

文章编号 : 0254 - 5357(2001)04 - 0247 - 06

Carius 管溶样 - 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

杜安道¹,赵敦敏²,王淑贤¹,孙德忠¹,刘敦一²

(1. 国家地质实验测试中心,北京 100037; 2. 中国地质科学院地质研究所,北京 100037)

摘要: 将样品、混合稀释剂和逆王水加入到 Carius 管中,于 230 °C 溶样 10 h。利用蒸馏法分离 Os,萃取和阴离子交换法分离 Re。采用负离子热表面电离质谱精确测定了所研制的年龄标准参考物辉钼矿(HLP)的 Re-Os 年龄。对取自 12 个小瓶中 17 个样品所测平均年龄为 221.3 ± 0.3 Ma,置信度 95 %。中值年龄和平均绝对偏差为 221.34 ± 0.12 Ma。美国克罗拉多州立大学 AIRIE 小组 19 次单独取样所测 HLP 的平均年龄为 221.3 ± 1.0 Ma,置信度 95 %。中值年龄和平均绝对偏差为 221.34 ± 0.24 Ma。

关键词: Carius 管; 铼; 钨; 辉钼矿; 微蒸馏

中图分类号: O614.824; O614.713; P578.291

文献标识码: A

笔者已建立了同位素稀释等离子体质谱(ID-ICPMS)Re-Os 年龄测定方法,并已对国内几十个金属矿床的辉钼矿和 Cu-Ni 硫化物矿进行了 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,由于使用了高精度的 NTIMS,使年龄测定精度得到显著改善。但由于过去采用的碱熔样品分解方法和稀释剂加入方法所存在的问题,样品与稀释剂中铼钨同位素交换平衡还不够充分,铼钨年龄的测定精度不够稳定^[1~9]。本工作采用 Carius 管溶样方法大大改善了年龄测定精度。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

美国 Finnigan 公司生产的 MAT 262 带有负离子转换装置的负离子热表面电离质谱仪,所用铂带为美国 ESPI 公司生产,规格为 $0.001 \text{ T} \times 0.03 \text{ W}$,纯度 $w(\text{Pt}) = 99.999\%$ 。

Teflon 尖底瓶(5 mL),美国 Nalgene 公司生产。

稀释剂¹⁸⁵Re 金属粉和¹⁹⁰Os 金属粉均为美国橡树岭国家实验室(ORNL)产品,按文献[1]处理稀释剂。使用前根据所测样品年龄配制成混合稀释剂。本工作中混合稀释剂浓度为 Re 9.143 $\mu\text{g/g}$,Os 23.37 ng/g ,HCl 3.7 mol/L 。

水: Milli-q 纯化水,18 M Ω 。

NH₄OsCl₆: 光谱纯,英国 Johnson Maltby 产品。

K₂Cr₂O₇: 分析纯,采用 ICP-MS 测量分析 K₂Cr₂O₇ 中的 Os 含量约为 2.2 ng/g 。在 4.5 mol/L H₂SO₄ 条件下加热蒸馏 90 min 后,氧化剂 K₂Cr₂O₇ 中的 Os 空白可下降到 3 pg/g 。

NaOH: 优级纯,使用前配制成 5 mol/L 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 NaOH 水溶液中的痕量 Re。

HBr: 优级纯,用石英蒸馏器进行两次蒸馏。为了保证 HBr 的纯度和浓度,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。

HCl: MOS 纯,经 ICP-MS 测定含 Re、Os 各为 1 pg/g 。采用双瓶蒸馏纯化后,Re、Os 含量降至

收稿日期: 2001-07-30; 修订日期: 2001-08-27

基金项目: 科技部项目(G99-A-9a); 国家自然科学基金项目(49973017)

作者简介: 杜安道(1940-),女,陕西华县人,研究员,从事同位素年代学研究。

小于 0.03 pg/g。

HNO₃:MOS 纯,即使 MOS 纯 HNO₃ 也含有 x pg/g 的 Os。由于在 HNO₃ 中 Os 以易挥发的 OsO₄ 形式存在,无论采用双瓶还是石英蒸馏器蒸馏纯化,Re 可以被纯化,但 Os 会随着 HNO₃ 蒸气进入蒸馏冷凝液中,而得不到纯化。为了除去 Os,将 HNO₃ 装入 1 000 mL 三口烧瓶中(不要超过 2/3 体积),一个磨口上装有约 20 cm 水冷凝回流管,通过另一个磨口通入高纯氮气,每秒几个气泡。用电热套加热使 HNO₃ 处于微沸状态 8 h 以除去 Os。待除去 Os 的 HNO₃ 冷却后,转入石英蒸馏器进行蒸馏,通过蛇形水冷凝管得到的 HNO₃ 中 Re 也得到了纯化,经 ICP-MS 测定,其 Re、Os 空白均小于 0.03 pg/g。

阴离子交换树脂:AG-1X8 Resin, 74~38 μm (200~400 目),Cl⁻ 型(美国 Bio Rad 公司)。使用前用 Milli-q 水清洗,除去漂浮物。装入内径约 3 mm 的玻璃柱中,柱床高 2 cm。依次用 5 mL 8 mol/L HNO₃ 清洗 Re,并用水洗至中性,再用 2 mL 0.8 mol/L HNO₃ 平衡柱子,待用。

助发射剂:是由分析纯 Ba(OH)₂ 和优级纯 NaOH 配制而成。Ba 4 g/L,Na 1 g/L,HNO₃ 1 mol/L。Ba 的存在显著地降低了铂灯丝的电功函,提高了样品离子的产出率。

1.2 样品制备

样品采自华北地台南缘的主要钼成矿带东秦岭地区的黄龙铺碳酸盐脉型钼(铅)矿床。将所采矿石粉碎浮选后获得数公斤辉钼矿。用酒精进行多次洗涤以除去浮选油。在 60 °C 烘箱中干燥后,粉碎成 74 μm(200 目)。分装样品到 215 个棕色玻璃瓶内,每瓶装有辉钼矿 7 g。暂时定名为 HLP,存放在大玻璃干燥器中。随机取出 17 瓶进行分析。

1.3 实验方法

1.3.1 采用 Carius 管分解样品

Carius 管是一种耐高温高压的厚壁高硼玻璃安瓿瓶,主体部分长 20 cm,内径 1.3 cm,外径 1.9 cm,细颈部分长 6 cm,外径 1 cm,内径 0.7 cm。加工好的管子要在 560 °C 退火,并将管子依次用沸腾的 CrO₃ 的 H₂SO₄ 溶液、沸腾的 12 mol/L HNO₃ 浸煮 4 h,用高纯水多次清洗并充分干燥。要小心处理管子,避免出现裂纹导致封样后加热时引起爆炸。

称取 25.00 mg HLP 样品,通过长细颈漏斗加入到 Carius 管底部。缓慢加干冰或液氮到有半杯乙醇的保温杯中,调节温度到 -50~-80 °C。装好样的 Carius 管放到该保温杯中,把准确称取的 0.8 g ¹⁸⁵Re 和 ¹⁹⁰Os 混合稀释剂,通过长细颈漏斗加入到 Carius 管底部,再加入 2 mL 10 mol/L HCl,4 mL 15 mol/L HNO₃。加入的溶液很快被冻结。注意漏斗底端应高出 Carius 管底部 10 cm 左右,以防止漏斗细颈部分被溶液冻住。用丙烷氧气火焰加热封好 Carius 管的细颈部分。反复用火焰扫过封闭的细颈部分进行退火,以减少应力导致的爆炸。待回温后,放入两端有螺旋帽的不锈钢套管内,螺旋帽上有孔,以供爆炸时泄压。轻轻放套管入鼓风烘箱内,逐渐升温到 230 °C,保温 10 h。冷却到室温,取出 Carius 管放入 -50~-80 °C 的保温杯中,在底部冷冻的情况下,用玻璃刀在细颈部分上端划痕。用丙烷氧气火焰烧红一个细玻璃棒的一端,去烫划痕,使产生裂纹。在冰水浴中回温后,掰掉端头,倒出溶液。以上操作涉及到高温高压,要有屏蔽玻璃,并带防护面具。一定要注意安全。

1.3.2 分离纯化钨

1.3.2.1 钨的常量蒸馏

用 40 mL 水将 Carius 管中液体转入蒸馏瓶中,用小气泵向蒸馏瓶溶液中鼓气泡,中间串联一个装有水的洗气瓶,以清洁所产生的气体。每秒 2~3 个气泡,以帮助将产生的 OsO₄ 排出。105~110 °C 蒸馏 50 min,用 10 mL 水吸收蒸出的 OsO₄,吸收液体积可增加到 20 mL 左右。将第一次蒸馏残液倒入 50 mL 小烧杯中待分离 Re。为降低 OsO₄ 水吸收液中的 HNO₃ 浓度,将其转入已洗净的原蒸馏瓶中,再加入 30 mL 水进行第二次蒸馏,蒸馏约 1 h 左右。蒸出的 OsO₄ 用 5 mL HBr 吸收,吸收液体积增加可控制在 7 mL 以内。将装有二次蒸馏吸收液的比色管放在烘箱中 85 °C,保温 4 h。将以上蒸馏吸收液分两次转入 5 mL Teflon 尖底瓶中,在电热板加热浓缩至 20 μL 左右。由于这时的含钨 HBr 溶液纯度不够,直接点带进行 NTIMS 测量,灵敏度不高,故要通过微蒸馏使含钨溶液进一步得到纯化。

1.3.2.2 钨的微蒸馏

用微量取样管的塑料吸头吸取浓缩液转移至 Teflon 尖底瓶的盖子中央,缓慢蒸发至干。用微量取样管吸取 10 μL 8 mol/L HBr 置于 Teflon 尖底

瓶的尖底上,将 40 μL 配制好的氧化剂溶液(100 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 9 mol/L H_2SO_4 介质)加到 Teflon 尖底瓶盖含 Os 的残渣上。迅速将已装有 10 μL 8 mol/L HBr 的 Teflon 尖底瓶的底部倒扣在已装好样品和氧化剂溶液的盖上,尽快旋紧密封,塑料瓶底部和周围用铝箔包围,顶上不包铝箔。注意小心操作,勿使盖子上的溶液滚出中心部位。将倒置的尖底瓶平移至电热板上,60~80 加热。残渣中的 Os 被氧化成 OsO_4 进入气相,达到小瓶的尖顶上被 HBr 重新还原为六溴钨酸。经过 3.5~4 h,约有 70% 的 Os 被尖顶上的 HBr 吸收还原。冷却后,弃去小瓶盖上的残液,让尖底朝下,重新放正尖底瓶,盖上盖子。尖底上纯净的六溴钨酸溶液可备 NTIMS 测定 Os 同位素比值。

1.3.3 分离纯化铼

1.3.3.1 丙酮萃取分离铼

将第一次蒸馏残液置于 120 电热板加热近干,加少量水反复加热赶酸,加入 10 mL 5 mol/L NaOH ,稍微加热,促进转为碱性介质。如果是纯的辉钼矿,所形成的钨酸钠溶于碱性溶液,无沉淀。如样品含有黄铁矿等物质,就会形成氢氧化物沉淀。如沉淀多可用 50 mL 离心管离心除去沉淀,若沉淀少则可直接转入 120 mL Teflon 分液漏斗中。加入 10 mL 丙酮,振荡 5 min 萃取 Re。静止分相,弃去水相。加 2 mL 5 mol/L NaOH 溶液到分液漏斗中,振荡 2 min,进一步洗去丙酮相中的杂质,弃去水相。放丙酮相到 100 mL 已加有 2 mL 水的玻璃烧杯中。在 50 电热板上加热赶丙酮。当丙酮被赶尽后,可提高加热温度,使溶液蒸发至干。用 5 mL 0.8 mol/L HNO_3 中和溶解残渣。备阴离子交换纯化 Re。

1.3.3.2 阴离子交换纯化铼

根据 Re 含量高低取部分含 Re 的 0.8 mol/L HNO_3 溶液到已用 0.8 mol/L HNO_3 平衡的阴离子交换柱上。依次用 3 mL 0.8 mol/L HNO_3 、2 mL 1 mol/L HCl 洗去杂质,1 mL 水洗去 HCl 。最后用 3 mL 4 mol/L HNO_3 洗脱 Re 到 7 mL Teflon 圆底小瓶中。在电热板上加热近干,用水反复赶几次,以降低酸度,如果 HNO_3 浓度过高,点带时溶液发散,不利于质谱测定。根据 Re 含量高低保留体积为数十微升,备 NTIMS 测定 Re 同位素比值。阴离子交换柱洗脱 Re 后用 5 mL 8 mol/L HNO_3 洗去残存的 Re,用水洗至中性,再用 2 mL 0.8

mol/L HNO_3 平衡柱子,待用。对于低含量 Re 样品最好每次重新装柱。

1.4 质谱测量

对于 Re-Os 地质样品的质谱测量,降低灯丝及全操作流程的 Re、Os 本底,同时提高离子流的强度及稳定性,是获得准确的年龄测定结果之关键。本组通过大量的实验,总结了一套低本底、高精度的测量方法。此方法适用于不同含量的样品,尤其是对于低含量的样品取得了很好的效果。主要同位素比值的测量精度一般好于 0.02%。

1.4.1 灯丝的处理

采用丙酮超声洗涤铂灯丝 30 min。将灯丝插件置于超净台中的涂样装置上,在洁净的大气中匀速升高灯丝电流使其烧红直至发光,持续 2 min 后迅速降下电流。烧过的灯丝放置半天后方可涂样。经这样两步处理过的灯丝其全 Os 本底可降至 1 pg 量级,全 Re 本底降至 8 pg 以下。

1.4.2 涂样

Re 的电离电位(7.9 eV)比 Os(8.7 eV)低很多,较易测量。同一样品中 Re 的含量常比 Os 高出数个数量级。两种样品均采用单带源。

1.4.2.1 铼样品涂样

首先将化学分离所获 Re 样溶液逐滴涂在处理后的铂灯丝上,以 0.8 A 电流蒸干,而后缓慢升高电流至 1.2 A,持续 1 min 蒸发除去多余的酸,随后将电流降为零。取 4 μL 助发射剂盖在样品上,以 1 A 电流蒸干。

1.4.2.2 钨样品涂样

涂样品:化学分离所得 Os 样为六溴钨酸(H_2OsBr_6)。将含样品的 HBr 溶液逐滴涂在铂灯丝上,以 0.8 A 电流蒸干,而后缓慢升高电流至 1.2 A,持续 1 min 赶尽多余的 HBr ,随后降下电流。真空还原:为了防止还原时交叉污染,将屏蔽罩朝向样品盘转动方向盖在灯丝插件上,随后把样品盘引入离子源。待真空达到 1×10^{-5} Pa 以上时开始进行样品还原。以 150 mA/min 的速率缓慢升高灯丝电流,灯丝渐渐变为暗红色,样品随之由 H_2OsBr_6 还原为金属 Os,当灯丝刚刚开始发光时(电流约为 1500 mA)立即降下电流,此时样品已全部还原完毕。真空还原可使质谱测量时离子流强度增大 2 个数量级,因此这一步骤是提高测量精度所必需的,尤其是低含量的样品更是不可缺少。加助发射剂:涂有样品的灯丝插件从离子源取出后

应立即加盖助发射剂。取 3 μL 助发射剂溶液,以 0.8 A 电流蒸干。随后缓慢升高电流至 1.2 A,持续 1 min 赶走多余的酸,而后降下电流。

1.4.3 Os 同位素比值的质谱测量

Os 同位素的质谱测量形式是 OsO_3^- 负离子,采用输氧技术。样品灯丝移入离子源后,待真空达到 1×10^{-5} Pa 以上时开始输入氧气,使样品中的金属 Os 充分氧化为 OsO_3 。当氧气气压稳定在 5×10^{-5} Pa 水平时,即可开始加热灯丝。首先以 200 mA/min 的速率升高灯丝电流,直到 1 750 mA 为止。随后以 60 mA/min 的速率缓慢升高电流,同时用离子计数器监测 $(^{190}\text{Os}^{16}\text{O}_3)^-$ 离子,其质量数为 238。当出现几十个计数时,停止升高电流,持续数分钟后离子流强度会自然稳步上升。当上升速度明显变慢时,离子流强度一般已达到预期的大小,可以开始进行测量。如果强度不够大,则谨慎、缓慢地继续升高电流,直到获得稳定的足够强的离子流。此时灯丝电流约为 1 900 mA。对于 0.1 ng 量级含量的样品,离子流强度可达到 20 ~ 30 mV,持续时间长达 2 h。

在测量过程中, ^{187}Os 质量峰可能会受到本底

中 ^{187}Re 的干扰。因此监测 ^{185}Re 质量峰,以决定是否需扣除 ^{187}Re 干扰。由于测量过程中始终保持了稳定的强离子流,故测量结果的精度较高。对于 Os 含量为 0.1 ng 级的样品,用于计算年龄的 $^{187}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ 同位素比值,其精度好于 0.05 %。Os 同位素测量没有明显的同位素分馏效应。

1.4.4 Re 同位素比值的质谱测量

同位素比值测量时真空度和氧气量与 Os 测量相同。 $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ 的实际测量精度是 0.003 %。Re 同位素呈现出明显的同位素分馏效应。因此必须对测量结果进行同位素分馏校正。

2 结果和讨论

HLP 是本项目研制的年龄标准参考物,1995 年制备好后,已分送到国内外数十个实验室,早已成为美国地调局等实验室的年龄参考标准,并多次发表了准确的测定数据。笔者也多次对 HLP 进行过 Re - Os 年龄测定,但由于以前方法还不够完善,所得年龄精度不够稳定。现在经过方法的改进,得到了较高精度的结果。按前述方法所测定结果列于表 1 和图 1 中。

表 1 采用 NTIMS 测定 HLP 的 Re 和 Os 同位素数据

Table 1 The results of isotope determination for HLP using NTIMS											
序号 No.	瓶号 No.	$w(\text{Re})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ found		$w(^{187}\text{Re})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ found		$w(\text{Os}_{\text{总}})/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$ found		$w(^{187}\text{Os})/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$ found		t/Ma found	
1	101	286.582	18	180.134	11	0.00	0.20	666.22	0.17	221.587	58
2	12	283.312	20	178.078	13	0.91	0.22	659.35	0.17	221.833	60
3	9	283.258	22	178.044	19	2.00	0.09	654.97	0.12	220.405	42
4	86	285.213	33	179.274	21	1.95	0.14	659.28	0.15	220.335	58
5	122	284.531	32	178.845	20	2.23	0.10	659.87	0.16	221.057	58
6	144	284.923	41	179.091	26	6.73	0.16	659.90	0.11	220.763	49
7	156	285.210	58	179.272	36	0.61	0.25	660.80	0.12	220.844	60
8	168	283.184	14	177.998	9	1.67	0.94	658.01	0.14	221.483	50
9	177	282.601	34	177.632	21	0.62	0.06	656.69	0.09	221.496	41
10	195	280.773	44	176.482	27	9.86	0.82	652.37	0.49	221.470	17
11	208	283.960	37	178.486	23	1.59	0.22	659.71	0.17	221.448	64
12	49	282.898	29	177.818	18	8.76	0.70	654.74	0.44	220.610	15
13	60	282.673	60	177.677	38	0.98	0.05	657.79	0.09	221.808	57
14	156	284.637	29	178.911	18	0.92	0.14	663.17	0.13	222.080	50
15	168	283.764	46	178.363	29	0.97	0.07	660.04	0.12	221.712	52
16	195	285.716	46	179.590	29	1.00	0.07	663.47	0.09	221.342	46
17	208	280.550	24	176.343	15	3.09	0.14	651.22	0.17	221.256	61

表中所列标准偏差的数值与测定值的最后一位对齐。计算年龄所用¹⁸⁷Re 的衰变常数为 $(1.666 \times 10^{-11})/a^{[9]}$ 。平均年龄 (average age) 为 221.27 ± 0.50 Ma, 平均 Re 浓度为 $283.71 \pm 1.54 \mu\text{g/g}$, 平均¹⁸⁷Os 浓度为 $657.95 \pm 4.74 \text{ ng/g}$, 95 %置信度时的平均年龄为 221.3 ± 0.3 Ma, 中值年龄 (median age) 为 221.34 Ma, 平均绝对偏差 (mean absolute deviation) 为 0.12 Ma。所计算的年龄不包括¹⁸⁷Re 的衰变常数的不确定度 (0.3 %) 和稀释剂标定的误差 (0.2 %), 仅由质谱测定结果计算得出。其中大部分单个样品年龄的测定精度在 0.03 % 以内, 只有少数两个样品 (10 号和 12 号) 由于质谱测定时升温太快, 导致离子流强度变弱, 致使年龄精度变差到 0.3 %, 并且钼灯丝内部的 Os_谱 被烧出, 导致 Os_谱 测定值偏高。总体来说, Os_谱 含量大约比放射成因¹⁸⁷Os 低 3 个数量级。非放射成因¹⁸⁷Os 不会对放射成因¹⁸⁷Os 有显著贡献, 因此仅由总¹⁸⁷Os 和¹⁸⁷Re 计算年龄。总的说来, 单个样品单次测定的年龄精度有可能区分同一成矿时期而不同成矿期次的样品。图 1 表示出样品中的铼钨含量有

正相关性, 点的分布沿 221.27 Ma 年龄参考线而滑动。虽然铼钨含量有一定差别, 但所计算的年龄还是很接近的。

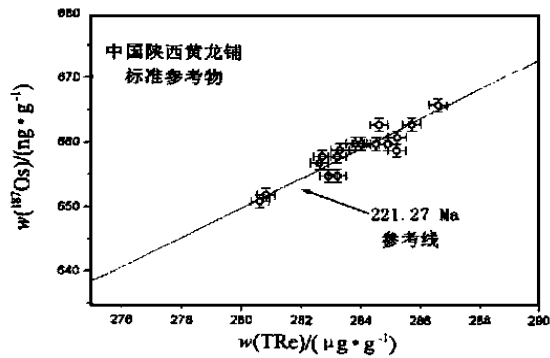


图 1 相对于年龄参考线的不确定度
Fig. 1 Uncertainty of the results to age reference line

美国克罗拉多州立大学 AIRIE 小组对 HLP 样品在 18 个月里采用改进的碱熔方法分解样品, 进行了 19 次单独取样年龄测定^[7], 比较结果列于表 2 中。表中所列误差除中值年龄的误差为平均绝对偏差外, 其他均为标准偏差。

表 2 本实验室和美国 AIRIE 小组所测 HLP Re - Os 年龄的比较

Table 2 The comparison of Re-Os age for HLP between this lab. and AIRIE group

实验室 Lab.	测定周期(月)	测定次数	$w(\text{Re})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$w(^{187}\text{Os})/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$	t/Ma	
					平均	中值
本实验室	6	17	283.71 ± 1.54	657.95 ± 4.74	221.27 ± 0.50	221.3 ± 0.12
AIRIE	18	19	284.4 ± 2.35	659.4 ± 5.2	221.0 ± 1.0	221.3 ± 0.24

从表 2 可以看出两个实验室的年龄测定结果比较一致。这也说明我们所制备的标准参考物有很好的均匀性和稳定性。

2.1 同位素交换平衡和年龄测定精度

实验中使用了高温高压 Carius 管溶样方法, 样品和稀释剂被封在管内, 经过长时间的高温反应后, 样品和稀释剂中的铼和钨达到了充分的同位素交换平衡, 大大提高了稀释法测定铼和钨含量的准确度。混合稀释剂的称量误差和样品的称量误差会影响铼和钨的绝对含量而不会影响年龄测定的精确度。

2.2 NTIMS 和 ICPMS 测定 Re - Os 年龄的比较
用 ICPMS(Poems, 美国 TJA 公司)测定了表 1

中 17 个用于 NTIMS 测定的同一份溶液, 其 HLP 的平均年龄为 221.4 ± 3.0 Ma, 平均 Re 浓度为 $282.2 \pm 4.1 \mu\text{g/g}$, 平均¹⁸⁷Os 浓度为 $657.0 \pm 6.1 \text{ ng/g}$ 。NTIMS 同位素比值的测定精度为 $0.00\% \sim 0.0\%$, 而 ICPMS(Poems) 为 1 % 左右, 再加上 Os 的记忆效应使得年龄测定精度不及 NTIMS。但 ICPMS 所要求的化学分离步骤相对简单, 质谱测量所需时间也比 NTIMS 少得多。如增加测量次数也可得到较为准确的结果。

2.3 全流程空白

全流程空白 Re 约为 20 pg, Os_谱 约为 7 pg, 大大小于所测样品中 Re、Os 的含量, 不会影响正确测定 Re、Os 含量。

2.4 注意安全操作

Carius 管溶样已取得很好的效果,但必须注意安全。高温高压溶样难免发生爆炸。必须将 Carius 管放在不锈钢套管内。两端的螺旋帽上必须打孔,以供爆炸时泄压。加热溶样后,必须待冷却到室温方可从钢套管中取出。要在有面罩和屏蔽的情况下按前述章节打开 Carius 管。

致谢:感谢 Dr. J. W. Morgan、Dr. Holly Stein、Dr. Richard Markey 和 Dr. Birck J. L 在 Re - Os 技术方面所给予的指导和帮助。感谢何红蓼研究员、李冰研究员在 ICP - MS 测定中所给予的帮助。感谢樊宏工程师在建立 Carius 管溶样方法过程中所给予的帮助。

3 参考文献

- [1] 杜安道,何红蓼,殷宁万,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.
- [2] 何红蓼,杜安道,邹晓秋,等. 铼 - 钨测年法中钨的化学行为研究[J]. 分析化学. 1994,22(2):109—114.
- [3] 杜安道,赵敦敏,高洪涛,等. 负离子热表面电离质谱测定中的铼、钨同位素试样化学分离方法研究[J]. 质谱学报. 1998,19(3):11—18.
- [4] 高洪涛,赵敦敏,杜安道,等. 钨 - 铼测年法研究[J]. 岩矿测试. 1999,18(3):176—180.
- [5] 赵敦敏,杜安道,刘敦一. 地质样品中铼、钨同位素比值的负离子质谱测量[J]. 质谱学报. 1998,19(3):35—41.
- [6] Birck J L, Roy-Barman M, Capmas F. Re-Os Isotope Measurements at the Femtomole Level in Natural Samples[J]. *Geostandards Newsletter*. 1997,20(1):19—27.
- [7] Markey R, Stein H, Morgan J. Highly Precise Re-Os Dating for Molybdenite Using Alkaline Fusion and NTIMS[J]. *Talanta*. 1998,45:935—946.
- [8] Shirey S B, Walker R J. Carius Tube Digestion for Low-blank Rhenium-Osmium Analysis [J]. *Anal Chem*. 1995,67:2136—2141.
- [9] Smoliar M I, Walker R J, Morgan J W. Re-Os Ages of Group A, A, A and B Iron Meteorites[J]. *Sciences*. 1996,271:1099—1102.

Precise Re-Os Dating for Molybdenite by ID-NTIMS with Carius Tube Sample Preparation

DU An-dao¹, ZHAO Dun-min², WANG Shu-xian¹,
SUN De-zhong¹, LIU Dun-yi²

(1. National research center of Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Institute of geology, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: A precise Re-Os dating method for molybdenite by ID-NTIMS with Carius tube sample preparation was presented in this paper. The sample was digested with mixed spikes and reverse aqua regia in a Carius tube at 230 °C. Os was purified using normal distillation and micro-distillation. And Re was purified using acetone extraction and anion exchange chromatography. Isotope ratios were determined by NTIMS. The method has been applied to Re-Os age determination in a standard reference molybdenite HLP powder. Seventeen samples from twelve bottles were analyzed over a period of six months. The average Re-Os age of this standard reference molybdenite sample analyzed by this method was 221.3 ± 0.3 Ma with 95 % confidence limit. The median age with mean absolute deviation was 221.34 ± 0.12 Ma. The result from this method is in agreement with that from AIRIE group of Colorado University USA.

Key words: Carius tube; rhenium; osmium; molybdenite; micro-distillation