

普通热液硫化物中低含量 ReOs 同位素定年方法研究

漆亮, 赵正, 胡静, 黄艳

(中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

地质样品的 ReO 同位素测定, 目前常用的前处理方法是卡洛斯管 (Carius tube) 王水分解法。硫化物样品由于在王水分解过程中产生大量的气体, 使得取样量一般不超过 0.5 g 以避免卡洛斯管爆炸。对于 Re 含量很高的辉钼矿样品 ($\mu\text{g/g}$ 级) 通常取样量为 0.1 g 就能得到很好的结果。然而其他硫化物如黄铁矿、黄铜矿、铅锌矿等热液硫化物中 Re 和 Os 含量很低 (通常 Re 为几个 ng/g , Os 为几个 pg/g), 低取样量很难对这些样品的 ReO 同位素进行准确测定, 增加取样量可以得到更为精确的结果。国内目前在低含量硫化物 ReO 同位素测定方面研究较少, 得到比较准确的定年结果还很困难。与锆石 U-Pb 定年相对成熟可靠相比, 目前很难找到合适的热液矿床的定年方法。黄铁矿是热液矿床中常见的矿物, 非常容易获取。开展黄铁矿等硫化物矿物的 ReO 同位素定年研究, 可以为热液矿床的定年提供新的研究手段。本文报道了一个使用改进的卡洛斯管溶样测定普通硫化物中低含量 ReO 的新方法。首先用 HNO_3 在 120 mL 卡洛斯管中分解硫化物, 反应产生的气体及少部分挥发的 O_2 用 10 mol/L 的 HCl 在冰水浴中吸收, 待反应完成后, 将吸收 O_2 的 HCl 再转移回卡洛斯管中, 然后加入稀释剂和 HNO_3 并封闭卡洛斯管。由于硫化物与 HNO_3 反应产生的气体已预先除去, 此方法可以增加取样量至 3~5 g 并且基本上没有爆炸的危险。由于样品量的大大增加, 使得低含量 ReO 同位素的测定更为可靠。

1 仪器及试剂

实验仪器为矿床地球化学国家重点实验室的

基金项目: 矿床地球化学国家重点实验室专项经费 (KCZX2009);
国家自然科学基金项目 (批准号: 40773070)

ELAN DRC-e ICP-MS 仪器灵敏度大于 40000 cps/1 ng/g¹⁵, 相对标准偏差 (RSD%) 小于 3%。

HCl 和 HNO_3 通过亚沸蒸馏提纯。实验用水为 Millipore 18 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

同位素稀释剂 ^{185}Re 和 ^{190}Os 分别稀释至 10 ng/g, 0.1 ng/g 备用。

阴离子交换树脂: AG1-X8 (200~400目)。

实验用卡洛斯管约 230 mm 长, 内径 26 mm, 外径 30 mm, 内部容积大约 120 mL, 实验前用 60% 的王水加热煮 5 h 蒸馏水清洗干净后加热到 560 $^{\circ}\text{C}$ 约 8 h 退火。

2 实验步骤

准确称取 3~5 g 硫化物样品于卡洛斯管中 (图 1), 缓慢加入 HNO_3 分解硫化物, 产生的气体和少部分 O_2 用 2.5 mL 10 mol/L HCl 在冰水浴中吸收, 吸收管的上部设计成球状, 以避免液体被气体带出。由于反应过程中将产生大量的热量, 在反应过程中持续通入净化的空气, 以避免卡洛斯管冷却使其内压降低导致吸收 O_2 的 HCl 回流。待反应完全, 将吸收 O_2 的 HCl 转移至卡洛斯管中, 并用 4 mL HCl 分两次清洗卡洛斯管。加入适量的 Re 和 Os 稀释剂, 加入 15 mL HNO_3 , 密封卡洛斯管, 放入不锈钢套中于 200 $^{\circ}\text{C}$ 加热 15 h 取出卡洛斯管并在冰箱的冷冻室中冷却 2 h 打开卡洛斯管, 并按图 1 连接, 将进气的特氟龙管移至卡洛斯管底部, 在沸腾的水浴中加热蒸馏, 蒸馏过程中在线缓慢加入约 5 mL H_2O_2 使 O_2 蒸馏完全, O_2 用净化的空气带出, 并用 1.5 mL H_2O 在冰水浴中吸收。将吸收液保存于冰箱冷冻室中, 备用。

将蒸馏 O_2 剩下的溶液转移至 125 mL 特氟龙烧杯中 (Saville), 蒸干, 加入 3 mL HCl 再蒸干, 残渣用 25 mL 2 mol/L HCl 溶解, 用阴离子交换树脂 (AG1-X8) 分离 Re

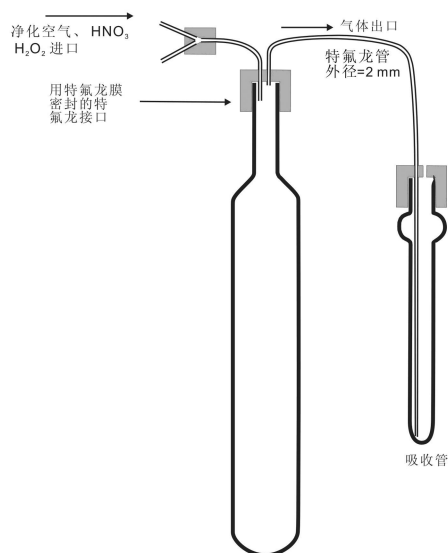


图 1 硫化物分解及 SO_2 蒸馏系统

3 结果与讨论

3.1 硫化物分解过程中 SO_2 的回收

为降低卡洛斯管爆炸的危险,本方法用 HNO_3 预先分解硫化物样品。为了考察分解过程中挥发的 SO_2 是否被全部吸收,我们使用辉钼矿标样 DC-1 及硫化物标样 WMS-1 作为样品,在吸收管后再增加一个吸收管,将第一级吸收管溢出的气体再吸收。结果表明,第二级吸收管中 SO_2 的测定强度基本与空白一样,表明第一级管已将挥发的 SO_2 全部吸收,第一级吸收管中 SO_2 的含量仅占样品总含量的 5% 左右。

3.2 提高 SO_2 测定的灵敏度

由于本方法取样量较大,在样品分解过程中

很难将 SO_2 全部氧化为 SO_3 , 因此在蒸馏过程中加入 H_2O_2 以提高 SO_2 的回收率。实验结果表明,加入 H_2O_2 后 SO_2 的回收率提高 4~5 倍。

由于样品中 SO_2 含量太低,吸收液的体积越少越好,为保存一定的吸收液高度,本方法缩小了吸收管内径。为防止吸收液被气体带出而损失,吸收管上部设计成球形,使得溢出的吸收液可以回流。通过上述改进,吸收液的体积降低为 1.5 mL,大大的增加了 SO_2 测定时的强度。

3.3 降低空白值

本方法使用的 HNO_3 预先在电热板上加入 H_2O_2 加热蒸发除 SO_2 ; 然后再亚沸蒸馏提纯,以降低 SO_2 的本底值。本方法在卡洛斯管中原位蒸馏 SO_2 所用的特氟龙管为一次性使用,降低了实验过程中器皿的污染,并且减少了器皿清洗手续,降低了实验劳动强度。

3.4 标样测定结果

由于目前国际上还没有低含量 ReO_3 同位素硫化物标样,本研究将辉钼矿标样加入到黄铁矿样品中来模拟实际样品分析。将 0.1 μg 辉钼矿标样 DC-1 和 HLP-1 加入到 3 μg 黄铁矿样品中,以相同的黄铁矿作为空白,按上述分析流程进行样品分解及 ReO_3 富集,ICP-MS 测定。测得辉钼矿标样 DC-1 和 HLP-1 的年龄分别为 139.9 ± 1.5 Ma (推荐值: 139.6 ± 3.8 Ma) 和 223.0 ± 2.4 Ma (推荐值: 221.4 ± 5.6 Ma), 表明本方法结果稳定可靠,适合普通硫化物中低含量 ReO_3 同位素测定。