

难熔元素和代表性放射性同位素体系分析技术的进展、问题和应用展望*

许继峰¹ 储著银² 李杰³ 王桂琴³ 李超⁴ 刘俊杰³ 王庆飞¹ 王长明¹ 龚小晗¹

XU JiFeng¹, CHU ZhuYin², LI Jie³, WANG GuiQin³, LI Chao⁴, LIU JunJie³, WANG QingFei¹, WANG ChangMing¹ and GONG XiaoHan¹

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室,北京 100083

2. 中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100029

3. 中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640

4. 国家地质实验测试中心,北京 100037

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

4. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China

2022-03-28 收稿, 2022-05-08 改回.

Xu JF, Chu ZY, Li J, Wang GQ, Li C, Liu JJ, Wang QF, Wang CM and Gong XH. 2022. Progress, open questions and application prospects of analytical techniques for refractory elements and representative radioisotope systems. *Acta Petrologica Sinica*, 38(6):1565–1576, doi:10.18654/1000-0569/2022.06.01

Abstract The parent and daughter of Pt-Os, Re-Os and Hf-W isotopic systems (i. e. Pt, Os, Re, Hf and W) and other platinum group elements (PGEs) are refractory in chemical properties, which are named collectively as refractory elements and refractory elemental radiogenic isotope systems in present paper. Refractory elements and their representative radiogenic isotope systems can not only directly determine the age of metal deposits, oil and gas reservoirs and sedimentary rock series, but also effectively trace the core-mantle reaction in the deep earth, which makes them irreplaceable geochemical tools. This paper reviews the research progress of Pt-Os, Re-Os and Hf-W isotopic systems and PGE elemental analysis technology. It is pointed out that: (1) the Re-Os isotopic dating error is still large, so it is necessary to optimize and improve the analysis technology in order to greatly improve the accuracy and success rate of Re-Os isotopic dating. (2) The analysis technology of Pt-Re-Os and W isotopes needs to simplify the cumbersome chemical separation process and improve the efficiency of instrumental analyzing. In the meantime, it is suggested to establish new chemical separation and instrumental analysis methods. Only by realizing accurate analysis of samples with very low content of Pt, Re, Os and W, it is possible to effectively trace material recycling processes in the deep earth. (3) The analysis technology of PGE needs to be optimized, and the analysis precision still needs to be further improved. With further improvement of the analytical techniques of refractory elements and representative radiogenic isotopes, it is anticipated that these geochemical tools will be more widely used in tracing and/or dating the material recycle processes of core-mantle, mantle-mantle and crust-mantle, the precise timing and formation mechanism of metal deposits and complex petroleum systems, and the environment change during Mesoproterozoic.

Key words Refractory element; Radiogenic isotope; Analytical technique; Isotopic dating; Isotopic tracing

摘要 Pt-Os、Re-Os 和 Hf-W 同位素体系的母体和子体 Pt、Os、Re、Hf 和 W 以及其它铂族元素(PGE)化学性质上都是难熔的,我们将这些元素和相关同位素称为难熔元素和难熔元素放射性同位素体系。难熔元素及其放射性同位素体系不仅可以直接测定金属矿床、油气藏和沉积岩系的年龄,而且还可以有效示踪地球深部的核幔反应等过程,这是其它地球化学工具不可替代的。本文评述了当前 Pt-Os、Re-Os 和 Hf-W 同位素体系和 PGE 元素分析技术的研究进展,指出:(1)目前 Re-Os 同位素

* 本文受国家重点研发计划项目(2020YFA0714800)资助。

第一作者简介:许继峰,男,1963年生,教授,同位素和岩石地球化学专业,E-mail:jifengxu@cugb.edu.cn

定年误差仍较大,迫切需要优化改进分析技术,大幅提高 Re-Os 同位素定年的准确度和成功率;(2)Pt-Re-Os 和 W 同位素的分析技术需要简化繁琐的化学分离流程和提高仪器分析的效率,同时探索建立新的化学分离和仪器分析方法,进一步提高分析精度,实现对更低 Pt、Re、Os 和 W 含量样品的准确分析,才能更有效地示踪地球深部物质循环过程;(3)PGE 的元素分析技术尚需改进,分析精度仍需要进一步提升。我们预期随着进一步提升难熔元素和代表性放射性同位素的分析精度,显著降低同位素定年误差,其将在核-幔-幔-幔和壳-幔物质循环过程示踪、金属矿床精细定年和成因机制、复杂含油气系统的定年和示踪以及中元古代环境变化等研究中得到更广泛的应用。

关键词 难熔元素;放射性同位素;分析技术;同位素定年;同位素示踪

中图法分类号 P597

相对于常用的 Rb-Sr、Sm-Nd、Lu-Hf 和 U-Th-Pb 等同位素体系,Pt-Os、Re-Os 和 Hf-W 同位素体系是近年来在地球科学领域逐渐得到广泛应用的另外几个重要的放射性同位素体系;同时相对于更广泛应用的稀土元素(REE),铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、锇(Os)、铱(Ir)和钌(Ru)是另一组地球化学性质相近的元素,被称为铂族元素(PGE),其也是地球化学研究中备受关注的一组重要元素。Pt-Os、Re-Os 和 Hf-W 同位素体系的母体和子体元素 Pt、Os、Re、Hf 和 W 以及所有的其它铂族元素都具有一个共同的化学性质,也就是每个元素在自然界的熔点很高,都属于难熔金属,因此本文将这些元素统称为难熔元素,而 Pt-Os、Re-Os 和 Hf-W 同位素体系也被称之为难熔元素的代表性放射性同位素体系。由于难熔元素及其同位素独特的地球化学性质,它们在地球化学研究中是非常有用的手段并且是其它元素和同位素方法不可替代的。然而,上述难熔元素和同位素在自然界样品中通常只有很低的含量或丰度,对这些元素和同位素高精度的准确分析十分困难。本文拟概括地评述难熔元素及其代表性同位素体系分析技术的研究进展和存在问题,并对其应用前景做出展望。

1 Pt-Re-Os 和 Hf-W 同位素体系及 PGE 在地球科学研究中的重要性

放射性同位素体系通常具有两大功能,其一是同位素定年,也就是借助特定的放射性同位素体系准确测定矿物、岩石和矿床等地质体的同位素(绝对)年龄;其二是同位素示踪,也就是通过放射性同位素的高精度分析,获取岩石、矿物和矿床等地质体的初始同位素组成,依据它们初始同位素组成特征和成分变化,分析和查明岩石、矿物和矿床这些地质体的成因和形成过程。另外,对于特定的一组元素,如稀土元素和铂族元素,由于它们具有相似的地球化学性质,在不同的地质过程中的元素含量高低和一组元素的组成变化具有规律性,因此稀土元素或铂族元素的成分变化也可反映出一个地质体的成因和形成演变过程。

在同位素定年方面,U-Pb 和 Ar-Ar 同位素体系等目前是非常精确并被广泛应用的定年工具,例如对地质体中锆石的 U、Pb 同位素精确分析,可以可靠地获取这些地质体形成的准确同位素年龄,该方法的定年误差可以达到千分之一或更

小,目前国际上已广泛接受锆石的 U-Pb 同位素定年方法是精度最高和最可靠的定年技术之一,被认为是“Earthtime”研究计划的首选计时器。Ar-Ar 同位素体系也是另外一个高精度同位素年龄测定的计时器,通常它的定年载体是自然界的富钾硅酸盐矿物如云母和钾长石等。上述的这些定年载体锆石、云母和钾长石等通常产出在自然界以硅酸盐矿物为主的岩石中,如中酸性火成岩,然而在自然界其它一些重要的地质体中,例如自然界很多金属矿床通常不含或较少含有这些矿物,因缺少这些定年载体很难实现用这些技术对金属矿床形成年龄的准确测定。需要指出的是辉钼矿是一种金属矿物,在很多的金属矿床中广泛产出,由于辉钼矿有相对高的 Re 和 Os 含量并能很好保存有 Re-Os 同位素体系的组成信息,其是开展对金属矿床准确年龄测定的最佳载体,并在各类金属矿床的年龄测定中得到了广泛应用,被认为是“Earthtime”研究计划的另一个潜在的准确计时器。因此,Re-Os 同位素定年技术在确定金属矿床的年龄方面,是其他同位素定年技术不可替代的。

同样,另外一些重要的地质体如自然界的油气藏和沉积岩系的同位素年龄准确测定目前仍然是地球科学界的一个难题。油气藏的原油和烃源岩以及含有有机质沉积岩通常缺乏 U-Pb 和 Ar-Ar 同位素定年所需要的载体如锆石和原生的富钾矿物,因此难以用这些方法对这些原油和烃源岩进行直接定年。然而,油气藏和沉积岩系通常含有有机质组分,这些有机质组分可贮存有较高的 Re、Os 含量,国际上已经开始采用 Re-Os 同位素技术对原油和烃源岩开展直接定年,并且已有很多成功的定年实例。因此,Re-Os 同位素定年技术是目前可以针对油气藏开展直接年龄测定唯一可靠技术。

在地球科学研究的同位素示踪方面,很多地球科学的重要难题借助同位素示踪方法获得解决或取得进展,放射性同位素以及非传统同位素示踪技术已经成为广泛使用的可靠的地球化学研究工具。Pt-Re-Os 和 Hf-W 同位素体系的示踪技术也在解决一些地球科学难题时得到了广泛应用,并显示出有别于其它放射性同位素和稳定同位素示踪技术难以替代的应用潜力。例如,地核相对于地幔和地壳占据有地球的更大质量,但是地核物质是否参与与到壳幔的物质循环以及如何影响地球内部运行仍然十分不清楚,这也是固体地球科学要解决的基本科学难题之一。但是人类目前难以直接观察到地核和核幔边界或者获取到深处的样本,很难开展相关研

究并得出可靠结论。然而,目前已有科学家采用 Pt-Re-Os 和 Hf-W 同位素技术对核幔物质是否存在反应开展了研究,可以说 Pt-Re-Os 和 Hf-W 同位素示踪技术是能够开展核幔物质交换研究的少数可靠技术之一。

铂族元素示踪技术已在地球科学的多个领域得到了广泛应用,例如类似于稀土元素的配分模式(一组元素的分布变化曲线),铂族元素的配分模式也用来查明不同岩石、矿物和矿床等地质体的组成特征、元素分异变化趋势、以及成分差异,进而揭示岩石的形成和演变过程、形成的构造环境、以及矿床的成矿机制等。另外,铂族元素也在油气成藏、烃源岩识别、油气藏改造以及环境地球化学等方面得到了很好的应用,而这些应用也是其它元素组比如稀土元素示踪不可比拟的。随着分析技术的不断改进,预期铂族元素示踪技术在地球科学研究中有更大的应用潜力。

2 分析技术的进展简述

2.1 Pt-Re-Os 同位素体系

Os 元素有两个放射成因的同位素¹⁸⁶Os 和¹⁸⁷Os,其中¹⁸⁶Os 由¹⁹⁰Pt 通过 α 衰变生成,¹⁸⁷Os 由¹⁸⁷Re 通过 β⁻ 衰变生成,这就构成了¹⁹⁰Pt-¹⁸⁶Os 和¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os 两个放射性同位素体系,通常我们将这两个放射性同位素体系合称为 Pt-Re-Os 同位素体系。Pt-Re-Os 同位素地球化学的研究和应用得益于分析测试技术的发展,包括样品化学制备流程的简化以及分析仪器灵敏度的提高。Pt-Re-Os 样品化学制备流程包括样品的分解,Pt、Re 和 Os 的分离以及纯化(图 1)。

目前常用的 Pt-Re-Os 同位素样品的分解方法有 NiS 火试金法和 Carius 管溶样法。NiS 火试金法由于具有取样量大(可达 50g)的优点,可以对样品中的 Os 进行预富集,非常适合作为 Pt-Os 同位素分析测试的分解方法;但是缺点是在样品溶解的过程中使用较多的固体试剂(硼砂、碳酸钠、Ni 等),这些固体试剂不易纯化,会造成 Os 流程本底过高。Carius 管溶样法不仅可以获得较佳的溶样效果,而且可以避免溶样过程中 Os 的挥发、保证同位素交换平衡以及低的流程空白,是国际上 Re-Os 同位素分析的通用方法;但是该方法取样量较少(< 3g),对于 Pt-Os 同位素分析来讲,为了富集足够量的 Os,一个样品需要用许多只 Carius 管溶解,费时费力,而且溶样过程中存在爆管的危险。

四氯化碳萃取法(李杰等, 2011)和蒸馏法(孙亚莉等, 2000)常作为 Os 的分离方法。四氯化碳萃取法是利用了 OsO₄ 在四氯化碳有机相中溶解度高的物理化学特性进行分离,该方法具有操作简便和快速的优点;蒸馏法是利用 OsO₄ 在较低温度下(80℃)的易挥发特性来分离 Os,该方法的回收率较高,并且能将 Os 与 Pt 和 Re 完全分离。这两种分离方法使用前提是要将样品中的 Os 氧化成 OsO₄。如果采用 TIMS 测定 Os,分离出的 Os 最后还需要经过微蒸馏方法进一步纯化(Roy-Barman and Allègre, 1995)。残液中的 Pt 和 Re

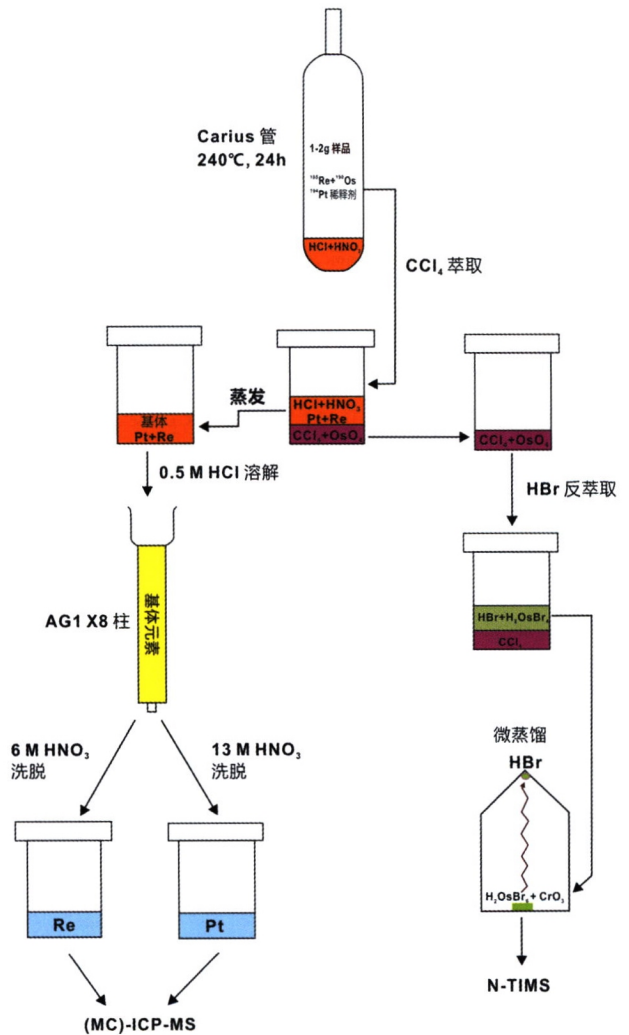


图 1 Pt、Re、Os 化学分离纯化的流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of chemical separation and purification of Pt, Re and Os

一般采用离子交换树脂法进行分离和纯化(杨刚等, 2003; Horan *et al.*, 2003),也可以利用碲共沉淀法(漆亮等, 2006)和丙酮萃取法(杜安道等, 1994)进行分离和纯化。

Pt、Re 和 Os 元素含量都是采用同位素稀释法测定,由于它们的第一电离能很高,Pt、Re 和 Os 的测量通常采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)(杜安道等, 1994; Du *et al.*, 2004)或多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)(李杰等, 2007; Nowell *et al.*, 2008)。负离子热电离质谱(N-TIMS)是目前 Os 含量和 Os 同位素测定最常用也是最成功的方法,Re 也可以采用 N-TIMS 测定,Re 和 Os 分别是以负离子 ReO₄⁻ 和 OsO₃⁻ 被测定,Re 和 Os 在 N-TIMS 测量过程中氧化物产率高,离子传输效率高,因此灵敏度也高,尤其适合高精度 Pt-Os(¹⁸⁶Os/¹⁸⁸Os)同位素的测定。比如 Ireland *et al.* (2009, 2011)利用 ICP-MS 和 N-TIMS 对夏威夷苦橄岩进行了高精度的强轻铁元素(Pt)和¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 组成分析,富集约 100~200ng 的 Os(OsO₃⁻ 信号强度 > 100mV),测试精度达到

$\pm 25 \times 10^{-6} (2\sigma_m)$ 。但是富集如此大量的 Os 需要超过 100g 的苦橄岩样品,如果对于 Os 含量更低的玄武岩进行 Pt-Os 同位素分析,就需要千克级的样品量。最近,Reisberg and Zimmermann (2021) 利用配置 $10^{13} \Omega$ 电阻放大器的 N-TIMS 测定了 5ng 的 Os (OsO_3^- 信号强度 $> 2.5 \text{ mV}$), 测试精度达到 $\pm 85 \times 10^{-6} (2\sigma_m)$ 。虽然 $10^{13} \Omega$ 电阻放大器可以提高灵敏度,从而降低了 Os 的样品量,但是 $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值测试精度较低。另外,由于 Os 是以氧负离子的形式被测定,需要进行脱氧校正,不同的脱氧校正方法会产生较大 $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值的变化 ($> 100 \times 10^{-6}$)。MC-ICP-MS 在高精度 Pt-Os 同位素测量方面也有一定的应用发展潜力,与 N-TIMS 测量方法相比,MC-ICPMS 具有测量方法简单和高效的优势,不存在脱氧校正的问题。但是由于采用溶液进样的方式,Os 的传输效率很低,而且 Os 的“记忆效应”比较强,清洗进样系统比较耗时。Nowell *et al.* (2008) 利用 MC-ICP-MS 测定了 Os 标准溶液,Os 的样品用量 $\sim 600 \text{ ng}$, 测试精度达到 $\pm 100 \times 10^{-6} (2\sigma_m)$ 。将来利用 $10^{13} \Omega$ 或 $10^{12} \Omega$ 电阻放大器并结合高离子传输效率的 OsO_4 气体进样方式,有望实现少样品量和高精度的 Pt-Os 同位素测定。

2.2 Hf-W 同位素体系

Völkening *et al.* (1991) 首先建立了负离子热电离质谱 W 同位素测定方法,他们采用 Re 带,以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 为发射剂,以 WO_3^- 离子形式测定了 W 同位素组成。Quitté *et al.* (2002) 建立了采用 Ir 灯丝,以 MgO 为发射剂的 NTIMS 方法测定 W 同位素。1995 年,MC-ICP-MS 仪器问世,研究者们率先将 MC-ICP-MS 应用于 W 同位素测定 (Lee and Halliday, 1995, 1996, 1997; Lee *et al.*, 1997; Halliday *et al.*, 1998; Kleine *et al.*, 2002; Touboul *et al.*, 2007)。Qin *et al.* (2007) 针对铁陨石样品,建立了阳-阴离子树脂法多柱组合 W 分离流程(样品处理量可达 3g),采用 MC-ICP-MS 测定,W 同位素测定精度达到 $10 \times 10^{-6} (2\text{RSD})$ 。由于分析精度的限制,早期 W 同位素主要应用于天体化学领域 (Lee and Halliday, 1995, 1996, 1997; Kleine *et al.*, 2002; Yin *et al.*, 2002)。

近年来,随着 Hf-W 同位素体系在地球早期演化、核幔相互作用等领域应用研究的快速发展,要求 $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ 测定精度优于 $5 \times 10^{-6} (2\text{RSD})$, 以分辨不同样品 W 同位素的微小差异(一般在 $-10 \times 10^{-6} \sim +20 \times 10^{-6}$ 之间)。Willbold *et al.* (2011) 采用高灵敏度 Jet 取样锥-XSkimmer 截取锥组合以及膜去溶进样法,建立了 Neptune MC-ICP-MS 超高精度 W 同位素测定方法, $^{182}\text{W}/^{188}\text{W}$ 测定外精度达到了 $< 5 \times 10^{-6} (2\text{RSD})$ 。他们采用阴离子树脂三次过柱分离 W, 样品处理量可达 1g, 同时,他们还建立了采用高纯 Na_2O_2 熔融法分解样品, H_2O 提取后,直接上阴离子交换柱分离 W 的方法(碱性条件下 W 以 WO_4^{2-} 形式上柱)。Mei *et al.* (2018) 针对 MC-ICP-MS 分析 W 同位素,建立了阳离子交换-TEVA 树脂

两柱 W 分离流程,样品处理量可达 1g。Touboul and Walker (2012) 建立了 NTIMS 超高精度 W 同位素测定方法,他们延长质谱测定时间,并采用二次分馏校正的方法消除质谱测定过程中 O 同位素分馏对 W 同位素测定的影响, $0.5 \sim 1 \mu\text{g W}$, $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ 同位素比值的测定外部精度达到 $4.5 \times 10^{-6} (2\text{RSD})$ 。针对 NTIMS 超高精度 W 同位素分析, Touboul and Walker (2012) 建立了四次阴-阳离子树脂交换的 W 分离流程,样品处理量可达 3~10g。对 W 含量低的样品,称样量加大时,则需要将样品分成多份分别过柱,然后将 W 的接收液合并,进行 NTIMS 测定 (Mundl *et al.*, 2017)。Trinquier *et al.* (2016) 以及 Archer *et al.* (2017) 建立了在线氧校正 W 同位素 NTIMS 分析方法,进一步提高了 W 同位素分析的准确度和精度。Peters *et al.* (2019) 采用含柠檬酸的洗脱液淋洗 Ti, 提高了阴离子交换法 Ti 和 W 的分离。Chu *et al.* (2020) 首先建立了 TODGA 树脂 Ti-W 分离方法,采用 3M HNO_3 洗脱 Ti, 然后采用 3M HNO_3 - H_2O_2 洗脱 W, 方法具有快速高效的优点(图 2)。

2.3 PGE

地质样品 PGE 分析目前主要包括 NiS 火试金法 (Ravizza and Pyle, 1997; Sun *et al.*, 2009; Savard *et al.*, 2010) 和 Carius 管 (Qi *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2014; Chu *et al.*, 2015a) 或高压灰化器 (High Pressure Asher, HPA) (Meisel *et al.*, 2001) 酸溶法, 以及碱熔法或酸溶-碱溶结合法 (Morgan and Walker, 1989; Qi *et al.*, 2004) 等。NiS 火试金法具有样品处理量较大,可有效降低块金效应的优点;碱熔法可分解难溶 PGE 合金相,具有熔样彻底的优点;但是,火试金法和碱熔法具有试剂本底较高且不易纯化的缺点 (Pearson and Woodland, 2000; Meisel *et al.*, 2003b)。Carius 管、特别是 HPA 酸溶法具有本底低的优点 (Day and Walker, 2015), 但由于采用逆王水溶样,不能分解样品中硅酸盐相,部分学者认为, Carius 管甚至 HPA 酸溶法, PGE 可能提取不完全,因

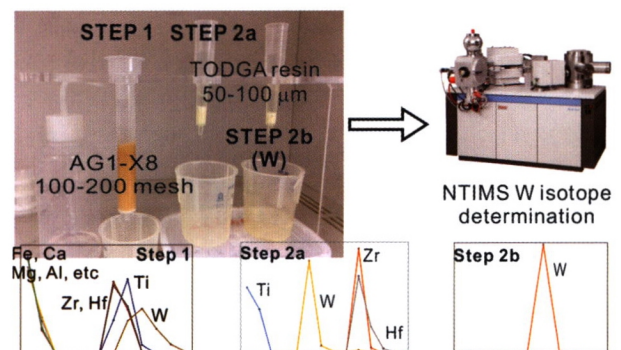


图 2 适用于硅酸盐的 TODGA 树脂 Ti-W 分离与 W 同位素测定方法 (据 Chu *et al.*, 2020)

Fig. 2 TODGA resin for silicate Ti-W separation and W isotope determination (after Chu *et al.*, 2020)

此,在溶样前后,有必要采用 HF 进行硅酸盐相的溶解 (Dale *et al.*, 2012; Ishikawa *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015)。

PGE 分析一般采用同位素稀释 (ID) ICP-MS (Pearson and Woodland, 2000; Fischer-Gödde *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014; Day *et al.*, 2016) 或 MC-ICP-MS (Chu *et al.*, 2015a)。由于地质样品中 PGE 含量低且质谱测定过程中存在基体和复合离子的干扰, PGE 分析必须进行预分离富集。通常利用 PGE 在 HCl 介质中形成络阴离子的特性, 采用阳离子或阴离子树脂法实现 PGE 与样品基体及干扰元素的分离 (Pearson and Woodland, 2000; Meisel *et al.*, 2003a; Li *et al.*, 2014; Chu *et al.*, 2015a)。Pd、Ir、Pt 可采用 Ln (或 P507) (Qi *et al.*, 2007; Chu *et al.*, 2015a) 或 BPHA (N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine) 树脂 (Li *et al.*, 2014) 进行二次纯化, 以进一步降低 Zr、Hf 氧化物离子对 Pd、Ir、Pt 的质谱干扰。对 PGE 含量较高的样品, 如铁陨石、幔源硫化物等样品, 可采用 LA-ICP-MS 直接进行 PGE 测定 (Campbell and Humayun, 1999; Alard *et al.*, 2000)。

2.4 Re-Os 同位素定年

自 20 世纪 80 年代 Re-Os 同位素分析技术建立以来, 随着分析仪器的进步和化学前处理流程的不断改进、¹⁸⁷Re 衰变常数准确性的不断提高以及标准物质的成功研制, 使得高精度、低空白的 Re-Os 同位素分析技术在地球科学领域得到了广泛应用, 已成功地解决了金属矿床和沉积地层直接定年等关键科学问题。

溶样方法 Re、Os 元素具有亲硫性、亲铁性和亲有机性等地球化学性质, 这决定了 Re-Os 同位素体系在金属硫化物以及富有机质样品中的广泛应用。Carius 管封闭溶样对于 Re-Os 同位素精确分析至关重要, 高温高压全封闭条件下, 样品溶解完全, 既能避免挥发性 OsO₄ 的损失, 又能够保证同位素交换达到平衡。对于硫化物, 通常采用逆王水溶样; 对于富有机质沉积岩, Creaser *et al.* (2002) 推荐采用硫酸-三氧化铬作为氧化剂能够降低陆源碎屑的干扰, 得到更为精确的地层沉积 Re-Os 年龄, 然而, 该方法由于空白较高, 不适合低含量样品的分析, 一些研究学者发现采用逆王水和硫酸-三氧化铬作为氧化剂, 均能够获取精确的 Re-Os 年龄。Li *et al.* (2021) 提出采用硫酸-铬酸钠作为氧化剂, 既能够降低本底, 又能够降低陆源碎屑的干扰。

化学分离 由于 Re、Os 在大多数地质样品中含量较低, 需要对其进行分离纯化, 才能进行质谱仪器测量。Re 的分离主要有阴离子交换和溶剂萃取法, 阴离子交换法流程较长, 当采用铬酸溶样时, 需要将高价 Cr⁶⁺ 还原到 Cr³⁺ 才能够避免大量铬吸附到树脂柱上影响 Re 测定 (杜安道等, 2009)。丙酮萃取法是在强碱性条件下, Re 被丙酮萃取进有机相, 从而达到了 Re 的分离富集 (李超等, 2009)。该方法具有简便快速、回收率高、空白低等特点, 被越来越多国内外实验室采用 (王礼兵等, 2013; Li *et al.*, 2014; Georgiev *et al.*, 2018)。

Os 的分离方法有萃取法和蒸馏法。萃取法是采用三氯甲烷或四氯化碳萃取样品溶液中的四氧化锇, 然后再采用氢溴酸进行反萃取; 蒸馏法是利用四氧化锇的挥发性, 将样品溶液中的 OsO₄ 蒸馏, 并采用氢溴酸或水吸收。两种方法得到的溶液均需要采用微蒸馏法对 Os 进一步富集纯化 (Birck *et al.*, 1997; Li *et al.*, 2014), 才能够满足 NTIMS 进行测量。

仪器测量 对于辉钼矿等高含量 Re 和 Os 的测量, 采用四级杆质谱 (QICPMS) 就能够得到较为精确的 Re-Os 年龄。但是 Os 在大多数地质样品中含量极低 (10⁻¹² ~ 10⁻⁹ 级), 并且采用 ICPMS 和 MC-ICPMS 测量时, 具有较强的记忆效应 (Li *et al.*, 2010a), 因此, 只有 NTIMS 测量才能获得高精度 Os 同位素数据 (Wang *et al.*, 2017, 2019)。Re 只有两个同位素 (¹⁸⁷Re、¹⁸⁵Re), 因此, 采用 NTIMS 测量时, 很难对其质量分馏进行校正, 并且 Pt 带中 Re 的空白较高, 而多接收等离子体质谱具有灵敏度高、测量速度快、质量分馏稳定等特点, 对于低 Re 样品准确测量具有明显的优势 (李杰等, 2007; Li *et al.*, 2010a)。激光剥蚀-多接收等离子体联用技术是 Re-Os 同位素分析技术发展的新趋势, 然而由于其丰度较低, 并且母体 ¹⁸⁷Re 与衰变子体 ¹⁸⁷Os 具有相同质量数, 导致该技术目前只是适用于含量高、年龄老的辉钼矿样品的原位定年中 (Hogmalm *et al.*, 2019), 很难将其高空间分辨率的优势发挥出来。

3 难熔元素和同位素分析技术的难点和存在问题

¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os 放射性同位素体系在同位素定年和示踪方面, 已在国内外得到了广泛的应用 (Xu *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2010b; Huang *et al.*, 2015; Gong *et al.*, 2020), 然而 ¹⁹⁰Pt-¹⁸⁶Os、¹⁸²Hf-¹⁸²W 同位素体系, 由于地球样品中上述元素和同位素的超低丰度, 针对它们的高精度分析十分困难, 部分关键技术仅被欧美少数国家掌握, 仅几个国外实验室具备 ¹⁹⁰Pt-¹⁸⁶Os、¹⁸²Hf-¹⁸²W 同位素的分析能力, 我国还处在研发这些同位素分析技术的起步阶段, 仍然少见有对天然样品 ¹⁹⁰Pt-¹⁸⁶Os 和 ¹⁸²Hf-¹⁸²W 同位素数据的报道。

制约着 Pt-Re-Os 同位素体系广泛应用有以下难点和问题: (1) Pt、Re 和 Os 在地质样品中的含量低 (一般在 10⁻¹² ~ 10⁻⁹), 而且 ¹⁹⁰Pt 的丰度非常低 (0.014%), 半衰期很长, 自然界的 ¹⁸⁶Os/¹⁸⁸Os 的同位素比值变化较小, 这就需要大量富集 Os 从而保证 Os 同位素组成测试的精度和准确度, 因此对样品的化学制备和质谱测定要求都很高; (2) “块金效应”的影响, 自然界中, Pt 和 Os 倾向进入副矿物相中, 而这些副矿物通常非均匀性分布于硅酸盐岩石中, 导致含量结果的重现性差; (3) 同位素稀释法是 Pt-Re-Os 同位素分析中常用的方法, 在样品的分解过程中, 样品与稀释剂中的 Pt、Re 和 Os 之间通常很难达到同位素平衡; (4) 相对于在地质样品中的很

低含量的 Pt、Re 和 Os, 其全流程空白影响严重; (5) 目前国际上缺乏 Pt-Re-Os 同位素参考标样, 尤其是 Pt-Os 同位素参考标样, 影响了对数据结果准确度的考虑。

Pt-Re-Os 同位素体系高精度测试要求准确测量 Pt、Re 和 Os 的含量以及 $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值, 难点和关键点是 $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值的高精度测试, 需要从化学前处理和仪器测量两个方面进行技术的改进。化学前处理方面, 可采用火试金方法从大量样品中预富集 Os, 该方法不仅可以避免样品化学前处理过程中 Os 的丢失问题, 而且取样量大 ($>20\text{g}$), 非常适合低含量样品的富集, 但该方法存在的问题是空白较高以及 Re 的回收率低。需要尝试不同试剂配比, 保障样品中 Pt-Re-Os 有效回收的同时降低全流程空白。仪器测量方面, 拟采用热电离质谱测定 Os 同位素, 通过优化质谱测量条件 (例如: 助发剂、点样方式以及氧校正方式等), 提高 Os 的灵敏度以及降低干扰。Pt 和 Re 的含量采用 MC-ICP-MS 或 ICP-MS 测定, 拟采用在分离后的 Pt 和 Re 样品中加入 Ir, 通过在线监控 Ir 的同位素分馏来校正仪器的质量分馏。

^{182}Hf - ^{182}W 同位素实际上是一个灭绝核素体系, ^{182}Hf 的半衰期很短, 在地球的形成早期或者更早到太阳系形成时, 几乎所有的 ^{182}Hf 都已经衰变成了 ^{182}W , 因此, 对地球样品开展该同位素体系分析主要是获取样品的 W 同位素比值, 特别是关注 $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ 比值。 $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ 比值在地球样品中的变化范围非常小, 只有当分析精度优于 5×10^{-6} , 才能有效识别地球深部核幔和核幔边界微小的 W 同位素比值差异。目前, W 同位素的化学分离和提纯方法较为繁琐, 回收率不高 (85% 或者更低), 质谱分析过程冗长, 分析方法亟待改进。要获得高精度的 W 同位素分析数据, 需要从化学分离和质谱测定两大方面着手: 化学分离方面, 需要尝试不同种类的树脂等, 在保障 W 近乎全部回收的同时并显著降低实验本底; 质谱测定方面, 需对质谱测定条件进行优化, 提高质谱测定过程中的分辨率以规避干扰元素的影响, 选用效果最佳的锥组合等, 最终实现高精度 W 同位素分析。

Re-Os 同位素体系的高精度分析技术和示踪应用方面, 我国的多个实验室已具备可与国外高水平 Re-Os 同位素实验室媲美的分析能力, 已发表大量的相关的研究成果。例如, 用 Re-Os 同位素定年揭示出对很多金属矿床的成矿年龄, 同时利用 Re-Os 同位素成分和 PGE 联合揭示出多个疑难金属矿床和复杂油气藏形成机制。然而, 国内外普遍面临的一个问题是, 使用 Re-Os 同位素方法对矿石矿物和油气藏的精确年代测定仍存在瓶颈, 这是因为目前国内外发表的大量 Re-Os 同位素定年数据, 如金属矿床的针对辉钼矿以及特别是低 Re、Os 含量的硫化物 (黄铁矿、黄铜矿等) 的定年误差在 10% 左右甚至更高, 对油气藏的 Re-Os 定年误差甚至高达 20% 以上, 相对于得到广泛应用的铅石的 U-Pb 同位素定年数据, 其年龄分析误差可小于 1%、甚至优于 1‰, 目前 Re-Os 同位素定年误差仍然比较高。另一方面, 一些重要的金属矿

床中并不含适合 Re-Os 同位素定年的辉钼矿载体, 针对广泛产出的低 Re、Os 含量的金属硫化物 (如黄铜矿和黄铁矿等), Re-Os 同位素定年的成功率太低, 并且即使能获取年龄数据但是其误差仍然较大。目前迫切需要研发更高精度的 Re-Os 同位素分析技术以大幅提升定年的成功率和准确性。

铂族元素 (PGE) 的分析技术是一个相对成熟的技术, 但是由于大部分地球样品中的 PGE 含量很低, 一些铂族元素的含量低到 $10^{-12} \sim 10^{-9}$ 级别, 高精度的准确分析仍然是一个国内外的难题。上述 PGE 的多种分析技术通常获得的大部分铂族元素的分析精度大多数大于 10% 或 10% 左右, 仍然难以满足研究所需要的更高精度要求。因此, 迫切需要优化和革新 PGE 元素的化学分离和仪器分析技术, 力争将分析精度提升到 5% 或更好, 这仍然是地球化学家的一项艰巨任务。

4 应用展望

4.1 难熔元素和同位素体系示踪地球深部过程

由于 Pt、Re 和 Os 是强的亲铁性元素而在地核中富集, 并且 Pt、Re 和 Os 这三个元素在固态-液态金属相间的总分配系数大小顺序为 $D_{\text{Os}} > D_{\text{Re}} > D_{\text{Pt}}$ (Cook *et al.*, 2004), 地球内核结晶后外核的 Pt/Os 和 Re/Os 比值会升高, 随着时间的演化, 外核中的 $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值增长较高, 因此, 地球外核的 Os 同位素组成通常高于球粒陨石型地幔值, 是富集放射性成因 ^{186}Os 和 ^{187}Os 的主要源区。外核 Os 含量比地幔中的高很多 (大约为 100 ~ 300 倍), 如果起源于 D'' 层的地幔柱物质受到很少量 (小于 0.5%) 外核物质的加入, 那么将会升高 $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值, 产生放射性 ^{186}Os 和 ^{187}Os 双富集现象。因此, 这两个同位素体系是目前唯一可以有效区分地核、地幔和地壳物质源区的同位素地球化学研究手段, 特别适合研究壳-幔相互作用以及核-幔相互作用等前沿问题 (Shirey and Walker, 1998)。

同样的, 对可能来自核幔边界的镁铁质和超镁铁质岩石高精度的 W 同位素分析也是示踪地球深部过程如核幔反应的另一有效手段。在地球早期核幔分异过程中, 地核物质的 $\mu^{182}\text{W} < 0$, 被称为 W 同位素负异常, 而分异出的地幔物质通常是正值; 如果来自核幔边界的样品呈现出 W 同位素负异常, 则表明有外核物质加入到下地幔之中 (图 3; Mundl *et al.*, 2017)。因此, Pt-Re-Os 和 W 同位素体系可以共同来示踪核幔边界是否存在核幔反应, 并且可以相互验证。已有国外科学家开展过 Pt-Re-Os 和 W 同位素体系对核幔反应的示踪研究, 但是为数不多的成果得出相互矛盾的认识, 如早期的研究表明年轻的洋岛苦橄岩和玄武岩的 Pt-Re-Os 同位素成分显示出 ^{186}Os 和 ^{187}Os 双富集现象, 指示出可能有核幔反应 (Brandon *et al.*, 1998); 而 W 同位素成分研究则显示所研究的样品没有 W 同位素负异常 (Scherstén *et al.*, 2004), 似乎不支持核幔反应。需要指出的是目前相关的高精度的 Pt-

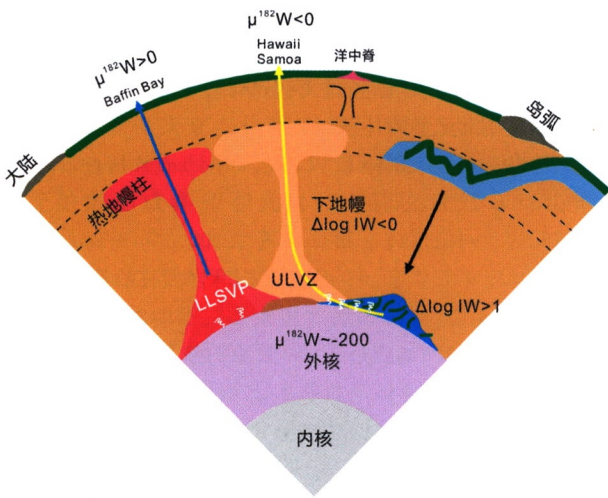


图3 核幔边界(CMB)W同位素组成变化示意图(据Yoshino *et al.*, 2020)

ULVZ-超低速区; LLSVP-大低速省

Fig. 3 Schematic drawing of W isotope modification at the core-mantle boundary (CMB) (after Yoshino *et al.*, 2020)
ULVZ-Ultra-Low Velocity Zone; LLSVP-Large Low Shear Velocity Province

Os和W同位素数据仍然是非常有限的,也较少对能记录地球早期历史的样品如太古代科马提岩和更多的来自核幔边界的玄武岩样品等的研究,迫切需要积累大量的相关数据,才能对核幔反应这一科学问题做进一步的深入探讨。

人类目前还难以获取地球深部样品,缺少有效直接观测手段,对地球深部过程(如核幔边界、下地幔组成和物质循环)的了解还相当贫乏。未来需要创建更高精度的Pt-Os和Hf-W放射性同位素分析技术,据此对可能来源于地球深部如核幔边界的样品(如科马提岩、大火成岩省苦橄岩、深源橄榄岩等),特别是对科马提岩和有更低Pt、Os、W的玄武岩,开展更精准的Pt-Re-Os同位素和Hf-W同位素分析,识别¹⁸⁶Os和¹⁸⁷Os双富集和W同位素负异常是否存在,进而揭示地球深处是否发生核幔反应、以及可能的核-幔和幔-幔之间的物质交换和循环过程;另外,橄榄陨铁等陨石由橄榄石(硅酸盐相)和铁镍金属(金属相)组成,是地球深部核幔边界的最佳类似物,通过对橄榄陨铁陨石等开展精细的同位素-PGE研究,查明小行星早期形成的核幔边界的组成特征和形成过程,可为理解地球深部核幔边界的成分和成因提供有力佐证;开展含金刚石的深源橄榄岩和铬铁矿的Pt-Re-Os多元同位素系统分析,可望查明不同深度地幔物质组成特征和地幔物质循环过程;据此改进或建立地球深部核-幔和幔-幔物质再循环演化模型,深化对地球内部运行机制的认识。

4.2 金属矿床的高精度定年和示踪应用

Re-Os同位素体系可以对金属矿床直接定年,然而国内外对矿石矿物的年代测定仍面临瓶颈,目前Re-Os同位素定

年误差在10%左右,大幅提升定年精度的分析技术成为造山型Au矿床、斑岩矿床、MVT Pb-Zn矿床等矿床类型研究进一步发展的迫切需要。与热液矿物的Ar-Ar、Rb-Sr、Sm-Nd和U-Pb定年体系相比,Re-Os同位素定年是目前唯一、可直接厘定与金相关的硫化物形成时代的定年体系(Selby and Creaser, 2004)。前人针对含辉钼矿、高Re硫化物和低Re单一时代硫化物的造山型Au成矿系统开展了大量的Re-Os定年工作,取得了较为精确的定年结果(Arne *et al.*, 2001; Morelli *et al.*, 2007; Steven *et al.*, 2015)。然而造山型Au矿床通常具有更为复杂的硫化物时代,如(变)沉积岩容矿的造山型Au矿床通常发育多时代硫化物、硫化物含有大量矿物包裹体、低Re硫化物与高成熟度沥青共生等现象(Wang and Groves, 2018; Wang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020, 2021a, b)。因此,实现复杂造山型Au矿床Re-Os定年突破,首先需要在精细矿床解剖基础上,借助现代LA-ICP-MS、TOF-SIMS、Nano-SIMS等手段开展矿物全方位分析,完成不同阶段矿石矿物精确识别和高纯提取,可提高造山型Au矿床Re-Os定年成功率和数据解释合理性。例如,针对含多时代硫化物造山型Au矿床,需查明含金硫化物时代,采用分部熔融法,获得含金硫化物Re-Os年龄;针对含包裹体的硫化物或者与沥青共生硫化物,可查明矿物共生序列,选择成矿期共生矿物对开展Re-Os定年(Hall *et al.*, 2021)。

斑岩矿床作为最为典型的岩浆热液矿床,其热液流体系统在斑岩成矿作用过程中起着至关重要的作用(Richards and Mumin, 2013; Henley *et al.*, 2015)。而成矿岩体中的热液脉体则记录了斑岩矿床流体系统的演化过程。针对热液脉体期次以及成分的研究,可以揭示成矿流体的来源、演化路径以及金属卸载等问题(Zajacz *et al.*, 2010; Mungall *et al.*, 2015; 侯增谦等, 2020)。其中对各期次热液脉体的高精度定年工作,是近来有关热液流体研究的焦点和难点。根据各期次脉体高精度Re-Os定年,并结合岩体中锆石的高精度U-Pb定年,可以建立起斑岩铜矿岩浆-流体系统的时空格架(Yang *et al.*, 2009; Correa *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2017),对了解斑岩铜矿的成矿机理有了更深的认识。因此,将热液脉体的高精度Re-Os定年结合成矿岩体高精度U-Pb定年的研究方法应用于其他斑岩成矿系统,从而有望对斑岩成矿系统的金属富集机制以及成矿作用过程有进一步的认识。

盆地热卤水系统中沉积岩为容矿岩石的贱金属硫化物矿床作为金属Pb-Zn的最主要来源之一,一直是地学界关注研究和工业界找矿勘查的重点(Leach *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2014)。因沉积岩为容矿岩石的Pb-Zn矿床难以准确定年,矿床成因存在巨大的争论,从而制约了矿床理论研究和找矿勘探发展。而Re-Os同位素体系是疑难金属矿床定年的可靠手段之一,例如Hnatyshin *et al.* (2016)测试出加拿大Northern Baffin Island地区Nanisivik矿床黄铁矿Re-Os等时线年龄为 1115 ± 52 Ma, Liu *et al.* (2015)报道了云南地区富乐矿床方铅矿-闪锌矿物对的Re-Os等时线年龄为 $20.4 \pm$

3.2Ma,数据成果很好约束了 Pb-Zn 矿床成矿年龄。需要指出的是,因沉积岩为容矿岩石的贱金属硫化物矿床往往含有较高的沥青等有机质,在 Re-Os 同位素测年时,需对样品精细处理(Song *et al.*, 2020)。

4.3 油气藏的定年和示踪应用

油气藏的形成需要烃源岩、储集层和盖层及烃源岩成熟生烃、运移通道开启和圈闭形成等一系列要素和过程在时间和空间上的配合,因此揭示油气成藏历史是解决油气藏形成与分布规律的关键。Re 和 Os 易于被有机物捕获而富集,可长期稳定地保存在烃源岩、原油和沥青中并可以保持良好的封闭性,因此 Re-Os 同位素体系是直接对油气藏进行定年和烃源示踪研究的重要手段(Selby and Creaser, 2005; 沈传波等, 2011; 赛彦明等, 2020)。

近年来,尽管 Re-Os 同位素体系在含油气系统的生油成藏、热裂解和热化学硫酸盐还原反应等事件的定年以及油源示踪方面取得了一系列新的进展(Finlay *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2018, 2019; Georgiev *et al.*, 2019),但油气藏的 Re-Os 同位素定年目前仍存较多问题。

首先,原油的 Re 和 Os 含量一般较低,且其消解样品量受压力和容器限制,如果要实现精确的 Re-Os 同位素成分分析还是具挑战性的(Chu, 2021; Chu *et al.*, 2015b; 李超等, 2010, 2011; 李杰等, 2018)。一般认为原油和低成熟度沥青所构建的 Re-Os 等时线年龄指示原油生成期,而焦沥青构建的 Re-Os 等时线年龄指示原油热裂解、干气生成的时代。此外,烃源岩热模拟生烃实验证明原油可以从其烃源岩继承 Re 和 Os 以及 Os 同位素组成($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$; Cumming *et al.*, 2014; Rooney *et al.*, 2012),Os 同位素组成因此可用于原油烃源岩的示踪。

其次,原油中的 Re 和 Os 主要赋存在其沥青质中,但赋存状态仍不清楚(Selby *et al.*, 2007)。沥青质有渐进沉淀的性质,先沉淀组分的 Re 和 Os 丰度一般更高(DiMarzio *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019; Mahdaoui *et al.*, 2013)。但按照沉淀顺序,沥青质次组分 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的变化相当复杂。沥青质的渐进散失会降低原油的 Re 和 Os 含量并可能引起 Re-Os 同位素组成变化,不利于多个原油样品构建精确的 Re-Os 等时线年龄。

再者,除沥青质散失以外,多个原油样品构建的等时线的弊端还包括不同的原油样品之间可能存在不同 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始比、不同时、多样的地质改造等也是不利于构建 Re-Os 同位素定年等时线。例如,原油 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 在含油气盆地尺度上均一机制认识的不足引发对 Re-Os 年龄地质意义的困惑。Georgiev *et al.* (2016)提出用单个原油进行定年以规避以上弊端,即用不同碳数正构烷烃分离同一原油得到的沥青质和 maltene 构建 Re-Os 等时线年龄。此外,也有用沥青质次组分进行 Re-Os 同位素定年的可能,即沥青质次组分之间不同的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 组成可能是由封闭体系中 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 比值

的变化所引起的,可进行 Re-Os 同位素等时线定年。目前,这种定年方法的优点是相对于多个原油样品构建的等时线,其定年结果受沥青质散失的影响更小,但是具体如何实现以及年龄的地质意义尚有待探讨。

原油 Re-Os 同位素体系和定年应用的复杂性在日益增长的实验和实践中逐渐显现。目前对 Re 和 Os 在含油气系统中的元素和同位素体系特征及其地球化学行为的认识仍然不能满足定年的要求,尚需回答以下重要问题:原油中 Re 和 Os 的主要来源(烃源岩或者盆地流体)、Re 和 Os 在原油中的存在形式、各种地质过程(如原油的热裂解和热化学硫酸盐还原反应等)中不同有机质相态之间 Re 和 Os 的传递与体系演化等。另一方面,针对原油 Re-Os 同位素定年的标样还是非常缺乏的,如最近对 NIST RM 8505 原油标样的分析研究表明,它可能并不适合作为油气 Re-Os 定年的年龄标样(Hurtig *et al.*, 2020),因此研发更适合油气藏定年的标样,仍然是一个迫切需要解决的问题。

未来需要研发出适合油气成藏 Re-Os 同位素可靠、精细的直接测年技术,建立 Re-Os 同位素与铂族元素(PGE)相结合的烃源岩示踪新方法,同时筛选出适合作为油气藏样品 Re-Os-PGE 分析的标样;同时针对代表性含油气系统开展研究,通过对储层沥青、原油和烃源岩的 Re-Os 同位素年龄的多层次分析和对比,并对烃源岩开展系统的 Os 同位素和铂族元素(PGE)示踪,厘定储层沥青和原油的形成年龄,探讨油气生烃、充注和调整改造过程,重建油气成藏演化路径,揭示复杂含油气系统的油气成藏历史,最终解决油气藏勘探中遇到的相关难题。

5 结论

(1)Re-Os 放射性同位素定年技术是能直接对金属矿床、油气藏、含有机质沉积岩准确年龄测定的技术手段,但是目前 Re-Os 同位素定年误差仍较大,迫切需要优化改进分析技术,大幅提高 Re-Os 同位素定年的准确度和成功率。

(2)Pt-Re-Os 和 W 同位素的分析技术需要简化繁琐的化学分离流程和提高仪器分析的效率,同时探索建立新的化学分离和仪器分析方法,进一步提高分析精度,实现对更低 Pt、Re、Os 和 W 含量样品的准确分析,才能更有效地示踪地球深部物质循环过程。

(3)PGE 元素分析技术尚需改进,分析精度仍需要进一步提升。

致谢 感谢孙亚莉研究员和屈文俊研究员提出了建设性的修改建议。

References

Alard O, Griffin WL, Lorand JP, Jackson SE and O'Reilly SY. 2000.

- Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulphides. *Nature*, 407(6806): 891–894
- Archer GJ, Mundl A, Walker RJ, Worsham EA and Bermingham KR. 2017. High-precision analysis of $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ and $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ by negative thermal ionization mass spectrometry: Per-integration oxide corrections using measured $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. *International Journal of Mass Spectrometry*, 414: 80–86
- Arne DC, Bierlin FP, Morgan JW and Stein HJ. 2001. Re-Os dating of sulfides associated with gold mineralization in central Victoria, Australia. *Economic Geology*, 96(6): 1455–1459
- Birk JL, Barman MR and Capmas F. 1997. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostandards Newsletter*, 21(1): 10–27
- Brandon AD, Walker RJ, Morgan JW, Norman MD and Prichard HM. 1998. Coupled ^{186}Os and ^{187}Os evidence for core-mantle interaction. *Science*, 280(5369): 1570–1573
- Campbell AJ and Humayun M. 1999. Trace element microanalysis in iron meteorites by laser ablation ICPMS. *Analytical Chemistry*, 71(5): 939–946
- Chu ZY, Yan Y, Chen Z, Guo JH, Yang YH, Li CF and Zhang YB. 2015a. 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, Li CF, Chen Z, Xu JJ, Di YK and Guo JH. 2015b. 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, Xu JJ, Li CF, Yang YH and Guo JH. 2020. A chromatographic method for separation of tungsten (W) from silicate samples for high-precision isotope analysis using negative thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 92(17): 11987–11993
- Chu ZY. 2021. Analytical methods for Os isotope ratios and Re-PGE mass fractions in geological samples. *Frontiers in Chemistry*, 8: 615839
- Correa KJ, Rabbia OM, Hernández LB, Selby D and Astengo M. 2016. The timing of magmatism and ore formation in the El Abra porphyry copper deposit, northern Chile: Implications for long-lived multiple-event magmatic-hydrothermal porphyry systems. *Economic Geology*, 111(1): 1–28
- Cook DL, Walker R. J., Horan MF, Wasson JT and Morgan JW. 2004. Pt-Re-Os systematics of group II AB and III AB iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6): 1413–1431
- Creaser RA, Sannigrahi P, Chacko T and Selby D. 2002. Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: A test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada sedimentary basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19): 3441–3452
- Cumming VM, Selby D, Lillis PG and Lewan MD. 2014. Re-Os geochronology and Os isotope fingerprinting of petroleum sourced from a Type I lacustrine kerogen: Insights from the natural Green River petroleum system in the Uinta Basin and hydrous pyrolysis experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 138: 32–56
- Dale CW, Macpherson CG, Pearson DG, Hammond SJ and Arculus RJ. 2012. Inter-element fractionation of highly siderophile elements in the Tonga Arc due to flux melting of a depleted source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89: 202–225
- Day JMD and Walker RJ. 2015. Highly siderophile element depletion in the Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 423: 114–124
- Day JMD, Waters CL, Schaefer BF, Walker RJ and Turner S. 2016. Use of hydrofluoric acid desilicification in the determination of highly siderophile element abundances and Re-Pt-Os isotope systematics in mafic-ultramafic rocks. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(1): 49–65
- DiMarzio JM, Georgiev SV, Stein HJ and Hannah JL. 2018. Residency of rhenium and osmium in a heavy crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 180–200
- 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, 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, 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)
- Finlay AJ, Selby D and Osborne MJ. 2011. Re-Os geochronology and fingerprinting of United Kingdom Atlantic margin oil: Temporal implications for regional petroleum systems. *Geology*, 39(5): 475–478
- Fischer-Gödde M, Becker H and Wombacher F. 2011. Rhodium, gold and other highly siderophile elements in orogenic peridotites and peridotite xenoliths. *Chemical Geology*, 280(3–4): 365–383
- 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 NTIMS. *Chemical Geology*, 483: 151–161
- Georgiev SV, Stein HJ, Hannah JL, Yang G, Markey RJ, Dons CE, Pedersen JH and Di Primio R. 2019. Comprehensive evolution of a petroleum system in absolute time: The example of Brynhild, Norwegian North Sea. *Chemical Geology*, 522: 260–282
- Gong XH, Xu JF, Liu XJ, Huang XX, Zhang ZG, Zhou HL, Yang ZY and Zhao WX. 2020. Widespread Os-isotopically ultradepleted mantle domains in the Paleo-Asian oceanic upper mantle: Evidence from the Paleozoic Tianshan ophiolites (NW China). *International Journal of Earth Sciences*, 109(4): 1421–1438
- Hall WS, Stein HJ, Kylander-Clark ARC, Hitzman MW, Kuiper YD, Knight C and Enders MS. 2021. Diagenetic and epigenetic mineralizing events in the Kalahari copper belt, Botswana: Evidence from Re-Os sulfide dating and U-Th-Pb xenotime geochronology. *Economic Geology*, 116(4): 863–881
- Halliday AN, Lee DC, Christensen JN, Rehkämper M, Yi W, Luo XZ, Hall CM, Ballentine CJ, Pettke T and Stirling C. 1998. Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(6): 919–940
- Henley RW, King PL, Wykes JL, Renggli CJ, Brink FJ, Clark DA and Troitzsch U. 2015. Porphyry copper deposit formation by sub-volcanic sulphur dioxide flux and chemisorption. *Nature Geoscience*, 8(3): 210–215
- Hnatyshin D, Kontak DJ, Turner EC, Creaser RA, Morden R and Stern RA. 2016. Geochronologic (Re-Os) and fluid-chemical constraints on the formation of the Mesoproterozoic-hosted Nanisivik Zn-Pb deposit, Nunavut, Canada: Evidence for early diagenetic, low-temperature conditions of formation. *Ore Geology Reviews*, 79: 189–217
- 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
- Hou ZQ, Yang ZM, Wang R and Zheng YC. 2020. Further discussion on porphyry Cu-Mo-Au deposit formation in Chinese mainland. *Earth Science Frontiers*, 27(2): 20–44 (in Chinese)
- Horan MF, Morgan JW, Lipin B, Walker RJ. 1993. Re-Os isotopes in chromites from the Stillwater Complex: Mixing of magmas from nondepleted sources. *Eos*, 74: 121
- Huang F, Chen JL, Xu JF, Wang BD and Li J. 2015. Os-Nd-Sr isotopes in Miocene ultrapotassic rocks of southern Tibet: Partial melting of a pyroxenite-bearing lithospheric mantle? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 163: 279–298
- Hurtig NC, Georgiev SV, Zimmerman A, Yang G, Goswami V, Hannah

- JL and Stein HJ. 2020. Re-Os geochronology for the NIST RM 8505 crude oil: The importance of analytical protocol and uncertainty. *Chemical Geology*, 539: 119381
- Ireland TJ, Walker RJ and Garcia MO. 2009. Highly siderophile element and ^{187}Os isotope systematics of Hawaiian picrites; Implications for parental melt composition and source heterogeneity. *Chemical Geology*, 260(1–2): 112–128
- Ireland TJ, Walker RJ and Brandon AD. 2011. ^{186}Os - ^{187}Os systematics of Hawaiian picrites revisited: New insights into Os isotopic variations in Ocean Island basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(16): 4456–4475
- Ishikawa A, Senda R, Suzuki K, Dale CW and Meisel T. 2014. Re-evaluating digestion methods for highly siderophile element and ^{187}Os isotope analysis: Evidence from geological reference materials. *Chemical Geology*, 384: 27–46
- Kleine T, Münker C, Mezger K and Palme H. 2002. Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature*, 418(6901): 952–955
- Leach DL, Bradley DC, Huston D, Pisarevsky SA, Taylor RD and Gardoll SJ. 2010. Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history. *Economic Geology*, 105(3): 593–625
- Lee DC and Halliday AN. 1995. Hafnium-tungsten chronometry and the timing of terrestrial core formation. *Nature*, 378(6559): 771–774
- Lee DC and Halliday AN. 1996. Hf-W isotopic evidence for rapid accretion and differentiation in the early solar system. *Science*, 274(5294): 1876–1879
- Lee DC and Halliday AN. 1997. Core formation on Mars and differentiated asteroids. *Nature*, 388(6645): 854–857
- Lee DC, Halliday AN, Snyder GA and Taylor LA. 1997. Age and origin of the moon. *Science*, 278(5340): 1098–1103
- Li C, Qu WJ, Du AD and Sun WJ. 2009. 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, Wang DH, Chen ZH and Du AD. 2010. Advances in the study of the Re-Os isotopic system of organic-rich samples. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 29(4): 421–430 (in Chinese with English abstract)
- Li C, Qu WJ, Wang DH, Chen ZH, Du AD and Zhang CQ. 2011. Dissolving experimental research of Re-Os isotope system for bitumen samples. *Rock and Mineral Analysis*, 30(6): 688–694 (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, Liang XR, Xu JF, Suzuki K and Dong YH. 2010a. 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, Xu JF, Suzuki K, He B, Xu YG and Ren ZY. 2010b. Os, Nd and Sr isotope and trace element geochemistry of the Muli picrites: Insights into the mantle source of the Emeishan Large Igneous Province. *Lithos*, 119(1–2): 108–122
- Li J, Zhong LF, Tu XL, Hu GC, 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, Zhao PP, Liu JG, Wang XC, Yang AY, Wang GQ and Xu JF. 2015. Reassessment of hydrofluoric acid desilicification in the Carius tube digestion technique for Re-Os isotopic determination in geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(1): 17–30
- 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 XW, Li C, Pei HX, Zhou LM, Qu WJ and Du AD. 2021. Purified $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$: A new low-blank medium for Re-Os dating of black shale. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 45(2): 313–323
- Li Y, Selby D, Condon D and Tapster S. 2017. Cyclic magmatic-hydrothermal evolution in porphyry systems: High-precision U-Pb and Re-Os geochronology constraints on the Tibetan Qulong porphyry Cu-Mo deposit. *Economic Geology*, 112(6): 1419–1440
- Liu JJ, Selby D, Obermajer M and Mort A. 2018. Rhenium-osmium geochronology and oil-source correlation of the Duvernay petroleum system, Western Canada sedimentary basin: Implications for the application of the rhenium-osmium geochronometer to petroleum systems. *AAPG Bulletin*, 102(8): 1627–1657
- 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
- Liu YY, Qi L, Gao JF, Ye L, Huang ZL and Zhou JX. 2015. Re-Os dating of galena and sphalerite from lead-zinc sulfide deposits in Yunnan province, SW China. *Journal of Earth Science*, 26(3): 343–351
- Mahdaoui F, Reisberg L, Michels R, Hautevelle Y, Poirier Y and Girard JP. 2013. Effect of the progressive precipitation of petroleum asphaltene on the Re-Os radioisotope system. *Chemical Geology*, 358: 90–100
- Mei QF, Yang JH and Yang YH. 2018. An improved extraction chromatographic purification of tungsten from a silicate matrix for high precision isotopic measurements using MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(4): 569–577
- 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 Brüggmann G. 2003b. Re-Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material. *Chemical Geology*, 201(1–2): 161–179
- Morelli R, Creaser RA, Seltmann R, Stuart FM, Selby D and Graupner T. 2007. Age and source constraints for the giant Muruntau gold deposit, Uzbekistan, from coupled Re-Os-He isotopes in arsenopyrite. *Geology*, 35(9): 795–798
- Morgan JW and Walker RJ. 1989. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations. *Analytica Chimica Acta*, 222(1): 291–300
- Mundl A, Touboul M, Jackson MG, Day JMD, Kurz MD, Lekic V, Helz RT and Walker RJ. 2017. Tungsten-182 heterogeneity in modern ocean island basalts. *Science*, 356(6333): 66–69
- Mungall JE, Brenan JM, Godel B, Barnes SJ and Gaillard F. 2015. Transport of metals and sulphur in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles. *Nature Geoscience*, 8(3): 216–219
- 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
- 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
- Peters BJ, Mundl-Petermeier A, Horan MF, Carlson RW and Walker RJ. 2019. Chemical separation of tungsten and other trace elements for

- TIMS isotope ratio measurements using organic acids. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(2): 245–259
- Qi L, Zhou MF and Wang CY. 2004. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(10): 1335–1339
- 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, Wang CY and Sun M. 2007. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion. *Geochemical Journal*, 41(6): 407–414
- Qin LP, Dauphas N, Janney PE and Wadhwa M. 2007. Analytical developments for high-precision measurements of W isotopes in iron meteorites. *Analytical Chemistry*, 79(8): 3148–3154
- Quitté G, Birck JL, Capmas F and Allègre CJ. 2002. High precision Hf-W isotopic measurements in meteoritic material using negative thermal ionisation mass Spectrometry (NTIMS). *Geostandards Newsletter*, 26(2): 149–160
- 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 Zimmermann C. 2021. Optimisation of $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ Measurements by N-TIMS using amplifiers equipped with $10^{13}\ \Omega$ Resistors. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 45(2): 287–311
- Richards JP and Mumin AH. 2013. Magmatic-hydrothermal processes within an evolving Earth; Iron oxide-copper-gold and porphyry Cu \pm Mo \pm Au deposits. *Geology*, 41(7): 767–770
- 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
- Roy-Barman M and Allègre CJ. 1995. $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ in oceanic island basalts: Tracing crust recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 129: 145–61
- Sai YM, Tian H, Li J, Liu YS, Zhang B and Liu JJ. 2020. Recent research progresses on Re-Os geochronology and Re-Os elemental and isotopic systematics in petroleum systems. *Natural Gas Geoscience*, 31(7): 939–951 (in Chinese with English abstract)
- Savard D, Barnes SJ and Meisel T. 2010. Comparison between nickel-sulfur fire assay Te co-precipitation and isotope dilution with high-pressure Asher acid digestion for the determination of platinum-group elements, rhenium and gold. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34(3): 281–291
- Scherstén A, Elliott T, Hawkesworth C and Norman M. 2004. Tungsten isotope evidence that mantle plumes contain no contribution from the Earth's core. *Nature*, 427(6971): 234–237
- 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 and Creaser RA. 2005. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using rhenium-osmium isotopes. *Science*, 308(5726): 1293–1295
- Selby D, Creaser RA and Fowler MG. 2007. Re-Os elemental and isotopic systematics in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2): 378–386
- Shen CB, Selby D, Mei LF, Ruan XY, Hu SZ, Liu ZQ and Peng L. 2011. Advances in the study of Re-Os geochronology and tracing of hydrocarbon generation and accumulation. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 31(4): 87–93 (in Chinese with English abstract)
- Shirey SB and Walker RJ. 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26: 423–500
- Song YC, Hou ZQ, Xue CD and Huang SQ. 2020. New mapping of the world-class Jinding Zn-Pb deposit, Lanping basin, Southwest China: Genesis of ore host rocks and records of hydrocarbon-rock interaction. *Economic Geology*, 115(5): 981–1002
- Steven N, Creaser R, Wulff K, Kisters A, Eglinton B and Miller J. 2015. Implications of high-precision Re-Os molybdenite dating of the Navachab orogenic gold deposit, Namibia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 15(2–3): 125–130
- Sun YL, Sun M and Gong AH. 2000. Pre-concentration of platinum group elements with about 2.5g Nickel sulfide button. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 28(8): 1010–1012 (in Chinese with English abstract)
- 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
- Touboul M, Kleine T, Bourdon B, Palme H and Wieler R. 2007. Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals. *Nature*, 450(7173): 1206–1209
- Touboul M and Walker RJ. 2012. High precision tungsten isotope measurement by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 309: 109–117
- Trinquier A, Touboul M and Walker RJ. 2016. High-precision tungsten isotopic analysis by multicollection negative thermal ionization mass spectrometry based on simultaneous measurement of W and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios for accurate fractionation correction. *Analytical Chemistry*, 88(3): 1542–1546
- Völkening J, Köppe M and Heumann KG. 1991. Tungsten isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 107(2): 361–368
- Wang CM, Deng J, Carranza EJM and Lai XR. 2014. Nature, diversity and temporal-spatial distributions of sediment-hosted Pb-Zn deposits in China. *Ore Geology Reviews*, 56: 327–351
- 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)
- Wang QF and Groves DI. 2018. Carlin-style gold deposits, Youjiang Basin, China; Tectono-thermal and structural analogues of the Carlin-type gold deposits, Nevada, USA. *Mineralium Deposita*, 53(7): 909–918
- Wang QF, Groves DI, Deng J, Li HJ, Yang L and Dong CY. 2020. Evolution of the Miocene Ailaoshan orogenic gold deposits, southeastern Tibet, during a complex tectonic history of lithosphere-crust interaction. *Mineralium Deposita*, 55(6): 1085–1104
- Willbold M, Elliott T and Moorbath S. 2011. The tungsten isotopic composition of the Earth's mantle before the terminal bombardment. *Nature*, 477(7363): 195–198
- Xu JF, Suzuki K, Xu YG, Mei HJ and Li J. 2007. Os, Pb, and Nd isotope geochemistry of the Permian Emeishan continental flood basalts; Insights into the source of a large igneous province. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(8): 2104–2119
- Yang G, Du AD, Chen JF and Qu WJ. 2003. The Measurement of Pt in Rocks by Isotope Dilution ICP-MS. *Rock and Mineral Analysis*, 22(1): 5–9 (in Chinese with English abstract)
- Yang L, Deng J, Groves DI, Wang QF, Zhang L, Wu W, Qin K and Zhang QZ. 2020. Recognition of two contrasting structural- and mineralogical-gold mineral systems in the Youjiang Basin, China-

- Vietnam: Orogenic gold in the south and Carlin-type in the north. *Geoscience Frontiers*, 11(5): 1477–1494
- Yang L, Wang QF, Groves DI, Lu S, Li HJ, Wang P and Deng J. 2021a. Multiple orogenic gold mineralization events in a collisional orogen: Insights from an extruded terrane along the southeastern margin of the Tibetan Plateau. *Journal of Structural Geology*, 147: 104133
- Yang L, Wang QF, Large RR, Mukherjee I, Deng J, Li HJ, Yu HZ and Wang X. 2021b. Fluid source and metal precipitation mechanism of sediment-hosted Chang'an orogenic gold deposit, SW China: Constraints from sulfide texture, trace element, S, Pb, and He-Ar isotopes and calcite C-O isotopes. *American Mineralogist*, 106(3): 410–429
- Yang ZM, Hou ZQ, White NC, Chang ZS, Li ZQ and Song YC. 2009. Geology of the post-collisional porphyry copper-molybdenum deposit at Qulong, Tibet. *Ore Geology Reviews*, 36(1–3): 133–159
- Yin QZ, Jacobsen SB, Yamashita K, Blichert-Toft J, Télouk P and Albarède F. 2002. A short timescale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites. *Nature*, 418(6901): 949–952
- Yoshino T, Makino Y, Suzuki T and Hirata T. 2020. Grain boundary diffusion of W in lower mantle phase with implications for isotopic heterogeneity in oceanic island basalts by core-mantle interactions. *Earth and Planetary Science Letters*, 530: 115887
- Zajacz Z, Seo JH, Candela PA, Piccoli PM, Heinrich CA and Guillong M. 2010. Alkali metals control the release of gold from volatile-rich magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1–2): 50–56
- 取铼的系统研究. *岩矿测试*, 28(3): 233–238
- 李超, 屈文俊, 王登红, 陈郑辉, 杜安道. 2010. 富有机质地质样品 Re-Os 同位素体系研究进展. *岩石矿物学杂志*, 29(4): 421–430
- 李超, 屈文俊, 王登红, 陈郑辉, 杜安道, 张长青. 2011. 沥青样品 铼-钨同位素分析溶解实验研究. *岩矿测试*, 30(6): 688–694
- 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, 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
- 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 2006. 改进的卡洛斯塔管溶样 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
- 赛彦明, 田辉, 李杰, 刘银山, 张彬, 刘俊杰. 2020. 含油气系统 Re-Os 定年及 Re-Os 元素和同位素体系研究新进展. *天然气地球科学*, 31(7): 939–951
- 沈传波, Selby D, 梅廉夫, 阮小燕, 胡守志, 刘昭茜, 彭蕾. 2011. 油气成藏定年的 Re-Os 同位素方法应用研究. *矿物岩石*, 31(4): 87–93
- 孙亚莉, 孙敏, 巩爱华. 2000. 小镜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, 俎波. 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
- 杨刚, 杜安道, 陈江峰, 屈文俊. 2003. 同位素稀释等离子体质谱法测定岩石中的铂. *岩矿测试*, 22(1): 5–9

附中文参考文献

- 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, 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
- 侯增谦, 杨志明, 王瑞, 郑远川. 2020. 再论中国大陆斑岩 Cu-Mo-Au 矿床成矿作用. *地学前缘*, 27(2): 20–44
- 李超, 屈文俊, 杜安道, 孙文静. 2009. 铼-钨同位素定年法中丙酮萃