

Re-Os 同位素分析测试技术进展

李 杰^{1,2}, 许继峰^{1,*}, 梁细荣¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学与地球化学重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)



[作者简介]: 李 杰, 2000 年毕业于宁夏大学应用化学系, 获工学学士学位。2002 年 9 月进入中国科学院广州地球化学研究所地球化学专业攻读博士学位, 在许继峰研究员和梁细荣研究员的指导下进行 Re-Os 同位素的化学分离与质谱分析方法研究以及 Re-Os 同位素体系在地球科学中的应用研究。目前国内专业期刊合作发表论文一篇。

摘要: 评述了在 Re-Os 同位素化学前处理和质谱测定方法上取得的一些重要发展和进步。简要介绍和评价了酸溶法、碱熔法、NiS 火试金法、Carius 管溶样法以及 HPA-S 高温高压釜溶样法等常用的 Re-Os 同位素样品分离方法。Os 的分离纯化方法有蒸馏法和 Br₂ 或 CCl₄ 萃取法以及微蒸馏法, 它们是分离和纯化 Os 的有效方法, 也是目前国内外大多数实验室所采用的方法。Re 的分离方法仍然是离子交换和溶剂萃取法。本文还介绍了 Re-Os 同位素的质谱测定方法, 主要有负离子热电离质谱 (NTIMS) 和多接收器电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS), 其中 NTIMS 是 Re-Os 同位素质谱测定中最成功的方法之一, MC-ICP-MS 在 Re-Os 同位素质谱测定中具有很大的发展潜力和前景。

关键词: Re-Os 同位素; 分离; 纯化; 负离子热电离质谱 (NTIMS); 多接收器电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS)

中图分类号: O657.63; O562.6 **文献标识码:** A
文章编号: 1004-2997(2005)03-175-07

Progress in Re-Os Isotope Analytical Techniques

LI Jie^{1,2}, XU Ji-feng^{1,*}, LIANG Xi-rong¹

(1. Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangdong 510640, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The article summarizes some progresses in Re-Os isotope sample digestion, separation, purification and mass spectrometer measurement, and reviews five different digestion techniques, including acid digestion in reducing media, alkali fusion, Nickel sulfide fire assay, Carius tube dissolution and high-pressure ashier digestion. For Os separation, solvent extraction (Br₂ or CCl₄) and

收稿日期: 2004-11-19; 修回日期: 2005-05-14

基金项目: 中国科学院广州地球化学研究所实验方法研究基金项目 (030714)、中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-122) 和中国科学院广州地球化学所知识创新领域前沿项目 (GIGCX-03-06) 共同资助

作者简介: 李 杰 (1977 ~), 男, 宁夏中宁县人, 博士研究生, 同位素分析化学方向。E-mail: jieli@gig.ac.cn

* 通讯作者: 许继峰 (1963 ~), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 岩石地球化学专业。E-mail: jifengxu@gig.ac.cn

distillation are two mainly effective techniques, and microdistillation is used to further purify Os. Anion exchange and solvent extraction are used to separate and purify Re. The article also introduces the methods for Re-Os isotope measurement by negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS) and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), and NTIMS is the successful and conventional methods for Re-Os isotope determination, and MC-ICP-MS now offers the potential of achieving high precision and facilities in Re-Os isotope analysis.

Key words: Re-Os isotope; separation; purification; micro-distillation extraction; negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS); multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS)

Re-Os 同位素体系作为一种重要的研究工具,被广泛应用于研究矿床成因、岩浆形成、地幔演化、天体演化以及同位素定年^[1~4]。该同位素体系具有不同于其它常用同位素体系的特性。首先,铼和锇均属强亲铁和亲铜性元素,倾向于在铁和硫化物相中富集,因此,它们在铁-镍金属构成的地核中高度富集,在地幔和地壳中极其贫化。其次,锇是高度相容元素,而铼是相容至中等程度的不相容元素,因而在地幔熔融过程中,锇倾向于富集在地幔残留相中,铼倾向于富集在熔浆中,导致地幔与地壳的 Re/Os 比值发生很大的变化。最后,由于地幔岩石中的锇同位素比值不易受后期地幔交代作用的影响而发生大的变化,可以更好地反映这些岩石的成因及地幔演化特征。

尽管 Re-Os 同位素体系显示出了其它同位素体系无法替代的优越性,但是由于在分析测试方面还存在难点,制约了对 Re-Os 同位素体系的研究。Re-Os 同位素分析测量的主要困难在于:(1) Re 和 Os 在地质样品中的含量很低(Os 在地壳中含量为 10~100 pg/g,在地幔橄榄岩中为 1~5 ng/g;Re 在地壳中为 0.2~1 ng/g,在地幔橄榄岩中为 0~0.4 ng/g);(2) Os 即使在弱的氧化条件下也可以生成易挥发的 OsO₄,由于挥发损失使 Os 的定量产生很大的误差,如果不使用氧化性酸则不能完全分解样品;(3)“块金效应”(Nugget Effect),即 Os 倾向于进入副矿物相中,非均匀性分布于岩石中,导致结果的重现性差;(4) Re 和 Os 具有难熔性,且 Os 的电离能很高(8.7 eV),质谱测定难度大;(5)同位素稀释法是铼锇同位素分析中常用的方法,在样品分解的过程中,当样品中的铼锇与稀释剂中的铼锇处于不同价态时,样品与稀释剂之间很难达到同位素平衡;(6) Os 的“记忆效应”很严重,它会渗透

塑料容器或管道的壁,不易清洗,导致交叉污染。

近 10 年来,在 Re-Os 同位素分析测试技术方面取得了重要的发展,很好地解决了以上的困难,推动了 Re-Os 同位素体系的广泛应用。国内学者谢智等^[5]和张巽等^[6]对 Re-Os 同位素分析中的化学预处理做过评述。本文主要总结和评价常用的 Re-Os 同位素溶样、化学分离方法和 Re-Os 同位素分析的质谱测定技术,包括最近的一些进展。

1 样品的溶解

样品的化学处理包括样品的溶解、Re 和 Os 的分离及纯化。样品的溶解是 Re-Os 同位素分析的第一步也是最重要的步骤。已采用的溶样方法有酸溶法、碱熔法、硫化镍火试金法、Carius 管溶样法和高温高压反应釜法。

1.1 酸溶法

为避免样品在溶解过程中 Os 被氧化成 OsO₄ 而挥发损失, Walker^[7] 和 Birck^[8] 采用还原性酸 HF-HCl-乙醇或 HF-HB 溶解样品。在这些溶剂中,Os 分别生成稳定的 [OsCl₆]²⁻ 和 [OsBr₆]²⁻ 形式,使用大的厚壁带盖聚四氟乙烯 (Teflon) PFA 容器,可以经受相对较高的压力。该方法最大的优点是避免了 Os 生成 OsO₄ 而损失,并且所使用的溶剂容易纯化,本底较低,但对容器需要进行彻底的清洗,避免交叉污染。缺点是样品溶解不完全,尤其是橄榄岩。

1.2 碱熔法

碱熔法可以非常有效地溶解样品中的难熔相。Morgan^[9] 和 Markey^[10] 对碱熔法开展了充分的研究,获得了较为准确的结果。先将 NaOH 颗粒和 Re、Os 稀释剂在锆坩埚中于 330 熔解,然后加入样品,再加入 Na₂O₂ 升温至 550。对于一些难熔的样品可以通过多加

Na_2O_2 和加热至更高温度使之熔解完全。冷却后,将熔融物缓慢倒入水中。该方法的最大优点是可以完全将样品中的难熔相熔解,而且碱熔环境可降低钨被氧化而损失的可能。不足之处在于钨空白较高,样品和稀释剂之间的同位素交换平衡不够稳定。

1.3 硫化镍火试金法

1978年 Hoffman^[11]采用硫化镍火试金法从大量样品中预富集 Os 和铂族元素(PGEs)。具体步骤是先将样品粉末和助熔剂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 与 Na_2CO_3 混合物)、Ni 以及 S 混合,用瓷坩埚加热至 1 000。在加热过程中,样品熔解,Ni 和 S 结合成 NiS 小球落于坩埚的底部,由于 PGEs 与 NiS 具有很强的亲和力,几乎所有的 PGEs 进入 NiS 小球中。然后将小球转移至 6 mol/L HCl 中,因 PGEs 存在的硫化物相不溶解,用滤纸过滤后可将大量的基体除掉,最后将硫化物相溶解在 H_2SO_4 或 HNO_3 中,待分离 Os。在第一步骤中,Oguri^[12]认为 PGEs 进入小球的能力与基体有关,在还原性的条件下更容易进入。该方法的优点是可以对含量很低的样品中的 Os 进行预富集,还可以解决“块金效应”的问题,同时可以分析 PGEs。缺点是不适合分析 Re,Re 是中等程度的亲铜元素,大部分的 Re 没有进入 NiS 小球中;经常达不到同位素交换平衡;试剂中 Os 的本底很高,尤其是 Ni 粉。

1.4 Carius 管溶样法

Carius 管溶样法^[13,14]是 Re-Os 分析技术上的一个重要的突破,该方法可以将所有的 Os 氧化成 OsO_4 ,这样稀释剂与样品之间很容易实现同位素平衡。起初使用王水来溶解样品,但是不能完全将 Os 氧化,后来有人^[15]用过量的 HNO_3 (HNO_3 与 HCl 体积比为 2:1 或 3:1)和 $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ^[14]取得了很好溶解的效果。对于硫化物含量较多的样品,由于生成的 Fe^{3+} 可以加速将 H_2S 氧化成硫元素,从而阻碍 OsO_4 的生成^[4]。这个问题可以通过加入 H_2O_2 和清除混合溶液里的 HCl ^[16]来解决。将 Carius 管在 220~260 加热 12 h,管内产生一定的高压,以保证将 Os 全部氧化。开管时先将溶液冷冻,然后用玻璃刀划痕,用烧红的玻璃棒去烫划痕,使产生裂纹。 OsO_4 可以通过蒸馏法或溶剂萃取法分离出来,也可以直接载入 ICP-MS 的火焰中。该方法成功解决了样品与稀释剂的同位素平衡

问题和 OsO_4 的挥发损失问题,并且显著地降低了全流程的空白。另外,一次性使用的 Carius 管也不会引起交叉污染。其存在的主要问题是加热和开管操作有一定的危险性。

1.5 高温高压反应釜法(HPA-S)

该方法的基本原理与 Carius 管溶样法相似,采用强氧化性酸溶解样品,不同的是压力可以高达 1.3×10^7 Pa^[17,18]。将样品装于石英管中,升温至 320,在较短的时间内就可以将难溶性样品溶解。它比 Carius 管更安全,主要缺点是设备的价格昂贵、溶样成本较高,而且石英管不是一次性使用的,可能会造成交叉污染,因此石英管的清洗至关重要。

最近,Meisel 等^[19]用酸溶法、碱熔法、Carius 管溶样法以及 HPA-S 法,对参考样品 UB-N (石榴石橄榄岩)进行 Re-Os 同位素分析发现,碱熔法和 HPA-S 法溶样效果最好。这表明每种方法都有自己的适用范围,因此要根据样品的组成来选择最佳的溶解方法。

2 Os 的分离纯化

样品溶解后,主要采用蒸馏法和溶剂萃取法从溶液中分离 Os。

2.1 Os 的分离

2.1.1 蒸馏法 蒸馏法是最早被应用于分离 Os 的方法。该法是利用 OsO_4 在较低的温度下具有易挥发的特性来分离 Os。因此要在分解后的样品中加入强氧化剂将 Os 氧化成 OsO_4 (经过 Carius 管和高温高压反应釜法分解后的样品已经被氧化成 OsO_4),经常使用的氧化剂有 $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (2 mol/L)、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 HClO_4 和 H_2O_2 ^[7,20]。在蒸馏操作中,把溶液加热至 110,往溶液中通入洁净的 N_2 帮助 OsO_4 从溶液中挥发出来, OsO_4 被冰冷的还原性溶剂如 HCl -乙醇或 HBr 吸收。蒸馏结束后,将收集有 OsO_4 的溶液在红外灯下加热几小时,以使 OsO_4 完全反应生成稳定的 OsCl_6^{2-} 或 OsBr_6^{2-} 形式。该方法 Os 的回收率很高(80%),并且能将 Os 和 Re 完全分离。不足之处在于该方法使用的蒸馏装置的安装和清洗都很费力费时,而且由于加入了大量的溶剂,Os 和 Re 的空白较高,尤其是 Re。

Brauns^[16]对蒸馏装置进行了改进,很好地解决了这些问题。该方法起始于 Carius 管溶样法,溶样结束后打开 Carius 管,将自制的蒸馏装

置与 Carius 管开口处连接。将 Carius 管中的样品缓慢加热至 110 °C,从通气孔通入 N_2 ,当温度超过 34.9 °C 时,小心加入 0.5 ~ 1 mL H_2O_2 以抑制 NO_x 气体的产生(NO_x 会降低 OsO_4 的回收率)。 OsO_4 被内壁涂有 0.5 ~ 2 μL 的浓 H_2SO_4 的吸收瓶吸收。蒸馏结束后,取下吸收瓶,在吸收瓶内加入浓 HBr ,并小心加热到 80 °C 至蒸干。该方法具有快速、回收率高和本底低的优点。

2.1.2 溶剂萃取法 溶剂萃取法是一种简单快速的 Os 分离方法。经常使用的有两种方法。一种是 CCl_4 或 $CHCl_3$ 萃取法。由于 OsO_4 在 CCl_4 或 $CHCl_3$ 中的溶解度很高,而且 CCl_4 或 $CHCl_3$ 为有机溶剂,因此可以将 OsO_4 从无机溶剂相萃取至有机相中以实现分离。Cohen 和 Waters 建议使用 CCl_4 ,因为 CCl_4 具有更低的挥发性,而且 OsO_4 在 CCl_4 中的溶解度更高^[21]。Pearson 和 Woodland^[22] 据此发展了该方法。在 Carius 管溶样后,将管中液体转移至 Teflon PFA 容器中,加入冷的 CCl_4 ,使该混合溶液回温并振荡 2 min,静置使水相与有机相完全分离。分离出有机相,无机相待分离 Re 。在 OsO_4 存在的有机相中加入 HCl -乙醇或 HBr ,此时 OsO_4 与 HCl 或 HBr 完全反应,使 OsO_4 被还原成 $OsCl_6^{2-}$ 或 $OsBr_6^{2-}$,反萃取至水相,分离出水相,在 80 °C 加热蒸干。该方法快速而且本底较低。但是回收率只能达到 50 %,而且 CCl_4 和 $CHCl_3$ 具有毒性,使用时要注意通风。

另一种经常使用的方法即溴提取法^[8]。该方法就是将 OsO_4 提取至液溴中分离 Os 。首先将样品用还原性的酸溶法(HF - HBr)溶解,然后加入液 Br_2 和 $CrO_3 + HNO_3$ 。 CrO_3 用来将 Os 氧化成 OsO_4 。将盛有上述溶液的容器密闭,加热至 59 °C (液溴的沸点),液溴在水相下沸腾,向上运动并通过酸溶液,把其中氧化成的 OsO_4 带进下层的液溴中。用吸管吸取液溴,并加入 HBr ,在低温下将该 Br_2 - HBr 混合溶液蒸干。该方法也适用于 Carius 管溶样法。如果 Carius 管内的溶液有充足的氧化能力(HNO_3 - HCl 体积比大于 2 : 1),则就不用加入 CrO_3 ^[23]。该方法的 Os 的本底很低,可以用来分析极微量的 Os ^[24]。同样, Br_2 具有毒性,使用时在通风橱中谨慎操作。

2.2 Os 的纯化—微蒸馏法

经过初步分离出的 Os 中仍然含有少量的其它元素,从而影响质谱测定,尤其是 $NTIMS$ 。因此对初步分离后的 Os 进行纯化是重要的。现在大多数实验室都采用一种简单的非常巧妙的蒸馏方法——微蒸馏^[25]。将经过初步分离后的 Os 用 HBr 溶解,并转移至 5 mL Teflon PFA 的锥底管型瓶的盖子上,蒸干。在锥型瓶底的尖端加 0.02 mL 的 8.8 mol/L HBr ,在蒸干的样品上加一滴浓的 $CrO_3 + H_2SO_4$ 溶液。盖紧盖子,用铝箔把锥形瓶包好,然后将锥形瓶倒置,在电热板上加热,温度控制在 80 °C 左右。在加热过程中, Os 被 CrO_3 氧化成 OsO_4 而蒸发,遇到锥底尖端的 HBr 液滴,即被还原成 $OsBr_6^{2-}$ 而吸收,3 h 后,70 % ~ 90 % 的 Os 被吸收。温度控制很重要,如果温度低于 80 °C 则会降低蒸馏效率,如果高于 80 °C 则会有部分 Cr 进入 HBr 。另外 HBr 的用量不要超过 0.02 mL,否则在倒置的过程中会从锥型瓶底尖端脱落下来。该方法非常简单并且极大提高了 $NTIMS$ 的测量精度。对于 ICP-MS 测定该步骤可以省去。

3 Re 的分离与纯化

铼的分离与纯化相对比较简单。阴离子交换和萃取是常用的方法。

3.1 阴离子交换法

在氧化性酸溶液中, Re 以 ReO_4^- 形式存在,它在阴离子树脂上具有很强的亲和力。当用低或中等浓度的酸淋洗含 Re 样品时, Re 将全部被吸附在树脂上,然后用浓度大于 3 mol/L 的 HNO_3 可以将其完全洗脱下来。对于铁陨石样品,Shen^[14] 采用在样品溶液中通入 SO_2 ,然后上柱分离,可以阻止 Fe 和 Cr 吸附在阴离子树脂上。对于辉钼矿样品,为了使 Mo 和 Re 完全分离,可以用 1 mol/L HCl -1 mol/L $NaCl$ ^[26] 淋洗分离柱。在操作过程中还需要注意以下几点:(1) 由于阴离子交换树脂中 Re 的本底较高,在样品上柱前,树脂用 8 mol/L HNO_3 仔细淋洗;(2) 样品溶液在上柱前要进行离心沉淀,避免一些胶体或固体颗粒堵塞分离柱;(3) 如果样品溶液中有大量的 Cr^{6+} 存在,在样品上柱之前要降低它的含量,因为 Cr^{6+} 强烈被吸附在阴离子树脂上,从而降低了树脂的交换容量。

3.2 溶剂萃取法

对于 Re 的萃取研究较多的是采用伯、仲、叔、季铵盐等有机溶剂。其中常用的萃取溶剂是叔胺,如三苄基胺^[7,21]。然后用浓氨水将 Re 反萃取至水相,最后在电热板上蒸干。也可以采用丙酮萃取 Re^[27]。溶剂萃取法的本底较低,而且快速。但是对于分离大量的样品而言,该方法则显得比较费力,回收率也较低,而且大多数溶剂有毒且具有难闻的气味,使用时要小心。

4 质谱测定

在选择最佳的 Re-Os 分析方法时不仅要考虑样品的化学预处理,还要考虑所使用的质谱测定技术。Re-Os 同位素质谱测定方法主要有共振电离质谱(RIMS)^[28]、二次离子质谱(SIMS)^[29]、单接收电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)^[30~34]和精度与准确度有较大提高的负离子热电离质谱(NTIMS)^[35,36]。以下主要介绍常用的 NTIMS 和 MC-ICP-MS 测定方法。

4.1 负离子热电离质谱法(NTIMS)

由于 Re 和 Os 的熔点和第一电离能都很高,很难将其电离成 Re^+ 和 Os^+ 正离子,因此质谱测定难度很大。1991 年,Creaser^[35]和 Volkening^[36]采用 NTIMS 进行 Re-Os 同位素分析,取得了成功,这标志着 Re-Os 同位素地球化学研究进入了新的阶段。该方法是利用热电离技术使 Re 和 Os 的化合物分子形成氧化物负离子,如 ReO_4^- 和 OsO_3^- 。这两种离子的电离效率很高,分别达到 20%和 10%,从而大大降低了分析样品的用量。

Os 是以 OsCl_6^{2-} 或 OsBr_6^{2-} 形式点样在 Pt 灯丝上,用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 作为助发剂来提高负离子的激发效率和降低 Pt 灯丝的功效。加热灯丝至大约 800 °C,Re 和 Os 的氧化物负离子被电离出来,并在电离区通入少量的 O_2 来提高离子束的强度。一个很重要的发现就是 Os 优先被电离成 OsO_3^- ,而 Re 主要是 ReO_4^- , $\text{OsO}_3^- / \text{OsO}_4^-$ 强度比值大约为 100,而 $\text{ReO}_4^- / \text{ReO}_3^-$ 大于 10 000,而且离子束的强度随着温度的升高而降低。在 NTIMS 上可以采用同位素稀释法测定 Re 和 Os 的浓度。对于 Re 的测定还存在一些问题:首先是使用的各种

点样灯丝(如 Pt、Ta 和 Ni)及周围的环境会带来 Re 的空白,尤其是经常采用 Re 灯丝来分析其它元素,造成灯丝周围的环境 Re 空白高。其次,由于 Re 只有两个同位素(^{185}Re 和 ^{187}Re),在 NTIMS 上用同位素稀释法测定时是不可能进行内部分馏校正的,因此在根据同位素稀释法计算含量时会产生较大的误差。最近 Suzuki 等^[37]采用全蒸发技术较好地解决了仪器分馏效应的问题。NTIMS 对于 Os 的测定是非常有效的,含量很低的样品也可以被准确测定,但该方法比较耗时和费力。

4.2 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

20 世纪 80 年代初,有人尝试用 ICP-MS 分析 Os,但是分析结果的精度较低^[30,31]。这主要是由于等离子体不稳定,而且仪器是单接收器的,数据采集只能采用动态的跳峰模式。最近出现的多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)很大程度上消除了这些问题,为 Os 同位素的测定开辟了广阔的前景。该仪器采用碰撞室抑制来自 ICP 离子源的离子能量扩散和扇形磁场,它不同于四极杆质量分析器,磁场质量分析器能产生平顶峰信号,更适合同位素分析。多接收器静态接收不仅大大提高了分析精度,且改善了灵敏度和检出限。Schoenberg^[32]利用 MC-ICP-MS 准确测定 25~200 pg 的 Os,分析精度从 1.2%提高至 0.14%(2 σ)。该方法存在的问题是 Os 的记忆效应很强,尤其是采用溶剂雾化室时。为了解决该问题,有人采用不同的溶剂来清洗 ICP-MS 进样系统,如:15%的盐酸羟胺溶液^[17,33],30%的 H_2O_2 和 5%的 HNO_3 交替清洗^[38],用 10%的 HCl 作为样品溶液和清洗溶液^[34],以及用 $\phi=5\%$ 的氨水作为样品溶液和清洗溶液^[39]。利用氩气将 OsO_4 直接载入等离子火焰区的方法^[30~32,40],可以减轻 Os 在仪器上的记忆效应,并通过更换传输管道来消除记忆效应。该方法不仅可以较好地解决 Os 的记忆效应问题,而且可以简化化学前处理步骤以及提高仪器的灵敏度。该方法只要求将样品中的 Os 氧化成 OsO_4 ,所以用 Carius 管以及 HPA-S 高压釜溶样是非常适合的,溶样完以后可以将生成的 OsO_4 直接载入 ICP-MS,整个分析过程简单快速。对于 Re 的测定,ICP-MS 是非常快速和精确的方法,与 NTIMS 不同的是,ICP-MS 可以通过在样品中加入 Ir 进行同位素在线分馏校

正^[32,41],而且 Re 在仪器上很容易被清洗。

5 结束语

介绍了国内外常用的 Re-Os 分析测试方法及最新的一些进展,同时对样品溶解和 Re-Os 同位素分离纯化方法进行了介绍和评价。不同实验室可以根据研究对象和现有实验室的条件,建立经济有效的样品分析测试方法,不断推动 Re-Os 同位素地球化学的发展。

参考文献:

- [1] Allegre CJ, Luck JM. Osmium Isotopes as Petrogenetic and Geological Tracers [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1980, 48:148 ~ 154.
- [2] Shirey SB, Walker RJ. The Re-Os Isotope System in Cosmochemistry and High-temperature Geochemistry [J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 1998, 26:423 ~ 500.
- [3] Foster JG, Lambert DD, Frick LR. Re-Os Isotope Evidence for Genesis of Archaean Nickel Ores from Uncontaminated Komatites [J]. *Nature*, 1996, 382:703 ~ 706.
- [4] Frei R, Nagler TF, Schonberg R. 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 [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62:1 925 ~ 1 936.
- [5] 谢智,张翼,陈江峰. 铼-钨同位素分析中样品的预处理 [J]. *岩矿测试*, 1997, 16(4):284.
- [6] 张翼,金立新,陈江峰. 铼-钨同位素分析中试样的化学预处理方法进展 [J]. *岩矿测试*, 2002, 21(1):49.
- [7] Walker RJ. Low-blank Chemical Separation of Rhenium and Osmium from Gram Quantities of Silicate Rock for Measurement by Resonance Ionization Mass Spectrometry [J]. *Anal Chem*, 1988, 60:1 231 ~ 1 234.
- [8] Birck JL, Roy-Barman M, Capmas F. Re-Os Isotopic Measurements at the Femtomole Level in Natural Samples [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21(1):19 ~ 27.
- [9] Morgan JW, Walker RJ. Isotopic Determinations of Rhenium and Osmium in Meteorites by Using Fusion, Distillation and Ion-exchange Separations [J]. *Anal Chimica Acta*, 1989, 222:291 ~ 300.
- [10] Markey R, Stein H, Morgan J. Highly Precise Re-Os Dating for Molybdenite Using Alkaline Fusion and NTIMS [J]. *Talanta*, 1998, 45:935 ~ 946.
- [11] Hoffman EL, Naldrett AJ, Van Loon JC, et al. The Determination of All the Platinum Group Elements and Gold in Rock and Ore by Neutron Activation Analysis after Preconcentration by a Nickel Sulphide Fire-assay Technique on Large Sample [J]. *Anal Chimica Acta*, 1978, 102:157 ~ 166.
- [12] Oguri K, Shimoda G, Tatsumi Y. Quantitative Determination of Gold and the Platinum-group Elements in Samples Using Improved Nis Fire-assay and Tellurium Coprecipitation with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) [J]. *Chem Geol*, 1999, 157:189 ~ 197.
- [13] Shirey SB, Walker RJ. Carius Tube Digestion for Low-blank Rhenium-Osmium Analysis [J]. *Anal Chem*, 1995, 67(13):2 136 ~ 2 141.
- [14] Shen JJ, Papanastassou DA, Wasserburg GJ. Precise Re-Os Determinations and Systematics of Iron Meteorites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60:2 887 ~ 2 900.
- [15] Nagler TF, Frei R. "Plug in" Os Distillation [J]. *Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1997, 77:123 ~ 127.
- [16] Brauns CM. A Rapid, Low-blank Technique for the Extraction of Osmium from Geological Samples [J]. *Chem Geol*, 2001, 176:379 ~ 384.
- [17] Meisel T, Moser J, Fellner N, Wegscheider W, et al. Simplified Method for Determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in Chromitites and Other Materials by Isotope Dilution ICP-MS and Acid Digestion [J]. *The Analyst*, 2001, 126: 322 ~ 328.
- [18] 杨竞红,蒋少涌, Gerhard B. 岩石样品中低含量铂族元素和钨同位素比值的高精度测量方法 [J]. *岩石学报*, 2001, 17(2):325 ~ 331.
- [19] Meisel T, Reisberg L, Moser J, et al. Re-Os Systematics of UB-N, a Serpentinized Peridotite Reference Material [J]. *Chem Geol*, 2003, 201:161 ~ 179.
- [20] Morgan JW, Walker JM. Isotopic Determinations of Rhenium and Osmium in Meteorites by Using Fusion, Distillation and Ion-exchange Separations [J]. *Anal Chimica Acta*, 1989, 222: 291 ~ 300.
- [21] Cohen AS, Waters GG. Separation of Osmium from Geological Materials by Solvent Extraction for Analysis by Thermal Ionization Mass Spectrometry [J]. *Anal Chimica Acta*, 1996, 332(2-3):269 ~ 275.
- [22] Pearson DG, Woodland SJ. 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[J]. *Chem Geol*, 2000, 165:57~107.
- [23] Brauns CM, Hergt JM, Woodhead JD, et al. Os Isotopes and the Origin of the Tasmanian Dolerites[J]. *Journal of Petrology*, 2000, 41:379~384.
- [24] Levasseur S, Brick JL, Allegre CJ. Direct Measurement of Femtomoles of Osmium and the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ Ratio in Seawater[J]. *Science*, 1998, 282:272~274.
- [25] Roy-Barman M. Measure du Apport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ dans et les PERidties: Contribution a la Systematique ^{187}Re - ^{187}Os dans le Manteau[D]. Univer-site de Paris .
- [26] Morgan JW, Golightly DW, Dorrzapf JAF. Methods for the Separation of Rhenium, Osmium and Molybdenum Applicable to Isotope Geochemistry [J]. *Talanta*, 1991, 38:259~265.
- [27] 杜安道,何红蓼,殷万宁,等. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究[J]. *地质学报*, 1994, 68(4):339~347.
- [28] Walker RJ, Fassett JD. Isotopic Measurement of Subnanogram Quantities of Rhenium and Osmium by Resonance Ionization Mass Spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1986, 243:519~522.
- [29] Kraehenbuehl U, Geissbuehler M, Buehler F, et al. Osmium Isotopes in the Aerosols of the Mantle Volcano Mauna Loa [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 110:95.
- [30] Russ GP, Bazan JM, Date AR. Osmium Isotopic Ratio Measurements by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry [J]. *Anal Chem*, 1987, (59):984~989.
- [31] Gregoire DC. Sample Introduction Techniques for the Determination of Osmium Isotope Ratio by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1990, 62:141~146.
- [32] Schoenberg R, Nagler T, Kramers JD. Precise Os Isotope Ratio and Re-Os Isotope Dilution Measurements Down to the Picogram Level Using Multicollector Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2000, 197:85~94.
- [33] Hemming NG, Goldstein SL, Fairbanks RG. Os Isotope Analysis by Dynamic Multi-collector ICP-MS Using ^{191}Ir Signal Normalization. Ninth Annual VM Goldschmidt Conference, 1999, 971:7314.
- [34] Yin QZ, Jacobsen SB, Lee C-T, et al. A Gravimetric K_2OsCl_6 Standard: Application to Precise and Accurate Os Spike Calibration [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65:2113~2127.
- [35] Creaser RA, Papanastassiou DA, Wasserburg GJ. Negative Thermal Ion Mass Spectrometry of Osmium, Rhenium and Iridium [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55:397~401.
- [36] Volkening J, Walczyk T, Heumann K. Osmium Isotope Ratio Determinations by Negative Thermal Ion Mass Spectrometry[J]. *Int J Mass Spectrom and Ion Phy*, 1991, 105:147~159.
- [37] Suzuki K, Miyata Y, Kanazawa N. Precise Re Isotope Ratio Measurements by Negative Thermal Ion Mass Spectrometry (NTFMS) Using Total Evaporation Technique [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2004, 235:97~101.
- [38] Sun YL, Zhou MF, Sun M. Routine Os Analysis by Isotope Dilution-inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry: OsO_4 in Water Solution Gives High Sensitivity [J]. *JAAAS*, 2001, 16:345~349.
- [39] Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter D, et al. Simplified Method for the Re-Os Dating of Molybdenite Using Acid Digestion and Isotope Dilution ICP-MS [J]. *Anal Chimica Acta*, 2002, 463:111~124.
- [40] Hassler DR, Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza GE. Rapid Determination of Os Isotopic Composition by OsO_4 into a Magnetic-sector ICP-MS [J]. *Chem Geol*, 2000, 166:1~14.
- [41] 梁细荣,李杰,漆亮,等. 多接收器等离子体质谱精确测定铼含量及其同位素丰度[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(1):1~6.