

金项目、科技部科技基础性专项
查项目联合资助

铼-钨法及其在矿床学中的应用

LAI-E FA JIQI ZAI KUANGCHUANGXUE ZHONG DE YINGYONG

杜安道 屈文俊 王登红 李 超 等著



地质出版社

项目、科技部科技基础性专项
项目联合资助

铼-钽法及其在矿床学中的应用

杜安道 屈文俊 王登红 李 超 等著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书是对国家地质实验测试中心 Re-Os 同位素实验室近 20 年研究工作的总结。内容主要包括: Re-Os 同位素系统基本原理和分析测试技术进展、Re-Os 同位素系统测试技术方法、Re-Os 同位素体系标准物质研制、Re-Os 同位素在金属硫化物等一些矿床研究中的应用、Pt-Os 定年法、双同位素稀释法、Os-Os 定年法和辉钼矿稳定性研究。

本书内容有繁有简,重点突出。对于从事实验室工作的同志有很好的参考作用,同时可供同位素地球化学、矿床学、岩石学等学科的师生、研究人员及广大地质人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

铼-钼法及其在矿床学中的应用/杜安道等著.

—北京:地质出版社,2012.5

ISBN 978-7-116-07601-3

I. ①铼… II. ①杜… III. ①同位素应用—采矿地质学 IV. ①P61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 040359 号

责任编辑:赵俊磊 蔡卫东

责任校对:王洪强

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号,100083

电 话:(010) 82324508 (邮购部);(010) 82324571 (编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@ gph.com.cn

传 真:(010) 82310759

印 刷:北京天成印务有限责任公司

开 本:787 mm × 1092 mm ¹/₁₆

印 张:12

字 数:350 千字

印 数:1—600 册

版 次:2012 年 5 月北京第 1 版

印 次:2012 年 5 月北京第 1 次印刷

定 价:50.00 元

书 号:ISBN 978-7-116-07601-3

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

序

同位素年代学是当代地质科学的重要学科分支，已经在地质学的方方面面发挥了重要作用。对于金属矿床来说，准确地测定一个矿床的形成时代，尤其是绝对年龄，无论是对于确定矿床的成矿期次，查明矿床的成因，总结矿床的和区域的成矿规律，还是确定找矿方向，指导地质工作的部署都具有重要的理论和现实意义。

长期以来，直到 20 世纪 80 年代，成矿年代的确定不得不依赖于对相关岩石、地层和构造活动的时代，但岩石和构造活动的同位素年龄并不等同于矿床的形成年龄。因此，无论是早期的 K-Ar 法、Rb-Sr 法、Sm-Nd 法，还是近期的锆石 SHRIMP U-Pb 法，虽然可以得到一个精确的数据，但对于矿床的形成时代来说仍然是间接的，甚至有隔靴搔痒之感。毫无疑问，以国家地质实验测试中心杜安道研究员、屈文俊研究员为核心的 Re-Os 同位素研究团队，率先在国内建立了 Re-Os 同位素测年的实验室，并且在辉钼矿、毒砂、黄铁矿、黄铜矿等金属矿物定年方面取得了成功，积累了一大批数据，奠定了利用同位素定年技术直接解决金属矿床成矿时代问题的坚实基础。

Re-Os 同位素实验室自建立以来，经过 20 多年的努力，在中国地质科学院、原地质矿产部、国土资源部、科技部和国家自然科学基金委员会等的支持下，通过实验室人员长期不懈的努力，在实验方面、样品制备、地质运用等方面都达到了国内外先进水平。同时，实验室与地质学界尤其是矿床地质研究工作密切结合，取得了显著成果。近年来，该实验室通过改进方法技术，研制新的实验流程，成功地将 Re-Os 同位素定年和示踪技术拓展到非金属矿物（如石墨、沥青）、基性-超基性岩浆岩和沉积岩（如灰岩）等新的领域，为 Re-Os 法在地质学中的新用途注入了新的活力，展示了新的前景。

祝贺本书的出版，并预祝 Re-Os 同位素定年方法得到新的发展。



2011 年 3 月 9 日

前 言

Re-Os 同位素系统定年法是一种直接测定金属矿床年龄的方法。Re 和 Os 都是高亲铁元素，与 Rb-Sr, Sm-Nd 等亲石元素同位素系统显著不同，在岩浆分异演化过程中主要富集在金属硫化物中，这使得直接测定金属硫化物矿床的年龄成为可能。并且，Re 属于中等不相容元素，Os 属于强相容元素，Re, Os 性质的差异使得 Re-Os 同位素能够很好地示踪成矿物质来源。Re-Os 同位素系统技术方法是把化学、物理学、质谱学，以及高精密分析测试和实验技术相结合的学科。Re-Os 同位素系统定年及地球化学研究已经成为矿床学乃至地质学领域不可或缺的技术之一。

多年来，我们主要致力于金属硫化物矿床定年和物质来源的研究，已在国内外矿床学的研究中发挥了重要作用。近年来，我们开展的富有机质地质样品 Re-Os 同位素体系的研究有助于了解全球气候的变化、古海洋的演化，以及金属成矿、油气成藏年代和来源，这会在解决能源危机，以及物质来源等重要地质问题上发挥重要作用。随着 Triton 等准确精密质谱仪的引进和分析技术的提高，我们还将在岩石的壳幔示踪、成矿期次的精确厘定、沉积岩精确定年等方面继续作出努力。

我们曾先后 4 次获得国家自然科学基金对 Re-Os 同位素系统研究的资助（项目批准号：49173164, 49973017, 40572062, 40972070），两次得到科技部科技基础性专项（项目批准号：G99—A—09a, 2006FY220500）对研制 Re-Os 标准物质的资助和中国地质大调查项目（项目批准号：1212010633903）对 Re-Os 法地质应用以及本书出版的资助，两次获得国土资源部科技成果二等奖。我们对这些资助和奖励表示衷心的感谢。

用本书建立的 Re-Os 年龄精确测定方法，通过与“973”项目“冈底斯—藏东斑岩铜钼金成矿作用”和“973”项目“大规模成矿作用与大型矿集区预测”，以及中国地质调查局地质大调查项目“全国矿产资源潜力评价”和“全国重要矿产和区域成矿规律研究”等多个国家级重大科研项目的合作研究，进行了国内外数百个不同类型矿床样品的 Re-Os 同位素系统研究，解决了长期

无法解决的金属矿床成矿年龄准确测定问题,为探讨大规模成矿作用发生的特点、成矿的地球动力学背景和成矿模型的建立,以及成矿预测提供了一定的理论依据。

本书是对 Re-Os 同位素实验室近 20 年来开展 Re-Os 同位素系统技术方法研究工作的总结与回顾。全书分为 8 章:

第 1 章 Re-Os 同位素系统基本原理和分析测试技术进展,由杜安道、李超、杨刚编写。

第 2 章 Re-Os 同位素系统测试技术方法,由杜安道、屈文俊、李超编写。

第 3 章 Re-Os 同位素体系标准物质研制,由屈文俊、杜安道、李超编写。

第 4 章 Re-Os 同位素在典型成矿带及典型矿床的应用,由李超编写。

第 5 章 Pt-Os 定年法的研究和应用探索,由杨刚、李超、杜安道编写。

第 6 章 高浓缩钨双同位素的制备及应用,由屈文俊、杜安道编写。

第 7 章 ^{187}Os - ^{186}Os 和 ^{187}Os - ^{188}Os 定年方法研究,由高洪涛、杜安道、屈文俊编写。

第 8 章 辉钼矿 Re-Os 同位素系统稳定性研究,由杜安道、吴澄宇、黄典豪编写。

最后,王登红对全书进行了校阅和修改。

研究工作是从 1990 年参加了美国劳伦兹实验室基金项目 Re-Os 同位素技术方法的研究开始的。以后不断得到美国地调局 Dr. John Morgan 在分析技术上的指导和帮助。由于国内当时没有回旋共振质谱仪 (RIMS),1991 年在国家自然科学基金和地质行业基金的联合资助下继续结合国内情况开展了等离子体质谱 (ICPMS) Re-Os 定年法的研究。1994 年在国内首次获得辉钼矿 Re-Os 定年方法的成功。同年通过了中国地质科学院科技处组织的方法鉴定。1998 年研究建立了负离子热表面电离质谱 (NTIMS) 测定 Re-Os 年龄的方法。2001 年研究建立了 Carius 管溶样 NTIMS 和 ICP-MS 准确测定 Re-Os 年龄的方法。与开始采用的碱熔方法相比 Carius 管溶样方法改善了稀释剂与样品中 Re, Os 的同位素交换平衡,大大提高了 Re, Os 含量以及 Re-Os 年龄的测量精度。从 1995 年至今又与 AIRIE Group, Department of Earth Resources, Colorado State University 和 U. S. Geological Survey 的 Dr. Holly Stain, Prof. Judith L. Hannah, Richard Markey 和 Dr. John Morgan 合作,开展了辉钼矿标准物质 HLP (GBW04435), JDC (GBW04436), Cu-Ni 硫化物矿石标准物质 JCBY 和海山

富钴结壳（正在申请国家一级标准物质）合作研究。感谢国际友人给予我们长期、耐心的帮助。

感谢国内的许多地质、矿床、地球化学方面的专家给我们提供宝贵样品并与我们真诚合作，共同努力开展了国内外上百个矿床的 Re-Os 同位素系统研究。按照参加顺序，其中国内合作时间较长的专家有芮宗瑶、黄典豪、吴澄宇、陈文明、毛景文、谢桂清、张作衡、李晓峰、侯增谦、杨竹森、曲晓明、丰成友、聂风军、刘妍、刘翼飞、唐菊兴、李光明、彭子成、薛春纪、王登红、陈郑辉、高兰、应丽娟、陈懋宏、郑有业、张刚阳、华仁民、陆建军、陶琰、彭建堂、符亚洲、胡瑞忠、漆亮、秦克章、韩春明、张连昌、孙晓明、石贵勇、高剑峰、黄树峰等；国外的专家有 Bernd Lehmann, Jan Pasava 等。

近 20 年来，在建立 Re-Os 同位素实验室和实验方法的过程中，杜安道、何红蓼、殷宁万、邹晓秋、孙亚莉、孙德忠、陈少珍、屈文俊、高洪涛、刘敦一、赵敦敏、王守业、王淑贤、王军芝、樊宏、曾法刚、陈江峰、杨刚、杨胜洪、任静、刘华、李超、谢烈文、靳新娣、周利敏、高炳宇、闫永红等同志先后参加了本实验室 Re-Os 同位素系统的技术方法的研究工作。我们曾共同奋斗，经历了失败、坎坷与成功的喜悦。由衷地感谢大家的辛勤努力与真诚合作。我们还要感谢家人多年来对我们研究工作的帮助，特别是周海生在初期选择 Re-Os 研究方向方面的重要建议和不断支持。岁月沧桑，殷宁万、邹晓秋和张宗清已离我们而去。我们衷心地感谢和怀念他们。

感谢陈毓川院士、李家熙所长、尹明所长、吴淑琪副所长、毛景文副所长、侯增谦所长、庄育勋所长长期以来给予我们研究工作多方面的支持与帮助。感谢陈江峰教授多年来对我们的研究工作不断地指导和帮助。

感谢何红蓼研究员对全书进行审阅和修改。感谢靳新娣研究员、储著银副研究员对本书部分章节进行审阅和修改。

著 者

2012 年 1 月 5 日

目 录

序

前 言

第 1 章 Re-Os 同位素系统基本原理和分析测试技术进展	(1)
1.1 Re-Os 同位素系统的基本性质	(2)
1.1.1 Re-Os 定年基本原理	(2)
1.1.2 Re-Os 同位素示踪原理	(3)
1.1.3 ^{187}Re 衰变常数的确定历史	(4)
1.1.4 与分析相关的 Re, Os 的一些化学性质	(5)
1.1.5 Re 与 Os 在自然界的分布和地球化学行为	(6)
1.1.6 Re-Os 同位素系统稳定性和封闭性	(14)
1.2 样品准备	(16)
1.2.1 样品挑选	(16)
1.2.2 样品分解方法	(17)
1.3 Re, Os 的化学分离方法	(22)
1.3.1 Re 的分离方法	(22)
1.3.2 Os 的分离方法	(24)
1.3.3 器皿清洗	(26)
1.4 质谱测定技术	(26)
1.4.1 负离子热电离质谱法	(26)
1.4.2 等离子体质谱法	(27)
1.4.3 多接收等离子体质谱法	(28)
1.5 稀释剂标定、标准、同位素稀释法和标准参考物质	(29)
1.5.1 稀释剂的准确标定	(29)
1.5.2 同位素稀释法	(29)
1.5.3 Re-Os 同位素系统标准物质	(30)
1.6 小结	(30)
1.6.1 当前 Re-Os 技术方法状况	(30)
1.6.2 正确采样和选样是 Re-Os 定年的关键	(30)
第 2 章 Re-Os 同位素系统测试技术方法	(32)
2.1 ICP-MS Re-Os 同位素比值测定	(32)
2.1.1 仪器设备与器皿	(32)
2.1.2 试剂与材料	(34)
2.1.3 器皿清洗	(34)
2.1.4 试样制备	(35)
2.1.5 ICP-MS Re, Os 同位素比值测定	(38)
2.2 N-TIMS Re-Os 同位素比值测定	(41)

2.2.1	仪器设备及器皿	(41)
2.2.2	试剂和材料	(41)
2.2.3	试样制备	(42)
2.2.4	N-TIMS 同位素比值测定	(43)
2.2.5	质量分馏效应和同位素干扰校正	(44)
2.3	Re, Os 含量, Os 同位素比值及年龄计算	(46)
2.3.1	Re, Os 含量的计算	(46)
2.3.2	稀释剂浓度标定中误差放大与最佳稀释度	(48)
2.3.3	同位素比值的计算	(49)
2.3.4	年龄和同位素比值测定中的不确定度	(50)
2.3.5	数据处理和结果表述	(51)
2.4	^{185}Re , ^{190}Os 稀释剂溶液的配制和标定	(53)
2.4.1	稀释剂贮存溶液的配制	(53)
2.4.2	稀释剂同位素组成的测定	(54)
2.4.3	稀释剂浓度的标定	(55)
2.5	同位素比值标准溶液的配制与测定	(56)
2.5.1	实验室内同位素比值标准贮存溶液和工作溶液的制备	(57)
2.5.2	实验室内同位素比值标准同位素组成的测定	(57)
2.6	常用 Re-Os 年龄标准物质的标准值	(57)
2.7	Re, Os 含量和年龄计算中所需核参数 (表 2.14 至表 2.19)	(59)
第 3 章	Re-Os 同位素体系标准物质研制	(61)
3.1	辉钼矿 Re-Os 定年标准物质的研制	(61)
3.1.1	样品采选与制备	(62)
3.1.2	均匀性检验	(62)
3.1.3	稳定性检验	(65)
3.1.4	化学分离及测试方法	(66)
3.1.5	质谱测量	(69)
3.1.6	数据的统计处理与标准值	(69)
3.1.7	标准值不确定度的估计与讨论	(71)
3.1.8	对所研究标准物质定值数据的验证实验	(72)
3.1.9	国际数据比对	(74)
3.2	铜镍硫化物和海山富钴结壳标准物质研制	(76)
3.2.1	标样候选物的选择	(76)
3.2.2	标准物质样品制备及分装	(77)
3.2.3	样品粒度、矿物组成及主次量成分	(78)
3.2.4	均匀性检验	(81)
3.2.5	稳定性检验	(86)
3.2.6	标准物质定值	(88)
3.2.7	标准值的确定及总不确定度的评估	(88)
3.2.8	定值数据的方法及溯源性讨论	(101)
3.2.9	定值结果的表示	(108)
第 4 章	Re-Os 同位素在典型成矿带及典型矿床的应用	(110)

4.1	Re-Os 同位素在典型成矿带中应用	(110)
4.1.1	东秦岭-大别钨矿带	(110)
4.1.2	西拉木伦河成矿带	(112)
4.1.3	长江中下游成矿带	(113)
4.1.4	南岭成矿带	(115)
4.1.5	金沙江-红河成矿带	(117)
4.1.6	冈底斯斑岩铜矿带	(119)
4.1.7	新疆北部	(120)
4.2	非辉钼矿样品 Re-Os 在典型矿区中应用	(120)
4.2.1	岩浆成因硫化物	(120)
4.2.2	热液成因硫化物	(122)
4.2.3	富钴结壳	(124)
4.2.4	黑色页岩	(125)
4.2.5	油页岩	(126)
4.2.6	石墨	(127)
第5章	Pt-Os 定年法的研究和应用探索	(128)
5.1	Re-Os 和 Pt-Os 同位素定年和示踪的基本原理	(129)
5.1.1	自然界 Re, Pt, Os 的同位素丰度	(129)
5.1.2	Pt-Os 同位素体系	(130)
5.2	Pt-Os 同位素在矿床年代学的应用	(131)
5.3	Pt-Os 同位素分析方法	(133)
5.3.1	分析方法概况	(133)
5.3.2	同位素稀释法测 Pt 含量	(134)
5.4	热液矿石中硫化物的 Re-Os 和 Pt-Os 等时线年龄的初步研究	(143)
5.5	小结	(147)
第6章	高浓缩 Os 双同位素的制备及应用	(148)
6.1	制备双同位素稀释剂 $^{186}\text{Os} + ^{188}\text{Os}$ 基本原理	(148)
6.2	实验部分	(149)
6.2.1	仪器及测量条件	(149)
6.2.2	主要试剂及设备	(150)
6.2.3	实验方法	(150)
6.3	结果与讨论	(150)
6.3.1	辐照后 Re 金属带的 γ 能谱检测	(150)
6.3.2	Re 带的溶解	(150)
6.3.3	Re 带中的 Os 的蒸馏	(151)
6.3.4	^{186}Os 和 ^{188}Os 混合同位素的制备	(151)
6.3.5	^{186}Os 和 ^{188}Os 混合同位素溶液的标定	(151)
6.3.6	^{186}Os 和 ^{188}Os 双同位素稀释法测定辉钼矿 HLP 中的 ^{187}Os	(152)
6.3.7	小结	(155)
第7章	^{187}Os - ^{186}Os 和 ^{187}Os - ^{188}Os 定年方法研究	(156)
7.1	实验部分	(157)

7.1.1	主要仪器和试剂	(157)
7.1.2	样品的化学分离方法	(157)
7.1.3	质谱测量	(159)
7.2	结果与讨论	(160)
7.2.1	^{190}Os 稀释剂和 UK Os 标准同位素丰度的测定	(160)
7.2.2	中子通量监测器	(161)
7.2.3	年龄计算	(162)
7.2.4	影响 Os-Os 年龄准确测定的一些因素	(162)
7.2.5	Os-Os 法定年的局限性	(163)
第8章	辉钼矿 Re-Os 同位素系统稳定性研究	(164)
8.1	样品制备	(164)
8.2	热扰动实验 (一): 常压高温	(165)
8.2.1	常压下辉钼矿温度稳定性试验方法	(165)
8.2.2	实验结果	(165)
8.3	热扰动实验 (二): 高温高压	(166)
8.3.1	实验方法	(166)
8.3.2	实验结果	(166)
8.3.3	热扰动实验小结	(168)
8.4	水热作用实验 (一): 常压下 110°C	(168)
8.5	水热作用实验 (二): 高温高压	(169)
8.5.1	实验方法	(169)
8.5.2	实验结果	(169)
8.5.3	水热作用实验小结	(170)
8.6	Re 和 Os 在硅酸盐相与硫化物相之间的分配行为研究	(170)
8.6.1	实验方法	(170)
8.6.2	实验结果	(170)
8.6.3	讨论	(170)
参考文献		(172)

第1章 Re-Os 同位素系统基本原理 和分析测试技术进展

Re-Os 同位素定年已经成为矿床学乃至地质学领域最重要的定年技术之一。本章阐述了 Re-Os 同位素系统的基本原理和分析测试技术的进展, 简略地回顾了 Re-Os 同位素系统技术方法的发展过程。介绍了准确测定 ^{187}Re 衰变常数的发展历史, Re-Os 定年和同位素示踪的基本原理, Re 与 Os 的基本化学性质、在自然界的分布、地球化学行为、赋存状态和样品采集应注意的问题。系统地总结了常用的样品分解和化学分离方法。介绍了负离子热表面电离质谱和电感耦合等离子体质谱测定 Re, Os 同位素的要点。此外, 还介绍了近年来用于准确测定 Os 稀释剂的 Os 标准物质的选择和化学组分测定以及 Re-Os 标准参考物的研究进展。

早在几十年前, 地质学家就已经意识到 Re-Os 衰变体系可以作为一种同位素定年手段用于解决从陨石、矿床形成到地球气候变化等一系列复杂的地球化学和宇宙化学问题。与 Rb-Sr, Sm-Nd 等亲石性同位素系统不同, Re 和 Os 都是高亲铁和亲铜元素, 主要分配在地核以及硫化物中, 这使得直接测定金属硫化物矿床的年龄有了可能。但是, 由于 Re 的电离电位为 7.9 eV, Os 为 8.7 eV, 特别是 Os 的电离电位很高, 很难用常规的热表面电离质谱法 (TIMS) 分析钨的正离子 Os^+ 。Re-Os 同位素体系真正在地球科学的应用是在 20 世纪 80 年代以后。随着一系列新型质谱仪, 如二次离子质谱仪 (SIMS)、加速器质谱仪 (AMS)、回旋共振质谱仪 (RIMS) 和等离子体质谱仪 (ICP-MS) 相继问世 (Luck et al., 1980; Fehn et al., 1986; Walker et al., 1986; Lichte et al., 1986), 以及新的富集、纯化流程和洁净实验室的建立, 使得高精度、低空白的 Re, Os 含量和 Os 同位素的组成分析成为可能。ICP-MS 的 Re, Os 检出限分别可达到 $\text{pg}^{\text{①}}$ 和 $0. \times \text{pg}$ 。同位素比值的测量精度一般在 0.3% 左右。20 世纪 90 年代后, 更高精度的负离子热表面电离质谱法 (N-TIMS) 的应用, 使 Re, Os 同位素的测量精度比 ICP-MS 法又高出很多 (Volkening et al., 1991; Walczyk et al., 1991; Creaser et al., 1991), Os 的检出限在 $0.0 \times \text{pg}$ 以下, $\text{ng}^{\text{②}}$ 量级的 Os 的测量精度通常好于 0.01% 甚至 $0.00 \times \%$ 。ICP-MS 由于其操作简单、快速, 对于辉钼矿、黑色页岩、铜镍硫化物等样品在 ^{187}Os 异常值较高时, 可给出较准确的结果。对辉钼矿模式年龄 ICP-MS 的测量精度一般为 2% 左右 (包括衰变常数的不确定度 1.02%), 基本可满足大部分同位素测年的要求 (侯增谦等, 2003; 曾志刚等, 2003; 韩春明等, 2006; 符亚洲等, 2005; 毛景文等, 2004; 杨胜洪等, 2007a; Zuoheng Zhang et al., 2008; Xiaoming Sun et al., 2008; Chunming Han et al., 2007)。对于 ^{187}Os 异常值较小的岩石矿物必须采用测量精度较高的 N-TIMS (杨竞红等, 2001; 孟庆等, 2004)。

① pg 为 10^{-12}g (克) 之意, 全书下同——编辑注。

② ng 为 10^{-9}g (克) 之意, 全书下同——编辑注。

在各种岩石矿物的分解和 Re, Os 的化学分离方面也有了许多成熟的方法。Selby et al. (2007) 结合岩浆型矿床中辉钼矿的 Re-Os 年龄数据和同一岩浆岩的锆石 U-Pb 年龄, 对 11 个矿床进行了统计, 更新了衰变常数 $\lambda^{187}\text{Re}$ 。对 Re 和放射成因的 ^{187}Os 在矿物中的赋存状态有了新的认识。Stein et al. (1998, 2001, 2003) 首先发现了辉钼矿中 Re 与 ^{187}Os 的失耦现象, 改进了采样和样品制备方法。近年来对难熔岩石矿物和黑色页岩的分解方法有了许多改进。对标准物质、标准参考物的制备和研究有了很大进步 (Markey, 2007)。关于技术方法国内外已有许多评述 (谢智等, 1997; Laurie et al., 2002; 张巽等, 2002; 李杰等, 2005; 杨红梅等, 2006), 本书在原来的基础上又增加了许多近几年的研究进展。Re-Os 同位素分析测试技术方法的不断进步 (Qi L. et al., 2010; Li J. et al., 2010; Xindi Jin et al., 2011), 促使 Re-Os 同位素体系被广泛应用于同位素定年、矿床成因、地幔演化、海洋环境等的研究中。

1.1 Re-Os 同位素系统的基本性质

1.1.1 Re-Os 定年基本原理

Re 有两种同位素 (^{185}Re , ^{187}Re), 其中 ^{187}Re 是放射性同位素。Os 有 7 种同位素 (^{184}Os , ^{186}Os , ^{187}Os , ^{188}Os , ^{189}Os , ^{190}Os , ^{192}Os)。由于 ^{187}Re 衰变产生 ^{187}Os , ^{190}Pt 衰变产生 ^{186}Os , 体系中 Re/Os 和 Pt/Os 比值的变化会影响 ^{187}Os 和 ^{186}Os 与其他 Os 同位素的比值。其他几个非放射成因同位素之间的相对比值是不变的。

Re-Os 定年法是基于 ^{187}Re β 衰变产生 ^{187}Os 来计算地质年龄的。根据放射性衰变规律, 矿物形成后的 t 时间内 ^{187}Os 增长方程为

$$^{187}\text{Os} = (^{187}\text{Os})_i + ^{187}\text{Re}(e^{\lambda t} - 1) \quad (1.1)$$

式中: ^{187}Os 为现在矿物中 ^{187}Os 的含量 ($\mu\text{mol/g}$); $(^{187}\text{Os})_i$ 为矿物形成时 ^{187}Os 的含量 ($\mu\text{mol/g}$)。对于辉钼矿, 此项理论值为 0; ^{187}Re 为现在矿物中 ^{187}Re 的含量 ($\mu\text{mol/g}$); λ 为 ^{187}Re 的衰变常数 $1.666 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ ($\pm 1.02\%$) (Smolar et al., 1996); t 为矿物形成后的年龄, 在公式中单位为年 (a), 经常以百万年 (Ma) 表示。

1.1.1.1 辉钼矿 Re-Os 同位素系统

纯辉钼矿是 Re-Os 定年最简单和成功的范例 (杜安道等, 1994)。因为纯辉钼矿中所含钨基本上为放射成因的 ^{187}Os 。根据 (1.1) 式, 并假定 $(^{187}\text{Os})_i = 0$, 可推导出辉钼矿 Re-Os 模式年龄计算公式如下:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{187}\text{Re}} + 1 \right) \quad (1.2)$$

式中: 各符号含义同 (1.1) 式。

因此, 只要采用同位素稀释法准确测定 ^{187}Re 和 ^{187}Os 的含量就可按 (1.2) 式计算出辉钼矿形成的年龄。

1.1.1.2 Os-Os 测年法

还有一种方法称为 Os-Os 测年法。它是基于利用核反应 $^{185}\text{Re} \xrightarrow{n, \gamma} ^{186}\text{Re}$ 和

$^{187}\text{Re} \xrightarrow{n, \gamma} ^{188}\text{Re}$ 所产生的 ^{186}Re 和 ^{188}Re 分别经过 β 衰变生成稳定同位素 ^{186}Os 和 ^{188}Os 。 ^{186}Os 和 ^{188}Os 的生成量由照射参数和样品中Re含量决定。只要测定未知辉钼矿样品和已知年龄的辉钼矿定年标准的Os同位素比值就可计算出Re-Os年龄(Yin et al., 1993; 高洪涛等, 1999; Weidong Sun et al., 2003)。该法适于纯辉钼矿的定年研究。对于Re, Os含量较低的其他岩石矿物, 由于中子辐照产生过强的其他放射性核素有可能造成人体放射性剂量伤害, 影响了该法的实际应用。

1.1.1.3 含普通Os岩石矿物Re-Os同位素系统

对于大部分地质体来说, 除了含有放射成因的 ^{187}Os 外还含有普通Os。根据放射性衰变规律, Os同位素比值增长方程为

$$\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right) = \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_i + \left(\frac{^{187}\text{Re}}{^{188}\text{Os}}\right) \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (1.3)$$

式中: $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})$ 为现在的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值; $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i$ 为Re-Os同位素体系封闭时的初始Os同位素比值; $(^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})$ 为现在比值。 λ 为 ^{187}Re 的衰变常数; t 为体系封闭至今的时间。

利用一组同时形成、具有相同初始Os同位素比值, 并且自形成以来一直保持封闭体系的样品的Re, Os含量和Os同位素组成, 可以计算得到一组 $(^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}) - (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})$ 同位素比值, 并同样可用最小二乘法拟合合成等时线。其截距为初始Os同位素比值 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i$ 。其斜率为 $(e^{\lambda t} - 1)$ 。现在国际上通用Isoplot软件(Ludwig K., 1999)绘制等时线、给出年龄和误差、初始值和误差以及权重均方差(MSWD)。

1.1.2 Re-Os同位素示踪原理

现在一般认为原始地幔的Os同位素组成是球粒陨石质的。因此, 利用Os同位素进行示踪时, 常以球粒陨石的Os同位素组成为参照(Shirey and Walker, 1998)。在任一时间 t , 球粒陨石的Os同位素组成为

$$\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{(\text{chon})t} = \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{(\text{chon})i} + \left(\frac{^{187}\text{Re}}{^{188}\text{Os}}\right)_{(\text{chon})} (e^{\lambda_{\text{Re}} \times 4.558 \times 10^9} - e^{\lambda_{\text{Re}} t}) \quad (1.4)$$

式中: $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{(\text{chon})t}$ 为 t 时间球粒陨石的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值, Shirey和Walker认为球粒陨石 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 现代比值平均值为0.1270; $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{(\text{chon})i}$ 为地球形成时球粒陨石的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值, 由ⅢA铁陨石得到的值为0.09531, 该值在球粒陨石演化模型和原始地幔演化模型中都作为演化起点; $(^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_{(\text{chon})}$ 为当前球粒陨石 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 平均值 $(^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_{(\text{chon})} = 0.40186$; λ_{Re} 为 ^{187}Re 的衰变常数; 4.558×10^9 为地球的形成年龄(a)(Shirey and Walker, 1998)。

在地球化学研究中, 通常需要示踪岩浆岩的物质来源。由于地壳和地幔的Re/Os比值有很大的差异, 因此经过一段时间的演化后地幔和地壳岩石的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值会发生变化。初始Os同位素组成是判断幔源岩石和壳源岩石的有力依据。通常用 γ_{Os} 来表示岩石中初始Os同位素组成与当时球粒陨石值的差异。计算公式(1.5)如下:

$$\gamma_{\text{Os}} = \left[\frac{(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{sample}(t)}}{(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{chon}(t)}} - 1 \right] \times 100 \quad (1.5)$$

式中： $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{sample}(t)}$ 为 t 时间样品的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值； $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{chon}(t)}$ 为 t 时间球粒陨石的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值； $\gamma_{\text{Os}} > 0$ 指示富集地幔或者壳源岩石； $\gamma_{\text{Os}} < 0$ 指示亏损地幔来源的岩石。

1.1.3 ^{187}Re 衰变常数的确定历史

衰变常数是准确测定 Re-Os 年龄的关键。自从 1948 年 (Naldrett and Libby, 1948) 发现 ^{187}Re 的 β 衰变产生 ^{187}Os 后, 许多学者用不同方法测定 ^{187}Re 的衰变常数 (表 1.1)。在近 10 年间大部分人采用的衰变常数为 Smoliar et al. (1996) 用铁陨石的 Re-Os 等时线结合 Pb-Pb 年龄进行计算的 ^{187}Re 衰变常数 $(1.666 \pm 0.005) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ ($\pm 0.31\%$)。如果考虑到标定稀释剂所用标准 $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ 的不确定度, 则 ^{187}Re 衰变常数和不确定度应为表 1.1 中所列 $(1.666 \pm 0.017) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ 。Selby et al. (2007) 结合岩浆型矿床中的辉钼矿的 Re-Os 年龄数据和同一岩浆岩的 U-Pb 锆石年龄, 对 11 个矿床进行了统计, 更新了 $\lambda (^{187}\text{Re})$ 衰变常数为 $(1.6668 \pm 0.0034) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ 和 $(1.6689 \pm 0.0031) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$, 比 Smoliar et al. (1996) 的数据高出 0.1% ~ 0.2%。但在不确定度范围内三者没有差别。

表 1.1 文献报道的 ^{187}Re 衰变常数
Table 1.1 ^{187}Re decay constant reported in the literature

^{187}Re 衰变常数	方法	参考文献 ^①
$(1.38 \times 10^{-11} \sim 2.77 \times 10^{-11}) \text{ a}^{-1}$	结合辉钼矿 Re-Os 数据和围岩年龄计算	Herr et al. , 1954, 1958
$1.61 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	结合辉钼矿 Re-Os 数据和围岩年龄计算	Hirt et al. , 1963
$(2.31 \times 10^{-11} \sim 1.39 \times 10^{-13}) \text{ a}^{-1}$	直接计数方法实验	Sugarman and Richter, 1948; Suttle and Libby, 1954; Watt and Glover, 1962, Wolf and Johnston; 1962; Brodzinski and Conway, 1965; Naldrett, 1984
$(1.53 \pm 0.08) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	结合陨石 Re-Os 数据和 Pb-Pb 陨石年龄计算	Luck and Alle`gre, 1983
$(1.59 \pm 0.05) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	直接实验测定	Lindner et al. , 1989
$(1.64 \pm 0.011) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	直接实验测定	Lindner et al. , 1989
$(1.65 \pm 0.05) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	结合陨石 Re-Os 数据和 Pb-Pb 陨石年龄计算	Horan et al. , 1992
$(1.54 \pm 0.10) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	微热量计测定	Ashktorab et al. , 1993
$(1.666 \pm 0.017) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	结合陨石 Re-Os 数据和 Pb-Pb 陨石年龄计算	Smoliar et al. , 1996
$(1.66 \pm 0.027) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	结合陨石 Re-Os 数据和 Pb-Pb 陨石年龄计算	Shen et al. , 1996b

¹⁸⁷ Re 衰变常数	方法	参考文献 ^①
$(1.658 \pm 0.003) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	结合陨石 Re-Os 数据和 Pb-Pb 陨石年龄计算	Shukolyukov and Lugmair, 1997
$(1.61 \pm 0.26) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	微热量计测定	Alessandrello et al., 1999
$(1.682 \pm 0.045) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	微热量计测定	Galcazzi et al., 2001
$(1.604 \pm 0.004) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	微热量计测定	Amaboldi et al., 2003
$(1.6668 \pm 0.0034) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	结合 11 个岩浆岩矿中的辉钼矿的 Re-Os 年龄数据和同一岩浆岩的 U-Pb 锆石年龄	Selby et al. (2007) 采用 Jaffey et al. (1971) 确定的 U 的衰变常数
$(1.6689 \pm 0.0031) \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$	结合 11 个岩浆岩矿中的辉钼矿的 Re-Os 年龄数据和同一岩浆岩的 U-Pb 锆石年龄	Selby et al. (2007) 采用 Schoene et al. (2006) 确定的 ²³⁵ U 的衰变常数

① 表 1.1 中所有参考文献见 Selby et al. (2007)。

1.1.4 与分析相关的 Re、Os 的一些化学性质

铼位于周期表中ⅦB族，金属铼（Re）呈银灰色，有延展性。粉末是灰色的。金属铼的熔点高达3180℃，仅次于钨。铼在各种化合物中的原子价可从-1价到+7价。Re（Ⅶ）的化合物最稳定。大部分铼酸盐易溶于水。铼在空气中失去金属光泽，缓慢氧化。当温度高于673K时，在氧气中燃烧生成能升华的Re₂O₇。金属铼溶于浓硝酸和浓硫酸。在电热板上加热，可将20mg金属铼带迅速溶解在10mL HNO₃中。同样条件下金属铼带溶解在30% H₂O₂中需40min。尽管H₂O₂溶解的时间较HNO₃长，但其介质简单。实验表明，10mL50%的H₂O₂+1mL50%的H₂SO₄，加热40min可将100mg的金属铼带全部溶解。

锇位于周期表中Ⅷ族，属铂族元素。金属锇（Os）是蓝灰色的，熔点很高，高达3000℃。密度很大，硬而脆。锇在各种化合物中的原子价为+3价、+4价、+6价、+8价。利用生成可挥发性OsO₄是把Os与Re以及其他基体元素分离的主要手段。致密状态的锇不溶解在酸和王水中，细小粉末状的金属锇可被沸腾的浓硝酸或硫酸氧化生成四氧化锇。用10%的硫酸和铬酸酐在氧气中加热到120℃，Os定量转变为OsO₄。金属锇粉可用氢氧化钠和过氧化钠于630℃熔融，形成可溶性锇酸盐，熔块溶于水后，在强碱性水溶液中生成紫色稳定的六价Os化合物。

四氧化锇具有强烈气味，是有毒的挥发性物质，刺激眼黏膜和呼吸道。它的沸点是131.2℃，熔点40.6℃。当温度分别为0℃，18℃，25℃时，它在100℃水中的溶解度分别为4.3，6.47，7.24。

不同介质中Os的价态变化对ICP-MS测定灵敏度的影响很大（何红蓼等，1994）。Os的价态行为较为复杂，在酸性、碱性和水溶液中主要以+4价、+6价和+8价态存在。随着介质温度和放置时间的变化，价态很容易转化。一般分析溶液经雾化后形成气溶胶进入等离子体，其雾化效率只有1%~2%。Os（+4价、+6价）的信号正是约2%有效雾化部分所产生，其余98%则未经利用而作废液排出。Os（+8价）因有很强的挥发性，

在排废前以 OsO_4 气体形式带入选离子体,使灵敏度大大提高。用冰浴纯水吸收 OsO_4 保持了 Os 的最高价态。可使 ICP-MS 测定 Os (+8 价) 的灵敏度提高约 50 倍(何红蓼等, 1993, 1994)。不同价态的 Os 在不同介质溶液中其 ICP-MS 测定的信号强度也会发生变化。无论开始溶液价态是 +4 价还是 +6 价,在 HNO_3 或稀 HCl 介质中均慢慢氧化成 +8 价态,信号强度大大提高,正是这一点使得 ICP-MS 对 $\mu\text{g/mL}$ 水平 Os 的准确测定有了可能。 OsO_4 水溶液应保存在玻璃或石英器皿中。Teflon 器皿对 OsO_4 有很强的记忆效应,不易清洗干净。 OsO_4 水溶液贮存于聚乙烯器皿中几个小时后再用 ICP-MS 测量,没有一点信号。这可能是 OsO_4 被还原到低价态而吸附在器皿内壁所致。即使在玻璃试管中的 OsO_4 水溶液存放多日,ICP-MS 测定 Os 的信号强度也会有一定程度的降低。在 0.5 mol/L HNO_3 或 0.5 mol/L 的逆王水介质中 Os 的信号强度会有明显降低,增加酸度到 3mol/L 以上或将溶液冷冻保存可有效减少 ICP-MS 所测 Os 信号强度的降低。

1.1.5 Re 与 Os 在自然界的分布和地球化学行为

Re 为中等不相容元素,Os 为强相容元素,在地幔熔融过程中,Os 倾向于富集在地幔残留相中,Re 倾向于富集在熔浆中。这导致地幔与地壳的 Re/Os 值发生很大的变化。地幔的 Re/Os < 0.13。地壳的 Re/Os > 1,甚至大陆地壳的 Re/Os > 4。

我们采用铈试金方法研究了 Re 和 Os 在硫化物相和硅酸盐相的分配行为。熔剂配料为 100g 四硼酸钠、50g 无水碳酸钠、35g 黑色氧化镍、15g 硫磺、15g 二氧化硅,将其混合均匀。于粘土坩埚中加入 20g 此种混合熔剂和 0.3g 辉钼矿(含 Re 284 $\mu\text{g/g}$, Os 660 ng/g)并混合均匀,置于 1100 $^{\circ}\text{C}$ 试金炉中 1h。冷却后,分别测定了试金扣和硅酸盐相的 Re, Os 含量。4 次试验结果发现 Re 在硫化物相和硅酸盐相中含有率分别为 0.3% $\pm$ 0.5% 和 99.7% $\pm$ 0.5%。而 Os 在硫化物相中为 88.3% $\pm$ 3.2%,在硅酸盐相中为 11.8% $\pm$ 3.2%。由于少量小颗粒试金扣的散落,造成 Os 的损失,硫化物相 Os 的实际含量要高于 88.3%。这说明 Re 主要分配在硅酸盐相,而 Os 主要分配在硫化物相。这与 N. I. Bezman et al. (1994) 的实验基本一致。他认为在高温高压设备中 [1200 ~ 1300 $^{\circ}\text{C}$, (1 ~ 4) $\times 10^5\text{Pa}$], 硫化物和硅酸盐的组成及氧化还原条件对 Os 在硫化物相的分配影响不大,Os 在硫化物相和硅酸盐相的分配系数为 $(2.3 \pm 0.3) \times 10^2$ 。正是 Re 和 Os 化学性质上的显著差异造成了 Re 与普通 Os 在地质体中的化学分馏,从而使 Os 同位素示踪和 Re-Os 测年有了可能。

1.1.5.1 各种岩石矿物中 Re 和 Os 的含量

了解各种岩石矿物中 Re 和 Os 的含量有助于决定样品分解分离方法、取样量和稀释剂的加入量。

Re 和 Os 在自然界的丰度很低,在大多数岩石和矿物中 Re 的含量在 $\mu\text{g/g}$ ~ ng/g 范围内,Os 的含量通常在几百个 $\mu\text{g/g}$ 到几个 $\mu\text{g/g}$ 的范围内 (Morgan et al., 1986; Pearson et al., 1995; Esser and Turekian, 1993)。但有的岩石矿物 Re 含量很高。如辉钼矿、黑色页岩、Cu-Ni 硫化物、磁黄铁矿等。辉钼矿是 Re-Os 定年的最重要的矿物,Re 含量从几个 ng/g 到上千个 $\mu\text{g/g}$ (陈郑辉等, 2006; 李光明等, 2005)。Stein et al. (2001, 2003) 认为 Re 可以替代辉钼矿中的 Mo。Re 含量可以是几百个 $\mu\text{g/g}$, 甚至可以是百分含量。现将一些岩石矿物以及宇宙物质中 Re, Os 含量列于表 1.2 中。