

# Os-Os 同位素年代学方法简介

孙卫东 彭子成 王兆荣 葛宁洁

(中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥, 230026)

(第三世界科学院地球科学与天文学高级研究中心, 合肥, 230026)

**摘要** 本文介绍了国际上 90 年代最新发展的 Os-Os 同位素年代学方法的基本原理、实验方法; 讨论了其特点、应用范围、应用前景、发展方向及需要解决的问题。

**关键词** Re-Os 同位素体系 Os-Os 法 同位素年代学

**第一作者简介** 孙卫东 男 1996 年 12 月生 博士研究生 从事地球化学研究

Re-Os 同位素体系与 K-Ar、Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb 等常用的同位素体系相比具有独特的地球化学特性。Os 为相容元素, Re 为中等不相容元素, 因而在岩浆过程中 Re、Os 间的分异远比其他同位素体系母子体间的分异大, 随时间演化造成钨同位素组成有较大变化, 因此钨同位素是一种很好的地球化学示踪剂, 它可以提供 Sr、Nd、Pb 等同位素所不能给出的重要信息。90 年代初负热电离质谱(NTIMS)技术在地质样品上的应用, 为人们提供了一种精确测定大多数地质样品的 Re、Os 同位素组成和含量的有效手段, 使 Re-Os 同位素地球化学研究成为国际地球化学研究的热点。但是在分析超低含量地质样品时, 它也遇到了困难, 如(a)NTIMS 方法中使用的高纯 Pt 带相对于普通地质样品具有很高的 Re 空白, 例如 251 质量数( $^{187}\text{ReO}_4$ )处的信号值从 30mV 到  $10^3 \sim 10^4$  cps 不等<sup>[1~4]</sup>; (b) 样品的不均一性, 有时同一样品的铼钨浓度测定结果可以变化 10% ~ 40%<sup>[5]</sup>; (c) 样品与稀释剂中钨的同位素平衡问题<sup>[6]</sup>, 限制了 Re-Os 同位素地球化学研究尤其是 Re-Os 年代学研究工作的进展。在这种情况下, Yin 等建立了 $^{187}\text{Os} - ^{186}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os} - ^{188}\text{Os}$ 定年方法(即 Os-Os 法)。

## 1 基本原理

Re-Os 法的最大优点在于只需要测定 Os 同位素组成即可获得 Re/Os 比值等定年所必须的参数, 从而克服了 Re-Os 同位素定年中常见的分析困难。其基本原理类似于 $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$ 法: 样品在核反应堆中经热中子照射后, Re 发生 n,  $\gamma$  反应,  $^{185}\text{Re}$  生成亚稳态和基态的 $^{186}\text{Re}$ ( $^{186}\text{Re}_m$  和  $^{186}\text{Re}_g$ ),  $^{187}\text{Re}$  生成亚稳态和基态的 $^{188}\text{Re}$ ( $^{188}\text{Re}_m$  和  $^{188}\text{Re}_g$ ):

$$\begin{aligned} &^{185}\text{Re}(n, \gamma)^{186}\text{Re}_m(\sigma_{185} = 0.3 \pm 0.1 \text{ barn}), \\ &^{185}\text{Re}(n, \gamma)^{186}\text{Re}_g(\sigma_{185} = 112 \pm 3 \text{ barn}, I_{185} = 1419 \pm 77 \text{ barn}), \end{aligned} \quad (1)$$

和

$$\begin{aligned} &^{187}\text{Re}(n, \gamma)^{188}\text{Re}_m(\sigma_{187} = 1.6 \pm 0.3 \text{ barn}, I_{187} = 7.0 \pm 0.6 \text{ barn}), \\ &^{187}\text{Re}(n, \gamma)^{188}\text{Re}_g(\sigma_{187} = 73 \pm 4 \text{ barn}, I_{187} = 311 \pm 30 \text{ barn}) \end{aligned} \quad (2)$$

这里,  $\sigma_{185}$  和  $\sigma_{187}$  是热中子有效碰撞截面,  $I_{185}$  和  $I_{187}$  是超热共振积分有效碰撞截面, m 和 g 分别

代表亚稳态和基态。

上述反应可用于 Re 含量的测定。 $^{188}\text{Re}_m$  转变为  $^{188}\text{Re}_g$  的半衰期为 18.6m, 转化率是 100%,  $^{186}\text{Re}_m$  转变为  $^{186}\text{Re}_g$  的半衰期是  $0.6 \pm 10^6\text{a}$ , 在冷却时间内, 其转化量很少, 可以忽略, 但是由于  $^{185}\text{Re}(n, \gamma)^{186}\text{Re}_m$  的碰撞截面不到  $^{185}\text{Re}(n, \gamma)^{186}\text{Re}_g$  的 3%, 因此不会给结果带来较大的误差。 $^{186}\text{Re}_g$  (半衰期 90.6h) 发生分支衰变: 其 92.2% 经由  $\beta$ -衰变成为稳定的  $^{186}\text{Os}$ , 其 7.8% 经电子捕获成为  $^{186}\text{W}$ ,  $^{188}\text{Re}_g$  (半衰期 16.7h) 经  $\beta$ -衰变成为稳定的  $^{188}\text{Os}$ 。当冷却时间足够长时 (2~3 个月), 由热中子产生的  $^{186}\text{Os}$  和  $^{188}\text{Os}$  的量 ( $\text{Os}^*$ ) 可用下式计算:

$$^{186}\text{Os}^* = 0.922C^{186}\text{Re} = 0.922C^{185}\text{Re}\Delta T \int_0^\infty \varphi(\epsilon)\sigma_{185}(\epsilon)d\epsilon \quad (3)$$

和

$$^{188}\text{Os}^* = ^{188}\text{Re} = ^{187}\text{Re}\Delta T \int_0^\infty \varphi(\epsilon)\sigma_{187}(\epsilon)d\epsilon \quad (4)$$

其中, 0.922 是分支比,  $\Delta T$  是辐照时间,  $\varphi(\epsilon)$  是  $\epsilon$  能量处的中子通量,  $\sigma_{185}(\epsilon)$  是  $\epsilon$  能量处的碰撞截面。C 是  $^{186}\text{Re}_g / (^{186}\text{Re}_g + ^{186}\text{Re}_m)$ , 因为  $^{186}\text{Re}_m$  半衰期很长, 它衰变为  $^{186}\text{Os}$  的量很少, 可以忽略。

为了简化上述计算公式, 参照 Ar-Ar 法 J 值的设定, 设定 F 参数:

$$F_{185} = \Delta T \int_0^\infty \varphi(\epsilon)\sigma_{185}(\epsilon)d\epsilon \quad (5)$$

$$F_{187} = \Delta T \int_0^\infty \varphi(\epsilon)\sigma_{187}(\epsilon)d\epsilon \quad (6)$$

这样, 辐照样品的铱同位素组成就可以确定:

$$(^{186}\text{Os}/^{192}\text{Os})_s = (^{186}\text{Os}/^{192}\text{Os})_n + 0.922CF_{185}(^{185}\text{Re}/^{192}\text{Os}) \quad (7)$$

$$(^{188}\text{Os}/^{192}\text{Os})_s = (^{188}\text{Os}/^{192}\text{Os})_n + F_{185}(^{187}\text{Re}/^{192}\text{Os}) \quad (8)$$

$$(^{187}\text{Os}/^{192}\text{Os})_s = (^{187}\text{Os}/^{192}\text{Os})_i + (^{187}\text{Re}/^{192}\text{Os})(e^{\lambda_{187}t} - 1) \quad (9)$$

其中, s 代表测定值, n 代表正常值, i 代表样品的初始值。

由式(7), (8)分别除以式(9), 整理可得:

$$t_{186} = \frac{1}{\lambda_{187}} \ln \left\{ \left[ \frac{(^{187}\text{Os}/^{192}\text{Os})_s - (^{187}\text{Os}/^{192}\text{Os})_i}{(^{186}\text{Os}/^{192}\text{Os})_s - (^{186}\text{Os}/^{192}\text{Os})_n} \right] \frac{^{185}\text{Re}}{^{187}\text{Re}} 0.922CF_{185} + 1 \right\} \quad (10)$$

$$t_{188} = \frac{1}{\lambda_{187}} \ln \left\{ \left[ \frac{(^{187}\text{Os}/^{192}\text{Os})_s - (^{187}\text{Os}/^{192}\text{Os})_i}{(^{188}\text{Os}/^{192}\text{Os})_s - (^{188}\text{Os}/^{192}\text{Os})_n} \right] F_{187} + 1 \right\} \quad (11)$$

根据上述公式, 要计算年龄需知道中子通量和碰撞截面。由于(a)入射中子通量的能量谱和不同能量下  $^{185}\text{Re}$ 、 $^{187}\text{Re}$  捕获中子的碰撞截面难以准确测定, (b)在辐照过程中不同样品所受的中子通量取决于样品盒在反应堆中所处的位置, (c)而且已发现  $^{185}\text{Re}$  和  $^{187}\text{Re}$  的超热中子共振积分碰撞截面有很大的不确定性, 因此这些参数很难直接估计。通常有以下几种方法可以监测样品的总有效中子通量:

(1) 用其它元素。但考虑到  $\sigma_{185}$  (2.7%) 和  $\sigma_{187}$  (5.5%) 所伴生的不确定性, 这种估计中子通量的方法应废弃。当超热中子起重要作用时这种方法也不适用。

(2) 用已知 Re/Os 比值和 Os 同位素组成的 Re-Os 标准的混合物作为通量监测剂。用这种方法可以直接得到辐照参数  $F_{185}$  和  $F_{187}$ 。但它会遇到辐照过程中铱的丢失以及中子成因的  $^{186}\text{Os}^*$

和 $^{188}\text{Os}^*$ 与其它普通钨同位素不平衡这一 Os-Os 法意欲避免的问题。

(3) 用纯的 Re 金属(或盐)。通过质谱测定 $^{186}\text{Os}^*$ 和 $^{188}\text{Os}^*$ 的量或直接测 $^{186}\text{Re}$ 和 $^{188}\text{Re}$ 的放射强度得到辐照参数 $F_{185}$ 和 $F_{187}$ 。其中,用同位素稀释法测定 $^{186}\text{Os}^*$ 和 $^{188}\text{Os}^*$ 需要(a)解决稀释剂与辐照产生的 Os 之间的同位素平衡问题,(b)铼金属中的钨空白低到可以忽略,否则需要进行准确测量,如此又同样面临(2)的中问题。此外,铼金属中钨空白是否均匀也值得注意。至于直接测定 $^{186}\text{Re}$ 和 $^{188}\text{Re}$ 的放射强度则需要已知在 137eV 和 155.0eV 处计数效率经绝对校正的 $\gamma$ 谱仪。仔细测量可使 $F_{185}$ 和 $F_{187}$ 达到 1%~2% 的精度。

(4) 将具有准确的已知年龄的样品作为监测剂与要研究的样品一起辐照,F 值可以由监测剂根据式(10),(11)得到,在实际应用时通常直接将 F 值代入(10),(11),得:

$$t_{186} = \frac{1}{\lambda_{187}} \ln \left\{ \left[ \frac{\left( \frac{^{187}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_s - \left( \frac{^{187}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_i}{\left( \frac{^{186}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_s - \left( \frac{^{186}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_n} \right] \left[ \frac{\left( \frac{^{186}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_m - \left( \frac{^{186}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_n}{\left( \frac{^{187}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_m - \left( \frac{^{187}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_{im}} \right] (e^{\lambda_{187} t_m} - 1) + 1 \right\} \quad (12)$$

$$t_{188} = \frac{1}{\lambda_{187}} \ln \left\{ \left[ \frac{\left( \frac{^{187}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_s - \left( \frac{^{187}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_i}{\left( \frac{^{188}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_s - \left( \frac{^{188}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_n} \right] \left[ \frac{\left( \frac{^{188}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_m - \left( \frac{^{188}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_n}{\left( \frac{^{187}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_m - \left( \frac{^{187}\text{Os}}{^{192}\text{Os}} \right)_{im}} \right] (e^{\lambda_{187} t_m} - 1) + 1 \right\} \quad (13)$$

其中,m 代表监测剂的测定值,im 代表监测剂的初始值, $t_m$  代表监测剂的年龄。

这样使与辐照参数有关的不确定性降到钨同位素测量精度内。Yin 等认为这是估计辐照参数的最好办法<sup>[1]①</sup>。值得指出的是,这里的“已知年龄的监测剂”是用其它独立方法或地质制约条件获得的。因此,用这种方法获得年龄的准确性受到监测剂年龄准确性的制约。此外,监测剂应与样品类似,否则又会因机体效应等引入误差。总之,监测剂的选择对 Os-Os 法定年十分重要。

## 2 样品处理与分析技术

在玛瑙研钵中,用非常纯的不含钨的石英砂,将样品研成粉末,然后将混合物放入核反应堆中辐照 6h,中子通量强度是 $7 \times 10^{11} \text{ n/s} \times \text{cm}^2$ ;当活化的 Re 完全衰变后(至少要 2 个月,以获得足够的 $^{186}\text{Os}^*$ , $^{188}\text{Os}^*$ 积累),将样品放入不锈钢弹中,辉钼矿样品和金属铼用 6M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  约 10ml,在 90℃ 条件下放置约 12h,溶样,用  $\text{CrO}_3(1\text{g})$  进行蒸馏。蒸馏都包括两步:第一步用  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 (< 1\%) + \text{H}_2\text{O}_2 (< 1\%)$  混合物收集,第二步用 9N HBr 收集。

采用 NTIMS 法进行质谱分析。由于本方法中, $^{186}\text{Os}$ 、 $^{187}\text{Os}$ 、 $^{188}\text{Os}$  含量是可变的,而对于辉钼矿等放射成因 Os 很高的样品, $^{189}\text{Os}$  受到 $^{18}\text{O}$  的严重干扰,因此选用 $^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os} = 0.6439$  进行质量分馏校正。

## 3 结 语

Os-Os 法( $^{187}\text{Os} - ^{186}\text{Os}$ ,  $^{187}\text{Os} - ^{188}\text{Os}$ )是一种高精度的测年技术。它扩大了 Re-Os 体系的应用领域,是钨同位素分析技术的一次重要进步。用这种方法可以简单通过测定钨同位素,同时获得 Re/Os 比值和钨同位素组成,从而克服了许多目前困扰铼钨同位素地球化学研究的常规 Re-Os 分析技术的实验困难:样品不均一性问题得到解决;也不需要测定铼钨的绝对浓度,稀释剂与样品 Os 同位素不平衡的问题和铂带中 Re 空白高的问题都迎刃而解;年龄的测定精度只取决于仪器的

① Yin, Q. Z., N-TIMS technique for the Re-Os and Ru isotopic systems and its application to selected geochemical and cosmochemical problems. 1995, Ph. D. thesis.

钨同位素测定精度。

Os-Os 法的应用范围很广。一般说来样品的 Re/Os 比值越高,中子辐照中获得的 $^{186}\text{Os}$ 和 $^{188}\text{Os}$ 相对量就越大,分析精度就越高,因此 Os-Os 法广泛适用于辉钼矿、金属硫化物、陨石、幔源样品等,以及多数壳源地质样品。

Os-Os 法适用的年龄范围也很广。理论上 Os-Os 法可以测定的年龄范围从太阳系年龄(4.5Ga,如测定陨石中的高 Re/Os 比的块金)到几年(如利用大质量高纯 Re 溶液测定 $^{187}\text{Re}$ 的半衰期)。对于地质样品,Os-Os 法的定年范围取决于样品的 Re 含量及 Re/Os 比值,对于 Re 含量在  $100 \times 10^{-6}$  的 10Ma 的辉钼矿样品,用 Os-Os 法很容易获得精度在 0.1% 的年龄结果。

Os-Os 法是一种新兴的分析手段,其分析流程,尤其是中子流监测剂方面,还需要不断改进。通过国际合作,选择适当的监测剂对 Os-Os 法的推广具有重要意义。

### 参 考 文 献

- [1] Yin, Q. Z., Jagoutz, E., Verkhovskiy, A. B. and Wanke, H.,  $^{187}\text{Os} - ^{186}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os} - ^{188}\text{Os}$  method of dating: an introduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 4119~4128.
- [2] Creaser R. A., Papanastassiou D. A. and Wasserburg G. J., Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium, and iridium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55, 397~401.
- [3] Anbar A. D., Creaser R. A., Papanastassiou D. A. and Wasserburg G. J., Rhenium in seawater: Confirmation of generally conservative behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 4099~4103.
- [4] Hauri E. H. and Hart S. R., Re-Os Isotope systematics of HIMU and EMII oceanic island basalts from the south Pacific Ocean. *Earth Planet Science Letter*, 1993, 114, 335~371.
- [5] Ellam R. M., Carlson R. W. and Shirey S. B., Evidence from Re-Os isotope for plume/lithosphere mixing in Karoo flood basalts genesis. *Nature*, 1992, 359: 718~721.
- [6] Suzuki K., Qi-Lu, Shimizu H. and Masuda A., Determination of osmium abundance in molybdenite mineral by isotope dilution mass spectrometry with microwave digestion using potassium dichromate as oxidizing agent. *The Analyst*, 1992, 117: 1151~1156.

## AN INTRODUCTION TO Os-Os ISOCHRONOLOGY

Sun Weidong Peng Zicheng Wang Zhaorong Ge Ningjie

(Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

(Advanced Research Center for Earth Science and Astronomy, Third World Academy of Sciences, Hefei, 230026)

### Abstract

This paper presents a brief introduction to the basic theory and experimental method of Os-Os isochronology. The characteristics, application and development of, as well as the problems involved in the Os-Os method are discussed.

**Key words:** Re-Os isotopic system; Os-Os method; isochronology