

doi:10.3799/dqkx.2014.050

# LA-ICP-MS 微区原位准确分析含水 硅酸盐矿物主量和微量元素

陈春飞<sup>1</sup>, 刘先国<sup>2\*</sup>, 胡兆初<sup>1</sup>, 宗克清<sup>1</sup>, 刘勇胜<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. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 通过描述一种利用 LA-ICP-MS 准确测定含水硅酸盐矿物主量元素和微量元素含量的多外标、无内标分析方法, 总结出该方法基于矿物化学计量式计算含水硅酸盐矿物中挥发分的相对含量, 再将全部分析元素归一化到总金属氧化物含量(100%减含水量)的原理, 利用多种天然成分的岩石标准玻璃(如 MPI-DING 玻璃和 USGS 玻璃)作为外标进行校正计算. 利用该方法对角闪石、绿帘石、电气石和透闪石等含水硅酸盐矿物进行了分析, 并与利用电子探针和微钻(直径 300  $\mu\text{m}$ )取样溶液-ICP-MS 分析的结果进行了对比研究. 研究表明: 对于组成均一的主量元素的分析结果与电子探针分析数据一致, 相对偏差集中在 5% 以内. 除了那些分布异常不均一的元素(在 300  $\mu\text{m}$  尺度上), 对微量元素的分析结果与溶液-ICP-MS 分析结果具有很好的一致性, 二者之间的相对偏差大部分集中在 10% 以内. 研究结论为采用归一化校正策略, 选择 MPI-DING 和 USGS 玻璃作为外标, 利用 LA-ICP-MS 微区分析方法可以准确测定含水硅酸盐矿物中的主、微量元素含量.

**关键词:** 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪; 含水硅酸盐矿物; 微量元素; 准确分析; 微钻取样; 地球化学.

中图分类号: P595

文章编号: 1000-2383(2014)05-0525-12

收稿日期: 2013-08-12

## In Situ Analysis of Major and Trace Element Compositions of Hydrous Silicate Minerals by LA-ICP-MS

Chen Chunfei<sup>1</sup>, Liu Xianguo<sup>2\*</sup>, Hu Zhaochu<sup>1</sup>, Zong Keqing<sup>1</sup>, Liu Yongsheng<sup>1</sup>

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

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** This paper presents a calibration strategy for LA-ICP-MS accurate analysis of major and trace elements of hydrous silicate minerals, which is internal standard-independent and applies multiple reference materials for external calibration. The total content of the volatile components in the hydrous silicate minerals was firstly calculated based on the mineral constant stoichiometry. Then, major and trace elements were quantified by calibrating against multiple reference materials (e.g., MPI-DING and USGS glasses) combined with normalization of all metal oxides to the sum of 100% minus the total volatile components. Analyses of amphibole, tremolite, tourmaline as well as epidote by LA-ICP-MS using the calibration strategy match the results of electron microprobe analyses within 5% uncertainty for the major elements which are homogeneous in samples. The results are consistent with the analysis of solution-ICP-MS combined with microsampling (diameter=300  $\mu\text{m}$ ) within generally 10% uncertainty for trace elements, except for those elements distributed heterogeneously in the samples. The results show that major and trace elements of hydrous silicate minerals can be accurately analyzed by LA-ICP-MS without applying internal standardization when using MPI-DING and USGS reference glasses as multiple reference materials for calibration.

**Key words:** LA-ICP-MS; hydrous silicate mineral; trace element; accurate analysis; microsampling; geochemistry.

**基金项目:** 国家自然科学基金(Nos.90914007,40821061);地质过程与矿产资源国家重点实验室科技部专项经费(No.MSFGPMR200904).

**作者简介:** 陈春飞(1990-),男,硕士在读,E-mail:chchfcug@126.com

\* **通信作者:** 刘先国,E-mail:lxg2100@163.com

含水硅酸盐矿物普遍存在于地壳与地幔的各类岩石中,其化学组成可制约某些地球物质的演化与成岩成矿作用过程。如地幔橄榄岩包体中的交代含水硅酸盐矿物金云母组成反映了地幔微量元素交代与富集过程(Grégoire *et al.*, 2000), 寄存于碱性玄武岩中的角闪石的微量元素组成可以为洋中脊玄武岩的起源提供重要信息(Basu, 1978), 矿床中一些含水硅酸盐矿物的微量元素组成则可以揭示成矿流体的来源和成矿机理(Henry and Guidotti, 1985; Slack and Trumbull, 2011; Trumbull *et al.*, 2011)。

激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS)不仅样品分析量少、样品前处理简单、空白低干扰少,而且分析效率高,这些优势使得 LA-ICP-MS 在地质、材料、生物和环境等众多科学领域得到了广泛的应用(Jackson *et al.*, 1992; Jarvis and Williams, 1993; Grafenstein *et al.*, 1994; Bleiner *et al.*, 2000; Gao *et al.*, 2002; Humayun *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2012)。在传统的 LA-ICP-MS 分析中通常采用内标结合外标来校正激光剥蚀中的元素分馏效应、基体效应和仪器灵敏度的漂移(Fryer *et al.*, 1995; Longerich *et al.*, 1996a; Mank and Mason, 1999; Halicz and Günther, 2004; Kroslovakova and Günther, 2007)。应用内标元素可以校正激光剥蚀过程中不同分析点剥蚀量的变化,以及激光能量变化和信号波动引起的误差(Longerich *et al.*, 1996b; Durrant, 1999)。内标元素的含量可以通过两种方式获得,包括利用理想矿物的化学计量式和其他独立分析手段(如 EMPA)。然而由于激光剥蚀过程中存在不可避免的元素分馏现象(Chen, 1999; Kroslovakova and Günther, 2007),不同元素之间分馏不一致,内标元素无法校正全部分析元素的分馏效应,加之自然界物质基体复杂,缺乏统一的基体匹配校正物质,元素定量分析受到一定限制(Cheatham *et al.*, 1993; Günther and Hattendorf, 2005)。而且,传统内标法校正不仅会因样品不均一性带来一定的不确定度,而且采用电子探针分析时会增加实验流程和成本,从而一定程度上限制了 LA-ICP-MS 的广泛应用。Halicz and Günther(2004)提出利用多元素标准溶液做外标,将主量元素换算为氧化物后归一化到 100% 计算出 Ca 的含量,然后再以 Ca 做内标获得其他微量元素含量,而不需要在 LA-ICP-MS 分析前测定内标元素的浓度,这种校正方式明显的缺陷是“湿的”等离子体存在较大的氧化物和氯化物的干扰。Liu *et al.*(2008)基于将全部金属氧化物归一化

到 100% 原则,建立了以多个具有天然成分的硅酸盐玻璃做外标,准确测定玻璃及无水硅酸盐矿物中主量和微量元素含量的方法。Chen *et al.*(2011) 基于碳酸盐矿物中所有金属元素以  $M^{n+}(\text{CO}_3)_{n/2}$  ( $n$  为金属元素 M 的电价数)形式表达时总和为 100% 的原则,将多外标、无内标法应用到了对碳酸盐矿物主、微量元素的准确分析上。由于 LA-ICP-MS 无法分析含水硅酸盐矿物中的阴离子组分(如  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ),因此如何将多外标、无内标法应用于对含挥发分硅酸盐矿物中主、微量元素的准确测定仍需要深入研究。

本研究建立了采用多外标、无内标法分析含水硅酸盐矿物中主、微量元素含量的方法。首先通过多外标校正获得主量金属元素的原子数之比,然后根据化学计量式计算挥发分的相对含量,最后通过将矿物中全部金属元素的氧化物含量归一化到金属氧化物总量(即 100% 减含水量),准确获得含水硅酸盐矿物中的主量和微量元素含量。

## 1 样品、标准及仪器

采用 MPI-DING 玻璃(T1-G、StHs6/80-G、KL2-G 和 GOR132-G)(Jochum and Willbold, 2006)、USGS 玻璃(BCR-2G)(Jochum *et al.*, 2005) 和 NIST SRM 610(Pearce *et al.*, 1997)作为参考标准物质。USGS 和 NIST 玻璃的推荐值来自 GeoReM 数据库(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>), MPI-DING 玻璃的推荐值来自 Jochum *et al.*(2006b)。

含水硅酸盐矿物用环氧树脂固定。对含水硅酸盐矿物角闪石、绿帘石、电气石和透闪石单矿物的分析用于评价 LA-ICP-MS 分析含水硅酸盐矿物中主、微量含量方法的可靠性。微量元素在角闪石、绿帘石、电气石和透闪石中的富集程度不同,角闪石中微量元素相对富集,而透闪石中微量元素含量较低。

在 LA-ICP-MS 分析前,所有标准玻璃及矿物样品都用 2% 的稀硝酸超声清洗以除掉表面可能的污染,使用电子探针分析矿物样品角闪石、绿帘石、电气石和透闪石主量元素。在 LA-ICP-MS 分析时每一个取样位置都被标记,利于下一步用微钻在相同位置取样用于溶液雾化(SN)-ICP-MS 分析。微钻取样采用直径 300  $\mu\text{m}$  的钻头,设定采样深度为 300  $\mu\text{m}$ 。首先在微钻取样前用移液枪提取 20  $\mu\text{L}$  超纯水放在取样位置,这样利于微钻钻取的样品粉末溶于超纯水中,再用移液枪回收溶有样品粉末的超

表1 LA-ICP-MS和溶液ICP-MS操作条件

Table 1 Operation conditions for LA-ICP-MS and solution-ICP-MS analysis

ICP-MS 条件	LA-ICP-MS	Solution-ICP-MS
仪器	Agilent 7500a	Agilent 7500a
射频功率(W)	1 350	1 350
等离子体气(L/min Ar)	14.00	14.00
辅助气(L/min Ar)	0.90	1.00
载气(L/min Ar)	—	0.56
补偿气(L/min Ar)	0.92	0.60
采样深度(mm)	5	7
停留时间(ms)	6	100
激光参数		
波长(nm)	193	
能量密度(J/cm <sup>2</sup> )	6	
载气	He(最优化灵敏度)	
剥蚀孔径(μm)	44	
频率(Hz)	6	
脉冲	300	
剥蚀方式	Single spot(单点)	

注:通过 Dual(脉冲和模拟计数)检测。

纯水放入 Teflon 坩埚中(体积 7 mL);加入 200 μL 高纯 HNO<sub>3</sub> 和 100 μL 高纯 HF 在 120 °C 电热板上消解 48 小时后蒸干;然后加 200 μL 高纯 HNO<sub>3</sub> 蒸干以去除多余的 HF;此后,再加 10 μL 高纯 HNO<sub>3</sub> 在 70 °C 电热板上加热 10 分钟,最后用 5% HNO<sub>3</sub> (含 50 ppb 的 In)定容到 200 μL 待上机测定。SN-ICP-MS 分析中使用 In 做内标。

所有分析实验均在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。电子探针分析使用仪器 JXCA-733,实验条件为电压 15 kV 和辐射电流 20 nA,电子探针分析样品直径为 1 μm。LA-ICP-MS 激光剥蚀系统为 193nm ArF 准分子激光,通过一根 1 m 长内径 3 mm 的管子与一台 Agilent 7500a 型 ICP-MS 联接,激光剥蚀过程中使用氦气作载气,具体的实验条件见表 1。另外,激光剥蚀系统配置了一个自制的线性信号平滑装置,即使激光脉冲频率低至 1 Hz,采用该装置后也能获得光滑的分析信号(Hu *et al.*, 2012)。详细的仪器操作条件同 Liu *et al.*(2008)。

## 2 数据校正策略

### 2.1 LA-ICP-MS 数据

对于 LA-ICP-MS 分析数据,采用多外标、无内标法校正,具体如下:

(1) 首先通过多外标校正和氧化物总量为 100% 的原则获得所有主量元素的相对含量(Liu *et al.*, 2008),并计算原子数之比。

(2) 根据主量元素原子数之比计算矿物的化学计量式。根据主量元素相对含量得到相对金属阳离子摩尔总数,将相对金属阳离子摩尔总数归一化到矿物化学计量式中的阳离子总数(如角闪石的化学分子式 Ca<sub>2</sub>Na(Mg, Fe)<sub>4</sub>(Al, Fe<sup>3+</sup>)((Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>,将分析得到的相对金属阳离子摩尔总数归一化到角闪石化学计量式中阳离子总数 16),得到各主量元素在化学计量式中的准确摩尔数。

(3) 结合化学计量式中的氧原子和含水离子在化学计量式中的摩尔数计算挥发分(如 OH 离子)的浓度,然后根据化学计量式计算挥发分的相对含量,最后通过将矿物中全部分析元素归一化到金属氧化物总量(即 100-挥发分含量)准确获得含水硅酸盐矿物中的主量和微量元素含量(式 1)。

$$\left\{ \begin{aligned} C_{\text{sam}}^i &= \frac{(100 - VC) \times cps_{\text{sam}}^i \times l^i}{\sum_{k=1}^N (cps_{\text{sam}}^k \times l^k)}, \\ l^i &= \sum_{j=1}^n \left( \frac{C_{\text{rm}j}^i}{cps_{\text{rm}j}^i} \cdot \frac{C_{\text{rm}j}^i}{\sum_{j=1}^n C_{\text{rm}j}^i} \right), \end{aligned} \right. \quad (1)$$

式中:  $N$  为待测元素的个数,  $n$  为校正外标物质的个数;  $C_{\text{sam}}^i$  和  $C_{\text{rm}j}^i$  分别表示待测元素  $i$  在样品和在参考物质  $j$  中的氧化物浓度;  $cps_{\text{sam}}^i$  ( $cps_{\text{sam}}^k$ ) 和  $cps_{\text{rm}j}^i$  为样品和参考物质  $j$  中元素  $i$  ( $k$ ) 扣除背景之后的信号强度;  $VC$  为挥发组分的含量。

本实验采用标准玻璃 T1-G、StHs6/80-G、KL2-G、GOR132-G 和 BCR-2G 做外标校正,利用 NIST SRM 610 进行时间漂移校正(即 2 个 NIST SRM 610+5 个样品分析点+2 个 NIST SRM 610)。每个样品分析数据包括大约 20~30 s 的空白信号和 50 s 的样品信号。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算)采用软件 ICPMSDataCal (Liu *et al.*, 2008) 完成。

### 2.2 SN-ICP-MS 数据

根据微钻的直径、取样深度和样品密度计算得到微钻提取样品的最大质量为 0.707 mg(因为微钻取样和用超纯水提取样品粉末过程中样品都会有很大的损失,0.707 mg 代表最大的取样量),对于这么少的样品量无法使用天平准确称量,利用常规的 SN-ICP-MS 分析方法无法进行定量计算。因此,在

处理样品溶液数据时本研究采用内标法进行了二次校正,即选择一个主量元素做内标来校正由于称样不准确引起的偏差,所选择的主量元素含量可以利用电子探针获得.具体方法为首先根据微钻的直径和深度计算样品大致的质量和稀释倍数,采用 ICPMSDataCal 软件离线处理获得各元素  $i$  的相对含量  $C_i^i$ ,然后再根据电子探针对所选择的内标元素  $i_s$  的分析结果  $C_{EMPA}^{i_s}$  对其他元素进行校正计算获得准确的元素含量( $C_{sam}^i$ )(式 2).

$$C_{sam}^i = \frac{C_o^i \times C_{EMPA}^{i_s}}{C_o^{i_s}} \quad (2)$$

在对溶液数据进行二次内标校正过程中,内标元素的选用要考虑该元素在样品中分布的均一性和 ICP-MS 对该元素测定的准确性,应避免选用分布不均一和 SN-ICP-MS 测定不确定度大的元素(如含量较低的元素等)作为内标元素.本研究中对角闪石、透闪石和绿帘石分析选择 Ca 做内标元素,对于电气石分析选用 Al 做内标元素.

### 3 方法不确定度

(1)含水硅酸盐矿物中存在但没有分析的部分微量元素对分析结果不确定度的影响.采用本方法应尽可能选择更多的元素进行分析.当然,如果那些未分析的少量元素在样品中含量非常低(如 PGE),那么对分析结果的影响很小,可以忽略不计.

(2)某些元素在矿物中呈现多种价态,不同价态离子所占比例的估算引入的不确定度(Liu *et al.*, 2008).存在于含水硅酸盐矿物中多价态主量元素为锰和铁.虽然元素锰在自然界矿物中以多价态存在,但在含水硅酸盐矿物和硅酸盐标准玻璃中的含量很低,所以给分析元素引入的不确定度可以忽略.元素铁在含水硅酸盐矿物、标准物质 NIST610 和天然成分岩石玻璃标样中以两种价态存在( $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$ ).Guillong *et al.*(2005)详细讨论了标样中元素铁氧化状态对分析的影响,在这次实验中假定标准物质 NIST610 和天然成分岩石玻璃标样  $Fe^{2+}/TFe$  分别为 0.50 和 0.75.自然界中含水硅酸盐矿物中  $Fe^{2+}/TFe$  变化范围很大,最大的比值接近 1,最小比值接近 0(Kilinc *et al.*, 1983; Raeburn *et al.*, 1997; Garvie and Buseck, 1998; Dyar *et al.*, 2002).假定含水硅酸盐中  $Fe^{2+}/TFe$  为两端元平均值(即 0.5)时,对于富铁角闪石( $FeO=12 \text{ wt.}\%$ )由于  $Fe^{2+}/TFe$  比值变化引起的最大相对偏差大约为 0.6%.

(3)来源于样品基体与工作气的氧化物和双电荷离子干扰.硅酸盐矿物中由微量元素引起的氧化物和双电荷离子干扰通常可以忽略不计(Liu *et al.*, 2008).主量元素氧化物及二价离子对分析元素产生的干扰(如 $^{24,25,26}Mg^{18,17,16}O$ 对 $^{42}Ca$ , $^{39}K^{16}O$ 对 $^{55}Mn$ , $^{40}Ca^{17}O$ 对 $^{57}Fe$ , $^{50}Ti^{2+}$ 对 $^{25}Mg$ , $^{58}Fe^{2+}$ 和 $^{58}Ni^{2+}$ 对 $^{29}Si$ ),通常可以通过选择测定受干扰少的同位素以及优化载气和补偿气等分析条件减弱或消除(即,保证剥蚀 NIST SRM610 时,  $ThO/Th$  低于 0.5%、 $Ca^{2+}/Ca^+$  低于 0.2%~0.5%).

(4)含水硅酸盐矿物中含水量计算引入的不确定度.含水硅酸盐矿物中  $F^-$  等离子以类质同象的形式置换  $OH^-$ ,通过矿物化学计量式的方式计算含水量会引入误差,因此根据式 1 校正时会给分析元素带来一定的不确定度.但挥发分含量估计引入的不确定度远小于仪器分析不确定度,因此可忽略不计.例如,对于角闪石、透闪石和电气石分别以  $OH^-$  和  $F^-$  为含挥发分端元所估算的挥发分含量最大相差仅 0.43%~0.80%.

## 4 结果与讨论

### 4.1 主量元素分析结果

选择 MPI-DING 玻璃(T1-G、StHs6/80-G、KL2-G 和 GOR132-G)和 USGS 玻璃(BCR-2G)作为外部校正标准物质,利用将含水硅酸盐矿物中 LA-ICP-MS 全分析元素归一化到金属氧化物总量(100%减挥发分量)的校正方法,对天然含水硅酸盐矿物角闪石、绿帘石、电气石和透闪石的主、微量元素含量进行了分析,结果见表 2~表 5.主量元素分析结果显示角闪石  $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$  和  $FeO$ ,电气石  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  和  $FeO$ ,透闪石  $MgO$ 、 $SiO_2$  和  $CaO$  和绿帘石  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $CaO$  和  $FeO$  的 LA-ICP-MS 分析结果与电子探针分析数据在 5% 的误差范围内完全一致(图 1).然而,角闪石的  $Na_2O$ 、 $MnO$ ,电气石的  $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$  和透闪石的  $FeO$ 、 $Al_2O_3$  的 LA-ICP-MS 分析结果与电子探针分析数据有较大的偏差(相对偏差集中在 0~30%).这可能是因为透闪石中的  $Al_2O_3$  含量和角闪石中的  $MnO$  含量偏低( $<0.2 \text{ wt.}\%$ ),导致电子探针分析结果误差较大的原因.另一方面,矿物中元素分布不均一也会对分析结果造成较大影响.本实验中 LA-ICP-MS 分析采用激光束斑直径为  $44 \mu m$ ,远

表 2 角闪石 AM 的主(%)、微量( $10^{-6}$ )元素含量

Table 2 The content of the major and trace elements in amphibole

元素	含量	AM2-2			AM2-3			AM4-3		
		Lasr	Sol.	EMP	Lasr	Sol.	EMP	Lasr	Sol.	EMP
SiO <sub>2</sub>	29	42.40	—	43.60	42.50	—	44.50	43.70	—	44.70
TiO <sub>2</sub>	49	1.67	1.66	1.72	1.61	1.72	1.44	0.99	0.97	1.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	11.20	11.50	10.90	11.10	12.30	9.90	10.10	10.90	10.10
FeO	57	12.10	11.90	12.30	12.10	12.30	11.90	12.80	12.90	12.70
MnO	55	0.16	0.15	0.11	0.15	0.16	0.15	0.21	0.23	0.16
MgO	25	14.30	14.90	14.30	14.40	15.00	14.90	14.20	16.00	14.10
CaO	42	11.50	—	12.00	11.80	—	12.30	11.80	—	12.20
Na <sub>2</sub> O	23	2.15	2.04	2.40	2.15	2.20	2.25	1.82	1.87	2.10
K <sub>2</sub> O	39	0.40	0.40	0.39	0.37	0.41	0.36	0.49	0.56	0.56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31	0.02	0.02	—	0.02	0.02	—	0.02	0.03	—
Li	7	18.10	16.40	—	14.60	21.60	—	7.06	11.70	—
Be	9	0.30	0.30	—	0.18	0.27	—	0.54	0.66	—
Sc	45	121.00	132.00	—	123.00	137.00	—	76.50	85.60	—
V	51	712.00	726.00	—	700.00	754.00	—	381.00	385.00	—
Cr	53	349.00	292.00	—	229.00	255.00	—	163.00	164.00	—
Co	59	74.40	105.00	—	75.60	105.00	—	67.60	92.10	—
Ni	60	199.00	206.00	—	218.00	229.00	—	127.00	144.00	—
Cu	63	3.22	48.80	—	2.74	39.30	—	0.86	88.40	—
Zn	66	64.20	84.10	—	63.00	78.80	—	94.00	135	—
Rb	85	1.58	2.24	—	1.10	1.85	—	2.89	8.39	—
Sr	88	258.00	239.00	—	253.00	251.00	—	163.00	161.00	—
Y	89	15.20	16.90	—	15.60	18.20	—	16.10	18.60	—
Zr	91	17.50	17.70	—	17.10	20.40	—	24.50	25.40	—
Nb	93	1.24	1.44	—	1.10	1.33	—	1.90	2.31	—
Sn	118	2.19	30.70	—	2.00	2.43	—	2.16	1.72	—
Ba	137	76.90	66.90	—	77.60	70.40	—	54.30	54.90	—
La	139	2.17	2.14	—	2.08	2.28	—	3.55	3.57	—
Ce	140	9.70	10.70	—	9.78	10.40	—	15.00	14.70	—
Pr	141	1.89	1.83	—	1.87	1.99	—	2.86	2.82	—
Nd	143	11.20	11.30	—	12.30	12.10	—	15.10	15.90	—
Sm	147	3.53	3.68	—	3.78	3.96	—	4.29	4.42	—
Eu	151	1.35	1.14	—	1.19	1.23	—	1.36	1.33	—
Gd	155	3.34	4.02	—	3.44	4.35	—	3.53	4.30	—
Tb	159	0.55	0.61	—	0.53	0.65	—	0.59	0.64	—
Dy	163	3.18	3.49	—	3.36	3.76	—	3.41	3.59	—
Ho	165	0.63	0.66	—	0.65	0.74	—	0.58	0.70	—
Er	166	1.83	1.82	—	1.69	1.97	—	2.03	1.94	—
Tm	169	0.19	0.24	—	0.22	0.26	—	0.27	0.27	—
Yb	173	1.30	1.29	—	1.26	1.46	—	1.54	1.58	—
Lu	175	0.18	0.19	—	0.17	0.20	—	0.20	0.24	—
Hf	178	0.77	0.83	—	0.87	1.03	—	1.09	1.20	—
Pb	208	2.80	6.65	—	2.45	3.35	—	3.38	4.89	—

注:Lasr=LA-ICP-MS 分析数据;Sol.=微钻取样溶液 ICP-MS 分析数据;EMP=电子探针分析数据;LA-ICP-MS 分析采用具有天然成分的岩石玻璃标样作为外标,无内标校正策略。

大于电子探针分析直径(1 μm)。某些主量元素在角闪石、电气石和透闪石中分布不均(例如,利用电子探针针对同一矿物颗粒的分析发现,角闪石中的 Na<sub>2</sub>O、电气石中的 TiO<sub>2</sub>、CaO 和 MgO 及透闪石中的 FeO 分布均一性较差),导致这些元素的 LA-ICP-MS 分析结果与电子探针分析数据有较大差别。

利用 LA-ICP-MS 分析的 Na<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、MnO、TiO<sub>2</sub> 和 FeO 的结果与微钻取样 SN-ICP-MS 分析结果相比,除了角闪石的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、电气石的 TiO<sub>2</sub> 和透闪石的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外,其他元素的相对偏差主要集中在 10% 以内(图 2a, 图 2b)。这可能是由于相对于 LA-ICP-MS 分析,微钻取样 SN-ICP-

表 3 绿帘石 Ep 的主(%)、微量( $10^{-6}$ )元素含量

Table 3 The content of the major and trace elements in epidote Ep

元素	含量	Ep5-2-01		Ep5-4-01		Ep6-1-01		Ep
		Lasr	Sol.	Lasr	Sol.	Lasr	Sol.	EMPA
SiO <sub>2</sub>	29	36.40	—	36.70	—	36.00	—	38.40
TiO <sub>2</sub>	49	0.04	—	0.08	—	0.20	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	24.00	22.00	22.90	24.90	25.40	25.50	24.10
FeO	57	11.60	12.60	12.30	12.60	10.40	11.10	11.30
MnO	55	0.16	—	0.06	—	0.20	—	—
MgO	25	0.02	0.13	0.09	0.13	0.06	0.28	—
CaO	42	23.80	24.00	23.80	24.00	24.00	24.00	24.00
Na <sub>2</sub> O	23	0.00	0.80	0.00	0.08	0.00	0.43	—
K <sub>2</sub> O	39	0.00	0.60	0.00	0.10	0.00	0.27	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31	0.10	0.42	0.02	0.04	0.02	0.07	—
Sc	45	2.15	4.43	2.17	2.94	0.96	0.72	—
V	51	32.60	37.20	47.50	44.70	51.20	51.40	—
Sr	88	1 999.00	2 129.00	2 848.00	2 895.00	411.00	448.00	—
Y	89	6.67	9.08	13.30	11.90	8.26	9.18	—
Zr	91	12.20	399.40	38.10	55.40	2.65	7.62	—
Sn	118	20.40	49.20	18.40	24.10	4.56	10.10	—
La	139	6.97	10.81	9.71	9.18	4.79	5.23	—
Ce	140	15.50	31.90	22.20	25.20	13.20	24.00	—
Pr	141	2.16	2.50	2.69	2.49	1.63	1.97	—
Nd	143	12.90	10.90	12.20	10.30	8.55	9.26	—
Sm	147	3.19	2.36	2.50	2.14	2.38	2.48	—
Eu	151	1.99	2.05	4.87	1.67	1.68	1.55	—
Gd	155	2.25	2.09	2.03	1.97	2.03	2.26	—
Tb	159	0.26	0.29	0.33	0.30	0.42	0.33	—
Dy	163	1.60	1.40	2.78	1.97	1.69	1.61	—
Ho	165	0.26	0.32	0.51	0.44	0.20	0.27	—
Er	166	0.75	1.34	1.70	1.36	1.37	0.89	—
Pb	208	3.52	8.87	2.84	80.10	3.48	21.32	—

注: LA-ICP-MS 分析采用具有天然成分的岩石玻璃标样作为外标, 无内标校正策略。

MS 分析的样品粒径更大(直径约 300  $\mu\text{m}$ ), 在该尺度内电气石中 TiO<sub>2</sub> 和透闪石中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分布不均(9 次 LA-ICP-MS 分析数据的 RSD 值 > 20%) (图 3), 可能是造成 SN-ICP-MS 分析结果与 LA-ICP-MS 分析结果偏差较大的原因。角闪石的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量很低(< 0.02wt. %), 角闪石溶液 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的浓度接近于空白溶液中的浓度, SN-ICP-MS 分析结果准确度较差, 因此微钻取样 SN-ICP-MS 分析值与 LA-ICP-MS 分析结果不一致。

#### 4.2 微量元素分析结果

对利用 LA-ICP-MS 获得的含水硅酸盐矿物微量元素结果与微钻取样 SN-ICP-MS 分析数据进行了系统对比(图 2a, 图 2b)。角闪石的 Sc、V、Cr、Ni、Sr、Y、Zr、Ba、Hf、REE 和绿帘石的 V、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 的相对偏差集中在 10% 以内。角闪石的 Li、Be、Co、Cu、Zn、Rb、Sn、Pb 和绿帘石的 Sc、Zr、Sn、Ho 和 Er 的偏差较大(10% ~ 40%) (图 2a)。而对于电气石中的 Li、V、Sr、La 和

透闪石中的 Sr, 两种分析结果的相对偏差集中在 10% 以内, 其他微量元素(电气石中的 Be、Sc、Cr、Zn、Y、Zr、Nb、Sn、Sb、Ce、Pr、Pb 和透闪石中的 Li、Be、V、Co、Zn、Y、Sn、Sb、Pb 等)与 SN-ICP-MS 分析结果偏差较大, 相对偏差大部分集中在 10% ~ 50% 之间(图 2b)。

造成 LA-ICP-MS 和微钻取样 SN-ICP-MS 分析获得的微量元素结果相对偏差较大的因素主要有两个方面: (1) 微钻取样量少, 易引入污染; 微钻取样使用的是钴镍合金钻头, 所以在微钻取样 SN-ICP-MS 分析中元素 Co 和 Ni 易受污染, 获得的分析结果的准确度较差。另外, 角闪石、电气石和透闪石中的 Zn、Sn 和 Pb 和绿帘石中的 Sn 含量低, 微钻取样 SN-ICP-MS 的分析结果与流程空白相当, 造成微钻取样 SN-ICP-MS 分析结果系统偏高; (2) 微量元素在矿物中分布不均一。具有天然成分的含水硅酸盐矿物中微量元素往往分布不均一(杨勇等, 1994; 姜文波和张立飞, 2001; Choo, 2002; Féménias *et al.*,

表4 电气石 Srl 的主(%)、微量( $10^{-6}$ )元素含量

Table 4 The content of the major and trace elements in tourmaline Srl

元素	含量	Srl1-2			Srl1-3			Srl2-1		
		Lasr	Sol.	EMP	Lasr	Sol.	EMP	Lasr	Sol.	EMP
SiO <sub>2</sub>	29	34.70	—	36.40	34.80	—	36.20	34.60	—	35.60
TiO <sub>2</sub>	49	0.63	0.86	0.58	0.83	0.89	1.52	0.71	0.45	0.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	29.90	30.50	31.10	29.30	30.50	29.30	29.90	31.60	31.40
FeO	57	9.07	8.09	7.57	8.67	8.69	8.35	8.06	8.06	8.88
MnO	55	0.02	0.02	—	0.02	0.07	0.03	0.02	0.02	—
MgO	25	6.05	6.59	7.05	6.71	6.79	7.54	6.86	6.52	6.87
CaO	42	1.31	1.65	1.45	1.60	1.84	2.00	1.55	1.49	1.30
Na <sub>2</sub> O	23	2.06	2.01	2.07	1.90	1.99	1.62	1.86	1.93	1.81
K <sub>2</sub> O	39	0.03	0.12	—	0.03	0.06	—	0.02	0.05	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31	0.01	0.03	—	0.01	0.01	—	0.01	0.01	—
Li	7	47.20	41.60	—	40.80	45.80	—	48.60	34.60	—
Be	9	1.27	1.62	—	2.63	1.70	—	1.09	0.93	—
Sc	45	11.40	19.20	—	14.90	18.50	—	11.80	17.50	—
V	51	86.60	113.00	—	121.00	123.00	—	106.00	103.00	—
Cr	53	117.20	209.70	—	171.50	184.40	—	51.90	76.00	—
Co	59	0.35	359.00	—	0.43	235.00	—	0.31	175.00	—
Ni	60	1.98	7.39	—	5.24	5.60	—	1.23	5.77	—
Zn	66	51.40	141.70	—	52.10	56.80	—	60.30	70.80	—
Rb	85	0.00	0.81	—	0.09	0.28	—	0.05	0.25	—
Sr	88	234.00	271.00	—	304.00	278.00	—	246.00	215.00	—
Y	89	0.21	1.07	—	0.22	0.86	—	0.10	0.55	—
Zr	91	3.85	10.45	—	5.46	9.49	—	5.66	12.62	—
Nb	93	8.39	3.98	—	5.77	3.78	—	2.18	2.41	—
Sn	118	222.00	799.00	—	212.00	742.00	—	90.00	697.00	—
Sb	121	0.53	2.69	—	1.06	1.05	—	2.25	1.00	—
Ba	137	0.38	4.71	—	0.66	2.33	—	1.46	1.67	—
La	139	1.79	2.15	—	1.91	2.06	—	1.37	1.83	—
Ce	140	2.58	6.36	—	2.87	3.93	—	2.54	4.31	—
Pr	141	0.18	0.29	—	0.18	0.28	—	0.13	0.30	—
Nd	143	0.60	0.87	—	0.50	0.84	—	0.93	0.92	—
Pb	208	2.05	11.01	—	3.09	4.46	—	2.06	3.75	—

注:LA-ICP-MS分析采用具有天然成分的岩石玻璃标样作为外标,无内标校正策略。

2006)。本实验中微钻取样的直径为  $300\ \mu\text{m}$ 。为了验证元素分布不均一性对分析结果的影响,我们利用 LA-ICP-MS 分别对 4 种矿物在直径  $300\ \mu\text{m}$  范围内随机进行了 9 次分析。结果表明:角闪石和绿帘石中大部分元素分布均一,9 次分析结果的 RSD 值在 15% 以内,而一些元素在矿物中分布不均一(如角闪石中的 Be、Cu、Rb 和绿帘石中 Sc、Zr、Ho、Er 的 RSD 值大于 15%) (图 3); 电气石和透闪石中微量元素分布的均一性较差,其中电气石中的 Be、Sc、Cr、Y、Zr、Nb、Sn、Sb、Ce、Pr 和透闪石中的 Li、Be、V、Y、Sn、Sb、Pb 分布不均一(RSD 值大于 15%)。这些分布不均一的元素的 LA-ICP-MS 分析结果和微钻取样 SN-ICP-MS 分析结果之间的相对偏差明显较大。利用 LA-ICP-MS 对角闪石中元素分析结果的 RSD 值与元素含量之间呈负相关性,表明随着元素

含量的降低,LA-ICP-MS 的分析不确定度越大;然而,LA-ICP-MS 和微钻取样 SN-ICP-MS 分析结果之间的相对偏差与元素含量之间无明显相关性(图 4),暗示元素含量不是影响上述相对偏差的主要因素,而更可能与元素在样品中分布的均一性有关。

#### 4.3 分析方法对分析结果的影响

通过对比角闪石与 NIST610 玻璃及具有天然成分的岩石标准玻璃(BCR-2G)之间的钙归一化相对灵敏度比值(Ca-NSR)可以来衡量标准和样品之间的基体效应对分析结果的影响(Liu *et al.*, 2008)。如果不存在基体差异导致的元素分馏效应,Ca-NSR 值应该接近于 1。角闪石和天然成分的岩石标准玻璃之间 Sc、HREE 和 Hf 的 Ca-NSR 大多集中在 0.9~1.1 之间;而角闪石和 NIST610 玻璃之间的 Sc、HREE 和 Hf 的 Ca-NSR 值低于 0.9,中、重稀土元

表 5 透闪石 Tr 的主(%)、微量( $10^{-6}$ )元素含量

Table 5 The content of the major and trace elements in tremolite Srl

元素	含量	Tr1-1			Tr1-2			Tr2-2		
		Lasr	Sol.	EMP	Lasr	Sol.	EMP	Lasr	Sol.	EMP
SiO <sub>2</sub>	29	56.40	—	58.40	56.30	—	58.80	55.60	—	57.90
TiO <sub>2</sub>	49	0.00	0.01	—	0.00	0.01	—	0.00	0.01	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	0.21	0.24	0.28	0.15	0.25	0.17	0.28	0.19	0.15
FeO	57	1.54	1.24	1.77	1.53	1.44	1.50	1.49	1.21	1.17
MnO	55	0.11	0.09	—	0.11	0.09	—	0.08	0.08	—
MgO	25	24.30	23.00	24.20	24.40	23.60	24.20	24.40	24.70	25.40
CaO	42	13.00	13.30	12.90	13.20	13.30	13.60	13.90	13.30	13.30
Na <sub>2</sub> O	23	0.19	0.20	—	0.13	0.18	—	0.15	0.15	—
K <sub>2</sub> O	39	0.03	0.07	—	0.02	0.06	—	0.03	0.06	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31	0.01	0.01	—	0.01	0.01	—	0.01	0.01	—
Li	7	51.30	44.10	—	26.20	84.70	—	33.00	51.40	—
Be	9	0.60	0.33	—	0.73	0.71	—	0.43	0.26	—
Sc	45	0.84	0.22	—	0.78	0.22	—	0.67	0.16	—
V	51	2.44	2.93	—	1.85	2.82	—	2.51	2.21	—
Cr	53	1.84	19.40	—	1.91	19.70	—	3.40	18.50	—
Co	59	5.82	17.60	—	5.16	16.70	—	1.86	9.81	—
Ni	60	2.01	4.98	—	1.47	4.34	—	0.92	3.85	—
Zn	66	62.50	96.00	—	65.30	84.00	—	53.00	84.20	—
Rb	85	0.87	1.27	—	0.44	1.74	—	0.54	1.14	—
Sr	88	44.60	47.60	—	48.80	53.30	—	54.50	50.80	—
Y	89	0.31	0.38	—	0.31	0.41	—	0.27	0.38	—
Sn	118	8.25	15.20	—	6.18	18.80	—	5.24	24.10	—
Sb	121	0.92	1.06	—	0.73	1.27	—	0.69	1.12	—
Pb	208	1.39	8.42	—	0.86	9.86	—	0.49	5.77	—

注:LA-ICP-MS 分析采用具有天然成分的岩石玻璃标样作为外标,无内标校正策略。

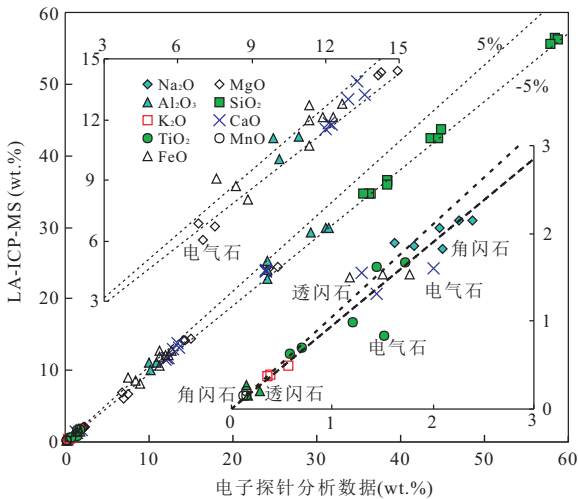


图 1 利用 LA-ICP-MS 分析含水硅酸盐矿物获得主量元素含量与电子探针分析数据对比(LA-ICP-MS 分析采用具有天然成分的岩石玻璃标样作为外标,无内标校正策略)

Fig.1 Comparisons of major element concentrations of the hydrous silicate minerals determined by LA-ICP-MS and electron microprobe analyses

结果一致,说明具有天然成分的岩石标准玻璃(如 BCR-2G)更适合于作为分析含水硅酸盐矿物中微量元素含量时的外部校正物质.与电子探针分析数据和微钻取样 SN-ICP-MS 分析数据相比:利用 NIST610 玻璃作外标、采用无内标法校正获得的角闪石中的 Sc、HREE 和 Hf 的含量明显偏低(平均相对偏差大于 10%) (图 6a);而利用具有天然成分的岩石标准玻璃(MPI-DING 和 USGS 玻璃)作外标、采用无内标法分析获得的角闪石中的 Sc、HREE 和 Hf 的含量较一致(平均相对偏差在 10% 以内) (图 6a).所以具有天然成分的岩石标准玻璃(MPI-DING 和 USGS 玻璃)比 NIST610 玻璃更适合作为分析含水硅酸盐矿物的外部校正物质,这与前人获得的认识相一致 (Jochum *et al.*, 2006a; Liu *et al.*, 2008).

相对于传统的内标、单外标校正方法,LA-ICP-MS 无内标、多外标归一化法的优势在于:(1)减少实验流程和成本.传统的内标法在 LA-ICP-MS 分析前必须采用其他独立方法(如电子探针)获得内标元素的浓度.采用无内标、多外标归一化法可以减少这

素的 Ca-NSR 系统偏低(图 5).这一现象和 Liu *et al.* (2008, 2013)对无水硅酸盐矿物和玻璃的研究



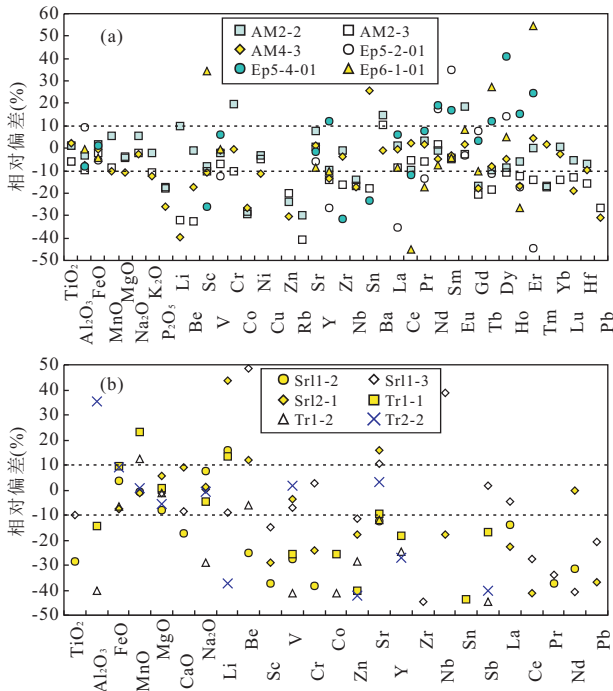


图 2 利用 LA-ICP-MS 分析角闪石 AM 和绿帘石 Ep(a)、电气石 Srl 和透闪石 Tr(b) 结果与微钻取样 SN-ICP-MS 分析数据对比获得主、微量元素的相对偏差(LA-ICP-MS 分析采用具有天然成分的岩石玻璃标样作为外标, 无内标校正策略)

Fig.2 Relative deviations of element concentrations in amphibole AM and epidote Ep (a), tourmaline Srl and tremolite Tr (b) obtained by LA-ICP-MS from the results of solution ICP-MS combined with microsampling

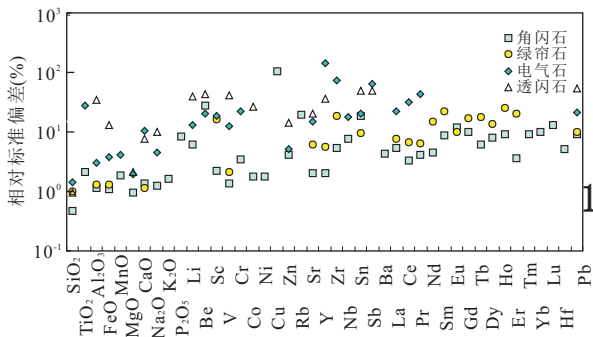


图 3 利用 LA-ICP-MS 对角闪石、绿帘石、电气石和透闪石在直径 300 μm 尺度范围内随机进行 9 次分析获得的分析元素的 RSD 值

Fig.3 Relative standard deviations (RSD) of element concentrations in amphibole, epidote, tourmaline as well as tremolite obtained by LA-ICP-MS analysis of samples randomly for 9 times

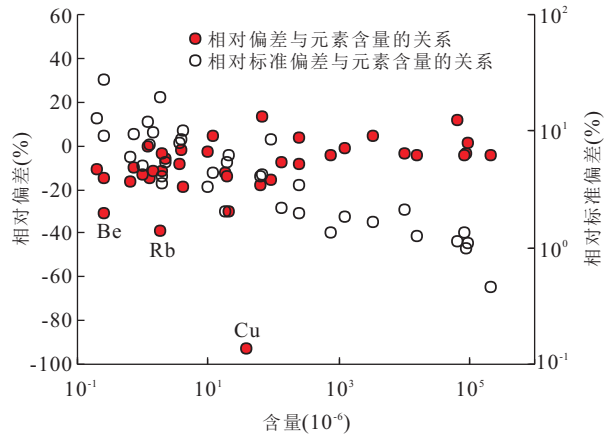


图 4 角闪石中元素含量(溶液值)分别与相对偏差(LA-ICP-MS 分析值相对于 SN-ICP-MS 分析值)、相对标准偏差 RSD(利用 LA-ICP-MS 在直径 300 μm 尺度内 9 次分析值)的关系

Fig.4 Comparison the element concentrations in amphibole with the relative deviations and relative standard deviations

不均一会给分析数据带来一定的不确定度,如,对于角闪石使用 Al 作为内标元素时:当 Al 在分析物中分布均一时(单个颗粒 3 次 EMP 分析的 RSD=3.7%),获得的分析结果与电子探针和微钻取样 SN-ICP-MS 分析数据一致(大部分主量元素的相对偏差在 5% 以内,微量元素的相对偏差集中在 10% 以内)(图 6b);然而,当 Al 在分析物中分布较为不均一时(单个颗粒 3 次 EMP 分析的 RSD=10.3%),分析获得的分析结果与电子探针分析数据和微钻取样 SN-ICP-MS 分析数据偏差较大(主量元素除 TiO<sub>2</sub> 外的相对偏差大于 5%,微量元素除 Sr、Ba 和 Nd 外的相对偏差大于 10%)(图 6b).利用无内标、多外标归一化法则可以消除样品中内标元素分布不均一带来的不确定度.(3)采用无内标分析法可以避免使用不同元素作为内标校正时带来的人为差异(Liu *et al.*, 2008).所以无内标多外标归一化法比传统内标、单外标校正法更适用于分析含水硅酸盐矿物中的主、微量元素含量.然而采用无内标多外标归一化法,利用 LA-ICP-MS 分析含水硅酸盐矿物存在以下不足:含水硅酸盐矿物中挥发分的计算引入一定的不确定度.

对天然含水硅酸盐矿物角闪石、绿帘石、电气石和透闪石分析结果表明:虽然外部校正物质 T1-G、StHs6/80-G、KL2-G、GOR132-G 和 BCR-2G 的基体和分析样品的基体成分不同,但是使用它们作为外部校正物质可以准确地分析样品中的主、微量元

一实验流程和成本;(2)消除样品中内标元素不均一带来的不确定度.采用内标法时,分析物中内标元素

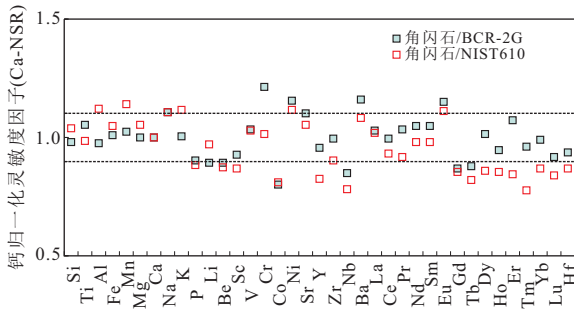


图 5 角闪石与 NIST610 玻璃、具有天然成分的岩石玻璃标样 BCR-2G 之间各元素的钙归一化相对灵敏度因子 Ca-NSR 的平均值(三次角闪石分析数据)

Fig.5 The average ca-normalized sensitivity ratios (analyses of amphibole for three times) between amphibole and BCR-2G, NIST SRM 610 respectively

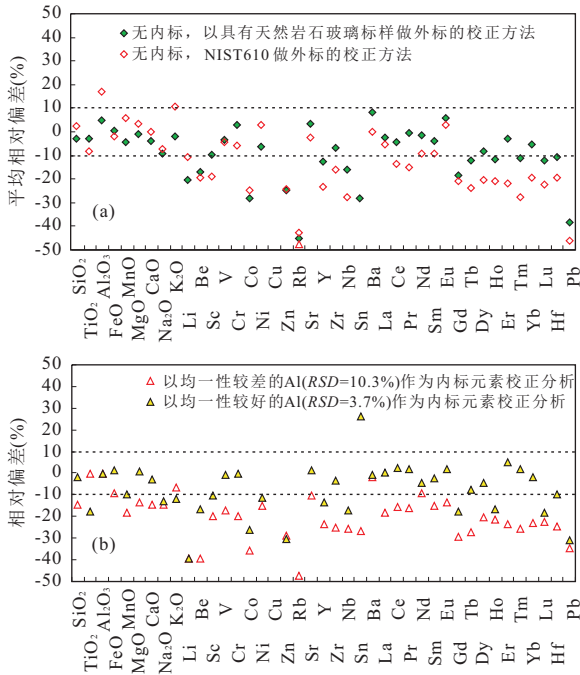


图 6 LA-ICP-MS 采用不同校正策略分析角闪石的结果对比  
Fig.6 The analysis results of amphibole by LA-ICP-MS with different calibration strategies

a.同时采用无内标归一化法,分别以具有天然成分岩石玻璃标样(MPI-DING 玻璃和 USGS 玻璃)和 NIST610 玻璃作为外部校正物质的校正策略分析结果(三次角闪石分析数据);b.当采用 Al 作为内标元素,以具有天然成分岩石玻璃标样(MPI-DING 玻璃和 USGS 玻璃)为外标校正策略,内标元素在颗粒中分布不均一性不同(RSD=3.7%, RSD=10.3%)校正分析角闪石的结果.(相对偏差(=100×(测试值-对比值)/对比值,对比值中主要元素来源于电子探针分析数据,微量元素来源于微钻取样 SN-ICP-MS 分析数据))

素含量,推测这种方法可能也适用于分析其他含水硅酸盐矿物.

## 5 结论

本研究建立了一种使用具有天然成分的岩石标准玻璃(MPI-DING 玻璃和 USGS 玻璃)作为外部校正物质,采用无内标、归一化校正策略,利用 LA-ICP-MS 微区原位准确分析含水硅酸盐矿物中的主量和微量元素含量的分析方法.利用该方法对 4 种含水硅酸盐矿物(角闪石、绿帘石、透闪石和电气石)进行了分析,并和电子探针及微钻取样(直径 300 μm)SN-ICP-MS 分析结果进行了对比.研究表明除了那些在样品中分布不均一和含量极低的元素外,主量元素分析结果与电子探针分析结果的相对偏差大部分在 5% 以内,微量元素分析结果与 SN-ICP-MS 分析结果的相对偏差集中在 10% 以内.对比不同校正方法分析含水硅酸盐矿物的结果表明:具有天然成分的岩石标准玻璃(MPI-DING 和 USGS 玻璃)比 NIST610 玻璃更适合于作为分析含水硅酸盐矿物的外部校正物质;多外标归一化校正策略比传统内标、单外标校正法更适用于分析含水硅酸盐矿物中的主、微量元素含量.

## References

Basu, A. R., 1978. Trace Elements and Sr-Isotopes in Some Mantle-Derived Hydrous Minerals and Their Significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6): 659-668. doi:10.1016/0016-7037(78)90084-4

Bleiner, D., Plotnikov, A., Vogt, C., et al., 2000. Depth Profile Analysis of Various Titanium Based Coatings on Steel and Tungsten Carbide Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma—"Time of Flight" Mass Spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368(2-3): 221-226. doi:10.1007/s002160000417

Cheatham, M. M., Sangrey, W. F., White, W. M., 1993. Sources of Error in External Calibration ICP-MS Analysis of Geological Samples and an Improved Non-Linear Drift Correction Procedure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 48(3): 487-506. doi:10.1016/0584-8547(93)80054-X

Chen, L., Liu, Y. S., Hu, Z. C., et al., 2011. Accurate Determinations of Fifty-Four Major and Trace Elements in Carbonate by LA-ICP-MS Using Normalization Strategy of Bulk Components as 100%. *Chemical Geology*, 284(3-4): 283-295. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.03.007

Chen, Z., 1999. Inter-Element Fractionation and Correction in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14(12): 1823-1828.

doi:10.1039/A903272J

- Choo, C. O., 2002. Complex Compositional Zoning in Epidote from Rhyodacitic Tuff, Bobae Sericite Deposit, South-eastern Korea. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen and Geochemistry*, 177 (2): 181–197. doi:10.1127/0077-7757/2002/0177-0181
- Durrant, S. F., 1999. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Achievements, Problems, Prospects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14 (9): 1385–1403. doi:10.1039/A901765H
- Dyar, M. D., Lowe, E. W., Guidotti, C. V., et al., 2002. Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup> Partitioning among Silicates in Metapelites: A Synchrotron Micro-XANES Study. *American Mineralogist*, 87(4): 514–522.
- Féménias, O., Mercier, J. C. C., Nkono, C., et al., 2006. Calcic Amphibole Growth and Compositions in Calc-Alkaline Magmas: Evidence from the Motru Dike Swarm (Southern Carpathians, Romania). *American Mineralogist*, 91(1): 73–81. doi:10.2138/am.2006.1869
- Fryer, B. J., Jackson, S. E., Longerich, H. P., 1995. The Design, Operation and Role of the Laser-Ablation Microprobe Coupled with an Inductively Coupled Plasma; Mass Spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth Sciences. *The Canadian Mineralogist*, 33(2): 303–312.
- Günther, D., Hattendorf, B., 2005. Solid Sample Analysis Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(3): 255–265. doi:10.1016/j.trac.2004.11.017
- Gao, S., Liu, X. M., Yuan, H. L., et al., 2002. Determination of Forty Two Major and Trace Elements in USGS and NIST SRM Glasses by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 26(2): 181–196. doi:10.1111/j.1751-908X.2002.tb00886.x
- Garvie, L. A. J., Buseck, P. R., 1998. Ratios of Ferrous to Ferric Iron from Nanometre-Sized Areas in Minerals. *Nature*, 396(6712): 667–670. doi:10.1038/25334
- Grégoire, M., Moine, B. N., O'Reilly, S. Y., et al., 2000. Trace Element Residence and Partitioning in Mantle Xenoliths Metasomatized by Highly Alkaline, Silicate and Carbonate-Rich Melts (Kerguelen Islands, Indian Ocean). *Journal of Petrology*, 41(4): 477–509. doi:10.1093/petrology/41.4.477
- Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Kleinmann, A., et al., 1994. High-Frequency Climatic Oscillations during the Last Deglaciation as Revealed by Oxygen-Isotope Records of Benthic Organisms (Ammersee, Southern Germany). *Journal of Paleolimnology*, 11(3): 349–357. doi:10.1007/BF00677994
- Guillong, M., Hametner, K., Reusser, E., et al., 2005. 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. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3): 315–331. doi:10.1111/j.1751-908X.2005.tb00903.x
- Halicz, L., Günther, D., 2004. Quantitative Analysis of Silicates Using LA-ICP-MS with Liquid Calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(12): 1539–1545. doi:10.1039/B410132D
- Henry, D. J., Guidotti, C. V., 1985. Tourmaline as a Petrogenetic Indicator Mineral—An Example from the Staurolite-Grade Metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, 70(1–2): 1–15.
- Hu, Z. C., Liu, Y. S., Gao, S., et al., 2012. A “Wire” Signal Smoothing Device for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 78(0): 50–57. doi:10.1016/j.sab.2012.09.007
- Humayun, M., Davis, F. A., Hirschmann, M. M., 2010. Major Element Analysis of Natural Silicates by Laser Ablation ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25(7): 998–1005. doi:10.1039/C001391A
- Jackson, S. E., Longerich, H. P., Dunning, G. R., et al., 1992. The Application of Laser-Ablation Microprobe; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LAM-ICP-MS) to In Situ Trace-Element Determinations in Minerals. *The Canadian Mineralogist*, 30(4): 1049–1064.
- Jarvis, K. E., Williams, J. G., 1993. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS): A Rapid Technique for the Direct, Quantitative Determination of Major, Trace and Rare-Earth Elements in Geological Samples. *Chemical Geology*, 106(3–4): 251–262. doi:10.1016/0009-2541(93)90030-M
- Jiang, W. B., Zhang, L. F., 2001. The PTt Path Calculation of Blueschists on the Compositional Zonings of Sodic Amphiboles: An Example from Aksu Precambrian Blueschists of Xinjiang. *Acta Petrologica Sinica*, 17(3): 469–475 (in Chinese with English abstract).
- 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. doi:10.1111/j.1751-908X.

- 2005.tb00901.x
- Jochum, K. P., Stoll, B., Herwig, K., et al., 2006a. Validation of LA-ICP-MS Trace Element Analysis of Geological Glasses Using a New Solid-State 193 nm Nd:YAG Laser and Matrix-Matched Calibration. *J. Anal. At. Spectrom.*, 22(2): 112—121. doi:10.1039/B609547J
- Jochum, K. P., Stoll, B., Herwig, K., et al., 2006b. MPI-DING Reference Glasses for In Situ Microanalysis: New Reference Values for Element Concentrations and Isotope Ratios. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(2): Q02008. doi:10.1029/2005GC001060
- Jochum, K. P., Willbold, M., 2006. Reference Materials in Geoanalytical Research—Review for 2004 and 2005. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(3): 143—156. doi:10.1111/j.1751-908X.2006.tb01057.x
- Kilinc, A., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L., et al., 1983. The Ferric-Ferrous Ratio of Natural Silicate Liquids Equilibrated in Air. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83(1-2): 136—140. doi:10.1007/BF00373086
- Kroslakova, I., Günther, D., 2007. Elemental Fractionation in Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; Evidence for Mass Load Induced Matrix Effects in the ICP during Ablation of a Silicate Glass. *J. Anal. At. Spectrom.*, 22(1): 51—62. doi:10.1039/B606522H
- Liu, Y. S., Hu, Z. C., Gao, S., et al., 2008. In Situ Analysis of Major and Trace Elements of Anhydrous Minerals by LA-ICP-MS without Applying an Internal Standard. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34—43. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.004
- Liu, Y. S., Hu, Z. C., Li, M., et al., 2013. Applications of LA-ICP-MS in the Elemental Analyses of Geological Samples. *Chinese Science Bulletin*, 32: 1—16.
- Longerich, H. P., Günther, D., Jackson, S. E., 1996a. Elemental Fractionation in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 355(5-6): 538—542. doi:10.1007/s0021663550538
- Longerich, H. P., Jackson, S. E., Günther, D., 1996b. Inter-Laboratory Note, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(9): 899—904. doi:10.1039/JA9961100899
- Mank, A. J. G., Mason, P. R. D., 1999. A Critical Assessment of Laser Ablation ICP-MS as an Analytical Tool for Depth Analysis in Silica-Based Glass Samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14(8): 1143—1153. doi:10.1039/A903304A
- Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Westgate, J. A., et al., 1997. A Compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials. *Geostandards Newsletter*, 21(1): 115—144. doi:10.1111/j.1751-908X.1997.tb00538.x
- Raeburn, S. P., Ilton, E. S., Veblen, D. R., 1997. Quantitative Determination of the Oxidation State of Iron in Biotite Using X-ray Photoelectron Spectroscopy; II. In Situ Analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21): 4531—4537. doi:10.1016/S0016-7037(97)00264-0
- Slack, J. F., Trumbull, R. B., 2011. Tourmaline as a Recorder of Ore-Forming Processes. *Elements*, 7(5): 321—326. doi:10.2113/gselements.7.5.321
- Trumbull, R. B., Slack, J. F., Krienitz, M. S., et al., 2011. Fluid Sources and Metallogenesis in the Blackbird Co-Cu-Au-Bi-Y-REE District, Idaho, U.S.A.; Insights from Major-Element and Boron Isotopic Compositions of Tourmaline. *The Canadian Mineralogist*, 49(1): 225—244. doi:10.3749/canmin.49.1.225
- Yang, Y., Chen, N. S., Lu, Q., et al., 1994. Characteristics of Composition Zoning of Garnet and Amphibole and Metamorphic Processes of Garnet-Amphibole Rock from Songshugou Area, Shangnan Shaanxi Province. *Acta Petrologica Sinica*, 10(4): 401—412 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, L. Y., Liu, Y. S., Hu, Z. C., et al., 2012. Simultaneous Determination of Major and Trace Elements in Fused Volcanic Rock Powders Using a Hermetic Vessel Heater and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(2): 207—229. doi:10.1111/j.1751-908x.2012.00181.x

### 附中文参考文献

- 姜文波, 张立飞, 2001. 利用钠质角闪石成分环带计算蓝片岩的 PTt 轨迹——以新疆阿克苏前寒武纪蓝片岩为例. *岩石学报*, 17(3): 469—475.
- 杨勇, 陈能松, 陆琦, 等, 1994. 松树沟榴闪岩中的石榴石和角闪石成分环带特征及岩石变质过程. *岩石学报*, 10(4): 401—412.