Re-Os 成才实录

刘静¹, 宋红杰¹, 吕弋², 刘睿^{1,*}

¹ 四川大学化学学院, 成都 610064

² 四川大学分析测试中心, 成都 610064

摘要: 通过将铼(Re)、锇(Os)元素拟人化, 描绘一段两兄弟的探险之旅, 向人们展示 Re-Os 同位素定年法的检测原理与手段。旨在结合其应用生动形象地科普 Re-Os 同位素定年法相关知识。

关键词: Re-Os 同位素; 地球化学; 放射性定年; 检测手段; 前处理

中图分类号: G64; O6

Re-Os's Adventure

Jing Liu¹, Hongjie Song¹, Yi Lü², Rui Liu^{1,*}

¹ College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China.

² Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China.

Abstract: By anthropomorphizing Re and Os, an adventure journey is depicted to show people the detection principles and methods of Re-Os isotopic dating. It aims to combine the applications to vividly depict the popular science of Re-Os isotopic dating.

Key Words: Re-Os isotopes; Geochemistry; Isotopic dating; Detection means; Pretreatment

年代确定作为地质学、地史学研究的重要组成部分, 为地球化学的研究增添了时间维度的限制。新发展起来的高精度Re-Os同位素直接定年法为地质的年代确定和示踪增加了强有力的手段。Re-Os同位素定年法如何发展成现在地球科学中的重点研究对象, 且让我们来通过两兄弟的成才实录了解了解。

1 初觉天赋

众所周知, 浩瀚宇宙中有一个古老而神秘的家族——同位素家族。这个家族人才辈出, 成员各个生而不凡, 天赋异禀, 最广为人知的莫过于“考古大师Dr. Carbon”, 铼(Re)和锇(Os)也荣幸地成为这个家族的成员。家族里有一个传承已久的规定: 成员成年之际需要进行天赋测定, 为自己未来的职业发展谋得方向。这天在Hirt^[1]先生的见证下, Re和Os也迎来了这一重要时刻。

75号稀散金属铼位于元素周期表第六周期、第VIII B族, 作为家族中最为稀少的成员之一, Re在矿石中的含量一般为 10^{-12} – 10^{-9} , 是自然界中最后一个被发现的天然元素。Re有两种天然同位素,¹⁸⁵Re沉着冷静, 十分稳定, 而¹⁸⁷Re相对活泼具有放射性。Re的兄弟76号金属Os常和铂系元素相伴, 有稳

收稿: 2021-07-12; 录用: 2021-07-15; 网络发表: 2021-08-09

*通讯作者, Email: liur@scu.edu.cn

基金资助: 四川大学大学生创新训练计划项目(C2021118117); 四川大学化学学院教育教学改革研究项目(分析化学实验教学中的课程思政建设研究)

定的同位素 ^{187}Os ，在矿石中的含量通常为 10^{-12} – 10^{-11} [2]。

天赋检测发现，基于Re的高亲铁、亲铜性，在早期地球分异演化过程中，Re和Os就趋向集中分布在地核和各类硫化物中[3]，“这很有可能直接测定金属硫化物的成矿年龄啊！”Hirt心想。放射性的 ^{187}Re 经过 β 衰变可以变成 ^{187}Os ，从而引起Os同位素异常，其半衰期 λ 长达 10^{10} 年。也就是说只要利用一组同时形成、具有相同初始Os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比值，经过计算便可以得出样品年龄[4]。

原来 ^{187}Re 和 ^{187}Os 竟是测定矿石、地质体年份的大好人才！并且与定年的同位素前辈，如U-Pb相比，Re-Os同位素体系可以直接对金属矿物定年，在对古老矿物定年的同时也能确定新形成年轻矿石的年代，具有很大的发展潜力。

但是令Hirt头疼的是Re和Os地球丰度极低，即使在相对富集的辉钼矿中，含量也仅为 10^{-9} – 10^{-6} 数量级，何况 ^{187}Re 的平均丰度还只是其中的62.60%。这样想来要在各类同位素前辈光芒的笼罩下崭露头角， ^{187}Re 和 ^{187}Os 必须找到合适的检测武器。于是在Hirt的叮嘱下两兄弟收拾好行囊踏上了武器寻找之旅。

2 得检测利器

“嘿，伙计！我们测定地质体年份的天赋已经觉醒十几年了，咱们真地能找到武器吗？”炎炎烈日下，Os躺在辉钼矿床上问向Re。

Re皱了皱眉头后安慰说：“别灰心朋友，办法总比困难多，我们还有许多学者一路同行呢。”“唉，不知道我们什么时候才能大展身手，让那些老前辈们刮目相看啊？”Os有气无力地回应道。突然前方光芒四射，出现了一个神秘物件。Os眼前一亮，兴奋地拉着Re向前跑去，嘴里激动地喊着“Re，我有预感，这一定是个宝贝！”

两人喘着粗气仔细端详着这个神秘宝贝，见多识广的Re灵光一现，磕磕巴巴地对Os说：“这，这不会是令各方势力争相抢夺的神器——电感耦合等离子体质谱(四级杆电感耦合等离子体质谱，ICP-MS)吧？”“ICP-MS？就是那个尤其擅长分析各类金属元素的ICP-MS吗？”

“是的，传说这个神器由等离子体焰炬、接口装置和质谱仪三部分构成。待测样品经处理后以气溶胶的形式随着载气进入其中，等离子体的高温使样品经历去溶剂化、汽化、解离、电离一系列过程。然后进入质谱，利用四级杆选取不同质量数的离子，最后用电子倍增管接收信号，采用动态跳峰的方式得到同位素的比值[5]。有了它就能快速地测出矿石中Re和Os的含量确定年份啦！”凭借自己离家前向前辈请教的知识，Re向Os介绍了ICP-MS。

“那我们发现它岂不是所向披靡啦？”

“当然不是，虽然Q-ICP-MS可以解决检测的一部分问题，但是仅仅适用于同位素比值异常值高、含量相对较丰的辉钼矿等。而对于Re、Os含量较低的样品，它也束手无策。”

“哼，我确实是束手无策，但是可不要小瞧我的好朋友负离子热电离质谱(NTIMS)和多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)”，ICP-MS反驳Re。“这就带你们去找我的好朋友见见面。”

Re和Os欣喜万分，紧跟ICP-MS来到一个隐秘的山洞，只见NTIMS和MC-ICP-MS安静地端坐着，原来NTIMS每测试一次都十分耗时费力，所以一般情况不会轻易出手。ICP-MS将Re和Os拉到两位好友跟前说：“你们有比我更高的检测灵敏度和精确度，快让这两位小兄弟知道你的厉害！”

NTIMS抬眼看了看ICP-MS，“别一惊一乍，且听我细细道来。Re和Os的熔点和第一电离能都很高，要想将其电离送入质谱检测难度确实不小。所以我利用热电离技术，选用合适的电子发射剂如 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，在氧化的环境下将Os和Re变为 ReO^{4-} 和 OsO^{3-} ，大大提高了电离效率，减少了样品用量。最后将测得的数据进行O同位素、实验空白等校正后得到Re/Os的精确值[6,7]。而MC-ICP-MS人如其名，可以实现被测信号的同时静态吸收。他对同位素的高精度分析能够实现无损、原位的盐矿分析。实际上，要想更精确地测定矿石年份，仅靠我们三兄弟检测是万万不行的，对矿石进行合适的预处理

理也是测定的关键。”

3 获处理方法

“是的，首先需要将矿石样品进行分解，再经过处理将Re和Os分离，最终才由我们检测。” ICP-MS补充道。“经过几十年来前辈们的不断探索与研究，现在我们已经形成相对成熟的处理方法，最传统的样品分解方法莫过于碱熔法和铈镍试金溶样法。碱熔法分解快速且能实现Os的最大回收率，但是取样量少，难以克服‘块金效应’；铈镍试金溶样法虽然取样量大，可以克服‘块金效应’，但是即使不断改进，其对Re的回收效率依然不高。”

“那近年来有提出其他分解方法吗？” Os问ICP-MS，“当然，近年来热门的方法有Carius管法，这种方法封闭性好，能够防止元素丢失，能够分析的样品种类也很多，只不过操作复杂，还有一定的爆炸风险。后来学者们又提出HPAS高压消解法，避免了爆炸的风险，还简化了流程，只是此法成本过高。其实方法没有绝对的好坏，适合分析样品的方法才是最佳的。”

NTIMS接过ICP-MS的话继续道：“分解样品之后还需要将Re和Os分离。两种元素分离的方法不同，Re的分离方法相对简单，主要是离子交换法和溶剂萃取法。前者使用阴离子交换法的效果较好，操作简单、应用广泛；后者一般用丙酮萃取，尤其适用于微量萃取试剂，也易于纯化。Os的分离方式就更为复杂，一般常用的分别是常规蒸馏法、萃取法和微蒸馏法。三种方法的试剂空白都较小。如果为了提高我检测的精确度，一般会采取微蒸馏的方式，只是由于此种方法的仪器使用聚四氯乙烯材料，导致Os容易渗入；若是想提高Os的回收率，则可以使用常规蒸馏法；而萃取法因其操作简单应用也很广。”

Re两兄弟蹲坐在一旁，仔细聆听、大有所得。接下来的几十年里他们在山洞里虚心向三位神器学习请教，总结经验汇成以下两个招式(表1、表2)。

表1 第一式——样品分解^[8-12]

样品分解方法	优点	缺点
碱熔法	分解快速，适用于辉钼矿等样品；可以实现Os最大回收率	取样量少，难以克服“块金效应”；分析流程长，难以降低试剂空白
Carius管法	封闭性好，能够防止元素丢失；试剂易纯化，空白较低；Carius管一次性使用不会造成交叉污染；可分析样品种类多	操作繁琐复杂，存在爆炸的风险。不能完全溶解矿物样品
铈镍试金溶样法	取样量大，可以克服“块金效应”	溶剂消耗量大，对Re的回收率不高，不同的样品需要使用不同配比的试剂；同位素交换不平衡
HPAS高压消解法	流程简单不存在爆炸的风险	设备昂贵，实验成本较高。交叉使用可能造成交叉污染

表2 第二式——化学分离^[8-12]

分离物质	分离方法	优点	缺点
Re	阴离子交换法	操作简单、应用广泛	离子交换树脂为一次性使用，成本较高；易交叉污染和柱子堵塞
	丙酮萃取法	萃取流程较短，试剂易纯化，适合萃取微量Re	一次处理的样品量有限且丙酮具有微毒性
Os	常规蒸馏法	Os回收效率高、试剂易纯化	过程耗时
	溴或CCl ₄ 萃取法	试剂易纯化，空白较小	回收效率低
	微蒸馏法	能提高NTIMS的测量精确度	Os易渗入聚四氯乙烯材料，难以清洗且过程中Os容易丢失

4 终学有所成

经过不断的琢磨与研究, 现在的Re-Os同位素体系与当初那个初入定年领域的愣头青可不能同日而语。学有所成的Re-Os已然成为如今地球化学同位素定年的前缘风向标, 像其他同位素前辈一样有了自己的使命。

Re-Os同位素体系作为金属矿床定年的有力工具, 已被广泛应用于辉钼矿、黄铁矿等含硫矿石的年代确定^[13], 在矿石成矿时期的研究中发挥着巨大作用。同时由于亲有机性, Re-Os同位素体系也能确定富含有机质的沉积岩和石油的年代^[14]。除此之外, Re是不相容元素在熔融液中相对集中, 而Os是高度相容元素, 在地幔部分熔融过程中趋向于保留在固相。不同的化学行为导致其不同的分布位置, 在地球化学的研究中具有独特的示踪意义。

5 结语

Re-Os两兄弟的成才之路让我们对Re-Os同位素体系定年的原理、样品处理、检测手段和应用有了初步的认识。Re-Os同位素定年法的迅速发展使其已然成为金属定年的重要手段, 但是检测各个环节依旧存在不少问题, 相信在各种分析方法和实验条件的改进和优化下, 它能应用在更多领域, 推动地球化学的长远发展。

参 考 文 献

- [1] Herr Von, W.; Hirt, B. Z. *Naturforsding* **1961**, *16a*, 1053.
- [2] 蔡长娥, 邱楠生, 徐少华. 地球科学进展, **2014**, *12* (29), 1362.
- [3] 靳新娣, 李文君, 吴华英, 张连昌, 杜安道. 岩石学报, **2010**, *26* (5), 1617.
- [4] 杜安道, 屈文俊, 李超, 杨刚. 岩矿测试, **2009**, *3* (28), 288.
- [5] 李杰, 许继峰, 梁细荣. 质谱学报, **2005**, *26* (3), 176.
- [6] 杜安道, 赵敦敏, 高洪涛, 屈文俊, 刘敦一. 质谱学报, **1998**, *19* (3), 11.
- [7] 孙卫东, 彭子成, 王兆荣, 张巽. 质谱学报, **1997**, *18* (2), 8.
- [8] 黄小文, 漆亮, 高建峰. 岩矿测试, **2011**, *30* (1), 90.
- [9] 张巽, 金立新, 陈江峰. 岩矿测试, **2002**, *21* (1), 49.
- [10] 许继峰, 储著银. 地球科学进展, **2021**, *36* (3), 245.
- [11] 李文静, 黄龙, 唐和清, 董学林, 吕基平, 朱丽华. 中国有色金属学报, **2020**, *30* (1), 216.
- [12] 刘纯, 孟祥侖. 矿产与地质, **2009**, *23* (3), 273.
- [13] 王瑞廷, 毛景文, 赫英, 王东生. 地质与勘探, **2005**, *41* (1), 80.
- [14] 覃曼, 周瑶琪, 刘加召, 刘美晨. 地质找矿论丛, **2017**, *32* (3), 422.