第68卷 第4期 地 质 学 报 Vol. 68, No. 4
1994 年 11 月 ACTA GEOLOGICA SINICA Nov., 1994
http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx

辉钼矿的铼-锇同位素地质年龄测定方法研究

杜安道 何红蓼 殷宁万 邹晓秋 孙亚利 孙德忠 陈少珍 屈文俊
(中国地质科学院岩矿测试技术研究所,北京)



本研究在国内首次将同位素稀释等离子体质谱法应用于铼-锇同位素系统地质年龄测定。建立的化学分离方法包括碱熔分解样品、丙酮萃取分离铼、蒸馏法分离锇。全流程化学回收率在90%以上。铼和^{187}Os的空白值分别为0.07ng和0.01ng。用本法测定了我国4个钼矿床的辉钼矿矿化年龄,其年龄测定精度(2σ)在3%以内。测定结果与地质背景的符合情况令人满意。直接测定金属矿床年龄的铼-锇法较之间接测定围岩时代来推断矿化年龄的其它定年方法更能反映真实年龄。鉴于许多热液硫化物矿床常含有辉钼矿,该法有较广泛的应用前景。

关键词 铼-锇法 辉钼矿 成矿年龄测定 同位素稀释-等离子体质谱

铼-锇测年法是基于放射性的^{187}Re通过β衰变成为^{187}Os而引起的锇同位素异常来计算地质年龄的,是一种直接测定金属矿床矿化年龄的方法。虽然该法已提出30多年了,但长期以来由于分析技术的局限阻碍了它的发展和应用。近年来,由于二次离子质谱(SIMS)、共振电离质谱(RIMS)、加速器质谱(AMS)、等离子质谱(ICP-MS)和负离子热电离质谱(NTIMS)[1-5]等的发展使铼-锇测年法的研究日趋活跃。现将国际上这方面的现有工作列于表1。

由表1可见,SIMS和ICP-MS有相近的测量精度,对几种不同测定对象的年龄测定精度均在3%左右,可满足年代学测定的要求。^{187}Re的半衰期在年龄计算时十分重要,目前被普遍接受的是美国劳伦兹实验室(Lawrance Livermore National Lab)的M. Lindner于1989年用ICP-MS测定由公斤级铼中产生的^{187}Os所求得的半衰期$(4.23\pm0.13)\times10^{10}a$。对于钐-钕等测年法来说,同位素异常仅有千分之几,这就要求质谱测定的精度达到十万分之几,而辉钼矿中$^{187}Os/^{186}Os$的异常可达几个数量级,因此ICP-MS的测定精度完全可定量反映出^{187}Os的异常,并准确地计算出辉钼矿矿化年龄。锇含量一般很低,且化学行为复杂,易氧化为OsO_4而挥发损失。本文参照J. W. Morgan等的工作[12],根据铼、锇化学特性和ICP-MS的测定要求建立了适于年代学的铼、锇分离和富集的方法,实测了辉钼矿矿化年龄。

注:本文系国家自然科学基金和地质行业科学技术发展基金联合资助项目(编号 49173164)。
本文1993年5月收到,1994年4月改回,季国容编辑。

表 1 近年来国际上在铼-锇年代学方面的部分工作

Table 1 Some recent studies on the rhenium-osmium chronology from the literature

时间	作 者	测定对象	测定方法	锇同位素比值精度 RSD(%)	年龄 (Ma)	年龄精度 RSD(%)
1982	J. M. Luck 等[6]	辉钼矿	SIMS	—	30—2700*	3—6
1984	J. M. Luck 等[7]	Cu, Ni 硫化物	SIMS	—	1740±60	3
1989	M. Lindner 等[8]	铼试剂	ICP-MS	—	^{187}Re 半衰期 $(4.23\pm0.13)\times10^{10}$a	3
1989	D. C. Gregoire[9]	含铂族金属硫化物	ICP-MS	0.3	2860±230	8
1991	R. J. Walczyk等 [5]	铼试剂	NTIMS	0.004—0.070	—	—
1992	G. Ravizza 等[10]	黑色页岩	SIMS	0.6—4.0	354±14	4
1992	K. Suzuki 等[11]	辉钼矿	ICP-MS	0.5—1.0	30—2700*	3

* 表示不同地区辉钼矿的年龄范围

1 实验

1.1 稀释剂的处理与标定

所用稀释剂 ^{185}Re 金属粉和 ^{190}Os 金属粉均为美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 产品。

标定稀释剂的基准试剂 NH_4ReO_4 和 $(NH_4)_2OsCl_6$ 均为光谱纯，英国 Johnson Matthey 产品。

1.1.1 ^{185}Re 工作溶液的制备与标定

制备 ^{185}Re 的工作溶液：称取适量 ^{185}Re 金属粉，溶解于少量浓 HNO_3 中。用 6.5 mol/mLHCl 稀释为贮备液 ReA，进一步稀释配制成含 10%HCl 的 ^{185}Re 工作溶液 ReB。

制备普通铼标准溶液：准确称取烘过的 NH_4ReO_4，配制成含铼 10μg/g 的水溶液作为标定 ^{185}Re 稀释剂的标准溶液。

^{185}Re 工作溶液的标定：根据最佳稀释比和最佳测定比将 ReB 和铼标准溶液配制成 ^{187}Re/^{185}Re 值为 0.3—0.7 的 6 个混合溶液，并用同位素稀释法标定 ReB 中铼的浓度，取 6 个测定结果的平均值。

^{185}Re 稀释剂同位素丰度测定：用 ICP-MS 测定稀释剂中 ^{185}Re 和 ^{187}Re 的丰度，测定结果与 ORNL 值吻合。

1.1.2 ^{190}Os 工作溶液的制备和标定

制备 ^{190}Os 工作溶液：准确称取适量 ^{190}Os 金属粉，放入已用 NaOH 打底的石墨坩埚，覆盖 Na_2O_2，于 630℃ 熔融 45 分钟。冷却后用水浸取。溶液转入蒸馏瓶，加 1:1 H_2SO_4 酸化并加入 $Ce(SO_4)_2$ 作氧化剂，于 110℃ 蒸馏。蒸出的 OsO_4 用装有 20mL HBr 的两个吸收管进行两级吸收。合并两管中的 H_2OsBr_6，溶液加热至近干。加入浓 HCl 使之转化为 H_2OsCl_6，并稀释为含 25% HCl 的 ^{190}Os 贮备液 OsA，根据样品中锇

含量的高低，进一步稀释后为 ^{190}Os 工作溶液 OsB。

制备普通锇标准溶液：准确称取烘过的 $(NH_4)_2OsCl_6$，溶于水中，然后配制成含锇 10μg/mL 的 20%HCl 溶液。

^{190}Os 工作溶液的标定：将 OsB 和普通锇标准溶液配制成 $^{192}Os/^{190}Os$ 值为 0.2—0.7 的五个混合溶液。将此系列溶液分别转入蒸馏瓶中，按样品分离流程蒸馏 OsO_4，测定水吸收液中 $^{192}Os/^{190}Os$ 值。用同位素稀释法计算 OsB 中锇的含量，并由此推知 ^{190}Os 稀释剂处理全过程的回收率为 96%。

^{190}Os 稀释剂同位素丰度测定：用 ICP-MS 测定 ^{190}Os 稀释剂中各同位素丰度，测定结果与 ORNL 值的对照列于表 2。

表 2　^{190}Os 稀释剂同位素丰度组成(%)

Table 2　Isotopic composition (%) of ^{190}Os spike

	^{184}Os	^{186}Os	^{187}Os	^{188}Os	^{189}Os	^{190}Os	^{192}Os
ORNL 测定值	<0.01	0.020	0.11	0.32	0.97	96.93	1.65
±σ		0.00	0.02	0.01	0.01	0.05	0.02
本实验测定值		0.020	0.038	0.32	0.97	97.04	1.61
±2σ		0.003	0.006	0.02	0.02	0.03	0.02

测定结果除 ^{187}Os 外，基本与 ORNL 值吻合。因 ^{187}Os 丰度对铼-锇年龄测定十分重要，特进行反复测定，仍得到同样结果，故在以后的计算中采用本实验测定值。

1.2　样品化学处理流程

1.2.1　分解样品

于石墨坩埚中加入少许 NaCl，适量 ^{185}Re 和 ^{190}Os 稀释剂，并加入几滴酒精，缓慢加热至近干。加入少量水和 NaOH 使稀释剂转入碱性介质，蒸干，加入 NaOH，于马弗炉中加热熔融。冷却后，加入样品和 NaOH，熔融。冷却后加入 Na_2O_2，再次熔融。漫长的熔融过程是为了使稀释剂和样品中的铼、锇同位素充分交换达到平衡。用热水提取熔块。

1.2.2　萃取铼

分取 1/5 样品溶液，补加 NaOH 至 5mol/L，用丙酮萃取铼，弃去水相，加入 $CHCl_3$ 和水，反萃铼到水相中。加热除去有机相，调 pH 为 2—5，通过阳离子交换柱除去钠，流出液用于 ICP-MS 测定铼。

1.2.3　蒸馏锇

将其余样品溶液转入蒸馏瓶中，加入氧化剂 $Ce(SO_4)_2$ 和 1:1 H_2SO_4，蒸馏温度为 105—110℃。蒸出的 OsO_4 用水吸收后，用于 ICP-MS 测定锇。实验表明，Os(VIII) 比其它低价锇的 ICP-MS 信号强度约增强 50 倍。

采用该流程，铼和锇的回收率在 90% 以上，铼和 ^{187}Os 的空白值分别为 0.07ng 和 0.01ng，从质谱测定结果中可以证实铼与锇均未发生同位素分馏。

1.3 ICP-MS 测量

1.3.1 仪器与测量条件

使用英国 VG Plasma Quad 等离子体质谱仪，其 ICP 离子源的温度可达 7000℃，锇、铼的电离度分别达到 78% 和 93%。使用 Meinhard 同心气动雾化器。测量条件设置如下：

分辨率：<0.6u，死时间：75ns，

扫描质量范围：

铼 184—191u（以 190 监测锇的干扰）

锇 183—194u（以 185 监测铼的干扰）

通道数：512，每道停留时间：100μs

扫描次数：500，每个样品测定 5 次，约 3 分钟。

1.3.2 质量歧视的校正和记忆效应的克服

在 ICP-MS 测量中存在着质量歧视效应，我们采用外标法，用普通铼、锇溶液为标准，并采用 Nier 值计算出质量歧视系数，以此对以后的样品进行校正。多次实验表明，在 1—2h 的分析过程中，质量歧视效应基本不变。另一个实际问题是雾化系统对锇的严重记忆效应。在测完一个样品后应充分清洗以防止前一样品对后一样品的干扰。

1.4 有关数学计算公式

1.4.1 同位素稀释法测定铼、锇含量的计算公式

$$C = \frac{Ms \cdot K \cdot (As - Bs \cdot R)}{W \cdot (Bx \cdot R - Ax)} \tag{1}$$

（1）式中各变量的涵义和取值列于表 3。

表 3 （1）式中各种变量的涵义和取值

Table 3 Implications of various variables used in equation 1 and their values assumed

各变量涵义	Re	Os（辉钼矿）	普通 Os
C: Re 或 Os 含量	μg/g	ng/g	ng/g
R: 混合后同位素比值 A/B	$^{187}Re/^{185}Re$	$^{187}Os/^{190}Os$	$^{192}Os/^{190}Os$
Ms: 稀释剂加入量	^{185}Re μg	^{190}Os ng	^{190}Osng
K: 样品中 Re(Os) 原子量 / 稀释剂中 Re(Os) 原子量	1.0065	0.9841	1.0015
As: 稀释剂中 A 同位素丰度	^{187}Re 0.0260	^{187}Os 0.0004	^{192}Os 0.0161
Bs: 稀释剂中 B 同位素丰度	^{185}Re 0.9740	^{190}Os 0.9704	^{190}Os 0.9704
Ax: 样品中 A 同位素丰度	^{187}Re 0.6260	^{187}Os 1.0000	^{192}Os 0.4100
Bx: 样品中 B 同位素丰度	^{185}Re 0.3740	^{190}Os 0.0000	^{190}Os 0.2640
W: 取样量 (g)			

因辉钼矿样品不纯或污染引入普通锇时，应先计算出普通锇的含量，扣除其对 ^{187}Os 和 ^{190}Os 的贡献，以得到纯放射成因的 ^{187}Os 与纯稀释剂 ^{190}Os 的比值。

1.4.2 C 的不确定度与 R 的不确定度的关系

由 (1) 式微分可得：

$$dC = C \cdot \left(\frac{Bs}{Bs \cdot R - As} - \frac{Bx}{Bx \cdot R - Ax} \right) \cdot dR \tag{2}$$

该式表达了由测定同位素比值计算含量时的误差传递。$^{187}Re/^{185}Re$ 和辉钼矿中 $^{187}Os/^{190}Os$ 及普通锇中 $^{192}Os/^{190}Os$ 的最佳稀释比分别为 0.21，1.00 和 0.16，此时误差放大最小。同时，考虑到 ICP-MS 最佳测量比应为 1.0，故在实际分析中对铼和普通锇所选择的稀释比为 0.5，对辉钼矿中锇选择的稀释比为 1.0。

1.4.3 年龄计算

模式年龄：根据文献[6]和本文的分析结果，辉钼矿中的锇纯属 ^{187}Re 衰变积累的 ^{187}Os。因此，在成矿时 ^{187}Os 初始值应为零，这就有可能直接由一个样品的 ^{187}Re，^{187}Os 含量计算成矿模式年龄 t，

即

$$t = \frac{1}{\lambda} \left[\ln \left(1 + \frac{^{187}Os}{^{187}Re} \right) \right] \tag{3}$$

λ 为 ^{187}Re 的衰变常数

由 (3) 式全微分可得模式年龄的不确定度

$$dt = \frac{1}{\lambda} \frac{\sqrt{(d^{187}Os)^2 + \left(\frac{^{187}Os}{^{187}Re} \right)^2 (d^{187}Re)^2}}{^{187}Os + ^{187}Re} \tag{4}$$

(不考虑 λ 的不确定度)

$$\frac{dt}{t} \approx \sqrt{\left(\frac{d^{187}Os}{^{187}Os} \right)^2 + \left(\frac{d^{187}Re}{^{187}Re} \right)^2} \tag{5}$$

等时线年龄：如能得到同一成矿期的一组具有不同铼、锇含量的辉钼矿样品，则可将测得的 ^{187}Os 含量对 ^{187}Re 含量作图，采用 York 的 $1/\sigma^2$ 加权和迭代的方法拟合等时线[13]，以求得最佳斜率、截距及相应误差，并按下式由等时线斜率 b 计算等时线年龄 t 及年龄误差 $\frac{dt}{t}$：

$$t = 1/\lambda[\ln(1 + b)] \tag{6}$$

$$\frac{dt}{t} \approx \frac{db}{b} \tag{7}$$

2 结果和讨论

2.1 分析结果

本实验测定了陕西金堆城、河南南泥湖-三道庄、西藏马拉松多和辽宁杨家杖子辉钼矿样品，证实了辉钼矿中所含锇基本属放射成因的 ^{187}Os，计算了铼-锇法模式年龄和杨家杖子钼矿田的等时线年龄。计算中采用了 M. Lindner (1989) 所测定的 ^{187}Re 的衰变常数 $\lambda = 1.64 \times 10^{-11}a^{-1}$。所有分析误差均以 2σ 表示。对金堆城、三道庄和杨家杖子的

部分辉钼矿样品做了X射线衍射晶型鉴定，它们均属2H型。年龄测定结果示于表4和图1。为了进一步检查方法的再现性，将金堆城辉钼矿样品磨细混匀后，多次重复分析，结果见表5。

表4 辉钼矿样品地质产状与年龄测定对比

Table 4 Geological occurrences of different molybdenite samples and comparison of their datings with other studies

矿床		辉钼矿产状	用铼-锇法测定年龄 (Ma)	其它方法测定年龄 (Ma)
陕西金堆城斑岩钼矿		花岗斑岩体内黄铁矿-辉钼矿-石英脉，黄铁矿-辉钼矿-钾长石-石英脉	模式年龄 139±3	全岩 Rb-Sr 等时线年龄132[14] 辉钼矿 ^{40}Ar-^{39}Ar 全熔融年龄 135±6[14]
河南南泥湖-三道庄夕卡岩型钼(钨)矿		三道庄钙夕卡岩中	模式年龄 151±4	全岩 Rb-Sr 等时线年龄 141±15[14] 二长花岗岩中黑云母 K-Ar 年龄 162，139，131[15]
西藏玉龙马拉松多斑岩铜-钼矿		昂克弄黑云母正长花岗斑岩体内斑岩铜-钼矿中，呈细脉-浸染状	模式年龄 35.8±0.4	钾长石 K-Ar 年龄 49.2，39.4[16] 锆石 U-Pb 年龄 $^{207}Pb/^{235}U$ 40.9[16] $^{206}Pb/^{238}U$ 33.7[16]
辽宁杨家杖子钼矿田	杨家杖子夕卡岩型钼矿	钙夕卡岩中	等时线年龄 187±2	镁夕卡岩中金云母 K-Ar 年龄 186.6[15] 钙夕卡岩中金云母 K-Ar 年龄 211.1[15] 石英-长石交代岩中角闪石K-Ar年龄 199.3[15]
	兰家沟钼矿	早期云英岩脉中		云英岩中白云母 K-Ar 年龄 188.8[15]

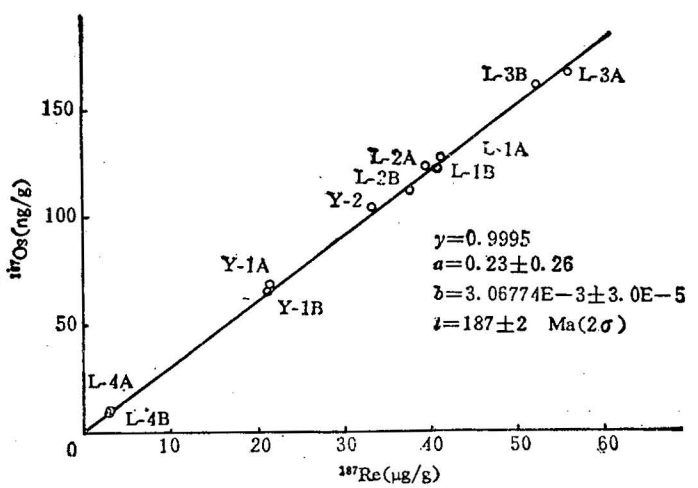


图1 杨家杖子-兰家沟辉钼矿铼-锇等时线

Fig. 1 Re-Os isochrone of molybdenite from Yangjiazhangzi-Lanjiagou

由表5列出的数据还可直观地看到从同位素比值测量到年龄计算的误差传递。由分析结果可看到，无论是仅反映同位素比值测量精度的单点模式年龄(表4)还是反映全分析流程误差的重复测定平均值(表5)，以及由同一成矿期的一组样品所求得的等时线年龄，年龄误差都在 ±3%(2σ) 左右。

表 5　金堆城辉钼矿样品重复取样测定结果

Tabel 5　Replicate measurements of molybdenite samples from Jinduicheng

取样重 (g)	锇			铼			模式年龄 (Ma) ±2σ
	稀释剂加入量 (ng)	$^{187}Os/^{190}Os$ 测量值 ±2σ	^{187}Os 含量 (ng/g±2σ)	稀释剂加入量 (μg)	$^{187}Re/^{185}Re$ 测量值±2σ	铼含量 (μg/g±2σ)	
0.4986	12.595	0.958±0.022	23.1±0.6	4.750	0.675±0.008	16.2±0.4	139±4
0.5088	11.865	1.023±0.008	22.8±0.2	4.761	0.682±0.002	16.2±0.1	137±2
0.5001	12.043	0.988±0.010	22.7±0.2	4.204	0.716±0.008	15.9±0.3	139±3
0.5016	13.063	0.899±0.028	22.4±0.7	7.086	0.516±0.008	15.7±0.4	139±5
0.5003	13.216	0.899±0.020	22.5±0.5	6.982	0.525±0.006	15.8±0.3	139±4
0.5083	13.167	0.991±0.020	22.5±0.5	6.975	0.527±0.004	15.7±0.2	140±3
0.5121	13.167	0.921±0.014	22.6±0.4	6.951	0.526±0.008	15.5±0.4	142±4
平均值							139±3

用本法还测得 Allende 陨石标样的锇含量为 811±7ng/g，与推荐值 822±16ng/g[17] 基本相符。因无适当的铼标样，故用中子活化技术对金堆城辉钼矿中铼进行了对照分析，结果为 16.09±0.62μg/g，与 ICP-MS 分析结果的平均值 15.86±0.52μg/g 基本相符。

2.2　与地质背景资料的对照情况

四个矿区辉钼矿样品的地质产状见表 4。

陕西金堆城钼矿和河南南泥湖-三道庄钼矿均位于我国华北地台南缘的东秦岭 豫 陕断隆主要钼成矿带区内[18]。由本文铼-锇法测得三道庄钼矿年龄为 151±4Ma (表 4)，属燕山中期。金堆城钼矿年龄为 139±3Ma (表 4)，略晚于三道庄矿，与这两个地区的地质背景资料及其它同位素方法对矿床岩体所做的年龄测定是吻合的。

西藏马拉松多斑岩铜-钼矿床位于金沙江与澜沧江之间的玉龙带南端[19]，其铼-锇年龄为 35.8±0.4 Ma (表 4)，与该矿所属昂克弄岩体中的钾长石钾-氩法年龄和锆石铀-铅年龄对照，结果是合理的。

辽西杨家杖子钼矿田位于华北地台北缘的燕辽台褶带内，多阶段岩浆侵入活动在此形成各种的交代岩，造成多期次辉钼矿化[15]。本实验选择兰家沟矿区与早期云英岩有关的 4 个辉钼矿样品和杨家杖子矿区与夕卡岩有关的 2 个辉钼矿样品进行铼-锇法测定。得到的 ^{187}Re-^{187}Os 等时线相关系数为 0.9995，且近似地通过原点。测定结果说明：1. 该区辉钼矿的锇基本是放射成因 ^{187}Os，其初始值接近 0 。2. 据地质资料[15]，所选两个矿区样品的辉钼矿化时代均为燕山早期，铼-锇等时线年龄 187Ma 证实了这点。两种类型矿化样品的良好铼-锇线性关系说明两者的矿化时代具有同一性，是同一地质事件的产物。3. 成矿后的铼-锇系统封闭性良好。4. 辉钼矿铼-锇测年法有可能区分不同期次金属矿 化，划分成矿阶段，追溯成矿历史，并可作为良好的同位素地质时钟。

2.3　铼-锇年龄测定的选样要求

2.3.1　严格区分成矿阶段，确保样品的同时性与封闭性

一个矿田乃至一个矿床的形成往往经历了多期次、多阶段的历史进程，所以，应严格

区分金属矿化的形成阶段，不同矿化阶段的样品不能混用。同时要确保样品在成矿后的相对封闭性。如果系统封闭性不好，铼或锇有丢失或获得，测定结果就不可靠。

2.3.2 尽量保证辉钼矿纯度

辉钼矿中如混有较多的黄铜矿、黄铁矿等杂质，就有可能引入普通锇，在测定时就必须扣除普通锇对 ^{187}Os 的贡献，使测定结果误差增大。

2.3.3 辉钼矿取样量

根据样品中铼、锇含量的高低决定取样量，为了保证测定精度，希望待测样品中含有微克量的铼，在我们分析过的样品中，取样量为 0.02—0.5g。铼-锇含量未知时，测试样品需 1g 左右。

承蒙黄典豪、芮宗瑶、张宗清、林文蔚、毕承思、王祖荫、周肇如等专家向本工作提供宝贵样品以及支持和帮助，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

1 Luck J M, Birk J L, Allegre C J. ^{187}Re-^{187}Os systematics in meteorites: Early chronology of the solar system and age of the galaxy. Nature, 1980, 283:256—259.

2 Walker R J, Fassett J D. Isotopic measurement of subnanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry. Anal. Chem., 1986, 58:2923—2927.

3 Fehn U, Teng R, Elmore D, Kubik P W. Isotopic composition of osmium in terrestrial samples determined by accelerator mass spectrometry, Nature, 1986, 323:707—710.

4 Russ G P, Bazan J M, Date A R. Osmium isotopic ratio measurements by inductivelycoupled plasma source mass spectrometry. Anal. Chem., 1987, 59:984—989.

5 Walczyk T, Hebeda E H, Heumann K G. Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry. Fresenius J. Anal. Chem., 1991, 341:537—541.

6 Luck J M, Allegre C J. The study of molybdenites through the ^{187}Re-^{187}Os chronometer. Earth Planet. Sc. Letters, 1982, 61:291—296.

7 Luck J M, Allegre C J. ^{187}Re-^{187}Os investigation in sulfide from Cape Smith komatiite. Earth Planet. Sc. Letters, 1984. 68:205—208.

8 Lindner M, Leich D A, Russ P, Bazan J M, Borg R. Direct determination of the half-life of ^{187}Re. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53:1597—1606.

9 Gregoire D C. Application of isotopic ratios determined by ICP-MS to earth science studies. Progress in analytical spectroscopy. 1989, 12(5):433—445.

10 Ravizza G. Applying the Re-Os and U—Th—Pb systems to black shale geochronology. Abstracts of 29th International Geological Congress. 1992, 1:88.

11 Suzuki K, Qi-Lu, Shimizu H, Masuda A. Determination of osmium abundance in molybdenite mineral by isotope dilution mass spectrometry with microwave digestion using potassium dichromate as oxidizing agent. Analyst, 1992, 117:1151—1156.

12 Morgan J W, Walker R J. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations. Anal. Chim. Acta, 1989, 222:291—300.

13 York D. Least-squares fitting of a straight line. Canadian Journal of Physics, 1966, 44: 1079—1086.

14 尚瑞钧，[illegible]等. 桑巴花岗岩. 武汉：中国地质大学出版社，1988.

15 林文蔚. 辽西汤家杖子钼矿田的交代系列. 矿床地质，1987，6(1)：23—34.

16 马鸿文. 西藏玉龙斑岩钼矿带花岗岩与成矿. 武汉：中国地质大学出版社，1990.

17 Kallemeyn G W, Wasson J T. The composition classification of chrodrites-1. The carbonaceous chondrite groups. Geochim Cosmochim Acta, 1981, 45:1217—1230.

18 黄典豪，吴澄宇，聂凤军等. 陕西金堆城斑岩钼矿床地质特征及成因探讨. 矿床地质，1987，6(3)：22—34.

19 芮宗瑶，黄崇河，齐国敏，徐珏，张洪涛等. 中国斑岩铜钼矿床. 北京：地质出版社，1984.

A STUDY ON THE RHENIUM-OSMIUM GEOCHRONOMETRY OF MOLYBDENITES

Du Andao, He Hongliao, Yin Ningwan, Zou Xiaoqiu, Sun Yiali
Sun Dezhong, Chen Shaozhen and Qu Wenjun
(Institute of Rock and Mineral Analysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Abstract

Rhenium-osmium geochronometry based on the radioactive decay of ^{187}Re to ^{187}Os with a half-life of 4.23×10^{10} years is well suited for dating some sulfide minerals whose formation ages can not easily be determined by other conventional geochronometers. An ID-ICPMS technique determining rhenium and osmium concentrations and osmium isotopic composition for the purpose of direcly dating molybdenite is described. Samples were dissolved and equilibrated with ^{185}Re-and ^{190}Os-enriched spikes by alkaline fusion. Separation of rhenium from matrix elements was effected by solvent extraction and cation exchange chromatography while osmium was distilled as OsO_4 from H_2SO_4-$Ce(SO_4)_2$ solution. All isotopic measurements were made on a VG Plasma Quad facility. Total chemical recoveries for both elements were greater than 90% and total procedural blanks were 0.07 ng for rhenium and 0.01 ng for ^{187}Os. The Re-Os model ages of molybdenites from Shanxi, Henan and Tibet as well as the Re-Os isochronic age of molybdenite from Liaoning were determined with a precision (2σ) of about $\pm 3\%$. These results conform satisfactorily with their geological backgrounds and agree reasonably with the previous results obtained by using other conventional geochronometers. Analytical data show that osmium of molybdenites examined is primarilly radiogenic ^{187}Os formed by in-situ decay of ^{187}Re, which is in full agreement with previous observations of other workers.

Key words: rhenium-osmium method, molybdenite, dating of ore-forming age, isotope dilution, inductively couppled plasmasource mass spectrometry

作 者 简 介

杜安道，生于 1940 年 4 月，陕西省人。1963 年毕业于中国科学技术大学近代化学系。现任中国地质科学院岩矿测试技术研究所研究员。从事核燃料化学光谱、放射化学、流线、中子活化等分析，以及铼-锇地质年龄测定方法研究等。通讯处：北京市百万庄 26 号中国地质科学院岩矿测试技术研究所，邮政编码：100037。