

大型离子探针分析熔体包裹体微量元素组成

张 乐^{1,2}, 夏小平^{1*}, 杨 晴¹, 张万峰¹,
熊伯琴¹, 钱生平^{1,2}, 任钟元¹

(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: 熔体包裹体是矿物在结晶过程中捕获的岩浆小液滴, 记录了岩浆起源和演化等重要信息。本研究利用 CAMECA IMS 1280-HR 型 SIMS, 建立了 25 个熔体包裹体微量元素的分析方法。使用 O_2^- 一次离子束轰击样品表面, 束流 4~10 nA。一次离子束在样品表面的束斑直径为 20~30 μm 。五个地质玻璃标样(NIST612、BHVO-2G、BCR-2G、TB-1G 和 GSD-1G)的分析结果显示, 分析精度和准确度与元素单位电流信号强度存在显著相关关系。单位电流信号强度大于 $12 s^{-1}$ 的元素分析精度优于 10%, 单位电流信号强度小于 $12 s^{-1}$ 的元素分析精度优于 15%(Er 和 Lu 的分析精度优于 20%)。所有元素分析结果与推荐值的偏差小于 20%。使用本方法对来自夏威夷玄武岩中的熔体包裹体进行了微量元素分析, 分析结果与全岩数据有较好的一致性。另外, 为方便数据处理, 本研究采用 MATLAB 编写了 SIMSTraElement 程序包, 可以对 SIMS 测试的微量元素数据进行快速便捷的处理。

关键词: 离子探针; 熔体包裹体; 微量元素; 微区分析; 玻璃标样

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)01-0001-08

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.01.001

Determination of trace elements in melt inclusions by secondary ion mass spectrometry

ZHANG Le^{1,2}, XIA Xiao-ping^{1*}, YANG Qing¹, ZHANG Wan-feng¹, XIONG Bo-qin¹,
QIAN Sheng-ping^{1,2} and REN Zhong-yuan¹

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: Melt inclusions are small magma drops captured by mineral crystals during magmatic processes and record useful information regarding magmatic origin and evolution. Using CAMECA IMS 1280-HR secondary ion mass spectrometry (SIMS), this study established an analytical method for 25 trace elements measured in melt inclusions. O_2^- was used as the primary ion with a current of approximately 4–10 nA to bombard the sample surface. The beam ellipsoidal spot was approximately 20 $\mu m \times 30 \mu m$ in size. The results of the five geological reference glasses (NIST612, BHVO-2G, BCR-2G, TB-1G, and GSD-1G) indicate that analytical precision and accuracy have a strong correlation with elemental concentration. The precisions for the elements with concentrations higher than 10 $\mu g/g$ are better than 10% (2SD), and for elements with concentrations lower than 10 $\mu g/g$ they are better than 15% (for Er and Lu, they are approximately 18%). The bias of all the measured elemental concentrations from their preferred values are within $\pm 20\%$. Using the present method, olivine-hosted melt inclusions from a Hawaiian basalt were measured. The results are consistent with the whole-rock data. Finally, a MATLAB program termed SIMSTraElement is available for public use was developed, providing fast, convenient data reduction for trace-element determination.

Key words: ion probe; melt inclusion; trace element; micro analysis; reference glass

收稿日期(Received): 2017-10-30; 改回日期(Revised): 2018-01-02; 接受日期(Accepted): 2018-08-15

基金项目: 广州市科技计划项目(201607020029); 国家自然科学基金(41703023)

作者简介: 张乐(1989-), 男, 博士研究生, 岩石地球化学专业。E-mail: zhangle@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): XIA Xiao-ping, E-mail: xpxia@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85292137

0 引言

熔体包裹体是矿物在结晶过程中捕获的岩浆小液滴。相对于全岩而言,保存于抗风化未蚀变矿物中的熔体包裹体可以抵御成岩期后的各种地质过程,如流体作用和风化蚀变作用等,从而可以保存“新鲜”的岩浆演化信息,为探讨岩浆起源和演化提供重要的依据^[1-5]。目前,熔体包裹体的原位微量元素分析主要有两种:一种是使用二次离子探针(SIMS)^[5-8],该方法的**最大优势是样品损耗量小、单点分析的剥蚀深度只有数微米,缺点是对样品制备要求较高、分析耗时较长(单点分析时间约 30 min);另一种是使用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)^[9-13],该方法的**优势是分析效率高、单点分析时间约 2 min,缺点是样品损耗量大、单点剥蚀深度达数十微米。如果待分析熔体包裹体只有数十微米,使用激光剥蚀法分析之后,样品可能损耗殆尽而不能做其他后续分析。国外已采用 SIMS 技术开展了大量熔体包裹体微量元素含量的研究。例如,利用玄武岩中橄榄石和斜长石斑晶中的熔体包裹体示踪岩浆的起源与演化^[5,6,14-18]。通过测试锆石中的熔体包裹体获得微量元素在锆石和熔体包裹体间的分配系数^[8]。相对于国外,国内虽然在 2007 年就引进了 CAMECA IMS 1280 型 SIMS^[19-21],但一直未见有采用 SIMS 技术分析熔体包裹体微量元素方面的研究报道。本研究拟利用中国科学院广州地球化学研究所新购进的 CAMECA IMS 1280-HR 型 SIMS,建立熔体包裹体微量元素的分析方法。同时,本研究采用 MATLAB 编写 SIMSTraElement 程序包,

以对 SIMS 分析的微量元素数据进行快速处理。

1 仪器介绍

CAMECA IMS 1280-HR 型 SIMS 主要由一次离子源、离子传输通道、离子检测系统和真空系统组成。离子源由氧源和铯源组成。氧源主要用于激发正电荷离子,铯源主要用于激发负电荷离子。高能一次离子束轰击样品表面,样品中的电子、原子、分子或碎片获得足够能量后脱离样品表面,产生溅射现象,其中部分带电的离子形成二次离子。二次离子经提取电压加速后进入离子传输通道。离子传输通道采用双聚焦(能量聚焦和质量聚焦)设计。静电分析器对离子进行能量聚焦。磁场对二次离子进行质量聚焦。最后二次离子进入检测器部分进行检测。

2 样品

2.1 玻璃标样

本实验测试的玻璃标样包括美国地质调查局(USGS)的 NIST612、BHVO-2G、BCR-2G、TB-1G 和 GSD-1G。其中 NIST612 和 GSD-1G 为人工合成玻璃^[22-23],BHVO-2G、BCR-2G 和 TB-1G 由天然玄武岩粉末熔制而成^[24]。

2.2 熔体包裹体

本研究选取了夏威夷 Hana 隆起玄武岩中橄榄石捕获的熔体包裹体(图 1)进行微量元素分析。考虑到寄主橄榄石中的熔体包裹体形成后可能发生了结晶,对挑选出来的橄榄石进行了加热均一化^[4]。加热

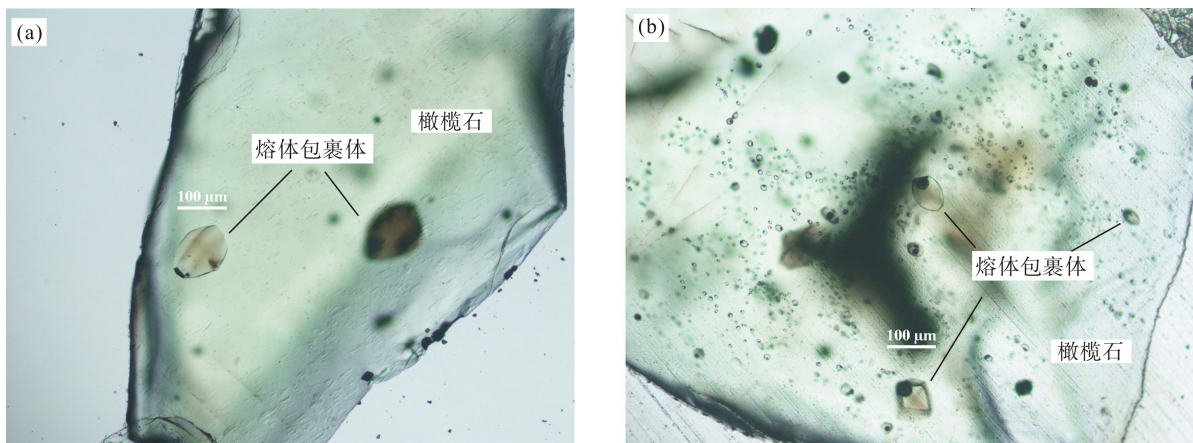


图 1 橄榄石斑晶中的熔体包裹体(黄褐色椭球,大部分由均一的玻璃和气泡组成)
Fig.1 Melt inclusions (tawny ellipsoid) in olivine phenocryst mostly consisting of glass and a bubble

在常压下进行, 氧逸度使用 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 控制的 QFM 条件。橄榄石在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 10 min, 然后迅速从加热炉中取出, 在室温下淬火。使用环氧树脂将加热好的橄榄石斑晶和玻璃标样制成直径为 2.54 cm 的靶, 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, 先使用分析纯级酒精清洗样品靶, 再使用 1% 硝酸对样品靶进行超声清洗, 然后在去离子水中超声清洗 3 次。清洗好的样品靶在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中放置 3 h 以上。最后在样品表面镀厚度为 30 nm 的高纯金, 确保靶表面电阻小于 $20\ \Omega$ 。测试前, 至少提前 5 h 将样品靶装入仪器的样品室内进行抽真空。

3 校正方法

人工合成标样 GSD-1G 具有玄武质主要元素组成, 所有微量元素含量约为 $50\ \mu\text{g/g}$ ^[22]。实验选择 GSD-1G 为外标, 来校正测试过程中元素的分馏。在对 GSD-1G 进行分析时, 采用 NIST612 进行校正。实验分析了下列质量数来进行相应元素的测试: ^{85}Rb 、 ^{88}Sr 、 ^{89}Y 、 ^{90}Zr 、 ^{93}Nb 、 ^{137}Ba 、 ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{146}Nd 、 ^{147}Sm 、 ^{151}Eu 、 ^{157}Gd 、 ^{159}Tb 、 ^{162}Dy 、 ^{165}Ho 、 ^{166}Er 、 ^{169}Tm 、 ^{171}Yb 、 ^{175}Lu 、 ^{178}Hf 、 ^{181}Ta 、 ^{208}Pb 、 ^{232}Th 和 ^{238}U 。元素中被测同位素的选取主要基于是否存在同质异位素的干扰。测试还需要 1 个独立测得的内标元素来消除样品与标样间的基体效应。在本实验中选择 ^{30}Si 作为内标元素, 为了防止 Si 的信号超过离子计数器的检测上限, 实验使用法拉第杯来接收 ^{30}Si 的信号。采用下面的公式进行元素含量校正^[25]。

$$C_{\text{sam}}^i = C_{\text{STD}}^i \times \frac{I_{\text{sam}}^i}{I_{\text{STD}}^i} \times \frac{C_{\text{sam}}^{\text{ref}}}{C_{\text{STD}}^{\text{ref}}} \times \frac{I_{\text{STD}}^{\text{ref}}}{I_{\text{sam}}^{\text{ref}}} \quad (1)$$

式中 C 代表含量; I 代表元素的信号强度; 上标 i 代表分析的元素, ref 代表内标元素; 下标 sam 代表样品, STD 代表外标。

4 参数设定

实验选择 O_2^- 作为一次离子束, 加速电压为 -13 kV 。一次离子束的直径约 $10\ \mu\text{m}$, 电流 $4\sim 10\ \text{nA}$ 。二次离子提取电压为 10 kV 。样品表面离子束斑直径为 $20\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 。入口狭缝和出口狭缝分别为 $\sim 60\ \mu\text{m}$ 和 $\sim 122\ \mu\text{m}$ 。分辨率设置为 10000。离子溅射形成二次离子过程中不仅会产生我们感兴趣的一价单原子离子, 还会产生多原子聚合离子。而这些多原子聚合物对测试可能产生干扰(如 $^{16}\text{O}^{135}\text{Ba}^+$ 干扰 $^{151}\text{Eu}^+$ 测试)。前人研究发现, 单原子一价离子的能量分布宽, 而多原子离子的能量分布窄。通过能量过滤(选择高能离子)可以有效降低多原子的干扰^[21,26]。实验采用 55 V 能量偏转。每个点测试 8 组数据。质量数 130.5 作为背景每次测试 5 s, 130.5 的信号一般小于 $0.2\ \text{s}^{-1}$ 。表 1 列出了每个质量数的等待时间(waiting time)和计数时间(counting time)。每个点测试时间约 28 min。每个点分析前预剥蚀 35 s 以去除样品表面的镀金以及可能存在的污染。使用中心通道上的离子计数器在跳峰模式下检测信号。实验在 $10\ \text{nA}$ 的条件下, GSD-1G 部分测试的元素信号如下: ^{30}Si ($2.1 \times 10^7\ \text{s}^{-1}$), ^{90}Zr ($1.7 \times 10^3\ \text{s}^{-1}$), ^{139}La ($1.8 \times 10^3\ \text{s}^{-1}$), ^{175}Lu ($2.4 \times 10^3\ \text{s}^{-1}$), ^{238}U ($5.2 \times 10^2\ \text{s}^{-1}$)。

表 1 不同质量数采用的等待时间和计数时间

Table 1 Waiting and counting times for different masses

| 同位素 | 等待时间(s) | 计数时间(s) | 同位素 | 等待时间(s) | 计算时间(s) |
|-------------------|---------|---------|-------------------|---------|---------|
| ^{49}Ti | 5.6 | 4.00 | ^{157}Gd | 0.9 | 5.04 |
| ^{85}Rb | 1.9 | 2.96 | ^{159}Tb | 0.9 | 5.04 |
| ^{88}Sr | 0.9 | 2.96 | ^{162}Dy | 0.8 | 10.00 |
| ^{89}Y | 0.8 | 2.96 | ^{165}Ho | 0.8 | 10.00 |
| ^{90}Zr | 0.9 | 2.96 | ^{166}Er | 0.8 | 10.00 |
| ^{93}Nb | 0.9 | 2.96 | ^{169}Tm | 0.8 | 10.00 |
| ^{137}Ba | 0.9 | 10.00 | ^{171}Yb | 0.8 | 10.00 |
| ^{139}La | 0.8 | 4.96 | ^{175}Lu | 0.8 | 6.96 |
| ^{140}Ce | 0.9 | 4.96 | ^{178}Hf | 0.8 | 10.00 |
| ^{141}Pr | 0.8 | 4.96 | ^{181}Ta | 0.8 | 2.96 |
| ^{146}Nd | 0.9 | 10.00 | ^{208}Pb | 1.3 | 20.00 |
| ^{147}Sm | 0.8 | 10.00 | ^{232}Th | 1.2 | 4.96 |
| ^{151}Eu | 0.9 | 10 | ^{238}U | 0.9 | 4.96 |

5 分析结果和讨论

5.1 玻璃标样

实验首先分析了5个国际玻璃标样的微量元素组成。表2和图2为分析结果。一般地,分析精度受控于被测样品的元素含量和元素的离子化效率。我们采用元素信号强度/一次离子束强度(单位电流信号强度)来反映元素含量和离子化效率。测试结果显示,分析精度与元素的单位电流信号强度存在显著的负相关关系。单位电流信号强度超过 12 s^{-1} 的元素分析精度优于10%(1SD,图2a,图2b)。绝大多数单位电流信号强度小于 12 s^{-1} 的元素分析精度优于15%(1SD)。人工合成标样GSD-1G和NIST612的所有微量元素含量比较高(分别约 $50\text{ }\mu\text{g/g}$ 和 $40\text{ }\mu\text{g/g}$),

除Pb以外,其余元素的单位电流信号强度大于 20 s^{-1} ,这2个标样的所有微量元素分析精度优于8%。BCR-2G和TB-1G除个别元素(Eu、Gd、Er和Lu)外,其余元素的分析精度优于10%。本研究采用GeoReM数据库(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)中给出的各标样的微量元素含量作为其推荐值。

此外,测试的准确度与元素的单位电流信号强度也存在一定相关关系。总体上,单位电流信号强度高的元素分析结果与推荐值更接近。单位电流信号强度大于 40 s^{-1} 的元素分析结果与推荐值的偏差小于10%(图2c,图2d)。单位电流信号强度小于 40 s^{-1} 的元素分析结果与推荐值的偏差小于20%。GSD-1G和NIST612所有微量元素的准确度优于 $\pm 10\%$ 。TB-1G、BCR-2G和BHVO-2G从Rb到Sm等相对轻质量的元素(含量大于 $5\text{ }\mu\text{g/g}$)分析结果与推荐值的

表2 5个地质玻璃标样微量元素测试结果($\mu\text{g/g}$)
Table 2 Trace elements results ($\mu\text{g/g}$) for the five measured geological reference glasses

| 元素 | TB-1G | | | BCR-2G | | | BHVO-2G | | | GSD-1G | | | NIST612 | | |
|----|---------------|------|-------|---------------|------|-------|---------------|-----|-------|---------------|-----|------|---------------|-----|------|
| | 测试值 (n=24) | 准确度 | 参考值 | 测试值 (n=20) | 准确度 | 参考值 | 测试值 (n=25) | 准确度 | 参考值 | 测试值 (n=20) | 准确度 | 参考值 | 测试值 (n=20) | 准确度 | 参考值 |
| Rb | 149.0±9.3 | 2% | 146.2 | 50.8±1.3 | 8% | 46.9 | 9.8±0.6 | 7% | 9.2 | 37.0±2.1 | -1% | 37.3 | 32.8±0.8 | 4% | 31.4 |
| Sr | 1707.0±19.4 | 2% | 1668 | 325.9±4.5 | -1% | 340.0 | 413.0±7.1 | 5% | 396.0 | 63.6±2.4 | -8% | 69.4 | 78.3±5.3 | 0% | 78.4 |
| Y | 25.2±0.6 | -2% | 25.8 | 34.0±0.8 | 1% | 37.0 | 24.3±0.9 | 3% | 26.0 | 42.8±0.7 | 2% | 42.0 | 40.9±1.8 | 7% | 38.3 |
| Zr | 247.7±10.1 | 5% | 236.5 | 177.9±4.7 | -2% | 184.0 | 174.3±7.4 | 7% | 170.0 | 38.3±1.4 | -9% | 42.0 | 40.0±0.7 | 6% | 37.9 |
| Nb | 33.9±1.5 | 3% | 32.8 | 12.9±0.8 | 6% | 12.6 | 18.9±0.8 | 4% | 18.3 | 41.8±2.4 | 0% | 42.0 | 39.2±1.3 | 1% | 38.9 |
| Ba | 1047.0±20.0 | -2% | 1072 | 654.0±19.6 | -3% | 677.0 | 125.1±6.3 | 3% | 131.0 | 66.9±1.6 | 0% | 67.0 | 41.5±1.5 | 6% | 39.3 |
| La | 55.8±1.5 | 8% | 51.5 | 24.9±0.9 | 7% | 24.9 | 16.0±1.5 | 6% | 15.2 | 36.9±2.3 | -6% | 39.1 | 39.5±0.4 | 10% | 36.0 |
| Ce | 106.0±3.5 | 0% | 106.3 | 49.9±2.2 | -5% | 52.9 | 40.3±2.4 | 6% | 37.6 | 40.4±1.4 | -2% | 41.4 | 41.5±3.0 | 8% | 38.4 |
| Pr | 12.5±0.4 | 8% | 11.6 | 7.2±0.4 | 8% | 6.7 | 5.9±0.3 | 7% | 5.4 | 46.0±3.7 | 2% | 45.0 | 37.3±1.8 | -2% | 37.9 |
| Nd | 46.8±1.4 | 6% | 44.1 | 28.4±1.4 | -9% | 28.7 | 23.6±1.8 | -1% | 24.5 | 42.0±3.1 | -6% | 44.7 | 38.1±2.2 | 7% | 35.5 |
| Sm | 7.8±0.2 | -1% | 7.9 | 7.0±0.3 | 6% | 6.6 | 5.8±0.5 | -5% | 6.1 | 47.0±1.1 | -2% | 47.8 | 34.8±3.2 | -8% | 37.7 |
| Eu | 1.8±0.3 | -8% | 2.0 | 2.2±0.3 | -9% | 2.0 | 2.9±0.3 | 9% | 2.7 | 39.3±2.0 | -4% | 41.0 | 39.0±1.0 | 10% | 35.6 |
| Gd | 6.5±0.5 | 11% | 5.9 | 6.8±0.9 | -12% | 6.8 | 6.0±0.5 | 3% | 6.2 | 46.1±1.6 | -9% | 50.7 | 40.0±1.9 | 7% | 37.3 |
| Tb | 0.9±0.1 | 10% | 0.8 | 1.10±0.06 | -11% | 1.1 | 0.90±0.09 | -2% | 0.9 | 49.9±0.8 | 6% | 47.0 | 39.0±1.7 | 4% | 37.6 |
| Dy | 5.4±0.4 | 12% | 4.8 | 7.3±0.3 | 18% | 6.4 | 5.5±0.6 | 7% | 5.3 | 50.9±1.8 | -1% | 51.2 | 34.2±2.7 | -4% | 35.5 |
| Ho | 1.1±0.1 | 16% | 0.9 | 1.30±0.05 | 11% | 1.3 | 0.90±0.10 | -2% | 1.0 | 49.4±4.0 | 1% | 49.0 | 35.0±2.3 | -9% | 38.3 |
| Er | 2.4±0.3 | -5% | 2.6 | 3.2±0.5 | -7% | 3.7 | 2.2±0.3 | -8% | 2.6 | 41.8±2.7 | 4% | 40.1 | 41.9±2.6 | 10% | 38.0 |
| Tm | 0.30±0.02 | -16% | 0.4 | 0.6±0.0 | 3% | 0.5 | 0.30±0.03 | 3% | 0.3 | 45.6±2.3 | -7% | 49.0 | 40.2±1.3 | 9% | 36.8 |
| Yb | 3.2±0.3 | 16% | 2.8 | 3.8±0.3 | 19% | 3.4 | 2.30±0.13 | 11% | 2.0 | 48.0±1.4 | -6% | 50.9 | 40.0±1.4 | 2% | 39.2 |
| Lu | 0.4±0.08 | 0% | 0.4 | 0.50±0.06 | -15% | 0.5 | 0.30±0.04 | 10% | 0.3 | 50.3±3.8 | -2% | 51.5 | 39.2±2.2 | 6% | 37.0 |
| Hf | 5.9±0.3 | 8% | 5.4 | 5.00±0.23 | 11% | 4.9 | 4.7±0.5 | 10% | 4.3 | 37.7±1.6 | -3% | 39.0 | 35.6±2.9 | -3% | 36.7 |
| Ta | 1.4±0.1 | -12% | 1.6 | 0.90±0.04 | 18% | 0.7 | 1.00±0.14 | -9% | 1.2 | 39.4±1.0 | -2% | 40.0 | 39.6±2.7 | 5% | 37.6 |
| Pb | 17.1±0.7 | 6% | 16.1 | 12.4±0.6 | -4% | 11.0 | 1.80±0.17 | 12% | 1.7 | 49.0±2.3 | -2% | 50.0 | 41.4±2.1 | 7% | 38.6 |
| Th | 15.6±1.0 | 0% | 15.6 | 5.6±0.3 | -10% | 5.7 | 1.30±0.16 | 14% | 1.2 | 39.2±1.0 | -4% | 41.0 | 41.6±1.7 | 10% | 37.8 |
| U | 0.50±0.08 | 14% | 0.4 | 4.1±0.3 | -9% | 4.3 | 1.60±0.17 | 1% | 1.7 | 40.3±2.8 | -2% | 41.0 | 39.2±2.6 | 5% | 37.4 |

注: 误差为1SD; 参考值据GeoReM数据库(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)

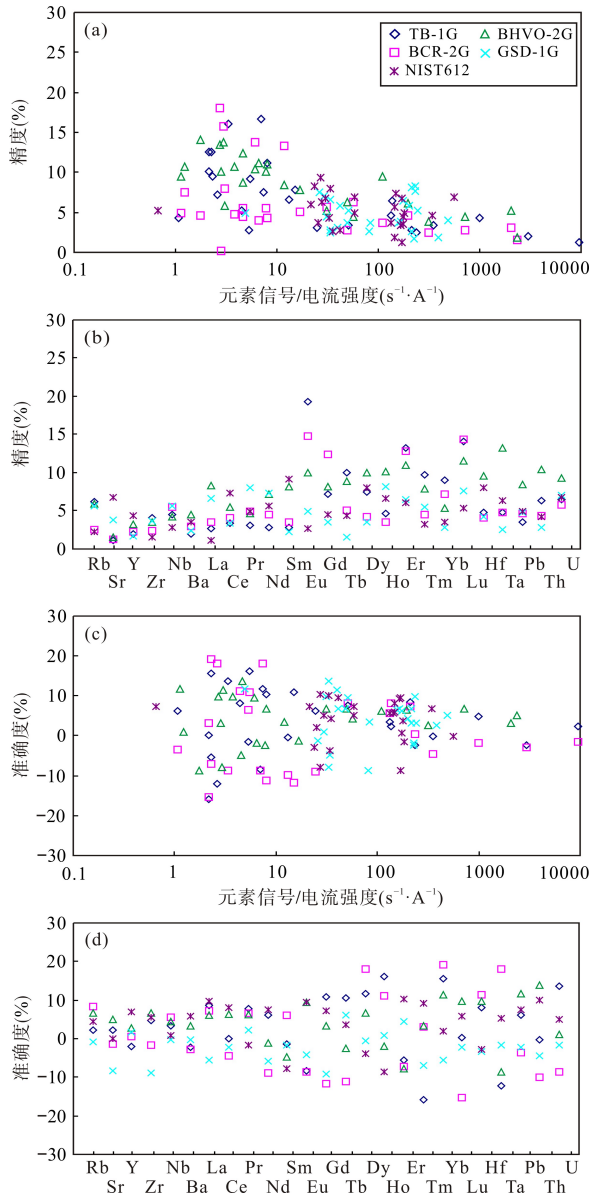


图 2 5 个地质玻璃标样分析精度(a、b)和准确度(c、d)
Fig.2 Analytical precision (a, b) and accuracy (c, d) of the five measured geological reference glasses

偏差小于 10%。而相对重质量的元素(从 Eu 到 U, 平均含量小于 3.4 $\mu\text{g/g}$), 除个别元素(Tb、Dy、Yb 和 Ta 等)外, 其分析结果与推荐值的偏差小于 15%。

5.2 熔体包裹体

Ren *et al.*^[27-28]对采自夏威夷 Hana 隆起的玄武岩样品进行了详细研究。全岩显示了十分均一的 Sr-Nd 同位素特征^[27]。本实验选择 Ren *et al.*^[27-28]研究的 K214 样品进行橄榄石分选, 并对寄生于橄榄石中的 10 个熔体包裹体使用 SIMS 进行了微量元素分析, 通过对比包裹体和全岩的微量元素特征来说明本实验建立的分析方法的可靠性。图 3 是使用本

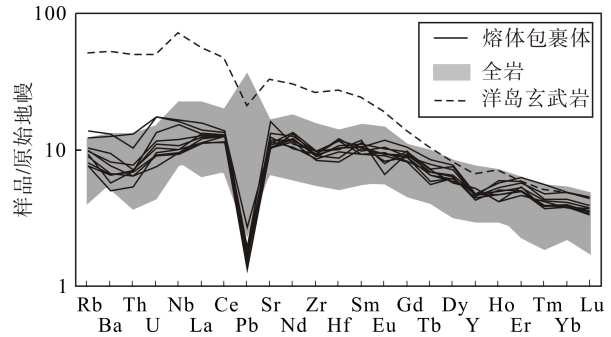


图 3 夏威夷玄武岩熔体包裹体微量元素蛛网图(全岩数据引自文献[27], 原始地幔引自文献[29], 洋岛玄武岩引自文献[30])

Fig.3 Primitive-mantle-normalized spider diagram for melt inclusions from the Hawaiian basalt

研究获得的熔体包裹体微量元素数据绘制的蛛网图。结果显示, 10 个熔体包裹体具有较一致的微量元素分布形式, 且与图中阴影部分代表的全岩微量元素特征一致。显示了 Pb 的强烈负异常, 以及相对弱的 Th 和 Y 负异常, 轻稀土元素较重稀土元素富集。总体上与洋岛玄武岩的微量元素特征有相似性, 但强不相容元素(Rb、Ba、Th、U 和轻稀土元素)含量显著低于洋岛玄武岩。全岩样品同时具有 Pb 的正异常和负异常, 而熔体包裹体只有 Pb 的强烈负异常。这可能是全岩样品受到轻微风化蚀变造成的。

5.3 与前人方法的对比

表 3 列举了部分前人采用 SIMS 测试的地质样品微量元素的精度和准确度数据。与本研究结果类似, 前人的分析精度也与元素含量相关。例如文献[5]对于含量大于 1 $\mu\text{g/g}$ 元素的分析精度优于 10%, 含量在 0.1~1 $\mu\text{g/g}$ 之间的元素分析精度介于 10%~20%之间, 含量小于 0.1 $\mu\text{g/g}$ 元素的分析精度优于 40%。表 3 中大部分 REE 分析精度要低于其他元素, 这可能是 REE 元素普遍含量低且相互之间存在干扰造成的。从给出准确度的研究来看, 文献中元素的测试值与推荐值的偏差变化比较大, 从小于 10%到 40%不等。总体上, 本研究采用 SIMS 技术建立的熔体包裹体微量元素分析方法的准确度和精度与外国文献中报道的水平一致, 可以实现熔体包裹体微量元素的准确分析。

6 SIMSTraElement 程序介绍

为方便 SIMS 微量元素数据的处理, 本研究采用 MATLAB 编写了微量元素数据处理程序包 SIMSTraElement (图 4)。本程序包由 3 个文件构成, SIMSTraElement.fig、SIMSTraElement.m 和 initial

parameters.xls。其中 SIMSTraElement.fig 为程序的主窗口, SIMSTraElement.m 为 MATLAB 代码, initial parameters.xls 保存了程序运行的初始参数, 例如标

样的推荐值和测试的元素符号等。该程序包及使用说明已上传到 https://pan.baidu.com/s/1_eqzgUw5DvXZWmnYCUEWeQ, 感兴趣的研究者可以下载使用。

表 3 前人使用 SIMS 分析微量元素的精度和准确度

Table 3 Summary of analytical precision and accuracy in previous SIMS studies

| 仪器 | 样品类型 | 元素含量 ($\mu\text{g/g}$) | 精度 | 准确度 | 参考文献 |
|---------------|----------------|--------------------------|---|--|--------|
| CAMECA IMS 3f | 橄榄石中的熔体包裹体 | <1 ~ >400 | REE: 5%~10% 其他元素: 3%~5% | / | [15] |
| CAMECA IMS 4f | 橄榄石中的熔体包裹体 | <1 ~ >400 | >1 $\mu\text{g/g}$ 元素: <10%; 0.1~1 $\mu\text{g/g}$ 元素: 10%~20%; <0.1 $\mu\text{g/g}$ 元素: <40% | / | [5,14] |
| CAMECA IMS 4f | 石榴子石、辉石、玄武玻璃 | <1 ~ 约 400 | Ga 15%~30%; Yb/Lu 90%; Ta 25%~ 70% | Ba, Ta, Hf $\leq \pm 35\%$; 其他元素 $\leq \pm 15\%$ | [31] |
| CAMECA IMS 4f | 安山质玻璃 | | <10% | $\leq \pm 20\%$ | [32] |
| CAMECA IMS 3f | 锆石中的熔体包裹体 | <1 ~ >1000 | REE: 5%~15%; 其他元素: 3%~8% | / | [8] |
| CAMECA IMS 4f | 橄榄石和斜长石中的熔体包裹体 | <1 ~ >1000 | Ti, Sr, Zr: 3%; Eu: 20% | / | [6] |
| CAMECA IMS 4f | 橄榄石中的熔体包裹体 | <0.1 ~ >5000 | >1 $\mu\text{g/g}$ 元素: <10%; 0.1~1 $\mu\text{g/g}$ 元素: 10%~30% | $\leq \pm 10\%$ ~30% | [16] |
| CAMECA IMS 4f | 橄榄石中的熔体包裹体 | <1 ~ 200 | Rb, Eu, Lu; 10%~20%; 其他元素: 3%~10% | $\leq \pm 20\%$ | [17] |
| CAMECA 6f | 橄榄石中的熔体包裹体 | <1 ~ 200 | Sm 18.3%; Hf 16.6%; 其他元素: <10%; | $\leq \pm 15\%$ | [18] |

注: “/” 表示文献未给出

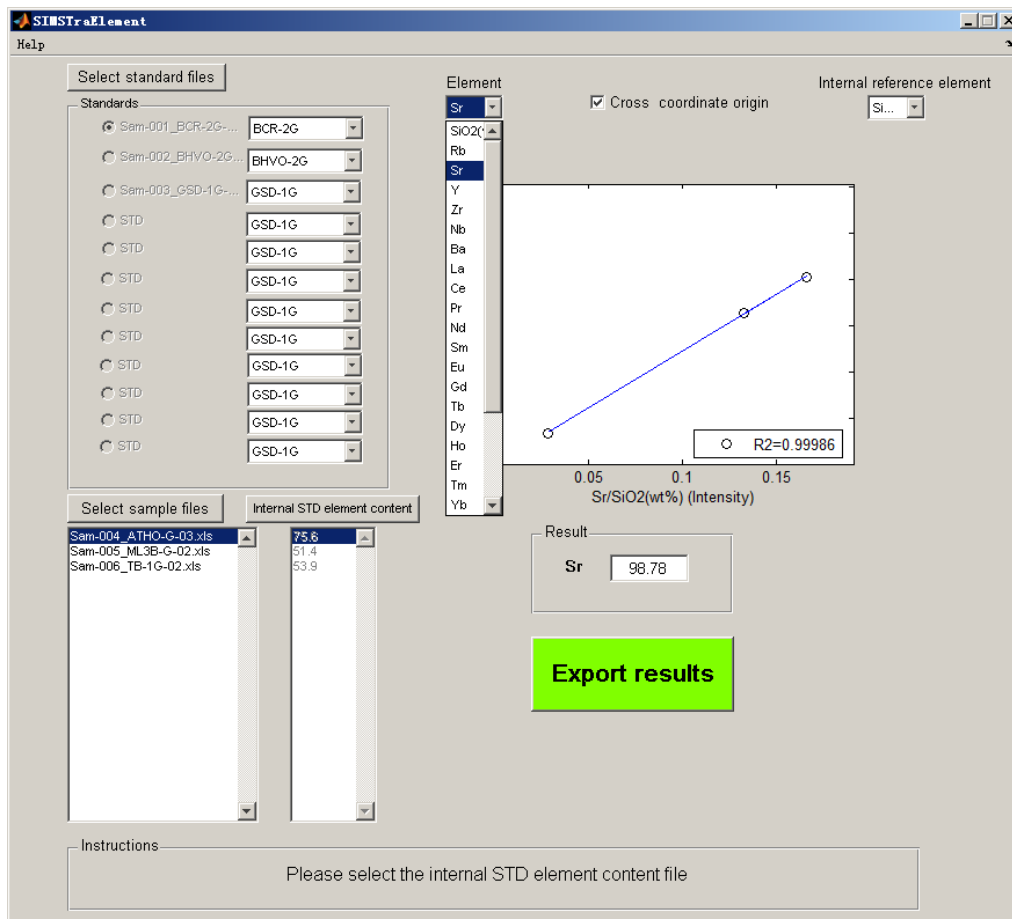


图 4 SIMSTraElement 运行窗口

Fig.4 Screenshot of the SIMSTraElement window

7 结 语

本研究使用 CAMECA IMS 1280-HR 型 SIMS 建立了熔体包裹体微量元素的分析方法。5 个地质玻璃标样的分析结果显示, 除个别元素外, 大部分元素的分析精度优于 15%。所有元素的分析结果与推荐值的偏差小于 20%。含量大于 10 $\mu\text{g/g}$ 元素的分析结果与推荐值的偏差小于 10%。来自夏威夷玄武岩中的熔体包裹体的分析结果与全岩数据显示了较好的一致性。综上, 用 CAMECA IMS 1280-HR 型 SIMS 建立的分析方法将成为分析熔体包裹体微量元素的有效工具。另外, 采用 MATLAB 编写了 SIMSTraElement 程序包, 可以对 SIMS 测试的微量元素数据进行快速便捷处理。该程序包已在网上公开, 感兴趣的研究者可以下载使用。

中国科学院广州地球化学研究所张彦强在制备 SIMS 样品靶过程中给予了耐心协助。特别感谢两位审稿专家提出的建设性的修改意见和宝贵的评论。

参考文献(References):

- [1] Cannatelli C, Doherty A L, Esposito R, Lima A, De Vivo B. Understanding a volcano through a droplet: A melt inclusion approach[J]. *J Geochem Explor*, 2016, 171: 4–19.
- [2] Kent A J R. Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks[J]. *Rev Miner Geochem*, 2008, 69(1): 273–331.
- [3] Qian S P, Ren Z Y, Zhang L, Hong L B, Liu J Q. Chemical and Pb isotope composition of olivine-hosted melt inclusions from the Hannuoba basalts, North China Craton: Implications for petrogenesis and mantle source[J]. *Chem Geol*, 2015, 401: 111–125.
- [4] Ren Z Y, Ingle S, Takahashi E, Hirano N, Hirata T. The chemical structure of the Hawaiian mantle plume[J]. *Nature*, 2005, 436(7052): 837–840.
- [5] Sobolev A V, Hofmann A W, Nikogosian I K. Recycled oceanic crust observed in ghost plagioclase within the source of Mauna Loa lavas[J]. *Nature*, 2000, 404(6781): 986–990.
- [6] Sours-Page R, Nielsen R L, Batiza R. Melt inclusions as indicators of parental magma diversity on the northern East Pacific Rise[J]. *Chem Geol*, 2002, 183(1): 237–261.
- [7] Spilliaert N, Allard P, Métrich N, Sobolev A V. Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing, and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy)[J]. *J Geoph Res: Solid Earth*, 2006, 111: B04203.
- [8] Thomas J B, Bodnar R J, Shimizu N, Sinha A K. Determination of zircon/melt trace element partition coefficients from SIMS analysis of melt inclusions in zircon[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(16): 2887–2901.
- [9] Hudgins T R, Mukasa S B, Simon A C, Moore G, Barifaijo E. Melt inclusion evidence for CO_2 -rich melts beneath the western branch of the East African Rift: Implications for long-term storage of volatiles in the deep lithospheric mantle[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2015, 169(5): 1–46.
- [10] 张春来, 刘勇胜, 高山, 胡兆初, Zajacz Z, 高长贵. 四合屯玄武岩斑晶中单个熔体包裹体元素组成及其对岩浆演化的指示[J]. *地球化学*, 2011, 40(2): 109–125.
Zhang Chun-lai, Liu Yong-sheng, Gao Shan, Hu Zhao-chu, Zajacz Z, Gao Chang-gui. Chemical compositions of phenocryst-hosted melt inclusions from the Sihetun basalt: Implications for the magma evolution[J]. *Geochimica*, 2011, 40(2): 109–125 (in Chinese with English abstract).
- [11] Taylor R P, Jackson S E, Longrich H P, Webster J D. *In situ* trace-element analysis of individual silicate melt inclusions by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS)[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(13): 2559–2567.
- [12] Halter W E, Pettke T, Heinrich C A, Rothen-Rutishauser B. Major to trace element analysis of melt inclusions by laser-ablation ICP-MS: Methods of quantification[J]. *Chem Geol*, 2002, 183(1): 63–86.
- [13] Zajacz Z, Halter W. LA-ICPMS analyses of silicate melt inclusions in co-precipitated minerals: Quantification, data analysis and mineral/melt partitioning[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71(4): 1021–1040.
- [14] Sobolev A V. Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information[J]. *Petrology*, 1996, 4(3): 209–220.
- [15] Shimizu N. The geochemistry of olivine-hosted melt inclusions in a famous basalt ALV519-4-1[J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1998, 107(1–3): 183–201.
- [16] Portnyagin M, Hoernle K, Plechov P, Mironov N, Khubunaya S. Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H_2O , S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 255(1): 53–69.
- [17] Maclennan J. Lead isotope variability in olivine-hosted melt inclusions from Iceland[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(16): 4159–4176.
- [18] Jackson M G, Cabral R A, Rose-Koga E F, Koga K T, Price A, Hauri E H, Michael P. Ultra-depleted melts in olivine-hosted melt inclusions from the Ontong Java Plateau[J]. *Chem Geol*, 2015, 414: 124–137.
- [19] Li Q L, Li X H, Liu Y, Wu F Y, Yang J H, Mitchell R H. Precise U-Pb and Th-Pb age determination of kimberlitic perovskites by secondary ion mass spectrometry[J]. *Chem Geol*, 2010, 269(3/4): 396–405.
- [20] Li X H, Liu Y, Li Q L, Guo C H, Chamberlain K R. Precise determination of Phanerozoic zircon Pb/Pb age by multicollector SIMS without external standardization[J]. *Geochem Geoph Geos*, 2009, 10(6): Q04010.
- [21] 李秋立, 杨蔚, 刘宇, 唐国强, 郝佳龙, 张建超, 胡森, 赵旭晔, 陈雅丽, 储雪蕾, 王英, 蒋云, 张爱铖, 徐伟彪, 林杨

- 挺, 李献华. 离子探针微区分析技术及其在地球科学中的应用进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(3): 310–327.
- Li Qiu-li, Yang Wei, Liu Yu, Tang Guo-qiang, Hao Jia-long, Zhang Jian-chao, Hu Sen, Zhao Xu-chao, Chen Ya-li, Chu Xue-lei, Wang Ying, Jiang Yun, Zhang Ai-cheng, Xu Wei-biao, Lin Yang-ting, Li Xian-hua. Ion microprobe microanalytical techniques and their applications in Earth sciences[J]. Bull Mineral Petrol Geochem, 2013, 32(3): 310–327 (in Chinese with English abstract).
- [22] Guillon M, Hametner K, Reusser E, Wilson S A, Günther D. Preliminary characterisation of new glass reference materials (GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G and GSE-1G) by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry using 193 nm, 213 nm and 266 nm wavelengths[J]. Geostand Geoanal Res, 2005, 29(3): 315–331.
- [23] Rocholl A, Dulski P, Raczek I. New ID-TIMS, ICP-MS and SIMS Data on the trace element composition and homogeneity of NIST certified reference material SRM 610-611[J]. Geostand News, 2000, 24(2): 261–274.
- [24] Elburg M, Vroon P, van der Wagt B, Tchalikian A. Sr and Pb isotopic composition of five USGS glasses (BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, TB-1G, NKT-1G)[J]. Chem Geol, 2005, 223(4): 196–207.
- [25] Norman M D, Pearson N J, Sharma A, Griffin W L. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: Instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses[J]. Geostand News, 1996, 20(2): 247–261.
- [26] Shimizu N, Semet M P, Allègre C J. Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1978, 42(9): 1321–1334.
- [27] Ren Z Y, Takahashi E, Orihashi Y, Johnson K. Petrogenesis of Tholeiitic Lavas from the Submarine Hana Ridge, Haleakala Volcano, Hawaii[J]. J Petrol, 2004, 45(10): 2067–2099.
- [28] Ren Z Y, Shibata T, Yoshikawa M, Johnson K, Takahashi E. Isotope compositions of submarine Hana Ridge lavas, Haleakala volcano, Hawaii: Implications for source compositions, melting process and the structure of the Hawaiian Plume[J]. J Petrol, 2006, 47(2): 255–275.
- [29] McDonough W F, Sun S-s. The composition of the Earth[J]. Chem geol, 1995, 120(3/4): 223–253.
- [30] Sun S-s, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. Geol Soc Spec Publ, 1989, 42(1): 313–345.
- [31] Green T H, Blundy J D, Adam J, Yaxley G M. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2–7.5 GPa and 1080–1200 °C[J]. Lithos, 2000, 53(3): 165–187.
- [32] Klemme S, Blundy J D, Wood B J. Experimental constraints on major and trace element partitioning during partial melting of eclogite[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66(17): 3109–3123.