

LA - MC - ICPMS 分析古老熔体包裹体 Pb 同位素组成中的误差评价

张乐¹, 任钟元^{1*}, 钱生平^{1,2}, 丁相礼^{1,2}, 吴亚东^{1,2}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 目前应用 LA - MC - ICPMS 分析熔体包裹体 Pb 同位素, 由于没有同时测试 U 和 Th 的信号, 导致熔体包裹体 Pb 同位素的研究仅局限于中生代以来的样品。本文应用 LA - MC - ICPMS 分析了玻璃样品以及存在显著 U - Th 衰变影响的古老熔体包裹体的 Pb 同位素组成, 评价了 U/Pb 和 Th/Pb 分析误差对初始 Pb 同位素比值校正的影响。实验中以国际玻璃标样 NKT - 1G 为外部标样, 采用“标样 - 样品 - 标样法”进行仪器漂移和质量歧视校正, 结果表明, 国际玻璃标样 BHVO - 2G、TB - 1G 的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分析精度优于 0.30% (2RSD), 与推荐值的偏差小于 0.30%, 然而 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 分析结果显示了较大分散性 (外精度约 5.0%)。根据误差传递计算, 样品的年龄对初始铅的误差有很大影响。对于古生代以来的样品 (年龄小于 540 Ma), 即使测试的 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 与真值偏差达到 10%, 经过 U - Th 衰变校正后的 Pb 同位素比值与真值的偏差依然小于 0.80%。因此本方法可以将熔体包裹体等地质样品的 Pb 同位素研究由新生代样品 (年龄小于 65 Ma) 扩展到古生代样品。

关键词: 激光剥蚀; 多接收器电感耦合等离子体质谱法; 熔体包裹体; 铅同位素; 误差评价

中图分类号: O657.63; P571

文献标识码: A

熔体包裹体是岩浆演化过程中正在结晶的晶体捕获的岩浆小液滴。相对于全岩, 熔体包裹体研究具有许多优点, 其中之一是保存于岩石斑晶中的熔体包裹体可以抵御后期风化蚀变和低温变质作用, 是获取岩浆成分最直接的方法^[1]。熔体包裹体的 Pb 同位素可以为分析岩石起源、演化提供重要的信息^[1-6]。到目前为止, 绝大多数熔体包裹体 Pb 同位素的研究都是使用二次离子质谱 (SIMS) 进行分析^[6-11]。使用 SIMS 分析熔体包裹体 Pb 同位素的优点是较小的离子束斑 (20 ~ 50 μm) 不会对熔体包裹体造成很大的破坏, 对熔体包裹体进行 Pb 同位素分析后还可以进行其他测试。该方法的不足是仪器成本高, 普及率低, 且测试比较耗时。近年来迅速发展的激光剥蚀多接收器电感耦合等离子体质谱 (LA

- MC - ICPMS) 技术成为分析熔体包裹体 Pb 同位素组成的另一种有效方法。2011 年 Paul 等^[12]首次使用 LA - MC - ICPMS 对中新世洋岛玄武岩中熔体包裹体的 Pb 同位素进行了分析, 该研究使用 93 μm 的激光束斑分析了直径大于 80 μm 的熔体包裹体。然而自然界绝大多数熔体包裹体的直径小于 80 μm ^[13], 该方法只适用于分析少数大尺寸的熔体包裹体。目前为止, 所有熔体包裹体 Pb 同位素的研究都是针对中生代以来的样品, 受 Th、U 衰变影响较小, 所以这些样品中熔体包裹体的 Pb 同位素可以近似代表捕获时的初始 Pb 同位素组成。但是对于中生代之前的古老样品, 为了获得其形成时的初始 Pb 同位素组成, 就必须测得母体 (U - Th) - 子体 (Pb) 的同位素比值。2014 年 Zhang 等^[13]采用 LA - MC

收稿日期: 2015 - 04 - 11; 修回日期: 2015 - 06 - 30; 接受日期: 2015 - 07 - 05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 - - 二叠纪地幔柱构造与地表系统演变 (2011CB808903); 国家自然科学基金 - - 华北克拉通中 - 新生代镁铁质火山岩的熔体包裹体研究: 揭示原生岩浆组成、源区性质及岩石圈破坏的动力学机制 (91214202); 国家自然科学基金 - - 峨眉山大火成岩省各种成矿岩体的原生岩浆组成: 熔体包裹体研究 (41172064)

作者简介: 张乐, 助理工程师, 主要从事同位素地球化学研究。E-mail: zhangle@gig.ac.cn。

通讯作者: 任钟元, 研究员, 主要从事火成岩岩石学和同位素原位分析研究。E-mail: zyren@gig.ac.cn。

- ICPMS 技术在国际上首次建立了小尺寸古老熔体包裹体 Pb 同位素的测试方法。此方法使用了新的技术: 如利用 Jet + X 锥、大抽力干泵、加氮气等来提高信号强度; 通过减小激光能量、缩小激光束斑和降低剥蚀频率来满足直径大于 40 μm 的熔体包裹体 Pb 同位素分析。然而之前的研究发现 U/Pb 和 Th/Pb 的分析误差较大(约 5%^[13]), 这类分析误差对最终初始的 Pb 同位素比值的影响并未作细致评价。本研究采用已建立的古老熔体包裹体 Pb 同位素的测试方法, 分析了国际玄武质玻璃标准物质的 Pb 同位素组成, 详细评价了 U/Pb 和 Th/Pb 的分析误差对最终结果的影响, 并应用本研究建立的分析方法分析了我国峨眉山大火成岩省橄榄石中的熔体包裹体(约 260 Ma) 的 Pb 同位素组成。

1 实验部分

1.1 测量仪器

所有测试均是在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的 Neptune Plus 多接收器电感耦合等离子体质谱仪上进行的。该仪器配备 9 个法拉第杯及 8 个离子计数器, 离子的光学通路采用双聚焦(能量聚焦和质量聚焦)设计, 可以测试相对质量偏差达 17% 的同位素比值, 可以满足同时接收²⁰²Hg ~ ²³⁸U 等 8 个质量数的离子信号。激光剥蚀系统是美国 Resonetics 公司生产的 Resolution M-50, 包括 193 nm 的 ArF 准分子激光器、激光采样剥蚀腔和高精度计算机控制的样品定位系统。剥蚀腔内同时可放置 4 个直径为 1 英寸的样品靶。激光的脉冲宽度为 20 ns, 束斑直径的可选范围为 5 ~ 380 μm , 频率在 1 ~ 20 Hz 之间可调, 能量可在 80 ~ 180 mJ 范围内变化。通往等离子体的气路上添加了平滑信号强度的 Squid 装置。氦气作为载气以提高剥蚀微粒的传输效率, 同时减小剥蚀微粒在气路内的堆积^[14-15]。2 mL/min 的氮气加入气路中以提高仪器灵敏度。²⁰⁴Hg 和²⁰⁴Pb 质量数重合, 载气中的 Hg 将对 Pb 同位素测试造成较大的干扰。为了降低 Hg 的干扰, 实验使用的 3 种气体(氩气、氦气和氮气)的气路上都安装了汞过滤器(VICI Metronics)。表 1 给出了实验中使用的仪器相关参数和多接收质谱仪测试 Pb 同位素使用的杯结构。

每一次测样之前首先在溶液模式下测试每个离子计数器(IC)的增益值。配制合适的 Neptune 调试液(²³⁸U 信号约 187500 cps)。在跳峰模式下, 8 个 IC 依次接收²³⁸U 的信号。最后将每个 IC 测得的

²³⁸U 的信号强度标准化到 IC1。如果某个 IC 的增益与 IC1 偏差超过 20%, 调整该 IC 的平区电压, 重新测试增益值。前人的研究以及本课题组的多次实验表明 Jet 样品锥和 X 截取锥组合相对于标准锥组合可有效地提高样品的信号强度^[13, 16-17]。因此, 本研究中采用了 Jet 样品锥和 X 截取锥组合来提高熔体包裹体的信号强度。每次开机点火后仪器需要约 40 min 的稳定时间, 之后再进行气流、炬管位置、透镜以及跳峰情况等的检查调试。优化各参数使仪器灵敏度达到最佳状态。使用 45 μm 激光剥蚀束斑, 在频率 3 Hz 的情况下, USGS 国际标样 BHVO-2G (Pb: 约 1.7 $\mu\text{g/g}$) 的²⁰⁸Pb 信号强度约 130000 cps。整个实验过程中²⁰²Hg 和²⁰⁸Pb 的气体空白分别为 4000 ~ 9000 cps 和 < 200 cps。

表 1 多接收器质谱和激光系统的工作参数和 Pb 同位素的杯结构

Table 1 LA-MC-ICPMS instrumental parameters and the cup configuration in Pb isotopic measurement

| MC-ICPMS 工作参数 | | | |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|
| 射频发生器功率 | 1250 W | 锥 | Jet 样品锥 + X 截取锥组合 |
| 辅助气(Ar)流量 | 0.98 L/min | 加速电压 | 10 kV |
| 样品气(Ar)流量 | 0.92 L/min | 积分时间 | 0.262 s |
| 冷却气(Ar)流量 | 16.00 L/min | 测试模式 | 静态 |
| 激光工作参数 | | | |
| 激光波长 | 193 nm | 样品信号测试时间 | 30 s |
| 束斑直径 | 24/45 μm | 背景测试时间 | 30 s |
| 频率 | 3 Hz | 剥蚀池载气(He)流量 | 800 mL/min |
| 能量 | 80 mJ | 氮气流量 | 2 mL/min |
| 能量通量 | 0.25 | | |
| 接收器 | | | |
| IC5 | IC4 | IC3 | IC2 |
| IC1 | C | IC6 | IC7 |
| IC8 | | | |
| 检测的离子 | | | |
| ²⁰² Hg | ²⁰⁴ Pb + ²⁰⁴ Hg | ²⁰⁶ Pb | ²⁰⁷ Pb |
| ²⁰⁸ Pb | 224.1 | ²³² Th | ²³⁵ U |
| ²³⁸ U | | | |

注: IC1 ~ IC8 为离子计数器, C 为法拉第中心杯。

1.2 国际玻璃标样和熔体包裹体样品制备

实验中使用的 3 个 USGS 国际玻璃标样(NKT-1G、BHVO-2G 和 TB-1G)均为玄武质玻璃, 与分析的橄榄石中的熔体包裹体的化学组成相似, 且具有相近的 Pb 含量。这样就可以避免因基体效应造成的测试误差。使用环氧树脂将玻璃标样制成直径为 1 英寸的标准靶, 再将靶进行打磨抛光, 直到样品露出光洁的表面。

本研究中选取了峨眉山大火成岩省(约 260 Ma) 苦橄岩中橄榄石捕获的熔体包裹体进行 Pb 同位素分析。由于熔体包裹体捕获后随着岩浆冷却会发生结晶, 为了保证测试时 Pb 信号比较稳定, 实验

对包裹体进行了加热均匀化。具体的加热均一化方法可参见 Ren 等^[18]。均一化是在大气压下进行的,使用 CO₂和 H₂将氧逸度控制在 QFM 缓冲剂条件。橄榄石在 1250℃加热 10 min,然后在室温下快速冷却。均一化后,使用环氧树脂将橄榄石制成直径为 1 英寸的靶,再将靶进行打磨抛光,直到熔体包裹体露出光洁的平面。为了消除样品制备过程中存在的污染,在测试前所有靶使用约 2% 的硝酸在超声波浴中清洗 3 次,然后使用去离子水进行冲洗,最后使用氮气吹干。

1.3 分析方法

使用 Neptune Plus 配置的软件将所有原始数据以 ASCII 形式导出,然后在 Excel 中进行离线计算。首先对原始数据激光剥蚀段的信号段进行气体本底扣除,进行剥蚀深度引起的 U、Th 和 Pb 的分馏校正,之后扣除²⁰⁴Hg 对²⁰⁴Pb 的干扰。然后使用外标校正质量歧视和仪器漂移,并将异常点(平均值 ± 2SD 之外的数值)剔除。最后进行 U-Th 衰变校正,获得样品形成时的初始 Pb 同位素比值。下面将对数据处理过程进行具体描述。

1.4 校正 U/Pb 和 Th/Pb 由剥蚀深度引起的分馏变化

实验显示 U/Pb 和 Th/Pb 比值与剥蚀时间呈一定的线性关系(图 1)。本研究使用线性方法对所有²³⁸U/²⁰⁶Pb 和²³²Th/²⁰⁶Pb 比值进行了由剥蚀深度引起的分馏变化的校正。图 1 展示的是外标 NKT-1G 在一次完整激光剥蚀过程中获得的原始数据。刚开始的 22 s 激光处于关闭状态,进行气体本底测试,之后 30 s 激光处于开启状态,进行样品测试。25~55 s 之间为有效数据。在激光剥蚀过程中,随着剥蚀深度的增加,²³⁸U/²⁰⁶Pb 和²³²Th/²⁰⁶Pb 比值与时间呈近似线性的关系而持续下降。本研究使用线性校正方法将比值校正到有效数据开始时的位置(在图 1 中,有效数据开始位置在 25 s 处)。校正了剥蚀深度引起的分馏变化后的数据再进行仪器漂移和质量歧视校正。

1.5 同质异位素干扰校正

Pb 同位素中²⁰⁴Pb 的相对含量最低(约占总 Pb 的 1.4%)。如果分析的样品 Pb 含量比较低,而 Hg 含量又较高时,²⁰⁴Hg 将对²⁰⁴Pb 造成强烈的干扰,降低与²⁰⁴Pb 相关的同位素比值的分析精度和准确度^[19]。所以,准确扣除²⁰⁴Hg 对²⁰⁴Pb 的干扰是十分重要的。实验中使用的杯结构(表 1)可以同时接收 Pb 同位素和²⁰²Hg 的信号,利用天然 Hg 同位素的比

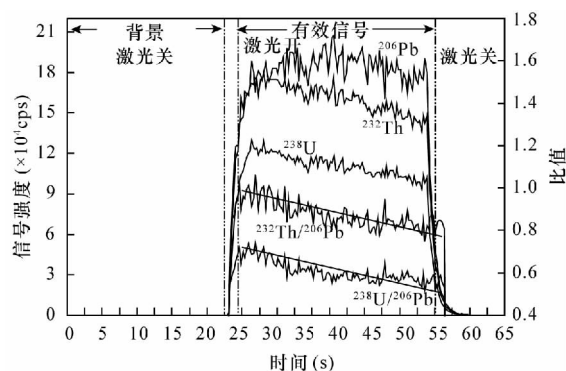


图 1 NKT-1G 单点分析信号强度及同位素比值随时间的变化。前 22 s 激光关闭,测试载气背景。紧接着的 30 s 激光开启,测试样品信号。随着激光剥蚀的进行,²³⁸U/²⁰⁶Pb 和²³²Th/²⁰⁶Pb 比值与时间呈近似线性的关系而持续下降。修改自本课题组已发表的文献^[13]

Fig. 1 The signals and isotopic ratios variations in a single laser ablation of NKT-1G. The laser was off in the first 22 seconds and was on at the following 30 seconds. Modified from reference [13] published by author's group

值(²⁰⁴Hg/²⁰²Hg = 0.2301^[20])计算出²⁰⁴Hg 的信号,并从²⁰⁴Pb + ²⁰⁴Hg 的信号中扣除,就可以获得²⁰⁴Pb 的信号强度。然而我们在实际测试中发现由于我们分析的熔体包裹体的 Pb 含量较低(绝大多数小于 2 μg/g),使得²⁰⁴Hg 信号在²⁰⁴Pb + ²⁰⁴Hg 总信号中所占比例达到 20%~60%,导致分析获得的与²⁰⁴Pb 相关的比值精度较差。由于 Hg 的干扰,目前国际上几乎所有有关熔体包裹体的研究都没有使用与²⁰⁴Pb 相关的比值^[6-11]。因此,本文中也仅讨论分析精度较好的²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 和²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 的结果。

1.6 仪器漂移和质量歧视校正

本实验使用 NKT-1G 作为外部标样,采用“标样-样品-标样”的外标归一化方法进行仪器漂移和质量歧视校正。NKT-1G 的 Pb 同位素比值据 Elburg 等^[21],其²³⁸U/²⁰⁶Pb 和²³²Th/²⁰⁶Pb 比值是根据 Pb 同位素比值以及 Pb、Th 和 U 的含量^[22]计算获得的。在每个被测样品测点测试的前后分别测试一次外部标样。使用下面的公式进行校正:

$$S_c = \frac{S_m}{(R_{m1} + R_{m2}) / (2R)} \quad (1)$$

式中: S_c 为被测样品校正后的结果; S_m 为被测样品的测试值; R_{m1} 和 R_{m2} 分别为在被测样品前后测试的标样值; R 为标样的推荐值。

1.7 初始 Pb 同位素比值的计算

$^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$ 、 $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ 的衰变方程分别为:

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_m - \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}\right)_m (e^{\lambda_1 t} - 1) \quad (2)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_m - \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_m (e^{\lambda_2 t} - 1) \quad (3)$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_m - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_m (e^{\lambda_3 t} - 1) \quad (4)$$

式中: 下标 i 表示样品形成时的初始值 m 表示测试值。

方程 (2) 和方程 (3) 分别除以方程 (4) 得到:

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_i = \frac{^{208}\text{Pb}_m - ^{232}\text{Th}_m (e^{\lambda_1 t} - 1)}{^{206}\text{Pb}_m - ^{238}\text{U}_m (e^{\lambda_3 t} - 1)} \quad (5)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_i = \frac{^{207}\text{Pb}_m - ^{235}\text{U}_m (e^{\lambda_2 t} - 1)}{^{206}\text{Pb}_m - ^{238}\text{U}_m (e^{\lambda_3 t} - 1)} \quad (6)$$

将方程 (5) 和 (6) 右端分子和分母同时除以 ^{206}Pb 得到:

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_i = \frac{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m - \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m (e^{\lambda_1 t} - 1)}{1 - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m (e^{\lambda_3 t} - 1)} \quad (7)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_i = \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m - \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m (e^{\lambda_2 t} - 1)}{1 - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m (e^{\lambda_3 t} - 1)} \quad (8)$$

使用 $^{238}\text{U}/137.88$ 替代 ^{235}U 得到:

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_i = \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m - \frac{1}{137.88} \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m (e^{\lambda_2 t} - 1)}{1 - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m (e^{\lambda_3 t} - 1)} \quad (9)$$

方程 (7) 和方程 (9) 中所有下标为 m 的比值都是使用 LA-MC-ICPMS 测试获得的, 年龄 t 为已知量 (其他研究获得)。那么根据方程 (7) 和 (9) 就可以计算出样品形成时的初始 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值。

1.8 计算 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 中的误差传递

本实验使用随机误差方法^[23]来计算 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 的误差。随机误差方程表示为:

$$y = f(x_1, x_2, x_3) \quad (10)$$

式中: x_1, x_2, x_3 为测试值 y 是 x_1, x_2, x_3 的函数。那么 y 的误差 s_y 可由下式获得:

$$s_y = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} s_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} s_{x_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_3} s_{x_3}\right)^2} \quad (11)$$

式中: s_{x_1}, s_{x_2} 和 s_{x_3} 分别是测试值 x_1, x_2 和 x_3 的内精度。

方程 (7) 和 (9) 中的 $\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m$ 、 $\left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m$ 、 $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m$ 和 $\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}\right)_m$ 相当于方程 (10) 中的 x_1, x_2, x_3 而 $\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_i$ 和 $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_i$ 相当于方程 (10) 中的 y 。

那么根据方程 (11) 就可以获得 $\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_i$ 和 $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_i$ 的内精度。

2 结果与讨论

2.1 USGS 国际玻璃标样分析结果

我们首先对 2 个 USGS 国际玻璃标样 BHVO-2G 和 TB-1G 进行了测试, 用以检查分析的精度和准确度。BHVO-2G 的 Pb 含量较低 ($\sim 1.7 \mu\text{g/g}$), 实验中采用 $45 \mu\text{m}$ 的激光束斑进行分析; TB-1G 的 Pb 含量较高 ($16.0 \mu\text{g/g}$) 实验中采用 $24 \mu\text{m}$ 的激光束斑进行分析。相对于 Paul 等^[12] 采用的 $93 \mu\text{m}$ 的激光束斑, 本研究采用的 $45 \mu\text{m}$ 和 $24 \mu\text{m}$ 激光束斑可以满足更小的熔体包裹体 Pb 同位素的分析。所有测试均采用 3 Hz 的剥蚀频率和 80 mJ 能量, 并且使用 25% 的能量衰减器。因此, 本实验使用的激光条件可以为绝大多数熔体包裹体进行 Pb 同位素分析。表 2 给出了 2 个国际标样的测试结果。

BHVO-2G 和 TB-1G 的 Pb 同位素比值分别据 Weis 等^[24] 和 Elburg 等^[21] (使用 MC-ICPMS 溶液法测试)。 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 比值是根据 Pb 同位素比值以及 Pb、U 和 Th 的含量^[25-26] 计算获得的。

使用 $45 \mu\text{m}$ 的束斑, 20 次 BHVO-2G 的分析结果 (表 2) 显示, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的平均值与推荐值^[24] 的偏差小于 0.20%。与 ^{204}Pb 相关的 Pb 同位素比值与推荐值的偏差在 1.0% 以内。然而, 测试的 20 次 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 分散性较大 (外精度分别为 5.42% 和 5.15% 2RSD)。 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 的准确度也较差, 与计算的比值相差达到了 3.7%。使用 $24 \mu\text{m}$ 的束斑, 20 次 TB-1G 的分析结果 (表 2) 显示, 所有 Pb 同位素比值的精度和准确度与 BHVO-2G 的分析结果相似。 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 的精度分别为 4.20% 和 3.54% (2RSD)。其 20 次测试的平均值与计算的比值相差约 3.2%。

2.2 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 测试误差对 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 影响的评价

BHVO-2G 和 TB-1G 的分析结果显示, $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 的分散性较大, 且与计算的同位素

表2 玻璃标样的 Pb 同位素组成测定结果

Table 2 The Pb isotopic composition of the standard glass materials

| USGS 国际 玻璃标样 | Pb 含量 ($\mu\text{g/g}$) | 指标 | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ | $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ |
|-----------------|------------------------------|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| BHVO-2G | 1.6 | 平均值 | 2.0556 | 0.833 | 38.614 | 15.617 | 18.752 | 2.507 | 0.8023 |
| | | 2RSD(%) | 0.15 | 0.20 | 1.01 | 0.96 | 1.06 | 5.42 | 5.15 |
| | | 准确度(%) | 0.15 | -0.17 | 1.05 | 0.52 | 0.72 | 0.05 | 3.70 |
| | | 推荐值 | 2.0524 | 0.8345 | 38.211 | 15.536 | 18.617 | 2.507 | 0.7737 |
| TB-1G | 16.1 | 平均值 | 2.1012 | 0.8504 | 38.303 | 15.444 | 18.551 | 3.4407 | 0.933 |
| | | 2RSD(%) | 0.22 | 0.14 | 0.97 | 0.77 | 0.77 | 4.20 | 3.54 |
| | | 准确度(%) | -0.24 | 0.25 | -0.81 | -0.69 | -0.61 | 3.13 | 3.21 |
| | | 推荐值 | 2.1063 | 0.8482 | 38.615 | 15.551 | 18.333 | 3.3364 | 0.904 |

注: BHVO-2G 的推荐值据 Weis 等^[24], TB-1G 的推荐值据 Elburg 等^[21]。

比值相差可达到 3.7% (表 2)。那么有一个问题: $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 的测试误差对初始 Pb 同位素比值 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 有多大影响。为此本研究进行了下面的计算。

假定某样品现今的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.05$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.80$, $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb} = 2.5$, $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} = 1.0$ 。测试的 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 与真值在相差 0%、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 的情况下,计算了经 U-Th 衰变校正后的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 比值。同时设置了不同的年龄来进行衰变校正 (50、100、200、500、1000、3000 Ma), 图 2 为计算结果。可以看到 样品的年龄对校正后初始 Pb 同位素比值的误差起主要控制作用。如果样品年龄小于 100 Ma, 那么即使测试的 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 与真值相差达到 10%, 校正后的初始 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 比值与真值相差也在 0.1% 以内。如果年龄约 200 Ma, 那么校正后的初始 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 比值与真值相差 $\sim 0.4\%$ 。样品年龄约 500 Ma 时, 校正后的初始 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 比值与真值相差 $\sim 0.8\%$ 。这一误差略差于 Saal 等^[7] 使用 SIMS 的分析结果 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的误差分别为 $\pm 0.66\%$ 和 $\pm 0.50\%$)。而当年龄为 1000 Ma 时 相差将达到 1.9%。

3 峨眉山大火成岩省的熔体包裹体的 Pb 同位素测试

展布于中国西南, 形成于 ~ 260 Ma 的峨眉山大火成岩省 (ELIP) 由玄武岩以及相关镁铁-超镁铁侵入体组成。前人将构成 ELIP 的岩石分为两个系列: 高钛系列和低钛系列^[27-28]。然而对于高钛和低钛系列的起源存在较大的争议。一些研究者认为

ELIP 是地幔柱的产物^[27-29], 而 Xiao 等^[28] 认为只有高钛玄武岩起源于地幔柱, 低钛玄武岩起源于大陆岩石圈地幔。还有研究认为低钛玄武岩起源于地幔柱, 而高钛玄武岩来自于大陆岩石圈地幔^[30-31]。最近, 又有研究认为高钛和低钛玄武岩都起源于大陆岩石圈地幔^[32]。这些研究主要是基于全岩样品的分析。然而峨眉山大火成岩省中的各类岩石普遍遭受风化蚀变, 全岩的成分可能掩盖了源区信息。保存于未风化蚀变的橄榄石中的熔体包裹体可以抵御成岩后的各种地质作用而保存较新鲜的岩浆成分。

本研究对分选自大理苦橄岩中超过 200 个熔体包裹体进行了 Pb 同位素分析。图 3 是分析结果, 图中红色标志是未进行 U-Th 校正的 Pb 同位素比值, 绿色标志是进行 U-Th 校正后的 Pb 同位素初始比值。分析的熔体包裹体 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 的平均值分别为 2.82 ± 0.58 和 0.71 ± 0.15 。测样过程中分析了 101 次 BHVO-2G, 其 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 的平均值与推荐值的偏差分别为 -2.2% 和 -8.0% 。根据之前的计算, 最终将对初始 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值分别引入 -0.20% (约 -0.004) 和 -0.23% (约 0.002) 的误差。而该误差是远小于峨眉山熔体包裹体 Pb 同位素的变化范围的 (图 3)。可以看到, 没有进行 U-Th 校正的 Pb 同位素比值主要受富集地幔组分 II (EMII)、富集地幔组分 I (EMI) 和高放射性 Pb 同位素地幔组分 (HIMU) 控制。而进行 U-Th 校正后的 Pb 同位素比值指示大理苦橄岩源区主要受 EMI、EMI 和洋中脊型地幔 (MORB) 的影响, 而没有 HIMU 的影响。并且高钛熔体包裹体和低钛熔体包裹体具有一致的 Pb 同位素组成, 可能指示两者来自相同的源区。

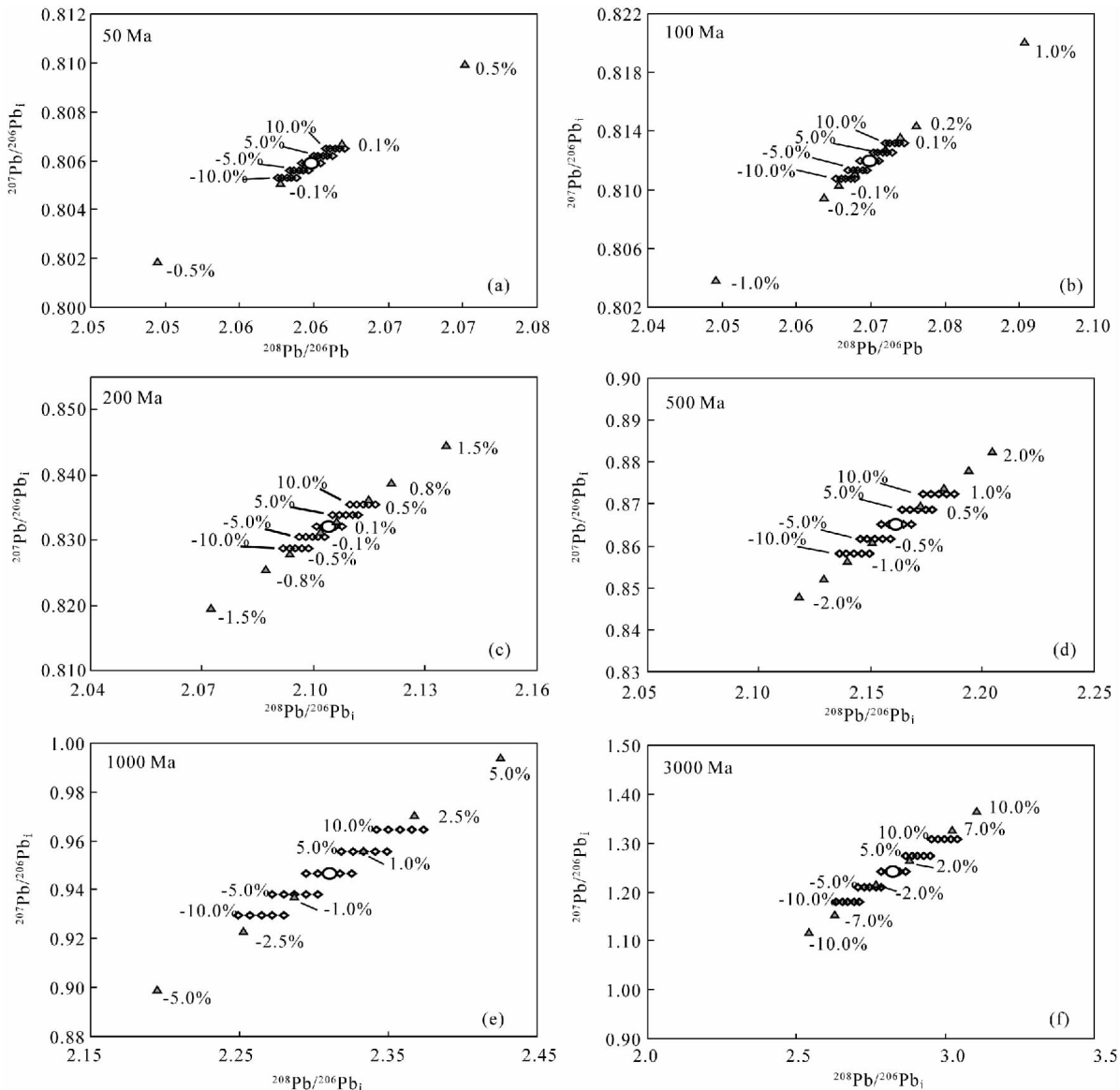


图 2 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i - ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 相关图。圆圈代表的样品的现今同位素组成为： $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.05$ ， $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.80$ ， $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb} = 2.5$ ， $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} = 1.0$ 。a~f 图中圆圈代表的样品的 Pb 同位素比值分别校正到不同地质年代。三角形表示相对于样品真实的初始 Pb 同位素发生一定偏移的结果，灰色百分数表示偏移程度。菱形表示测试的 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 相对于真值发生一定偏移后的初始 Pb 同位素比值的校正结果，黑色百分数表示偏移程度。

Fig. 2 Plot of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i - ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$. The present-day isotopic composition of the circles is as follow: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.05$ ， $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.80$ ， $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb} = 2.5$ ， $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} = 1.0$. The isotopic composition of the circles in a - f are corrected to different geological times. The triangles represent the isotopic composition with some deviation (the gray number) from the true values. The diamonds represent the isotopic composition after U-Th decay correction with deviated $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ and $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$. The blank numbers are the degree of the deviation from the true values

4 结论

前人应用 LA - MC - ICPMS 技术建立的分析方法只适用于分析新生代样品，本研究使用该技术建立了可以对发生显著 U - Th 衰变影响的古老的熔体包裹体进行 Pb 同位素分析的方法。测试结果显示，尽管 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 的分析结果的分散

性较大(约 5% 2RSD)，其对 U - Th 衰变校正后的初始 Pb 同位素比值的影响是有限的。例如，对于年龄约为 500 Ma 的样品，即使测试的 $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 与真值相差达到 10%，校正后的初始 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}_i$ 比值与真值相差也在 0.80% 以内。因此本研究建立的方法可以将熔体包裹体等

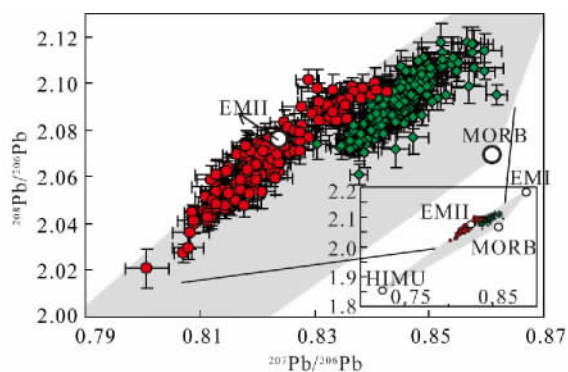


图3 峨眉山熔体包裹体 Pb 同位素分析结果,单点数据误差为2倍标准误差。红色标志为未进行 U-Th 衰变校正的数据,绿色标志为经过衰变校正的数据。修改自参考文献[13]。熔体包裹体 Pb 同位素据 Ren 等未发表数据;EMI、EMII、HIMU 和 MORB 的 Pb 同位素组成据参考文献[7]

Fig. 3 The Pb isotopic composition of the Emeishan melt inclusion. The error bars are in 2 standard error. The red symbols are age-uncorrected data and the green symbols are age-corrected data. Modified from reference [13]. The Pb isotopic composition of the Emeishan melt inclusion are from Ren et al unpublished data. The Pb isotopic composition of EMI, EMII, HIMU and MORB are from reference [7]

地质样品的 Pb 同位素研究由新生代样品(年龄小于 65 Ma)扩展到古生代样品(年龄小于 540 Ma)。而对于更古老的样品,则需要进一步的研究来提高 U、Th 和 Pb 比值的分析精度和准确度。

5 参考文献

- [1] Kent A J R. Melt Inclusions in Basaltic and Related Volcanic Rocks [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 2008, 69(1): 273–331.
- [2] Sobolev A V. Melt Inclusions in Minerals as a Source of Principle Petrological Information [J]. *Petrology*, 1996, 4(3): 209–220.
- [3] Danyushevsky L V, Della-Pasqua F N, Sokolov S. Re-equilibration of Melt Inclusions Trapped by Magnesian Olivine Phenocrysts from Subduction-related Magmas: Petrological Implication [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 2000, 138(1): 68–83.
- [4] Hauri E. SIMS Analysis of Volatiles in Silicate Glasses, 2: Isotopes and Abundances in Hawaiian Melt Inclusions [J]. *Chemical Geology* 2002, 183(1): 115–141.
- [5] Kamenetsky V S, Gurenko A A, Kerr A C. Composition and Temperature of Komatiite Melts from Gorgona Island-Colombia-constrained from Olivine-hosted Melt Inclusions [J]. *Geology* 2010, 38(11): 1003–1006.
- [6] Saal A E, Hart S R, Shimizu N, et al. Pb Isotopic Variability in Melt Inclusions from Oceanic Island Basalts, Polynesia [J]. *Science*, 1998, 282(5393): 1481–1484.
- [7] Saal A E, Hart S R, Shimizu N, et al. Pb Isotopic Variability in Melt Inclusions from the EMI-EMII-HIMU Mantle End-members and the Role of the Oceanic Lithosphere [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 240(3): 605–620.
- [8] Kobayashi K, Tanaka R, Moriguti T, et al. Lithium, Boron and Lead Isotope Systematics of Glass Inclusions in Olivines from Hawaiian Lavas: Evidence for Recycled Components in the Hawaiian Plume [J]. *Chemical Geology* 2004, 212(1): 143–161.
- [9] Yurimoto H, Kogiso T, Abe K, et al. Lead Isotopic Compositions in Olivine-hosted Melt Inclusions from HIMU Basalts and Possible Link to Sulfide Components [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 2004, 146(1): 231–242.
- [10] Maclennan J. Lead Isotope Variability in Olivine-hosted Melt Inclusions from Iceland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008, 72(16): 4159–4176.
- [11] Sims K W W, Blichert-Toft J, Kyle P R, et al. A Sr, Nd, Hf and Pb Isotope Perspective on the Genesis and Long-term Evolution of Alkaline Magmas from Erebus Volcano, Antarctica [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 2008, 177(3): 606–618.
- [12] Paul B, Woodhead J D, Hergt J, et al. Melt Inclusion Pb-isotope Analysis by LA-MC-ICPMS: Assessment of Analytical Performance and Application to OIB Genesis [J]. *Chemical Geology* 2011, 298(3): 210–223.
- [13] Zhang L, Ren Z Y, Nichols A R L, et al. Lead Isotope Analysis of Melt Inclusions by LA-MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29: 1393–1405.
- [14] Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, et al. The Application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to In-situ U-Pb Zircon Geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211(1): 47–69.
- [15] Tiepolo M, Bouman C, Vannucel R, et al. Laser Ablation Multicollector ICPMS Determination of $\delta^{11}\text{B}$ in Geological Samples [J]. *Applied Geochemistry* 2006, 21(5): 788–801.
- [16] Newman K, Freedman P A, Williams J, et al. High Sensitivity Skimmers and Non-linear Mass Dependent

- Fractionation in ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2009 24(6): 701–848.
- [17] Hu Z C, Liu Y S, Gao S, et al. Improved in situ Hf Isotope Ratio Analysis of Zircon Using Newly Designed X Skimmer Cone and Jet Sample Cone in Combination with the Addition of Nitrogen by Laser Ablation Multiple Collector ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2012 27: 1391–1399.
- [18] Ren Z Y, Ingle S, Takahashi E, et al. The Chemical Structure of the Hawaiian Mantle Plume [J]. *Nature*, 2005 436: 837–840.
- [19] Souders A K, Sylvester P J. Improved in Situ Measurements of Lead Isotopes in Silicate Glasses by LA-MC-ICPMS Using Multiple Ion Counters [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008 23(4): 535–543.
- [20] Rosman K J R, Taylor P D P. Isotopic Compositions of the Elements [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1998, 70: 217–235.
- [21] Elburg M, Vroon P, Wagt B V D, et al. Sr and Pb Isotopic Composition of Five USGS Glasses (BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, TB-1G, NKT-1G) [J]. *Chemical Geology* 2005 223(4): 196–207.
- [22] Hu M Y, Fan X T, Stoll B, et al. Preliminary Characterization of New Reference Materials for Microanalysis: Chinese Geological Standard Glasses CGSG-1, CGSG-2, CGSG-4 and CGSG-5 [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research* 2011 35(2): 235–251.
- [23] Zou H B. *Quantitative Geochemistry* [M]. London: Imperial College Press 2008: 146–176.
- [24] Weis D, Kieffer B, Maerschalk C, et al. High-precision Pb-Sr-Nd-Hf Isotopic Characterization of USGS BHVO-1 and BHVO-2 Reference Materials [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005 6(2), Q02002, doi. org/10.1029/2004GC000852.
- [25] Willblod M, Jochum K P. Multi-element Isotope Dilution Sector Field ICP-MS: A Precise Technique for the Analysis of Geological Materials and Its Application to Geological Reference Materials [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research* 2005 29(1): 63–82.
- [26] Potts P J, Thompson M, Wilson S. G-Probe-1—An International Proficiency Test for Microprobe Laboratories—Report on Round 1: February 2002 (TB-1 Basaltic Glass) [J]. *Geostandards Newsletter*, 2002 26(1): 197–235.
- [27] Xu Y G, Chung S L, Jahn B M, et al. Petrologic and Geochemical Constraints on the Petrogenesis of Permian-Triassic Emeishan Flood Basalts in Southwestern China [J]. *Lithos* 2001 58(3): 145–168.
- [28] Xiao L, Xu Y G, Mei H J, et al. Distinct Mantle Sources of Low-Ti and High-Ti Basalts from the Western Emeishan Large Igneous Province, SW China: Implications for Plume-lithosphere Interaction [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2004 228(3): 525–546.
- [29] 徐义刚, 钟孙霖. 峨眉山大火成岩省: 地幔柱活动的证据及其熔融条件 [J]. *地球化学* 2001 30(1): 1–9.
Xu Y G, Zhong S L. The Emeishan Large Igneous Province: Evidence for Mantle Plume Activity and Melting Conditions [J]. *Geochimica* 2001 30(1): 1–9.
- [30] Xu J F, Suzuki K, Xu Y G, et al. Os, Pb and Nd Isotope Geochemistry of the Permian Emeishan Continental Flood Basalts: Insights into the Source of a Large Igneous Province [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007, 71(8): 2104–2119.
- [31] Song X Y, Qi H W, Robinson P T, et al. Melting of the Subcontinental Lithospheric Mantle by the Emeishan Mantle Plume; Evidence from the Basal Alkaline Basalts in the Dongchuan, Yunnan, Southwestern China [J]. *Lithos* 2008 100(1): 93–111.
- [32] Kamenetsky V S, Chung S L, Kamenetsky M B, et al. Picrites from the Emeishan Large Igneous Province, SW China: A Compositional Continuum in Primitive Magmas and Their Respective Mantle Sources [J]. *Journal of Petrology* 2012 53(10): 2095–2113.

Evaluation of Error Propagation in Lead Isotope Analysis of Ancient Melt Inclusions by LA-MC-ICP-MS

ZHANG Le¹, REN Zhong-yuan^{1*}, QIAN Sheng-ping^{1,2}, DING Xiang-li^{1,2}, WU Ya-dong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Determination of Pb isotopes in melt inclusions by Laser Ablation-Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-MC-ICP-MS) is limited to samples formed later than Mesozoic because U and Th signals are not monitored. In this study, Pb isotopic compositions of two reference glasses and ancient melt inclusions which have undergone significant U-Th decay are determined by LA-MC-ICP-MS. The effect of the U/Pb and Th/Pb analytical errors on the calculation of initial Pb isotopic ratios was also evaluated. In the experiment USGS NKT-1G is used as the external calibrant and a standard-sample-standard bracketing method is used to correct instrument drift and mass bias. Analytical precisions of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of USGS standards, BHVO-2G and TB-1G, are better than 0.30% (2RSD) and both agree within 0.30% of the preferred values. However, $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ and $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratios are highly variable and yield an external precision of 5%. Error propagation calculations indicate that the ages of the samples have significant effects on the errors of the initial lead isotopic ratios. For Phanerozoic samples that are earlier than 540 Ma, even the differences between the measured $^{232}\text{Th}/^{206}\text{Pb}$ and $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratios and the real values reach 10%, yet the age-corrected initial lead isotopic ratios are still within 0.80% deviations relative to the real values. Therefore, the proposed method in this study can determine the lead isotopic compositions of melt inclusions in samples from Cenozoic to Paleozoic, expanding the geological application.

Key words: laser ablation; Multiple-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; melt inclusion; lead isotope; error evaluation