

# 橄榄石中 Ni、Ca、Mn 含量的电子探针与 激光等离子体质谱准确分析

郑 曙<sup>1</sup>, 胡兆初<sup>1,2</sup>, 史玉芳<sup>1</sup>

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 陕西西安 710069

**摘要:** 镁铁—超镁铁岩浆岩中的橄榄石斑晶是示踪玄武岩原始岩浆组成, 进而示踪地幔源区组成和演化的最重要矿物。本研究利用电子探针和激光等离子质谱两种方法对橄榄石斑晶中 Ni、Ca、Mn 等具有重要成因指示意义的少量—微量元素进行准确分析。采用的电子探针方法较常规电子探针分析方法可使元素的检出限降低 3~18 倍, 并且激光等离子质谱方法对 4 个国际标准 MPI-DING 玻璃 (KL2-G(玄武岩)、ML3B-G(玄武岩)、StHs6/80-G(安山岩)和 T1-G(石英闪长岩)) 中 Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 含量的分析结果与其推荐值大多数相差在 ±5% 之内。两种方法对费县和四合屯同一样品获得的 Ca、Ni、Co、Cr、Mg 和 Fe 的含量相差绝大多数情况下小于 10%, 表明利用研究建立的电子探针和激光等离子质谱两种方法均可准确分析橄榄石中的上述元素含量。

**关键词:** EPMA; LA-ICP-MS; 橄榄石; 微量元素。

中图分类号: P575.1

文章编号: 1000-2383(2009)01-0220-05

收稿日期: 2008-12-15

## Accurate Determination of Ni, Ca and Mn in Olivine by EPMA and LA-ICP-MS

ZHENG Shu<sup>1</sup>, HU Zhao-chu<sup>1,2</sup>, SHI Yu-fang<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China

**Abstract:** Phenocrystal olivines in mafic and ultramafic magmatic rocks are critical minerals for trace composition of primary mantle-derived magma and in turn to study composition and evolution of the mantle. We have developed two methods for accurate determination of Ni, Ca, Mn and other elements in olivine by EPMA and LA-ICP-MS. These elements are important indicators for the basalt source composition. The limits of detection for these elements are within the range of 7 to 57 ( $10^{-6}$ ) by using the proposed EPMA analytical method, which are lower than those of the routine EPMA method by a factor of 3–18. In this work, these elements in MPI-DING reference glasses (KL2-G (basalt), ML3B-G (basalt), StHs6/80-G (andesite) and T1-G (quartzdiorite)) were determined at a spatial resolution of 24  $\mu\text{m}$  by LA-ICP-MS. All the determined values of MPI-DING reference glasses agree within 8% with the reference values, and most of them agree within 5%, which demonstrated the accuracy of the established analytical methods. The EPMA and LA-ICP-MS were then successfully applied to the determination of Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co and Ni in olivine phenocrysts from Early Cretaceous Feixian (western Shandong) and Sihetun (western Liaonin) basalts in the North China craton. Most of the determined values in the same samples determined by EPMA and LA-ICP-MS agree within 10%. This demonstrates the accuracy of our developed EPMA and LA-ICP-MS methods.

**Key words:** EPMA; LA-ICP-MS; olivine; trace element.

地幔岩浆是研究地幔结构、组成和演化的主要对象 (Hoffmann, 1997)。橄榄石是镁铁—超镁铁质岩浆中常见的造岩矿物, 也是这些岩浆中最早晶

出的造岩矿物, 因此橄榄石是示踪原始岩浆的最佳造岩矿物。人们对橄榄石及其中熔体包裹体成分的研究为了解原始地幔岩浆成分和示踪地幔结构、组

成与演化提供了重要制约 (Roeder and Emslie, 1970; Thompson and Gibson, 2000; Frezzotti, 2001; Sobolev *et al.*, 2005, 2007). 以往对橄榄石成分的研究主要针对其中的主量元素, 特别是 FeO 和 MgO 的含量 (橄榄石的 Fo 值). 如实验研究表明, Mg-Fe 在橄榄石与玄武岩岩浆之间的分配系数  $K_d$  为  $0.30 \pm 0.03$  (Roeder and Emslie, 1970). 根据该分配系数, 即可获得与橄榄石平衡熔体的 Mg-Fe 含量. 根据熔体的 MgO 或  $Mg^\#$  可获得玄武岩岩浆的温度 (Herzberg and O'Hara, 2002; Nisbet *et al.*, 1993; Fang and Niu, 2003). 橄榄石的 Fo 值用来区分来自古老的克拉通地幔的橄榄岩 ( $Fo > 92$ ) 和来自新生地幔的橄榄岩 ( $Fo < 92$ ) (郑建平等, 2006; Zheng *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2008). 近年来, 人们发现橄榄石中的微量元素可很好地示踪玄武岩源区性质. 例如 Sobolev *et al.* (2005, 2007) 的研究表明, 来自辉石岩部分熔融形成的玄武岩, 其中橄榄石斑晶具有高的 Ni 含量和低的 Mn/Fe 比值, 由此他们认为夏威夷地幔柱来自不含橄榄石的辉石岩源区部分熔融, 辉石岩的成因是俯冲洋壳榴辉岩在随地幔柱上升过程中, 由于榴辉岩熔点较低首先发生部分熔融作用, 形成的长英质岩浆与地幔橄榄岩反应形成辉石岩的部分熔融产物. Gao *et al.* (2008) 对华北克拉通中生代鲁西费县和辽西四合屯玄武岩中橄榄石斑晶 Ni 含量的研究, 也提出这两套玄武岩来自拆沉榴辉岩熔体与地幔橄榄岩反应形成的辉石岩源区. 另一方面, 橄榄石的 CaO 含量可用来有效地区分其是地幔捕虏晶 ( $CaO < 0.10\%$ ) 还是岩浆结晶产物 ( $CaO > 0.10\%$ ) (Thompson and Gibson, 2000; Gao *et al.*, 2008). 因此, 橄榄石中 Ni、Mn、Ca 含量具有重要的源区示踪和地球动力学意义.

然而 Ni、Mn、Ca 在橄榄石中均属于含量通常  $< 4\ 000 \times 10^{-6}$  的少量或微量元素, 一般情况下电子探针对这些元素不易准确分析 (Sobolev *et al.*, 2005, 2007). 本文在前人研究基础上 (Sobolev *et al.*, 2005, 2007), 报道了利用电子探针和激光等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 对橄榄石中 Ni、Mn、Ca 等元素准确分析的方法和结果.

## 1 分析方法与结果

### 1.1 电子探针

电子探针分析在中国地质大学(武汉)地质过程

表 1 橄榄石标样常规分析方法条件

Table 1 Conditions for routine EPMA analysis

元素	标准	晶体	谱线	寻峰时间	背景下限 寻峰时间	背景下限 寻峰时间	检出限 ( $10^{-6}$ )
Mg	橄榄石	TAP	$K\alpha$	10	5	5	71
Al	镁铝榴石	TAP	$K\alpha$	10	5	5	82
Si	橄榄石	TAP	$K\alpha$	10	5	5	117
Ca	透辉石	PETJ	$K\alpha$	10	5	5	127
Cr	氧化铬	PETJ	$K\alpha$	10	5	5	167
Mn	蔷薇辉石	LIFH	$K\alpha$	10	5	5	161
Fe	橄榄石	LIFH	$K\alpha$	10	5	5	124
Co	氧化钴	LIFH	$K\alpha$	10	5	5	139
Ni	氧化镍	LIFH	$K\alpha$	10	5	5	146

注: 电压 15 kV, 电流 20 nA, 束斑  $1\ \mu\text{m}$ ; 寻峰时间单位, s.

表 2 橄榄石标样本研究分析方法条件

Table 2 Conditions for EPMA analysis of this study

元素	标准	晶体	谱线	寻峰时间	背景下限 寻峰时间	背景下限 寻峰时间	检出限 ( $10^{-6}$ )
Mg	橄榄石	TAP	$K\alpha$	90	45	45	11
Al	镁铝榴石	TAP	$K\alpha$	240	60	60	8
Si	橄榄石	TAP	$K\alpha$	90	0	90	9
Ca	透辉石	PETJ	$K\alpha$	120	60	60	7
Cr	氧化铬	PETJ	$K\alpha$	120	60	60	57
Mn	蔷薇辉石	LIFH	$K\alpha$	120	60	60	10
Fe	橄榄石	LIFH	$K\alpha$	90	0	90	7
Co	氧化钴	LIFH	$K\alpha$	120	0	120	30
Ni	氧化镍	LIFH	$K\alpha$	150	70	70	14

注: 电压 20 kV, 电流 300 nA, 束斑  $1\ \mu\text{m}$ ; 寻峰时间单位, s.

与矿产资源国家重点实验室进行. 所用仪器为日本电子公司生产的 JEOL-JXA-8100 电子探针分析仪. 分析元素包括 Mg、Al、Si、Ca、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni. 所采用的标样来自美国 SP 公司. 其中 Mg、Al、Si、Ca、Cr、Mn 和 Fe 采用标样 SPI # 02753-AB, Co 和 Ni 采用标样 SPI # 02757-AB. Mg、Si、Fe 选用橄榄石作为标样, Al 选用镁铁榴石作为标样, Ca 选用透辉石作为标样, Cr 选用三氧化二铬作为标样, Mn 选用蔷薇辉石作为标样, Co 选用氧化钴作为标样, Ni 选用氧化镍作为标样.

对所有标样分别用两种方法进行分析. 第 1 种方法为常规方法, 采用测试条件如下: 加速电压 15 kV, 探针电流 20 nA, 电子束直径  $1\ \mu\text{m}$ , 分析条件和元素检出限详见表 1. 第 2 种方法为本研究经过多次实验获得的橄榄石中 Ni、Mn、Ca 高精度分析的最佳方法, 条件如下: 加速电压 20 kV, 探针电流 300 nA, 电子束直径  $1\ \mu\text{m}$ , 分析条件和元素检出限详见表 2. 该方法中笔者不仅增加加速电压和探针电流, 且视不同元素增加了测定时间. 对比两种方法的检出限 (图 1、表 1 和表 2), 可知本研究方法的元

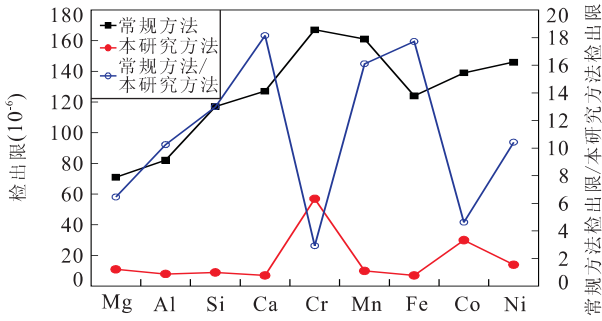


图 1 常规方法和本研究方法分析橄榄石的元素检出限对比  
Fig. 1 Comparison of EPMA detection limits of routine analysis and analysis of this study

表 3 LA-ICP-MS 仪器工作参数

Table 3 Analytical parameters of LA-ICP-MS

GeoLas 2005 激光剥蚀系统	
波长	193 nm, Excimer laser
脉冲宽度	15 ns
能量密度	14 J · cm <sup>-2</sup>
斑束直径	24 μm
频率	8 Hz
载气	氦气 (0.70 L · min <sup>-1</sup> )
补偿气	氩气 (0.8 L · min <sup>-1</sup> )
Agilent 7 500 a ICP-MS	
RF 功率	1 350 W
等离子体流速	14.0 L · min <sup>-1</sup>
辅助气流速	1.0 L · min <sup>-1</sup>
采样深度	5.4 mm
离子透镜设置	Typical
积分时间	10 ms
检测器模式	Dual

素检出限比常规方法降低了 3(Cr)~18(Ca) 倍, 明显优于常规分析方法。本研究方法获得的 Mn 检出限(10×10<sup>-6</sup>)与 Sobolev *et al.* (2007) 获得的最高分析精度条件下(加速电压 20 kV, 探针电流 300 nA, 分析时间 120~180 s)获得的 Mn 的检出限(亦为 10×10<sup>-6</sup>)相同。

1.2 LA-ICP-MS

LA-ICP-MS 分析亦在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行。所采用的剥蚀系统为德国 Lamda Physik 公司生产的准分子激光剥蚀系统 GeoLas 2005。所采用的 ICP-MS 为日本 Agilent 公司生产的 Agilent 7500a 四级杆等离子体质谱仪。实验中采用氦气作为剥蚀物质的载气, 氩气作为补偿气。以美国国家标准技术研究院研制的人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST SRM 610 来进行优化。通过调节载气和辅助气的流

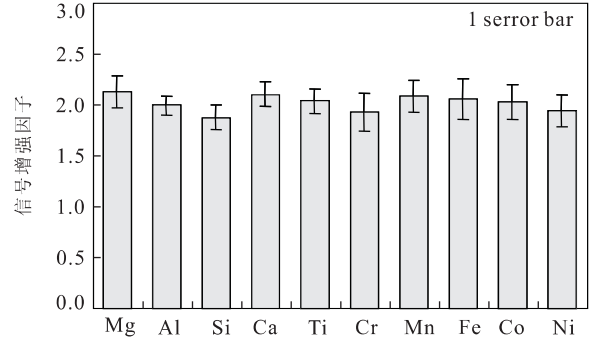


图 2 用氦气作载气比用氩气作载气获得的元素的信号增强因子

Fig. 2 Enhancement factors of elemental signals by using helium instead of argon as carrier gas

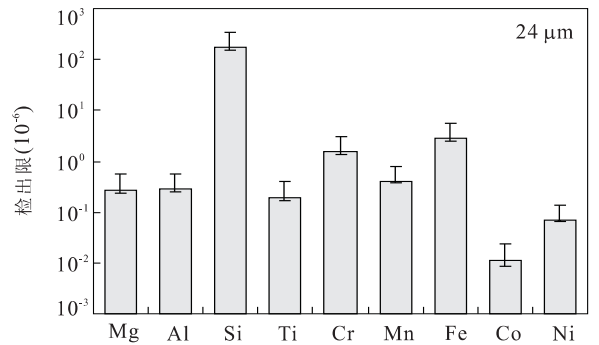


图 3 Mg、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的 LA-ICP-MS 仪器检出限

Fig. 3 LA-ICP-MS detection limits of Mg, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co and Ni

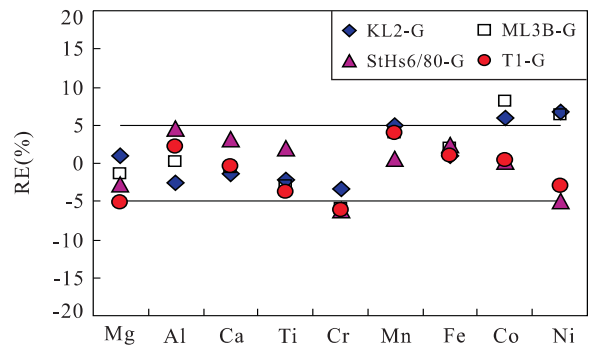


图 4 LA-ICP-MS 对 MPI-DING 玻璃标准样品分析结果与参考值相对偏差 RE = ((分析结果 - 推荐值) / 推荐值) × 100 的对比

Fig. 4 RE% of LA-ICP-MS analyses of MPI-DING glass standards relative to their recommended values

速使 Co 的信号最大, 同时保持 ThO<sup>+</sup>/Th<sup>+</sup> 比值小于 0.5% 以及 U/Th 比值约等于 1。在笔者的仪器操作条件下(表 3), 用氦气作载气比用氩气作载气, 这些元素的仪器灵敏度可以提高约 100%(图 2)。当采

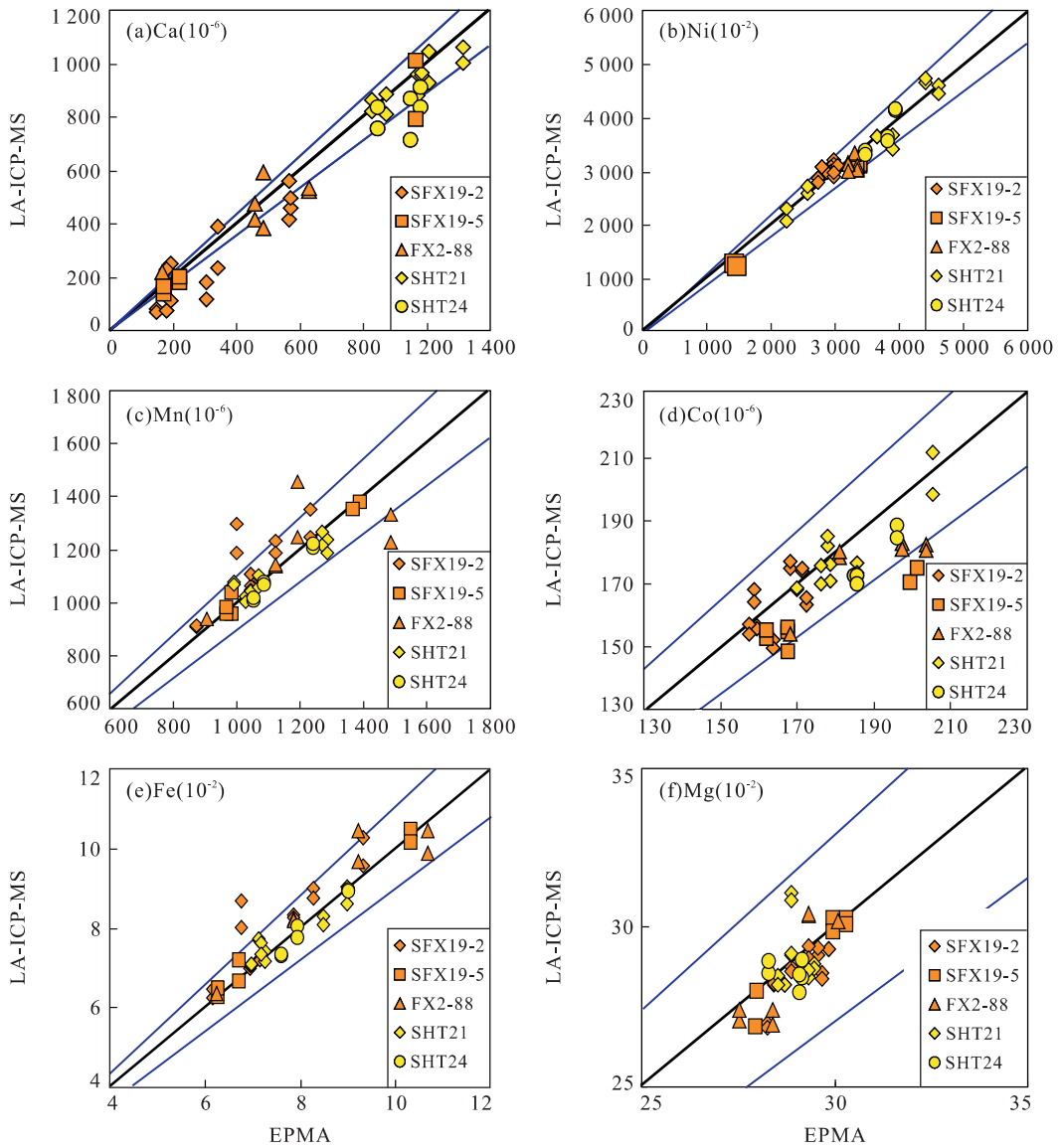


图 5 电子探针和 LA-ICP-MS 对费县(SFX19-2, FX2-88 和 SFX19-5)和四合屯(SHT21, SHT24)玄武岩橄榄石斑晶中含量分析对比

Fig. 5 Comparison contents in olivine phenocrysts from Feixian (SFX19-2, FX2-88 and SFX19-5) and Sihetun (SHT21 and SHT24) basalts obtained by EPMA and LA-ICP-MS

用激光斑束  $24 \mu\text{m}$ , 频率  $8 \text{ Hz}$  时, Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的检出限为  $(0.01 \sim 2.8) \times 10^{-6}$ , Si 的检出限相对较高为  $100 (10^{-6})$  (图 3)。这些检出限是根据 Longerich *et al.* (1996) 的定义进行计算的。图 4 是笔者获得的 4 个 MPI-DING 玻璃标样 (KL2-G(玄武岩)、ML3B-G(玄武岩)、StHs6/80-G(安山岩)和 T1-G(石英闪长岩)) 中 Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的含量与它们的推荐值之间的相对偏差 RE 的情况。由图 4 可见, 这些元素的相对偏差均在  $\pm 8\%$  之内。除部分标样的 Cr、Co 和 Ni 之外, 其他元素测定值与推荐值之间的相对偏差 RE

均在  $5\%$  之内。元素含量的确定以美国地质调查所 3 个标准玄武岩玻璃 (BCR-2G、BHVO-2G、BIR-1G) 作为外标, 电子探针分析获得的 Si 含量为内标。其中标样参考值来自 GeoReM 推荐的值 (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>)。关于所有这些标准样品的参考值以及详细样品性质描述请参见 Gao *et al.* (2002) 和 Jochum *et al.* (2005, 2006)。

图 5 对比了用本文电子探针与 LA-ICP-MS 两种方法分析获得的 Ca、Ni、Co、Cr、Mg、Fe 含量。可见两种方法获得的元素含量相差绝大多数情况下不超过  $10\%$ , 表明利用笔者建立的电子探针和

LA-ICP-MS 两种方法均可获得上述元素高质量数据。这些方法为利用橄榄石微量或少量元素含量研究玄武岩成因提供了可靠的分析手段。

致谢:感谢高山和许文良提供了费县和四合屯玄武岩样品,并进行了有益的讨论。感谢郑建平对本文提供的建设性意见。

## References

- Fang, N. Q., Niu, Y. L., 2003. Late Palaeozoic ultramafic lavas in Yunnan, SW China, and their geodynamic significance. *Journal of Petrology*, 44(1):141–157.
- Frezzotti, M. L., 2001. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: Applications to petrology. *Lithos*, 55(1–4):273–299.
- Gao, S., Liu, X. M., Yuan, H. L., et al., 2002. Determination of forty-two major and trace elements of USGS and NIST SRM glasses by LA-ICPMS. *Geostandard Newsletters*, 26(2):181–196.
- Gao, S., Rudnick, R. L., Xu, W. L., et al., 2008. Recycling deep cratonic lithosphere and generation of intraplate magmatism in the North China craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(1–2):41–53.
- Herzberg, C., O'Hara, M. J., 2002. Plume-associated ultramafic magmas of Phanerozoic age. *Journal of Petrology*, 43:1857–1883.
- Hoffmann, A. W., 1997. Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism. *Nature*, 385:219–229.
- Jochum, K. P., Stoll, B., Herwig, K., et al., 2006. MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7, Q02008, doi:10.1029/2005GC001060.
- Jochum, K. P., Willbold, M., Raczek, I., et al., 2005. Chemical characterisation of the USGS reference glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3):285–302.

- Longerich, H. P., Jackson, S. E., Günther, D., 1996. Inter-laboratory note: Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11:899–904.
- Nisbet, E. G., Cheadle, M. J., Arndt, N. T., et al., 1993. Contrasting the potential temperature of Archean mantle: A review of the evidence from komatiites. *Lithos*, 30(3–4):291–307.
- Roeder, P. L., Emslie, R. F., 1970. Olivine-liquid equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 29(4):275–289.
- Sobolev, A. V., Hofmann, A. W., Kuzmin, D. V., et al., 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*, 316:412–417.
- Sobolev, A. V., Hofmann, A. W., Sobolev, S. V., et al., 2005. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature*, 434:590–597.
- Thompson, R. N., Gibson, S. A., 2000. Transient high temperatures in mantle plume heads inferred from magnesian olivines in Phanerozoic picrites. *Nature*, 407:502–506.
- Zheng, J. P., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., et al., 2006. Mineral chemistry of peridotites from Paleozoic, Mesozoic and Cenozoic lithosphere: Constraints on mantle evolution beneath eastern China. *Journal of Petrology*, 47(11):2233–2256.
- Zheng, J. P., Lu, F. X., Yu, C. M., et al., 2006. Peridotitic petrochemistry of one eastern North China: Significance for lithospheric mantle evolution. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31(1):49–56 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 郑建平, 路凤香, 余淳梅, 等, 2006. 华北东部橄榄岩岩石化学特征及其岩石圈地幔演化意义, 地球科学——中国地质大学学报, 31(1):49–56.