2 Re、Os 的分离纯化

##### 1.2.2.1 Os 的分离纯化

目前在 Re-Os 同位素分析中,Re、Os 的分离纯化方法已经比较成熟。Os 常用的分离纯化方法依然采用萃取法、蒸馏法或微蒸馏法。

##### (1) 萃取法

萃取法和蒸馏法这两种分离方法使用前提是要将样品

中的 Os 氧化成 OsO<sub>4</sub>。萃取法是利用了 OsO<sub>4</sub> 在萃取剂有机溶液中溶解度高的物理性质进行分离的方法,一般选用 CCl<sub>4</sub> 或 CHCl<sub>3</sub>。对于 Carius 管溶样法和 HPA-S 法,由于溶样过程中 Os 已被氧化成 OsO<sub>4</sub>,可以直接采用 CCl<sub>4</sub> 或 CHCl<sub>3</sub> 从逆王水或 CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 相中萃取 Os,然后采用 HBr 从 CCl<sub>4</sub> 或 CHCl<sub>3</sub> 有机相中反萃 Os,使 OsO<sub>4</sub> 被还原为 OsBr<sub>6</sub><sup>2-</sup> 或 OsCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> (Cohen and Waters, 1996; 李杰等, 2009, 2011)。另一种常用的萃取方法是液溴提取法,优点是 Os 的流程本底非常低,适合超低含量样品分析。

萃取法操作简便快捷,但这些萃取剂具有毒性,需在通风橱强排风环境中进行,操作过程一定要小心。

##### (2) 蒸馏法

蒸馏法是利用 OsO<sub>4</sub> 在较低的温度下具有易挥发性,通过蒸馏从溶液中分离出来,该方法 Os 的回收率较高,全流程空白低,并且能将 Os 与 Re 完全分离(Sun *et al.*, 2010)。对于酸溶法(Carius 管法和 HPA-S 法)可于 105~110℃ 直接蒸馏 Os,采用 H<sub>2</sub>O、HBr、HCl、HCl-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 等溶液吸收(冰水浴)即可,用 H<sub>2</sub>O 吸收的样品效果最好,可直接上 ICP-MS 进行 Os 同位素和含量分析(Sun *et al.*, 2010);而对于火试金或碱熔法溶样,需要加入氧化剂将 Os 氧化成 OsO<sub>4</sub>,然后再进行蒸馏,常用的氧化剂有 Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub> 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等。常规的蒸馏方法 Os 分离效率高,缺点是蒸馏装置的安装和清洗费时。

Malinovsky *et al.* (2002)、Schoenberg *et al.* (2000)改进

了 Os 常规蒸馏装置,直接连接 ICP-MS,实现了 Os 的在线分析。Brauns (2001) 设计了 Os 的原位蒸馏装置, Qi *et al.* (2010) 在此基础上做了改进(图 1b), 李超等(2010)、周利敏等(2012)、Jin *et al.* (2013) 也相继优化了 Carius 管 Os 原位蒸馏装置,改进了直接蒸馏接口装置,简化了气体进出口管路,简化了实验器皿,省去了蒸馏器皿的清洗,实现在较小操作空间内大批量样品的同时处理,有效压缩了样品处理时间,提高了蒸馏效率。

### (3) 微蒸馏法

微蒸馏技术是进行 NTIMS 质谱高精度测 Os 同位素的主要纯化方法,是由 Birek *et al.* (1997) 将其应用到 NTIMS 测量上的。用纯化的 HBr 直接吸收或  $\text{CCl}_4$  萃取-HBr 反萃取分离出的 Os,浓缩至 20~30  $\mu\text{L}$ ,将浓缩液用微量取样吸头转移至倒置的 PFA 锥形瓶盖底端中央,100~110 $^\circ\text{C}$  加热,蒸干的残渣上加  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ,锥形瓶顶端加 15  $\mu\text{L}$  纯化的浓 HBr,拧紧盖后倒置于加热板上 60~80 $^\circ\text{C}$  加热蒸馏。微蒸馏完后,小心取下开盖,Milli-Q 水洗去盖上氧化剂,盖蒸干,拧紧,正置备用,待点带后,NTIMS 测试。

采用微蒸馏法分离富集 Os 时,为了确保微蒸馏 Os 的回收率,微蒸馏过程中一定要注意操作规范(杜安道等, 2001),要注意 PFA 锥形瓶底端氧化剂  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  溶液的浓度和顶端用于吸收 Os 的 HBr 浓度(Nakanishi *et al.*, 2019),尽量减少氧化剂溶液体积,以免蒸馏过程中底端残渣中的 Os 被氧化成  $\text{OsO}_4$  进入气相,被顶端 HBr 重新还原为六溴钨酸吸收时,因氧化剂溶液水分过多将顶端六溴钨酸回流带回或将 HBr 稀释,从而影响 HBr 对 Os 的回收。建议  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  溶液中  $\text{CrO}_3$  浓度 80~100 mg/mL, 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质,微蒸馏过程中温度 60~80 $^\circ\text{C}$  保温 4h 为宜,不要超过 80 $^\circ\text{C}$ ,以免造成 Os 的氧化丢失。

#### 1.2.2.2 Re 的分离纯化

对于硫化物 Re-Os 同位素分析,Os 分离后的残液,常采用离子交换树脂法进行分离纯化 Re 或丙酮萃取法分离 Re。

##### (1) 离子交换法

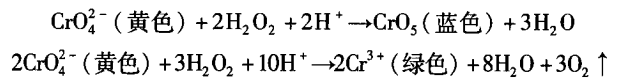
Re 在大多数的无机酸中,以  $\text{ReO}_4^-$  阴离子或氯络阴离子形式存在,因而在一定浓度的酸介质中,可以直接通过阳离子交换柱,大部分基体元素离子则留在了阳离子交换柱上,从而实现 Re 与基体的分离。阳离子交换法的缺点是能处理的样品量少,所需树脂较多。此外,也可以通过将阳离子树脂与碲共沉淀结合(漆亮等, 2006),阳离子树脂与 BPHA 树脂联用(Li *et al.*, 2014)、阳离子树脂与 LN 树脂结合(Ren *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2019),分离纯化 Re 和 PGE,阳离子树脂一般选用 AG50W-X12(200~400 目)。

阴离子交换法由于操作简单,较早用来分离辉钼矿中的 Re,实际应用较广泛。该方法是用不同浓度的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl 和  $\text{HNO}_3$  淋洗基体元素及干扰元素,再用  $\text{HNO}_3$  洗脱 Re。由于 Re 很难完全洗脱,易造成交叉污染,因此,阴离子交换法的缺点是树脂一次性使用,成本相对高些。

阴离子树脂通常采用 AG1-X8 树脂(100~200 目),一般将分离蒸馏 Os 后的残液蒸干,纯化  $\text{HNO}_3$  赶酸后再低温蒸干。加热使其尽可能溶于 0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 温度 120 $^\circ\text{C}$  左右,不要高于 150 $^\circ\text{C}$ ,以免 Re 损失。为避免一些胶体或固体颗粒堵塞分离柱,观察是否为清液再考虑是否需要离心,清液过阴离子树脂柱,采用 0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱基体元素后,采用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱 Re。具体方法如下:

将 1:1 纯化 HCl 浸泡过的阴离子树脂装柱后,需用 8 mol/L  $\text{HNO}_3$  淋洗树脂以降低 Re 的本底,一定要水洗至中性,这步不可省,也一定要拿 pH 试纸检验,而后再用 0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质平衡,因为若没有水洗至中性,会导致后续树脂平衡介质的酸度与上柱液介质的酸度不一致,也会影响上柱率和回收率。样品溶液冷却后上柱,0.8 mol/L  $\text{HNO}_3$  淋洗液淋洗,尽量将其它带颜色的金属离子洗净,洗去基体元素。而后用 1:1 纯化  $\text{HNO}_3$  洗脱 Re,接收,浓缩至近干,加水或 2%  $\text{HNO}_3$ ,转至试管中,待 ICP-MS 测 Re。

当采用  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  溶样时,清液需加入几滴  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,将溶液中  $\text{Cr}^{6+}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$ ,冷却后,再过阴离子树脂。这是由于样品溶液中铬是以  $\text{CrO}_4^{2-}$  等阴离子形式存在的,与阴离子交换树脂结合能力比较强,很难洗脱,它的存在降低了阴离子交换树脂的交换容量。采用  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  或乙醇等还原剂将其还原为以阳离子形式存在的  $\text{Cr}^{3+}$ ,通过阴离子树脂直接被淋洗下来,从而达到与目标元素 Re 分离的目的。 $\text{H}_2\text{O}_2$  加入时,有时会出现蓝色,一摇即逝,这蓝色是不稳定的  $\text{CrO}_5$ ,然后再滴加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,直至没有蓝色出现为止。这一现象的反应方程式如下:



##### (2) 萃取法

萃取 Re 的溶剂有叔胺(如三苄基胺)、季铵盐等有机溶剂(Walker, 1988; Cohen and Waters, 1996)。三苄基胺氯仿溶液在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中萃取 Re 后,用浓氨水或 NaOH 将 Re 反萃取至水相,碱性溶液在电热板上蒸干或酸化后,再通过阴离子交换柱进一步纯化提取 Re,这些萃取溶剂有毒,对人体有害,对环境也有影响。

丙酮萃取法,是 Re 萃取法中最简单快速的方法。杜安道等采用丙酮从 5 mol/L NaOH 溶液介质中萃取 Re,去水相,使 Re 与大部分不被萃取的共存基体元素 Mo、Fe、Ni、Cu、As 分离,一次萃取,Re 回收率可达 95%,将含 Re 的丙酮溶液加水加热,除去丙酮转化为水溶液后可直接用 ICP-MS 测 Re (Du *et al.*, 1996; 李超等, 2009b; 王礼兵等, 2013),丙酮-NaOH 萃取法可成功把 Re 从辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿、毒砂、橄榄岩、玄武岩、黑色页岩、油页岩等基体中快速分离(屈文俊和杜安道, 2003; 李超等, 2016)。丙酮略有毒性,操作时要小心,通风橱中操作。

当用 NTIMS 或 MC-ICPMS 高精度测 Re 时,需对 Re 进行二次纯化,一般采用微型阴离子树脂交换法(Chu *et al.*,



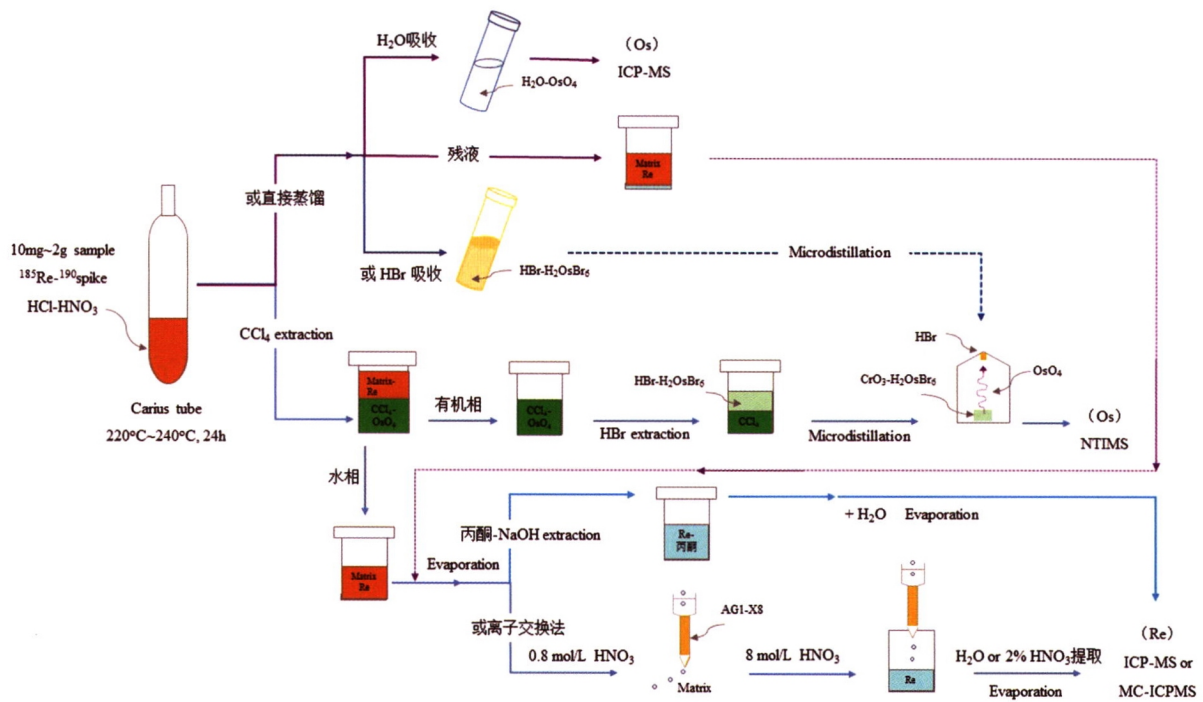


图2 以 Carius 管溶样为例的 Re-Os 分离纯化步骤示意图  
 Fig. 2 Procedure of Re-Os separation and purification by Carius tube method

2015b)或颗粒阴离子树脂交换法(Georgiev *et al.*, 2018)。

由于地质样品的复杂性、多样性、难溶矿物的化学惰性,块金效应导致的 Re、Os 分布的不均一性,以及测试方法的多样性,在 Re-Os 分析过程中,根据样品性质和实验室实际情况,采取合适的溶样技术和化学分离纯化流程,可一种或多种消解方法和分离富集方法相结合使用,最终达到样品分解完全、同位素均一化的目的,以 Carius 管酸溶法为例,图2展示了 Re、Os 的分离纯化步骤。

### 1.3 Re、Os 同位素及含量的分析测试

Re 和 Os 元素含量采用同位素稀释法测定。Re 和 Os 的同位素分析可以采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)(Du *et al.*, 1996, 2004)、多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)(李杰等, 2007; Nowell *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2010)和负离子热电离质谱(NTIMS)(Suzuki *et al.*, 2004; Luguet *et al.*, 2008; Chatterjee and Lassiter, 2015; Chu *et al.*, 2015a; 李超等, 2015; Wang *et al.*, 2019),由于后者精度较高,是目前 Os 同位素测定最常用也是最成功的方法(Liu and Pearson, 2014; Wang *et al.*, 2017)。

#### 1.3.1 ICP-MS 分析

ICP-MS 采用溶液进样,一般只有 1%~2% 的样品溶液经过雾化以气溶胶的形式进入等离子体,剩余部分作为废液排出,因此该方法样品传输效率低。ICP-MS 测量特别注意质量分馏,这直接影响同位素比值测量的准确性。

对于同位素比值异常值高、分析精度要求相对低的辉钼

矿、毒砂、铜镍硫化物、黑色页岩等样品 ICP-MS 法基本可以满足 Re-Os 定年分析要求。

对于挑选很纯,基本不含普通 Os 的辉钼矿,采用普 Os 作为稀释剂,可用内标法或外标(屈文俊和杜安道, 2004)进行质量分馏校正。ICP-MS 测 Os 时,测定质量数<sup>185</sup>Re、<sup>187</sup>Os、<sup>188</sup>Os、<sup>189</sup>Os、<sup>190</sup>Os、<sup>192</sup>Os,通过<sup>185</sup>Re 监测<sup>187</sup>Re 对<sup>187</sup>Os 的影响,Os 的 7 个同位素中,<sup>188</sup>Os、<sup>189</sup>Os、<sup>190</sup>Os、<sup>192</sup>Os 这 4 个同位素的原子数之间的比值不变而且具有较高的同位素丰度,可以根据它们之间质量分馏和同位素质量之间的函数关系求得<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 的分馏系数,从而对实际测量的<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 比值进行校正(杨胜洪等, 2007; Sun *et al.*, 2010)。

对于辉钼矿和含高放射成因<sup>187</sup>Os/以及少量普通 Os 样品的测定,可采用双稀释剂<sup>188</sup>Os-<sup>190</sup>Os 或<sup>186</sup>Os-<sup>188</sup>Os 混合稀释剂,测量结果比用单同位素稀释剂更为准确(Markey *et al.*, 2003; Qu *et al.*, 2001; 屈文俊等, 2000)。

采用普通 Re 标准溶液(<sup>185</sup>Re/<sup>187</sup>Re = 0.59738)作为外标进行 Re 同位素质量分馏校正(Sun *et al.*, 2010)或利用<sup>191</sup>Ir/<sup>193</sup>Ir 对 Re 进行在线同位素分馏校正,当 Ir 浓度与 Re 浓度接近时,可得到好的分馏校正结果(Schoenberg *et al.*, 2000; 梁细荣等, 2005; 杨胜洪等, 2007),所以测量前可以根据样品取样量和初测的 Re 含量或稀释剂的加入量,计算所需加入 Ir 的用量。

在分析测试时,对于初学者来说也要注意一些常规操作,避免样品交叉污染。

以 ICP-MS 测 Re 为例(<sup>185</sup>Re、<sup>187</sup>Re、<sup>191</sup>Ir、<sup>193</sup>Ir、通过监

测<sup>190</sup>Os 或<sup>189</sup>Os 来判断<sup>187</sup>Os 对<sup>187</sup>Re 的干扰)。首先,通过调节仪器参数,用调节液调节灵敏度,观察稳定性,使二次离子、氧化物产率控制在 0.03 以下;其次,用 Re-In 标准溶液通过优化 sweeps、dwell 等参数拟合测试,将<sup>185</sup>Re/<sup>187</sup>Re 比值精度控制在 2% 以下。测样时,按清洗液空白、流程空白、根据 Re 稀释剂加入量排列先后顺序,先硫化物后辉钼矿,含量从小到大顺序分析测试,避免仪器因清洗不干净造成后续样品的污染。

ICP-MS 测 Os 时,当 Os 以氧化态 OsO<sub>4</sub> 水溶液进样时,样品传输效率可达 2% ~ 3%。OsO<sub>4</sub> 有很强的记忆效应,在进样系统中很难清洗,因此在实际分析测试时,待测样 Os 浓度不宜过高,建议<sup>190</sup>Os 信号强度控制在几万计数,这样既保证了分析精度,又相对比较容易清洗,清洗液选用 0.5% H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O - 10% 乙醇水溶液 (Sun *et al.*, 2010) 与 5% HNO<sub>3</sub> 交替清洗或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>OH · HCl 等溶液反复清洗。若 Os 以还原态/络合态 (如 OsCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>) 形式进样,Os 在进样系统记忆效应虽然较弱,但还原态进样 Os 的传输效率仅可达到 0.08% 左右,远低于 NTIMS 方法,对于 Os 含量低的样品,导致 ICP-MS 测量信号强度低,精度不能保证。

此外,考虑到样品有时不可能分离纯化完立即上机测试,OsO<sub>4</sub> 的易挥发性会导致吸收液 Os 测量信号强度衰减 (周利敏等, 2018)。为了防止 ICP-MS 测量时 Os 信号降低,放置温度越低,越有利于测量 Os 信号强度的保持。建议实验室在直接蒸馏分离 Os 时,采用石英或玻璃试管 (磨砂口带盖) 盛装吸收液,吸收 Os 后密封并置于试管架上,短时间内可保存于冰箱冷藏室中,低温环境保存以保证 OsO<sub>4</sub> 水溶液长期的稳定性。测样时提前取出恢复至室温后摇匀,放置至少 0.5h,确保溶液均一、同位素平衡,再上机测试。切忌选用塑料制品或四氟乙烯容器储存 OsO<sub>4</sub> 待测液,OsO<sub>4</sub> 极易渗透进入塑料器皿内壁,造成损失。

### 1.3.2 NTIMS 分析

NTIMS 法相比较 (MC) ICP-MS 仪器的质量分馏小,质量分馏系数在 0.1% 以内,稳定性好,精度高,是 Os 同位素测定的首选方法。采用 Pt 带以 Ba(OH)<sub>2</sub> 为发射剂,OsO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子产率可达 10% 以上,可对 Os 含量极低的样品 (10<sup>-12</sup> 级) 进行 Os 同位素分析 (Liu and Pearson, 2014; 李超等, 2015)。采用 NTIMS 方法测 Os 时,需要采用逐级剥氧法,从低质量到高质量逐级剥除所有低质量 Os 同位素与不同 O 同位素结合对高质量 Os 同位素主质量峰的贡献,进行氧同位素干扰校正 Os<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>-</sup> 及 Os<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O<sup>-</sup> 等弱氧化物离子峰对 Os<sup>16</sup>O<sub>3</sub><sup>-</sup> 主离子峰的干扰。测定 Os 同位素过程中,也通过测定<sup>192</sup>Os<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>17</sup>O 及<sup>192</sup>Os<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>O 与<sup>192</sup>Os<sup>16</sup>O<sub>3</sub> 的比值,实时在线测定氧同位素比值,用于氧校正计算,进一步提高 NTIMS Os 同位素的测定精度 (Luguet *et al.*, 2008; Chatterjee and Lassiter, 2015; Chu *et al.*, 2015b)。一般在进行氧校正及扣除稀释剂的贡献后,采用迭代法通过<sup>192</sup>Os/<sup>188</sup>Os 理论值 3.08271 进行同位素分馏校正 (李超等, 2015, 2017)。由于 Pt 带可能含

有少量 Os,所以分析时一般用高纯 Pt 带。

采用 NTIMS 测 Re 时,也需氧同位素干扰校正<sup>185</sup>Re<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>17</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> 及<sup>185</sup>Re<sup>16</sup>O<sub>3</sub><sup>18</sup>O<sup>-</sup> 等弱氧化物离子峰对<sup>187</sup>Re<sup>16</sup>O<sub>4</sub><sup>-</sup> 主离子峰的干扰。Suzuki *et al.* (2004) 针对 NTIMS 分析 Re 无法进行同位素分馏校正的问题,建立了全蒸发技术来降低同位素分馏效应的影响。由于 NTIMS 测量中也会经常使用到 Re 和 W 带,这些金属带的使用会对仪器的样品盘和离子源造成污染,导致 NTIMS 的 Re 和 Os 的仪器本底高,因此要尽量避免使用 Re 和 W 带。若 Re 的本底来自仪器的记忆效应,则可采用 ICP-MS 测 Re。

NTIMS 法用于 Re-Os 体系定年,在稳定性、检出限等方面优势很多,不足之处就是样品制备过程相对来说比较繁琐。

### 1.3.3 MC-ICPMS 分析

MC-ICPMS 因采用双聚焦和多道测量技术,具有更高的分辨率、灵敏度和稳定性,其同位素比值精度接近 NTIMS,有很好的发展前景。

MC-ICPMS 可与激光连用进行硫化物原位 Re-Os 同位素分析 (余淳梅等, 2007; Xu *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 2019), 原位分析的好处是省时、高效、快捷和运行成本低,原位 Os 同位素分析方法的主要问题是<sup>187</sup>Re 对<sup>187</sup>Os 的干扰问题,该法仅适合于对高 Os、低 Re 含量 (<sup>187</sup>Re/<sup>188</sup>Os < 0.5) 的矿物进行分析。LA-ICPMS 也可用于辉钼矿中 Re、Os 的直接测定。Stein *et al.* (2003) 通过 LA-ICPMS 分析发现一些粗颗粒辉钼矿样品由于失耦现象的存在不适合用于 Re-Os 定年, Selby and Creaser (2004) 通过 LA-MC-ICPMS 和微钻取样 NTIMS 测量等方式证明 Re 和 Os 在辉钼矿晶体内部失耦,整个晶体保持封闭,并估算出了辉钼矿中<sup>187</sup>Os 的扩散速率; Malinovsky *et al.* (2004) 采用 LA-ICPMS 原位测定了辉钼矿中的 Re 和 Os 含量,使用 W 同位素在线校正质量分馏,相对标准偏差 RSD 优于 10%,由于辉钼矿中 Re 与 Os 存在失耦现象,实际应用受到一定限制。Hogmalm *et al.* (2019) 采用 LA-ICPMS 对来自不同地质环境的 6 个天然辉钼矿样品进行了分析测试,获得的年龄与传统方法测定的年龄结果一致 (误差在 1% 以内),精度 2σ 为 1% ~ 5%,这一结果表明 Re-Os 解耦现象并不是普遍存在的。Barra *et al.* (2017) 曾利用 NanoSIMS mapping 研究了辉钼矿中 Re 和 Os 的分布特征,基于均匀分布的<sup>192</sup>Os 信号提出辉钼矿中的普通 Os 均匀分布,并认为放射性<sup>187</sup>Os 和<sup>187</sup>Re 不存在空间解耦。鉴于辉钼矿中的普通 Os 含量通常极低,Re 和 Os 的空间解耦问题难以通过监控<sup>192</sup>Os 的分布来实现,而其研究对象也并不是高普通 Os 样品,因此,其观察到的<sup>192</sup>Os 信号可能代表接收器背景噪音,而非普通 Os 信号。对原位 Re-Os 定年技术,深入研究 Re-Os 的空间解耦问题并提出解决方案是亟待解决的关键问题 (李献华等, 2022)。

### 1.4 数据处理

一般采用国际上通用的 Isoplot 软件利用加权的方法对数



表3 不同硫化物 Re-Os 同位素分析参考物质及其推荐值

Table 3 Certified value of Re and Os of the different reference materials

样品类型	标准物质	产地(样品)	推荐值			参考文献
			Re ( $\times 10^{-6}$ g/g)	$^{187}\text{Os}$ ( $\times 10^{-9}$ g/g)	$t$ (Ma)	
辉钼矿 Re-Os 同位素定年参考标样	HLP	陕西黄龙铺	283.8 $\pm$ 6.2	659 $\pm$ 14	221.4 $\pm$ 5.6	Du <i>et al.</i> , 2004
	JDC	陕西金堆城	17.39 $\pm$ 0.32	25.46 $\pm$ 0.60	139.6 $\pm$ 3.8	Du <i>et al.</i> , 2004
	8599/RIF	USA Henderson	11.08 $\pm$ 0.04	3.21 $\pm$ 0.01	27.656 $\pm$ 0.022	Markey <i>et al.</i> , 2007
	8599/AIRIE		11.30 $\pm$ 0.03	3.27 $\pm$ 0.01		
黄铜矿 Re-Os 定年参考标样	XTC	云南小铜厂黄铜矿	0.0265 $\pm$ 0.0019	0.0637 $\pm$ 0.0047	229.5 $\pm$ 3.7	Li <i>et al.</i> , 2022
低含量 Re-Os 同位素参考标样	标准物质	产地	Re ( $\times 10^{-9}$ g/g)	Os ( $\times 10^{-9}$ g/g)	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	参考文献
	JCBY	甘肃金川铜镍硫化物	38.61 $\pm$ 0.54	16.23 $\pm$ 0.17	0.3363 $\pm$ 0.0029	屈文俊等, 2010, 2011
	UB-N	奥地利蛇纹石化橄榄岩	0.2095 $\pm$ 0.0040	3.85 $\pm$ 0.13	0.1278 $\pm$ 0.0002	Meisel <i>et al.</i> , 2003b
	RCOR	中太平洋海山富钴结壳	0.022 $\pm$ 0.015	1.126 $\pm$ 0.051	0.8782 $\pm$ 0.01029	屈文俊等, 2010

据进行处理, Re-Os 同位素比值、辉钼矿模式年龄及其不确定度的计算如何数据处理, 如何运用 Isoplot 软件绘制  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$ 、 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ - $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  等时线, 如何投图, 李超等 (2017)、黄小文等 (2016) 已经对此做了非常详细的说明, 这里不再赘述。

## 2 硫化物 Re-Os 定年技术现状及存在的问题

### 2.1 参考标样监控及标准物质研制现状

国际上现有的 Re-Os 同位素硫化物参考标样为辉钼矿标样和铜镍硫化物标样 (表 3), 而国内外关于黄铁矿 Re-Os 同位素定年标准参考物质的研究成果很少。

Du *et al.* (2004) 研制了两种辉钼矿 Re-Os 定年标准参考物质, 一个是 HLP (GBW04435), 采自陕西黄龙铺碳酸岩脉型钼 (铅) 矿床, Re-Os 年龄为 221.4  $\pm$  5.6 Ma; 另一个是 JDC (GBW04436), 采自陕西金堆城斑岩钼矿床, Re-Os 年龄为 139.6  $\pm$  3.8 Ma。Markey *et al.* (2007) 研制了辉钼矿定年标准参考物质 NIST RM 8599, 采自美国 Henderson 辉钼矿, Re-Os 年龄为 27.656  $\pm$  0.022 Ma, 表 3 列出了科罗拉多州立大学 AIRIE 和阿尔伯塔大学 RIF 实验室 Re-Os 的分析结果, 用 8599 参考标准监控低含量 Re-Os 样品辉钼矿的测定, 以避免使用标样 HLP 时因 Os 含量过高所造成的 Os 的记忆效应影响年龄结果。

Meisel *et al.* (2003b) 研制了蛇纹石化的橄榄岩 UB-N 作为基性-超基性岩石 Re-Os 同位素分析的标准参考物质, Re、Os 含量分别为 (0.2095  $\pm$  0.0040)  $\times 10^{-9}$  g/g 和 (3.85  $\pm$  0.13)  $\times 10^{-9}$  g/g,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  为 0.1278  $\pm$  0.0002。屈文俊等 (2010, 2011) 研制了一种铜镍硫化物标准物质 JCBY, 采自甘肃金川铜镍硫化物矿床, Re、Os 含量分别为 (38.61  $\pm$

0.54)  $\times 10^{-9}$  g/g 和 (16.23  $\pm$  0.17)  $\times 10^{-9}$  g/g,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  为 0.3363  $\pm$  0.0029; 一种海山富钴结壳类样品 RCOR, 由“大洋一号”船采自中太平洋海山区, Re、Os 含量分别为 (0.022  $\pm$  0.015)  $\times 10^{-9}$  g/g 和 (1.126  $\pm$  0.051)  $\times 10^{-9}$  g/g,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  为 0.8782  $\pm$  0.0102 (屈文俊等, 2010)。

辉钼矿标样具有很高的 Re ( $n \times 10^{-6}$  g/g) 及放射性成因 Os ( $n \times 10^{-9}$  g/g), 通常只用于辉钼矿样品的 Re-Os 同位素分析时的监控样; 铜镍硫化物标样虽然具有中等的 Re 和 Os 含量 ( $n \times 10^{-9}$  g/g), 但是具有较低的放射性  $^{187}\text{Os}$  和较高的普通 Os, 不满足模式年龄计算的要求, 只有 Os 同位素组成而没有 Re-Os 同位素模式年龄。大多数热液硫化物通常具有非常低的普通 Os 含量 ( $n \times 10^{-12}$  g/g) 和较高的放射性成因 Os, 由于缺乏黄铁矿、黄铜矿等硫化物 Re-Os 定年标准物质, 只能采用辉钼矿标样监控, 与黄铜矿、黄铁矿等实际矿物样品中  $10^{-9} \sim 10^{-12}$  g/g 级的 Os 含量相比, 现有的硫化物标样不利于低含量 Re-Os 同位素分析质量监控, 对于数据结果影响较大, 无法进行有效监控, 从而制约了低含量 Re、Os 分析技术的发展。最近, 中国科学院地质与地球物理研究所 Li *et al.* (2022) 研制了黄铜矿标样 XTC, 采自云南金平小铜厂, Re 含量为 (26.5  $\pm$  1.9)  $\times 10^{-9}$  g/g,  $^{187}\text{Os}$  含量为 (63.7  $\pm$  4.7)  $\times 10^{-12}$  g/g, Re-Os 年龄为 229.3  $\pm$  3.7 Ma。XTC 黄铜矿标样的研制正好弥补了目前低 Re ( $10^{-9}$  g/g 级)、Os ( $10^{-12}$  g/g 级) 含量的硫化物标样的不足, 有望满足黄铁矿和黄铜矿等普通硫化物样品分析质量监控实际需要和普通硫化物 Re-Os 同位素定年的需求, 用以更好地检验数据质量、评价方法的可靠性。

### 2.2 存在的问题和优化建议

Re-Os 同位素定年分析, 年龄误差主要取决于三个因素: 体系衰变常数的不确定度、质谱测量误差和稀释剂含量的标

定误差。体系衰变常数误差是国内外实验室共有的,普遍存在的问题,很难改变;质谱测量,无论是 MC-ICPMS 还是 NTIMS,商业化仪器,仪器本身测试水平相当,关键在于如何校正仪器质量分馏,目前方法主要有外部校正、内部校正、 $^{188}\text{Os}$ - $^{190}\text{Os}$  或  $^{186}\text{Os}$ - $^{188}\text{Os}$  双稀释剂对质量分馏进行有效校正;对于稀释剂含量的标定,因人因实验室而异,目前国家地质实验测试中心选用基准物质氯铂酸铵标定 Os,高纯 Re 带标定 Re,制备追溯到重量法的 Re、Os 含量标准溶液,已经取得了很好的进展和成果,各实验室稀释剂浓度标定的差异和丰度的不准确性而带来的数据上不准确性,可通过各实验室的合作采用同一标准而消除。Re-Os 同位素定年精度的提高还取决于人为操作的一些因素,依赖于实验流程、实验人员操作水平、仪器操作水平、如何校正仪器质量分馏和后期数据处理等等(干扰扣除)等等,因此,从实验源头上控制含量误差,是获得高精度数据的关键。

目前 Re-Os 同位素的分析技术已日趋成熟,尤其是随着更先进、灵敏度更高的热电离质谱的应用,使得精确测定超低 Os 含量( $< 10^{-12}\text{g/g}$ )样品成为可能。除辉钼矿外,用于 Re-Os 定年的硫化物 Re、Os 含量往往极低( $10^{-9} \sim 10^{-12}\text{g/g}$ ),因此对这些低含量的地质样品进行 Re-Os 同位素体系分析时对分析方法及分析流程中的本底值扣除有极高的要求,否则就很难得出有意义的 Re-Os 等时线年龄。大多数热液矿床的硫化物都属于低含量高放射性硫化物,由于此类硫化物样品中的 Os 主要以放射性 $^{187}\text{Os}$ 为主,普通 Os 非常低,以至于普通 Os 很难准确测定,造成了 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 与 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 之间较大的相关误差。所以,对于 Os 含量较低的样品,空白校正对于 Os 同位素组成结果至关重要。总之,与高精度产业化的质谱仪器和成熟的溶样方法方式和分离纯化方法相比,低含量硫化物 Re-Os 同位素分析面临的最主要挑战,是在如何控制 Re、Os 本底和降低全流程空白,这是制约精确测定超低 Os 含量样品的最主要因素。

### 2.2.1 如何降低全流程空白、提高试剂纯度、如何避免器皿、试剂和环境污染?

实验流程空白主要来自于化学过程中用到的各种酸( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HBr}$ 等)、离子树脂、PFA 瓶和 Carius 管等(Birck *et al.*, 1997; Meisel and Horan, 2016)。如何控制流程空白需从降低试剂空白,避免器皿、试剂和环境污染入手,通过对所用试剂和器皿采取特殊的纯化及清洗方法,以及避免在分离过程中的交叉污染,有效降低化学前处理流程 Re、Os 本底。

实验过程中所有的酸要经过亚沸蒸馏纯化二次,为了保证 HBr 的纯度和浓度,用石英蒸馏器进行两次纯化 HBr 时,每次蒸馏都要舍去开始的蒸出部分,并在蒸馏液剩下 1/10 体积时停止蒸馏(杜安道等, 2001)。经亚沸蒸馏纯化过的硝酸,须通过煮沸方式去除痕量的 Os,先将硝酸在  $400^\circ\text{C}$  下加热 2h,同时鼓入洁净的  $\text{N}_2$  帮助  $\text{OsO}_4$  从溶液中挥发出(李杰等, 2018),或者硝酸中的 Os 通过加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{HNO}_3$  的体积比为 0.24),加热沸腾,使  $\text{OsO}_4$  从硝酸中挥发

出去,硝酸的 Os 空白值可以降低到  $0.043 \times 10^{-12}\text{g}$ (Yang *et al.*, 2015)。对于 Carius 管、蒸馏 Os 时的接收试管、PFA 器皿,可依次用王水和 Milli-Q 水清洗,PFA 器皿还需装满纯化的 HBr,加热保温一夜,进一步降低器皿中的 Os 的空白(李杰等, 2018)。阴、阳离子交换树脂先用超纯水清洗,除去树脂中的漂浮物,再用浓硝酸、浓盐酸浸泡,使用时装柱用  $8\text{mol/L}$   $\text{HNO}_3$  清洗柱子,降低 Re 本底。采用萃取法萃取 Re,使用前配制成  $5\text{mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液,并按  $V_{\text{NaOH}} : V_{\text{丙酮}} = 3 : 1$  分两次进行萃取,以除去  $\text{NaOH}$  水溶液中的痕量 Re,且不宜长时间放置(杜安道等, 2001)。 $\text{CrO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  中往往具有很高的 Re 本底,Kendall *et al.* (2009)使用多个制造商生产的  $\text{CrO}_3$  试剂配制  $\text{CrO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,按照 Selby and Creaser (2003)提出的方法对其进行纯化后,却仍然具有很高的 Re 本底,只有来自 Flika Chemika 公司的某个批次的  $\text{CrO}_3$  的空白能控制在  $10 \times 10^{-12}\text{g}$  以内;尹露等(2015)也曾按此方法纯化  $\text{CrO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  的 Re,先用 TPAI(四戊胺碘化物)提取,后用  $\text{CHCl}_3$  提取溶液中的 TPAI,虽然文中没有给出纯化后 Re 的本底值,但通过  $\text{CrO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶样的 Re 全流程空白值  $0.8 \times 10^{-9}\text{g}$ ,也可以判断本底很高;因此,该纯化方法是否有效,有待进一步确认,目前  $\text{CrO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  试剂中 Re 的纯化尚无特别有效的方法(刘华等, 2008; 武鲁亚等, 2021)。 $\text{CrO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  中 Os 的本底采用  $\sim 100^\circ\text{C}$  加温,并吹入干净空气,利用空气带出溶剂中溶解的  $\text{OsO}_4$ (尹露等, 2015),接收 Re 的离心管、移液枪枪头、滴管等等都要用 2%  $\text{HNO}_3$  溶液和 Milli-Q 水洗净,对于定量用到的器皿清洗后一定要晾干。

国内外实验室对于地质样品开展 Re-Os 同位素分析多采用地质样品+标样+空白的模式,因此空白样品的本底值除了来自实验过程中所用的相关试剂、离子树脂以及器皿外,化学操作过程中地质样品之间的交叉污染,也会导致实际操作过程中空白样品的本底值偏高。在开展低含量样品的 Re-Os 同位素体系分析时,相关实验人员应提前熟练掌握具体操作流程,所用试剂和器皿的纯化及清洗方法,避免交叉污染,有效降低化学前处理流程 Re、Os 本底,为精确测定超低 Re-Os 含量的样品提供技术保障。

### 2.2.2 国内外 Re-Os 实验室本底水平

超低的实验室本底是实现低 Re-Os 含量金属硫化物高精度分析的基础。李杰等(2018)、武鲁亚等(2021)对目前国内开展 Re-Os 同位素分析的实验室 Re、Os 本底水平进行了调研;我们在此基础上通过一些应用文献对比了近几年各实验室 Re、Os 化学全流程空白水平(表 4),发现各实验室都处于同类实验室先进水平,尽管他们采用的溶样、溶剂、分离纯化和分析测试仪器略有不同,但 Re 本底值普遍控制在  $10^{-12}\text{g}$  (pg 级),Os 本底值均小于  $1 \times 10^{-12}\text{g}$  (pg 级),为低含量硫化物 Re-Os 同位素的精确测定提供了技术保障。

从表 2 和表 4 对比不难看出,要实现低 Re-Os 含量金属硫化物高精度分析,选用 Re、Os 本底相对低的 Carius 管溶样技术结合 NTIMS 和 MC-ICPMS 测量是等时线是否构建成功

表4 国内外主要 Re-Os 实验室全流程 Re-Os 本底水平

Table 4 Total procedure blanks of Re and Os from the major Re-Os laboratories with different digestion methods

相关研究机构	溶样方法	本底水平		参考文献
		Re ( $\times 10^{-12}$ g)	Os ( $\times 10^{-12}$ g)	
Colorado State University	Carius 管 + 逆王水	3.7 ± 4.7	0.34 ± 0.23	Georgiev <i>et al.</i> , 2016
	HPA-S + 逆王水	16.3 ± 16.2	0.10 ± 0.07	
	HPA-S + 硝酸	0.98 ± 0.018	0.17 ± 0.02	
University of Maryland	Carius 管 + 逆王水	0.43 ± 0.17	0.19 ± 0.05	Rocha-Júnior <i>et al.</i> , 2012
		1.1 ± 0.3	0.14 ± 0.08	Puchtel <i>et al.</i> , 2009
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology	Carius 管 + 逆王水	7.35 ± 0.28	0.64 ± 0.04	Nozaki <i>et al.</i> , 2012
			2.0 ± 0.4	Zheng <i>et al.</i> , 2012
	Carius 管 + CrO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0.187 ± 0.003	Nozaki <i>et al.</i> , 2012
Durham University	Carius 管 + 逆王水	1.63 ± 0.67	0.065 ± 0.013	Liu <i>et al.</i> , 2019
	Carius 管 + CrO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16.8 ± 0.4	0.4 ± 0.1	Rooney <i>et al.</i> , 2012
Curtin University	Carius 管 + 逆王水	17	0.54	Barrote <i>et al.</i> , 2020
University of Leoben	HPA-S	3	2	Meisel <i>et al.</i> , 2003a
国家地质实验测试中心	Carius 管 + 逆王水	2	0.1	Qin <i>et al.</i> , 2020
		1.2	0.1	Zu <i>et al.</i> , 2015
	Carius 管 + HNO <sub>3</sub> -HCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.4	0.09	Zhao <i>et al.</i> , 2019
中国科学院地球化学研究所	改进的 Carius 管 + 逆王水	6.4	2	Qi <i>et al.</i> , 2013
中国科学院地质与地球物理研究所	Carius 管 + 逆王水	7 ± 0.62	0.25 ± 0.12	Chu <i>et al.</i> , 2015b
	Carius 管 + HNO <sub>3</sub>	2.8 ± 1.1	0.7 ± 0.3	Sun <i>et al.</i> , 2010
中国科学院广州地球化学研究所	Fe-Ni-S 火试金 + HCl 溶解	4.2	0.13	Sun <i>et al.</i> , 2009
	Carius 管 + 逆王水	5.3 ± 3.0	0.43 ± 0.12	Zhang <i>et al.</i> , 2017
	HF-Carius 管 + 逆王水	4.9 ± 1.6	0.58 ± 0.34	
	Carius 管 + HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8 ± 3	0.8 ± 0.2	Yin <i>et al.</i> , 2018

的关键,对  $n \times 10^{-12}$  g/g 级 (pg 级) 的样品, NTIMS 可采用 SEM 以跳峰模式对待测离子进行顺序扫描,对于  $n \times 10^{-9}$  g/g 级 (ng 级) 的样品,可采用法拉第杯静态接收模式实现 Os 同位素 7 个质量数的同时测量(李超等, 2015),当然这些离不开相关人员对溶样方式、分离纯化方法以及所用高精度仪器 NTIMS、MC-ICPMS 相关操作的熟练掌握。

### 3 展望

随着 Re-Os 同位素分析技术的不断改进,金属硫化物 Re-Os 同位素标样的研制和完善,硫化物 Re-Os 同位素体系已成为金属矿床年代学研究的一个重要手段,具有广阔的应用潜力。近年来,虽然硫化物 Re-Os 同位素定年技术方法不断更新,但是在定年精度和超低 Re-Os 含量硫化物定年等方面还有进一步提升空间,随着样品化学前处理方法和 NTIMS、MC-ICPMS 高精度测量技术的不断提高,低含量金属硫化物 Re-Os 同位素定年将广泛应用于各类金属矿床,金属

硫化物矿床定年疑难问题有望得到解决并取得新的认识。

**致谢** 感谢两位审稿人对文章提出的宝贵意见和修改建议。

### References

- Barra F, Deditius A, Reich M, Kilburn MR, Guagliardo P and Roberts MP. 2017. Dissecting the Re-Os molybdenite geochronometer. *Scientific Reports*, 7(1): 16054
- Barrote V, Tessalina S, McNaughton N, Jourdan F, Hollis SP, Ware B and Zi JW. 2020. 4D history of the nimbus VHMS ore deposit in the Yilgarn Craton, western Australia. *Precambrian Research*, 337: 105536
- Becker H, Horan MF, Walker RJ, Gao S, Lorand JP and Rudnick RL. 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
- Birck JL, Barman MR and Capmas F. 1997. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostandards Newsletter*, 21(1): 19 - 27

- Brauns CM. 2001. A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological samples. *Chemical Geology*, 176(1-4): 379-384
- Chatterjee R and Lassiter JC. 2015. High precision Os isotopic measurement using N-TIMS: Quantification of various sources of error in  $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  measurements. *Chemical Geology*, 396: 112-123
- Chu ZY, Li CF, Chen Z, Xu JJ, Di YK and Guo JH. 2015a. High-precision measurement of  $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ; Isobaric oxide corrections with in-run measured oxygen isotope ratios. *Analytical Chemistry*, 87(17): 8765-8771
- Chu ZY, Yan Y, Chen Z, Guo JH, Yang YH, Li CF and Zhang YB. 2015b. A comprehensive method for precise determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd concentrations and Os isotopic compositions in geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(2): 151-169
- Chu ZY. 2021. Analytical methods for Os isotope ratios and Re-PGE mass fractions in geological samples. *Frontiers in Chemistry*, 8: 615839
- Chu ZY and Xu JF. 2021. Re-Os and PGE: Analytical methods and their applications in geosciences. *Advances in Earth Science*, 36(3): 245-264 (in Chinese with English abstract)
- Cohen AS and Waters FG. 1996. Separation of Osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionisation mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 332(2-3): 269-275
- Davies J. 2010. Re-Os geochronology of oxide minerals. Master Degree Thesis. Edmonton; University of Alberta, 1-155
- Day JMD and Walker RJ. 2015. Highly siderophile element depletion in the Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 423: 114-124
- Du AD, He HL, Yin NW, Zou XQ, Sun YL, Sun DZ, Chen SZ and Qu WJ. 1994. A study on the rhenium-osmium geochronometry of molybdenites. *Acta Geologica Sinica*, 68(4): 339-347 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Sun YL, Zou XQ, Qu WJ, He HL and Yin NW. 1996. Study on rhenium-osmium isotope system by inductively coupled plasma mass spectrometry and its application to copper-nickel sulfide and molybdenite dating. *Rock and Mineral Analysis*, 15(4): 263-267
- Du AD, Zhao DM, Wang SX, Sun DZ and Liu DY. 2001. Precise Re-Os dating for molybdenite by ID-N-TIMS with Carius Tube sample preparation. *Rock and Mineral Analysis*, 20(4): 247-252 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Sun DZ, Wang SX, Qu WJ and Zhao DM. 2002. The Re-Os dating using modified alkali fusion method. *Rock and Mineral Analysis*, 21(2): 100-104 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Wu SQ, Sun DZ, Wang SX, Qu WJ, Markey R, Stain H, Morgan J and Malinovsky D. 2004. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenites HLP and JDC. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1): 41-52
- Du AD, Qu WJ, Wang DH, Li HM, Feng CY, Liu H, Ren J and Zeng FG. 2007. Subgrain-size decoupling of Re and  $^{187}\text{Os}$  within molybdenite. *Mineral Deposits*, 26(5): 572-580 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Qu WJ, Li C and Yang G. 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)
- Foster JG, Lambert DD, Frick LR and Maas R. 1996. Re-Os isotopic evidence for genesis of Archaean nickel ores from uncontaminated komatiites. *Nature*, 382: 703-706
- Frei R, Nägler TF, Schönberg R and Kramers JD. 1998. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11): 1925-1936
- Freydier C, Ruiz J, Chesley J, McCandless T and Munizaga F. 1997. Re-Os isotope systematics of sulfides from felsic igneous rocks: Application to base metal porphyry mineralization in Chile. *Geology*, 25(9): 775-778
- Gannoun A, Burton KW, Parkinson IJ, Alard O, Schiano P and Thomas LE. 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
- Georgiev SV, Stein HJ, Hannah JL, Galimberti R, Nali M, Yang G and Zimmerman A. 2016. Re-Os dating of maltenes and asphaltenes within single samples of crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 179: 53-75
- Georgiev SV, Zimmerman A, Yang G, Goswami V, Hurtig NC, Hannah JL and Stein HJ. 2018. Comparison of chemical procedures for Re-isotopic measurements by N-TIMS. *Chemical Geology*, 483: 151-161
- He HL, Lü CF, Zhou ZR, Shi JY and Li B. 2001. Determination of platinum group elements and gold in geochemical exploration samples by nickel sulphide fire assay-ICPMS I. Simplification of the analytical procedure. *Rock and Mineral Analysis*, 20(3): 191-194 (in Chinese with English abstract)
- Hoffman EL, Naldrett AJ, Van Loon JC and Manson A. 1978. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples. *Analytica Chimica Acta*, 102: 157-166
- Hogmalm KJ, Dahlgren I, Fridolfsson I and Zack T. 2019. First in situ Re-Os dating of molybdenite by LA-ICP-MS/MS. *Mineralium Deposita*, 54(6): 821-828
- Huang XW, Qi L and Gao JF. 2011. A review on sample preparation in Re-Os isotopic analysis. *Rock and Mineral Analysis*, 30(1): 90-103 (in Chinese with English abstract)
- Huang XW, Qi L, Liu YY and Wang YC. 2012. Preliminary study on sample-preparation for Re-Os isotopic dating of pyrite. *Geochimica*, 41(4): 380-386 (in Chinese with English abstract)
- Huang XW, Zhou MF, Qi L, Gao JF and Wang YW. 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
- Huang XW, Qi L, Gao JF and Meng YM. 2016. Some thoughts on sulfide Re-Os isotope dating. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(3): 432-440 (in Chinese with English abstract)
- Huang XW, Qi L, Gao JF, Hu J and Huang Y. 2021. Re-Os dating of molybdenite via improved alkaline fusion. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(1): 64-69
- Ishikawa A, Senda R, Suzuki K, Dale CW and Meisel T. 2014. Re-evaluating digestion methods for highly siderophile element and  $^{187}\text{Os}$  isotope analysis: Evidence from geological reference materials. *Chemical Geology*, 384: 27-46
- Jiang SY, Yang JH, Zhao KD and Yu JM. 2000. Re-Os isotope tracer and dating methods in ore deposits research. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 36(6): 669-677 (in Chinese with English abstract)
- Jin XD, Li WJ, Wu HY, Zhang LC and Du AD. 2010. Development of Re-Os isotopic dating analytical technique and determination know-how on ICP-MS precise dating for molybdenite. *Acta Petrologica Sinica*, 26(5): 1617-1624 (in Chinese with English abstract)
- Jin XD, Du AD, Li WJ, Xiang P, Sakyi PA and Zhang LC. 2011. A new modification of the sample introduction system for Os isotope ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(6): 1245-1252
- Jin XD, Li WJ, Xiang P, Sakyi PA, Zhu MT and Zhang LC. 2013. A contribution to common Carius tube distillation techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(3): 396-404
- Kendall B, Creaser RA, Gordon GW and Anbar AD. 2009. Re-Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollgorang formations, McArthur Basin, Northern Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(9): 2534-2558
- Lawley CJM and Selby D. 2012. Re-Os geochronology of quartz-enclosed ultrafine molybdenite: Implications for ore geochronology. *Economic Geology*, 107(7): 1499-1505
- Li C, Qu WJ and Du AD. 2009a. Decoupling of Re and Os and migration

- model of  $^{187}\text{Os}$  in coarse-grained molybdenite. *Mineral Deposits*, 28 (5): 707–712 (in Chinese with English abstract)
- Li C, Qu WJ, Du AD and Sun WJ. 2009b. Comprehensive study on extraction of rhenium with acetone in Re-Os isotopic dating. *Rock and Mineral Analysis*, 28(3): 233–238 (in Chinese with English abstract)
- Li C, Qu WJ, Zhou LM and Du AD. 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 C, Yang X, Zhao H, Zhou LM, Du AD, Li XW and Qu WJ. 2015. High precise isotopic measurements of pg-ng Os by negative ion thermal ionization mass spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 34(4): 392–398 (in Chinese with English abstract)
- Li C, Pei HX, Wang DH, Zhou LM, Zhao H, Li XW, Qu WJ and Du AD. 2016. Age and source constraints for Kongxintou copper-molybdenum deposit Shandong from Re-Os isotope in molybdenite and chalcopyrite. *Acta Geologica Sinica*, 90(2): 240–249 (in Chinese with English abstract)
- Li C, Zhou LM, Du AD, Yang G, Li XW and Qu WJ. 2017. N-TIMS measurement and calculation method for Re-Os isotopes. *Geochimica*, 46(1): 1–14 (in Chinese with English abstract)
- Li CY and Chen X. 2020. Applications of age dating of the Re-Os system of pyrite to study on metal deposits. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 35(2): 138–144 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Xu JF and Liang XR. 2005. Progress in Re-Os isotope analytical techniques. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 26(3): 175–181 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Liang XR, Dong YH, Tu XL and Xu JF. 2007. Measurements of Re-Os isotopic composition in mafic-ultramafic rocks by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS). *Geochimica*, 36(2): 153–160 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Zhong LF, Xu JF, Tu XL, Liang XR and Wang BD. 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 J, Liang XR, Xu JF, Suzuki K and Dong YH. 2010. Simplified technique for the measurements of Re-Os isotope by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Geochemical Journal*, 44(1): 73–80
- Li J, Zhong LF, Tu XL, Hu GQ, Sun YM, Liang XR and Xu JF. 2011. Platinum group elements and Re-Os isotope analyses for geological samples using a single digestion procedure. *Geochimica*, 40(4): 372–380 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Jiang XY, Xu JF, Zhong LF, Wang XC, Wang GQ and Zhao PP. 2014. Determination of platinum-group elements and Re-Os isotopes using ID-ICP-MS and N-TIMS from a single digestion after two-stage column separation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(1): 37–50
- Li J, Zhang J and Yin L. 2018. Advances and problems of Re-Os isotope analysis of geological samples. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(2): 242–249 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Fan JJ, Sun SL, Zhang J and Li HY. 2020. An investigation of Re and Os contamination by materials used in rock and mineral powdering. *Geochemical Journal*, 54(6): 421–426
- Li WJ, Jin XD, Gao BY, Zhou LM, Yang G, Li C, Stein H, Hannah J, Du AD, Qu WJ, Chu ZY, Wang YT and Zhang LC. 2022. Chalcopyrite from the Xiaotongchang Cu deposit: A new sulfide reference material for low-level Re-Os geochronology. *Geostandards and Geoanalytical Research*, doi: 10.1111/ggr.12420
- Li XH, Li Y, Li QL, Wu LG, Wang H, Yang C, Wei GJ and Zhang WF. 2022. Progress and prospects of radiometric geochronology. *Acta Geologica Sinica*, 96(1): 104–122 (in Chinese with English abstract)
- Liang XR, Li J, Qi L and Ma JL. 2005. Accurate measurement for the concentration and isotopic abundance of Rhenium using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Rock and Mineral Analysis*, 24(1): 1–6 (in Chinese with English abstract)
- Liu H, Qu WJ, Wang YB, Ren J, Du AD, Pašava J and Sun WJ. 2008. Primary study on Re-Os isotopic dating of black shale using  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Carius tube-inductively coupled plasma mass spectrometry system. *Rock and Mineral Analysis*, 27(4): 245–249 (in Chinese with English abstract)
- Liu JG and Pearson DG. 2014. Rapid, precise and accurate Os isotope ratio measurements of nanogram to sub-nanogram amounts using multiple Faraday collectors and amplifiers equipped with  $10^{12}\ \Omega$  resistors by N-TIMS. *Chemical Geology*, 363: 301–311
- Liu JJ, Selby D, Zhou HG and Pujol M. 2019. Further evaluation of the Re-Os systematics of crude oil: Implications for Re-Os geochronology of petroleum systems. *Chemical Geology*, 513: 1–22
- Luguet A, Nowell GM and Pearson DG. 2008.  $^{184}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  and  $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  measurements by negative thermal ionisation mass spectrometry (N-TIMS): Effects of interfering element and mass fractionation corrections on data accuracy and precision. *Chemical Geology*, 248(3–4): 342–362
- Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter D and Öhlander B. 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
- Malinovsky D, Rodushkin I, Axelsson MD and Baxter DC. 2004. Determination of rhenium and osmium concentrations in molybdenite using laser ablation double focusing sector field ICP-MS. *Journal of Geochemical Exploration*, 81(1–3): 71–79
- Markey RJ, Stein HJ and Morgan JW. 1998. Highly precise Re-Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS. *Talanta*, 45(5): 935–946
- Markey RJ, Hannah JL, Morgan JW and Stein HJ. 2003. A double spike for osmium analysis of highly radiogenic samples. *Chemical Geology*, 200(3–4): 395–406
- Markey RJ, Stein HJ, Hannah JL, Zimmerman A, Selby D and Creaser RA. 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
- Meisel T, Moser J, Fellner N, Wegscheider W and Schoenberg R. 2001. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion. *Analyst*, 126(3): 322–328
- Meisel T, Fellner N and Moser J. 2003a. A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(7): 720–726
- Meisel T, Reisberg L, Moser J, Carignan J, Melcher F and Brüggemann G. 2003b. Re-Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material. *Chemical Geology*, 201(1–2): 161–179
- Meisel T and Moser J. 2004. 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. *Chemical Geology*, 208(1–4): 319–338
- Meisel T and Horan MF. 2016. Analytical methods for the highly siderophile elements. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 81(1): 89–106
- Nakanishi N, Yokoyama T and Ishikawa A. 2019. Refinement of the micro-distillation technique for isotopic analysis of geological samples with pg-level Osmium contents. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(2): 231–243
- Nowell GM, Luguet A, Pearson DG and Horstwood MSA. 2008. Precise and accurate  $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  measurements by multi-collector plasma ionisation mass spectrometry (MC-ICP-MS) part I: Solution analyses. *Chemical Geology*, 248(3–4): 363–393
- Nozaki T, Suzuki K, Ravizza G, Kimura JI and Chang Q. 2012. A method for rapid determination of Re and Os isotope compositions using ID-MC-ICP-MS combined with the sparging method. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(2): 131–148

- Pearson DG and Woodland SJ. 2000. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. *Chemical Geology*, 165(1–2): 87–107
- Puchtel IS, Walker RJ, Anhaeusser CR and Gruau G. 2009. Re-Os isotope systematics and HSE abundances of the 3.5 Ga Schapenburg komatiites, South Africa: Hydrous melting or prolonged survival of primordial heterogeneities in the mantle? *Chemical Geology*, 262(3–4): 355–369
- Qi L, Zhou MF, Yan ZF, Pi DH and Hu J. 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)
- Qi L, Zhou MF, Gao JF and 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 JF, Huang XW, Hu J, Zhou MF and Zhong H. 2011. An improved digestion technique for determination of platinum group elements in geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(9): 1900–1904
- Qi L and Huang XW. 2013. A review on platinum-group elements and Re-Os isotopic analyses of geological samples. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(2): 171–189 (in Chinese with English abstract)
- Qi L, Gao JF, Zhou MF and 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
- Qin JH, Wang DH, Li C, Chen YC and Cai FC. 2020. The molybdenite Re-Os isotope chronology, in situ scheelite and wolframite trace elements and Sr isotope characteristics of the Chuankou tungsten ore field, South China. *Ore Geology Reviews*, 126: 103756
- Qu WJ, Du AD and Gao HT. 2000. Application of double isotope dilution technique to molybdenite Re-Os geo-chronological research. *Rock and Mineral Analysis*, 19(4): 241–244 (in Chinese with English abstract)
- Qu WJ, Du AD and Zhao DM. 2001. Determination of  $^{187}\text{Os}$  in molybdenite by ICP-MS with neutron-induced  $^{186}\text{Os}$  and  $^{188}\text{Os}$  spikes. *Talanta*, 55(4): 815–820
- Qu WJ and Du AD. 2003. Highly precise Re-Os dating of molybdenite by ICP-MS with Carius tube sample digestion. *Rock and Mineral Analysis*, 22(4): 254–257, 262 (in Chinese with English abstract)
- Qu WJ and Du AD. 2004. Correction of mass discrimination in the determination of the isotope abundance for rhenium and osmium in molybdenite by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 25(Suppl. 1): 181–182 (in Chinese)
- Qu WJ, Du AD and Ren J. 2008. Influence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on the signal intensity of rhenium, osmium and Re-Os age in the process of dissolution for pyrite. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 36(2): 223–226 (in Chinese with English abstract)
- Qu WJ, Du AD, Yang G, Li C, Stein HJ and Hannah JL. 2010. Study on the Re-Os reference materials for copper-nickel-sulfide and Haishan cobalt-rich crust. *Mineral Deposits*, 29(Suppl. 1): 831–832 (in Chinese)
- Qu WJ, Li C and Du AD. 2011. Discussion and evaluation of traceability and total uncertainty for the determination results of copper-nickel-sulfide Re-Os reference materials. *Rock and Mineral Analysis*, 30(6): 664–668 (in Chinese with English abstract)
- Ravizza G and Pyle D. 1997. PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration. *Chemical Geology*, 141(3–4): 251–268
- Reisberg L and Meisel T. 2002. The Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques. *Geostandards Newsletter*, 26(3): 249–267
- Ren MH, Sun YL, Wang CY and Sun SL. 2016. Determination of platinum-group elements in geological samples by isotope dilution-inductively coupled plasma-mass spectrometry combined with sulfide fire assay preconcentration. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(1): 67–83
- Rocha-Júnior ERV, Puchtel IS, Marques LS, Walker RJ, Machado FB, Nardy AJR, Babinski M and Figueiredo AMG. 2012. Re-Os isotope and highly siderophile element systematics of the Paraná continental flood basalts (Brazil). *Earth and Planetary Science Letters*, 337–338: 164–173
- Rooney AD, Selby D, Lewan MD, Lillis PG and Houzay JP. 2012. Evaluating Re-Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 275–291
- Schoenberg R, Nögler TF and Kramers JD. 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
- Selby D and Creaser RA. 2003. Re-Os geochronology of organic rich sediments: An evaluation of organic matter analysis methods. *Chemical Geology*, 200(3–4): 225–240
- Selby D and Creaser RA. 2004. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(19): 3897–3908
- Selby D, Creaser RA, Stein HJ, Markey RJ and Hannah JL. 2007. Assessment of the  $^{187}\text{Re}$  decay constant by cross calibration of Re-Os molybdenite and U-Pb zircon chronometers in magmatic ore systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(8): 1999–2013
- Shirey SB and Walker RJ. 1995. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry*, 67(13): 2136–2141
- Stein HJ, Sundblad K, Markey RJ, Morgan JW and Motuza G. 1998. Re-Os ages for Archean molybdenite and pyrite, Kuittila-Kivisuo, Finland and Proterozoic molybdenite, Kabeliai, Lithuania: Testing the chronometer in a metamorphic and metasomatic setting. *Mineralium Deposita*, 33(4): 329–345
- Stein HJ, Markey RJ, Morgan JW, Hannah JL and Scherstén A. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works. *Terra Nova*, 13(6): 479–486.
- Stein HJ, Scherstén A, Hannah J and Markey RJ. 2003. Subgrain-scale decoupling of Re and  $^{187}\text{Os}$  and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19): 3673–3686
- Sun YL, Sun M and Gong AH. 2000. Pre-concentration of platinum group elements with about 2.5 g nickel sulfide button. *Chinese Journal of analytical Chemistry*, 28(8): 1010–1012 (in Chinese with English abstract)
- Sun YL and Sun M. 2005. Nickel sulfide fire assay improved for pre-concentration of platinum group elements in geological samples; A practical means of ultra-trace analysis combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analyst*, 130(5): 664–669
- Sun YL, Chu ZY, Sun M and Xia XP. 2009. An improved Fe-Ni sulfide fire assay method for determination of Re, platinum group elements, and Os isotopic ratios by inductively coupled plasma- and negative thermal ionization-mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 63(11): 1232–1237
- Sun YL, Xu P, Li J, He K, Chu ZY and Wang CY. 2010. A practical method for determination of molybdenite Re-Os age by inductively coupled plasma-mass spectrometry combined with Carius tube- $\text{HNO}_3$  digestion. *Analytical Methods*, 2(5): 575–581
- Suzuki K, Shimizu H and Masuda A. 1996. Re-Os 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
- Suzuki K, Miyata Y and Kanazawa N. 2004. Precise Re isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTI-MS) using total evaporation technique. *International Journal of*



- Mass Spectrometry, 235(1): 97–101
- Walker RJ. 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
- Wang GQ, Sun TT and Xu JF. 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
- Wang GQ, Vollstaedt H, Xu JF and Liu WG. 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
- Wang LB, Qu WJ, Li C, Zhou LM, Du AD and Zu B. 2013. Method study on the separation and enrichment of rhenium measured by negative thermal ionization mass spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 32(3): 402–408 (in Chinese with English abstract)
- Wu LY, Jin ZJ, Chu ZY and Liu KY. 2021. Re-Os isotopic dating procedures for organic-rich samples. *Petroleum Geology & Experiment*, 43(3): 513–523, 556 (in Chinese with English abstract)
- Xie Z, Zhang X and Chen JF. 1997. Sample pre-treatment in Re-Os isotopic analysis by mass spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 16(4): 284–288 (in Chinese with English abstract)
- Xu XS, Griffin WL, O'Reilly SY, Pearson NJ, Geng HY and Zheng JP. 2008. Re-Os isotopes of sulfides in mantle xenoliths from eastern China; Progressive modification of lithospheric mantle. *Lithos*, 102(1–2): 43–64
- Yang G, Zimmerman A, Stein H and Hannah J. 2015. Pretreatment of nitric acid with hydrogen peroxide reduces total procedural Os blank to femtogram levels. *Analytical Chemistry*, 87(14): 7017–7021
- Yang HM and Ling WL. 2006. Progress of measuring method and its application for Re-Os isotopic system. *Advances in Earth Science*, 21(10): 1014–1024 (in Chinese with English abstract)
- Yang JH, Jiang SY and Brüggemann G. 2001. Precise determination of the platinum-group elements and Os isotopic ratios in low-level rock samples. *Acta Petrologica Sinica*, 17(2): 325–331 (in Chinese with English abstract)
- Yang SH, Qu WJ, Yang G, Du AD and Chen JF. 2007. The correction of mass fractionation in the measurement of rhenium and osmium isotope ratios by ICP-MS. *Rock and Mineral Analysis*, 26(1): 4–8 (in Chinese with English abstract)
- Yin L, Li J, Zhao PP, Li C, Liang HY and Xu JF. 2015. A new method for analysis of Re-Os isotopic system in organic-rich sediments. *Geochimica*, 44(3): 225–237 (in Chinese with English abstract)
- Yin L, Li J, Liu JG, Li C, Sun SL, Liang HY and Xu JF. 2017. Precise and accurate Re-Os isotope dating of organic-rich sedimentary rocks by thermal ionization mass spectrometry with an improved  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{HNO}_3$  digestion procedure. *International Journal of Mass Spectrometry*, 421: 263–270
- Yin L, Li J, Tian H and Long XP. 2018. Rhenium-osmium and molybdenum isotope systematics of black shales from the Lower Cambrian Niutitang Formation, SW China; Evidence of a well oxygenated ocean at ca. 520Ma. *Chemical Geology*, 499: 26–42
- Yu CM, Zheng JP and Griffin WL. 2007. In situ Re-Os isotope ages of sulfides in Hannuoba peridotitic xenoliths; Significance for the frequently-occurring mantle events beneath the North China Block. *Chinese Science Bulletin*, 52(20): 2847–2853
- Zhang J, Li J, Long XP, Sun SL, Yin L and Dai MN. 2017. Rhenium-osmium isotope measurements of geological reference material BIR-1a: Evaluation of homogeneity and implications for method validation and quality control. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(4): 649–658
- Zhang X, Jin LX and Chen JF. 2002. Progress in chemical separation and purification for Re and Os isotopic analyses. *Rock and Mineral Analysis*, 21(1): 49–54 (in Chinese with English abstract)
- Zhao LT, Wang JB, Wang YW, Zhu XY and Li C. 2019. Pyrite Re-Os geochronology of the Sareke sediment-hosted Cu deposit, Xinjiang, NW China. *Ore Geology Reviews*, 104: 620–627
- Zheng GD, Suzuki K, Miyata Y and Shimizu H. 2012. Osmium concentrations and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  ratios of three sediment reference materials. *Geochemical Journal*, 46(2): 143–149
- Zhou LM, Gao BY, Wang LB, Li C, Qu WJ, Hou ZQ and Du AD. 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)
- Zhou LM, Li C, Li XW, Zhao H, Qu WJ and Du AD. 2018. Study on the causes for ICP-MS signal intensity declination of Os water absorption liquid. *Rock and Mineral Analysis*, 37(4): 431–438 (in Chinese with English abstract)
- Zhou XY, Tanaka R, Yamanaka M, Sakaguchi C and Nakamura E. 2019. A method to suppress isobaric and polyatomic interferences for measurements of highly siderophile elements in desulfurized geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(4): 611–633
- Zhu LY, Liu YS, Jiang SY and Lin J. 2019. An improved in situ technique for the analysis of the Os isotope ratio in sulfides using laser ablation-multiple ion counter inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(8): 1546–1552
- Zu B, Xue CJ, Zhao Y, Qu WJ, Li C, Symons DTA and Du AD. 2015. Late Cretaceous metallogeny in the Zhongdian area; Constraints from Re-Os dating of molybdenite and pyrrhotite from the Hongshan Cu deposit, Yunnan, China. *Ore Geology Reviews*, 64: 1–12

#### 附中文参考文献

- 储著银, 许继峰. 2021. 铼-钨同位素和铂族元素分析方法及地学应用进展. *地球科学进展*, 36(3): 245–264
- 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 邹晓秋, 孙亚利, 孙德忠, 陈少珍, 屈文俊. 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, 赵敦敏, 王淑贤, 孙德忠, 刘敦一. 2001. Carius管溶液-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
- 杜安道, 孙德忠, 王淑贤, 屈文俊, 赵敦敏. 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, 屈文俊, 王登红, 李厚民, 丰成友, 刘华, 任静, 曾法刚. 2007. 辉钼矿亚晶粒范围内 Re 和  $^{187}\text{Os}$  的失耦现象. *矿床地质*, 26(5): 572–580
- 杜安道, 屈文俊, 李超, 杨刚. 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
- 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 史世云, 李冰. 2001. 铼钨试金-等离子体质谱法测定地球化学勘探样品中的铂族元素和金 I. 分析流程的简化. *岩矿测试*, 20(3): 191–194
- 黄小文, 漆亮, 高剑峰. 2011. 铼-钨同位素分析样品预处理研究进展. *岩矿测试*, 30(1): 90–103
- 黄小文, 漆亮, 刘莹莹, 王怡昌. 2012. 黄铁矿 Re-Os 同位素定年化学前处理若干条件初探. *地球化学*, 41(4): 380–386
- 黄小文, 漆亮, 高剑峰, 孟郁苗. 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
- 蒋少涌, 杨竞红, 赵葵东, 于际民. 2000. 金属矿床 Re-Os 同位素示踪与定年研究. *南京大学学报(自然科学)*, 36(6): 669–677
- 靳新娣, 李文君, 吴华英, 张连昌, 杜安道. 2010. Re-Os 同位素定年方法进展及 ICP-MS 精确定年测试关键技术. *岩石学报*, 26

- (5): 1617–1624
- 李超, 屈文俊, 杜安道. 2009a. 大颗粒辉钼矿 Re-Os 同位素失耦现象及<sup>187</sup>Os 迁移模式研究. 矿床地质, 28(5): 707–712
- 李超, 屈文俊, 杜安道, 孙文静. 2009b. 铼-钨同位素定年法中丙酮萃取铼的系统研究. 岩矿测试, 28(3): 233–238
- 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
- 李超, 杨雪, 赵鸿, 周利敏, 杜安道, 李欣尉, 屈文俊. 2015. Pg-ng 级 Os 同位素热表面电离质谱高精度分析测试技术. 岩矿测试, 34(4): 392–398
- 李超, 裴浩翔, 王登红, 周利敏, 赵鸿, 李欣尉, 屈文俊, 杜安道. 2016. 山东孔辛头铜钼矿成矿时代及物质来源: 来自黄铜矿、辉钼矿 Re-Os 同位素证据. 地质学报, 90(2): 240–249
- 李超, 周利敏, 杜安道, 杨刚, 李欣尉, 屈文俊. 2017. Re-Os 同位素稀释 N-TIMS 测定计算方法. 地球化学, 46(1): 1–14
- 李重阳, 陈雪. 2020. 黄铁矿 Re-Os 同位素定年在金属矿床研究中的应用. 地质找矿论丛, 35(2): 138–144
- 李杰, 许继峰, 梁细荣. 2005. Re-Os 同位素分析测试技术进展. 质谱学报, 26(3): 175–181
- 李杰, 梁细荣, 董彦辉, 涂湘林, 许继峰. 2007. 利用多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)测定镁铁-超镁铁质岩石中的铼-钨同位素组成. 地球化学, 36(2): 153–160
- 李杰, 钟立峰, 许继峰, 涂湘林, 梁细荣, 王保弟. 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
- 李杰, 钟立峰, 涂湘林, 胡光黔, 孙彦敏, 梁细荣, 许继峰. 2011. 利用同一化学流程分析地质样品中的铂族元素含量和铼-钨同位素组成. 地球化学, 40(4): 372–380
- 李杰, 张晶, 尹露. 2018. 地质样品的 Re-Os 同位素分析技术及存在的问题. 矿物岩石地球化学通报, 37(2): 242–249
- 李献华, 李扬, 李秋立, 吴黎光, 王浩, 杨传, 韦刚健, 张万峰. 2022. 同位素地质年代学新进展与发展趋势. 地质学报, 96(1): 104–122
- 梁细荣, 李杰, 漆亮, 马金龙. 2005. 多接收器等离子体质谱精确测定铼含量及其同位素丰度. 岩矿测试, 24(1): 1–6
- 刘华, 屈文俊, 王英滨, 任静, 杜安道, Pašava J, 孙文静. 2008. 用三氧化铬-硫酸溶剂对黑色页岩铼-钨定年方法初探. 岩矿测试, 27(4): 245–249
- 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
- 漆亮, 黄小文. 2013. 地质样品铂族元素及 Re-Os 同位素分析进展. 矿物岩石地球化学通报, 32(2): 171–189
- 屈文俊, 杜安道, 高洪涛. 2000. <sup>186</sup>Re 和 <sup>188</sup>Re 双同位素稀释法在辉钼矿铼-钨测年中的应用. 岩矿测试, 19(4): 241–244
- 屈文俊, 杜安道. 2003. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄. 岩矿测试, 22(4): 254–257, 262
- 屈文俊, 杜安道. 2004. 电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿中 Re、Os 含量质量分馏效应的校正. 质谱学报, 25(增1): 181–182
- 屈文俊, 杜安道, 任静. 2008. 过氧化氢在黄铁矿的溶解过程中对铼-钨信号强度及年龄的影响. 分析化学, 36(2): 223–226
- 屈文俊, 杜安道, Yang G, 李超, Stein HJ, Hannah JL. 2010. 铜镍硫化物和海山富钴壳的 Re-Os 标准物质研制. 矿床地质, 29(增1): 831–832
- 屈文俊, 李超, 杜安道. 2011. 铜镍硫化物铼-钨标准物质定值的溯源性讨论及总不确定度评估. 岩矿测试, 30(6): 664–668
- 孙亚莉, 孙敏, 巩爱华. 2000. 小铼试金铂族元素富集方法. 分析化学, 28(8): 1010–1012
- 王礼兵, 屈文俊, 李超, 周利敏, 杜安道, 焯波. 2013. 负离子热表面电离质谱法测量铼的化学分离方法研究. 岩矿测试, 32(3): 402–408
- 武鲁亚, 金之钧, 储著银, 刘可禹. 2021. 富有机质样品 Re-Os 同位素定年实验方法. 石油实验地质, 43(3): 513–523, 556
- 谢智, 张巽, 陈江峰. 1997. 铼-钨同位素分析中样品的预处理. 岩矿测试, 16(4): 284–288
- 杨红梅, 凌文黎. 2006. Re-Os 同位素组成测试方法及其应用进展. 地球科学进展, 21(10): 1014–1024
- 杨竞红, 蒋少涌, Brüggemann G. 2001. 岩石样品中低含量铂族元素和铼同位素比值的高精度测量方法. 岩石学报, 17(2): 325–331
- 杨胜洪, 屈文俊, 杨刚, 杜安道, 陈江峰. 2007. 电感耦合等离子体质谱法测量铼和钨同位素比值的质量分馏校正. 岩矿测试, 26(1): 4–8
- 尹露, 李杰, 赵佩佩, 李超, 梁华英, 许继峰. 2015. 一种新的适合富有机质沉积岩的 Re-Os 同位素分析方法初探. 地球化学, 44(3): 225–237
- 余淳梅, 郑建平, Griffin WL. 2007. 汉诺坝橄榄岩捕虏体原位 Re-Os 同位素年龄与多发地幔事件. 科学通报, 52(15): 1814–1819
- 张巽, 金立新, 陈江峰. 2002. 铼-钨同位素分析中试样化学预处理方法进展. 岩矿测试, 21(1): 49–54
- 周利敏, 高炳宇, 王礼兵, 李超, 屈文俊, 侯增谦, 杜安道. 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
- 周利敏, 李超, 李欣尉, 赵鸿, 屈文俊, 杜安道. 2018. Os 水吸收液 ICP-MS 测量信号强度衰减原因研究. 岩矿测试, 37(4): 431–438