

孟郁苗, 黄小文, 高剑峰, 等. 无内标-多外标校正激光剥蚀等离子体质谱法测定磁铁矿微量元素组成 [J]. 岩矿测试, 2016, 35(6): 585-594.

MENG Yu-miao, HUANG Xiao-wen, GAO Jian-feng, et al. Determination of Trace Elements in Magnetite by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using Multiple External Standards without an Internal Standard Calibration [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6): 585-594. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.06.004】

## 无内标-多外标校正激光剥蚀等离子体质谱法测定磁铁矿微量元素组成

孟郁苗, 黄小文\*, 高剑峰, 戴智慧, 漆亮

(中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

**摘要:** 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)常用于磁铁矿原位微量元素分析,按照校正策略不同,主要分为内标法和无内标法。内标法需要用电子探针(EMPA)预先测定磁铁矿中内标元素Fe的含量,过程较繁琐,且待测元素含量会受到内标元素含量测定的影响。本文采用铁含量较高的玄武质玻璃BCR-2G、BIR-1G、BHVO-2G和GSE-1G作为外标,避免了内标元素含量的测定,建立了无内标-多外标校正LA-ICP-MS测定磁铁矿微量元素组成的分析方法。利用该方法测定了科马提岩玻璃GOR-128g和自然岩浆磁铁矿BC28的微量元素组成以评估方法的可靠性。结果表明,科马提岩玻璃的测定结果与推荐值及前人内标法的测定值一致,多数元素的相对标准偏差RSD < 5%;自然岩浆磁铁矿的测定结果与推荐值相比,多数元素的RSD < 7%,低于前人内标法的RSD (< 15%)。由此说明无内标-多外标法可以实现富铁硅酸盐或磁铁矿微量元素含量的准确校正,克服了基体效应的影响。因此,无内标-多外标法是一种原位测定磁铁矿微量元素含量的快速、准确方法,具有一定的应用潜力。

**关键词:** 磁铁矿; 微量元素; 无内标-多外标; 激光剥蚀等离子体质谱法; 基体效应

中图分类号: O657.63; P578.46 文献标识码: A

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)在二十世纪八十年代中后期出现并发展至今,该技术将高灵敏度、高精度、同时多元素检测且干扰少的电感耦合等离子体质谱分析与高空间分辨率的激光剥蚀采样技术相结合,具有原位、实时、快速、不受样品尺寸与形状的影响等特点,近年来已被广泛应用于地质和环境等领域<sup>[1-5]</sup>。LA-ICP-MS在地质领域的应用包括副矿物(锆石、独居石、金红石等)的U-Pb定年,流体包裹体成分分析,同位素组成分析(Hf、W、Sr、U、Th、Pb、Os等同位素),全岩成分分析以及单矿物(硅酸盐矿物、铁氧

化物以及各种硫化物)的原位微量元素分析<sup>[5-10]</sup>。近十年来,磁铁矿的原位微量元素组成已广泛用于反演矿床形成的物理化学条件<sup>[11-14]</sup>,示踪矿床的形成过程<sup>[15-18]</sup>,判别不同矿床类型<sup>[19-22]</sup>及找矿勘查等<sup>[23-25]</sup>。尽管涌现了大量的成果,但是对于LA-ICP-MS测定磁铁矿微量元素组成的分析方法并无系统报道<sup>[26-27]</sup>,且对不同分析方法的对比研究较少。由于不同的实验室采用的分析方法不尽相同,数据的可比性也比较差<sup>[28]</sup>。

LA-ICP-MS测定磁铁矿微量元素组成的分析方法,根据校正策略的不同,可以分为内标

收稿日期: 2016-09-23; 修回日期: 2016-11-02; 接受日期: 2016-11-16

基金项目: 中国科学院地球化学研究所博士科研启动基金(Y5KJA20001和Y4CJ009000); 中国科学院“西部之光”计划之“西部青年学者”项目(Y6CR024000)

作者简介: 孟郁苗, 助理研究员, 从事非传统稳定同位素地球化学及低温矿床成因研究。E-mail: mengyumiao@vip.gyig.ac.cn.

通讯作者: 黄小文, 助理研究员, 从事矿物微区分析、Re-Os同位素及铁矿床成因研究。E-mail: huangxiaowen@vip.gyig.ac.cn.

法<sup>[11, 26]</sup>和无内标法<sup>[12, 45]</sup>。内标法通常以 Fe 作为内标元素,其含量采用电子探针(EMPA)测定,并以 Fe 含量校正磁铁矿中微量元素的含量。该方法分析过程较繁琐,需要同时涉及 EMPA 和 LA-ICP-MS 两种分析手段,且微量元素的含量受 Fe 含量测定的影响。无内标法是直接通过测定多个外部标样,计算剥蚀量校正因子,从而计算微量元素的含量,避免了内标元素的测定。无内标-单外标/多外标法最初用于合金<sup>[29-31]</sup>和硅酸盐矿物<sup>[32-34]</sup>的微量元素分析,但是否适用于磁铁矿的微量元素分析并无评估。无内标-多外标法采用的外标通常为合成的硅酸盐标样,是否能克服磁铁矿的基体效应尚未可知。因此,本文在评述前人所采用的分析方法的基础上,系统地评估了无内标-多外标校正 LA-ICP-MS 原位测定磁铁矿微量元素组成的分析方法。

## 1 磁铁矿原位微量元素 LA-ICP-MS 分析方法

LA-ICP-MS 测定矿物微量元素组成通常需要满足两个条件:①基体匹配的外部标样,用来计算微量元素的含量,因为激光诱导的剥蚀过程所产生的分馏与基体有关<sup>[1-2, 35-36]</sup>,所以标样需要与样品具有相同或者相似的基体;②含量已知的内标元素,用来校正仪器灵敏度漂移、基体效应、样品和标准样品的剥蚀量差别等<sup>[37]</sup>。样品中某一微量元素 a 的含量的计算公式为:

$$C_{\text{样品}}^a = C_{\text{标样}}^a \times \frac{\text{cps}_{\text{样品}}^a}{\text{cps}_{\text{标样}}^a} \times \frac{\text{cps}_{\text{标样}}^b}{\text{cps}_{\text{样品}}^b} \times \frac{C_{\text{样品}}^b}{C_{\text{标样}}^b}$$

式中: $C_{\text{样品}}^a$ 和 $C_{\text{标样}}^a$ 分别代表样品和标样中待测元素 a 的含量; $\text{cps}_{\text{样品}}^a$ 和 $\text{cps}_{\text{标样}}^a$ 分别代表样品和标样中待测元素 a 的强度; $C_{\text{样品}}^b$ 和 $C_{\text{标样}}^b$ 分别代表样品和标样中内标元素 b 的含量; $\text{cps}_{\text{样品}}^b$ 和 $\text{cps}_{\text{标样}}^b$ 分别代表样品和标样中内标元素 b 的强度。

目前 LA-ICP-MS 已广泛应用于磁铁矿的微量元素含量分析,根据校正策略不同,可以大致分为两种:内标法和无内标法,外标为单一外标或者多种外标。以下介绍其工作原理及优缺点。

### 1.1 内标-单外标或多外标校正方法及应用制约

Raju 等<sup>[38]</sup>以 Fe 作为内标元素,分别以 NIST 610、BCR-2G、GOR-128g、NIST 2782 和 NIST 361 等为外部标样(表 1),利用 LA-ICP-MS 对岩浆磁铁矿进行了微量元素测定,并将测定结果与 EMPA 分析结果进行对比。研究表明,尽管 NIST 610 中元

素分布较均一,但是由于较低的 Fe 含量,常常导致较大的测定误差(约 20%),只有采用 80  $\mu\text{m}$  或者 100  $\mu\text{m}$  的剥蚀束斑时才能获得准确的结果;且对于 V、Co 和 Cu 等元素的测定结果也不稳定。对于其他标样而言,部分元素存在分布不均一的情况,如 GOR-128g 中的 Ni 和 Cu, NIST 361 中的 Ta、Zr 和 Nb 等。Nadoll 等<sup>[26]</sup>以 Fe 作为内标元素,分别以 NIST 610、GSE-1G 和 NIST 2782 为外部标样(表 1),对磁铁矿的微量元素含量进行了测定,内标元素 Fe 的含量采用 EMPA 进行测定。结果表明,当束斑 > 25  $\mu\text{m}$  时,利用 NIST 610 标样进行微量元素含量计算,可以得到可靠的结果;但是当束斑 < 25  $\mu\text{m}$  时,由于该标样较低的 Fe 含量,容易产生较大误差,不适于磁铁矿的微量元素含量计算,与 Raju 等<sup>[38]</sup>的结论一致。NIST 2782 标样中元素分布极其不均一,不适于磁铁矿微量元素含量的计算。GSE-1G 标样的铁含量较高且元素分布较均一,最适于磁铁矿微量元素含量计算。因此,当采用较大束斑 (> 25  $\mu\text{m}$ ) 时,无论是使用 NIST 610 还是 GSE-1G 作为外部标样都能获得较准确的结果。张德贤等<sup>[27]</sup>以 Fe 作为内标,采用 NIST 610 作为外标测定了澳大利亚 Ernest Henry IOCG 矿床的磁铁矿微量元素,实验表明 32 ~ 60  $\mu\text{m}$  的束斑较为合适。

表 1 磁铁矿微量元素原位分析标样类型及相关元素含量  
Table 1 Types and element contents of Standard Reference Materials for in situ trace element analyses of magnetite

标样名称	标样类型	Fe 含量 (%)	其他元素含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	研制机构
NIST 610	合成硅酸盐玻璃	0.046	25 ~ 488	美国国家标准与技术研究院 (NIST)
NIST 361	铁合金	95.6	0.3 ~ 20000	
NIST 2782	工业残渣	26.9	0.06 ~ 20300	
GSE-1G	合成玄武岩玻璃	9.88	1.17 ~ 250600	美国地质调查局 (USGS)
BCR-2G	玄武岩玻璃	9.66	0.5 ~ 252460	
BHVO-2G	玄武岩玻璃	8.63	0.3 ~ 232866	
BIR-1G	玄武岩玻璃	7.91	0.3 ~ 223813	
GOR-2G	科马提岩玻璃	7.6	0.01 ~ 215133	
MASS-1	硫化物压饼	15.6	0.03 ~ 276000	

注:表中标样元素含量参考 GeoReM 数据库,具体见网站地址 [http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample\\_query.asp](http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp)。

鉴于单一外标元素种类有限或者部分元素含量不均一的情况,部分学者采用多种外标相结合的方法,弥补了这方面的不足。例如, Dare 等<sup>[11]</sup>在分析岩浆磁铁矿的微量元素时,以 Fe 作为内标元素,以 BCR-2G、NIST 361 和 MASS-1 作为外标。其中

Mg、Al、Sc、Ti、V、Mn、Zr、Nb、Hf 和 Ta 采用 BCR - 2G 进行含量计算, Cr、Co、Ni、Mo、W 采用 NIST 361 进行含量计算, Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Ag、In、Sn、Sb、Ir、Pt、Au、Pb 和 Bi 采用 MASS - 1 进行含量计算。利用该方法测定监控样 GOR - 128g 和 BC - 28(自然岩浆磁铁矿)的结果与推荐值一致。尽管内标 - 多外标法比内标 - 单外标法有诸多的优势,但是它们具有相似的缺点:在 LA - ICP - MS 测试之前必须用 EMPA 准确测定 Fe 的含量<sup>[26]</sup>,过程繁琐,而且 Fe 含量测定的准确性也会影响微量元素含量的准确性。Dare 等<sup>[11]</sup>直接采用磁铁矿标准化学式中 Fe 的含量(72.4%)来省略 EMPA 测定过程,因为研究发现 EMPA 所测定的岩浆磁铁矿的 Fe 含量与标准化学式中 Fe 含量相差不到 5%,内标元素含量较小的偏差所引起的误差在微量元素含量测定的误差范围之内(约 10%),可以忽略不计。但是对于热液磁铁矿来说,其结构远比岩浆磁铁矿复杂<sup>[39]</sup>,单个颗粒不同部位磁铁矿 Fe 含量差别能达到 10%<sup>[40]</sup>,因此不能用标准化学式中 Fe 含量代替所有待测磁铁矿中 Fe 含量,否则将造成磁铁矿微量元素含量计算的错误。

### 1.2 无内标 - 单外标或多外标校正方法及应用制约

到目前为止,并没有无内标 - 多外标法测定磁铁矿微量元素组成的系统报道,但是该方法已应用于其他基体的微量元素研究。例如,部分学者采用信号强度总和的校正策略来测定合金中的微量元素,即标准化因子可以通过剥蚀量与所有元素的信号强度总和的比例关系得到<sup>[29-31]</sup>。该方法要求测定的所有元素具有相似的灵敏度,因此所采用的测量仪器是时间飞行质谱。该方法对于组分均一的合金来说比较适用,但是对于基体变化很大的硅酸盐矿物或者氧化物则并不适用。Halicz 等<sup>[32]</sup>及 Guillong 等<sup>[33]</sup>在测定无水硅酸盐样品时采用了 100% 氧化物的方法,即将所有测定元素转化成氧化物,并假设它们的含量总和为 100%,把所有基体作为内标计算某个内标元素的含量,然后用内标法计算微量元素含量。严格意义上讲,该方法还是属于内标法,但是由于该方法不需要预先知道某一个内标元素的准确含量,所以在本文中归结为外标法。

Liu 等<sup>[34]</sup>进一步发展了此方法,也是将所有氧化物总量假设为 100%,然后通过测定多个外部标样(BCR - 2G、BHVO - 2G、BIR - 1G,见表 1)来确定某元素的校正因子,从而不需要知道内标元素的准确含量,却可以准确测定无水硅酸盐矿物中所有微量元素的含量。该方法已广泛应用于单斜辉石、斜

方辉石、橄榄石、斜长石及石榴子石的微量元素分析。无内标法的优点是过程简单,一次 LA - ICP - MS 分析便可以得到所有元素的含量;缺点是不能测定含挥发份的矿物,且对于不同成因磁铁矿来说,测定元素的选择至关重要,需尽可能包含更多元素。

## 2 无内标 - 多外标校正磁铁矿微量元素分析方法及可靠性评估

### 2.1 无内标 - 多外标法用于校正磁铁矿微量元素含量的主要原理

由于无内标法的诸多优点,本文在前人研究<sup>[34]</sup>基础上,建立了无内标 - 多外标法测定磁铁矿微量元素组成分析方法并进行了可靠性评估。方法主要基于以下几点:①磁铁矿为无水矿物。磁铁矿矿物成分简单,主要为 Fe 和 O,且不含挥发份,可以将所有元素转换成氧化物,并假设总和为 100%,适合用无内标法<sup>[34]</sup>;②采用多个铁含量较高的外标。与硅酸盐矿物不同,磁铁矿中 Fe 含量高达 72.4%,因此需要选择 Fe 含量高的标样来进行磁铁矿中 Fe 含量校正<sup>[38]</sup>,如表 1 中 USGS 的 BCR - 2G(Fe 含量约为 9.7%)、BIR - 1G(Fe 含量约 7.9%)、BHVO - 2G(Fe 含量约 8.6%)及 GSE - 1G 标样(Fe 含量约 9.9%)。避免使用 NIST 610 标样,主要是由于该标样中 Fe 含量(0.046%)太低,如果使用小的剥蚀束斑(如 32  $\mu\text{m}$ )将无法准确校正磁铁矿中高 Fe 含量<sup>[26,38]</sup>,必须使用大束斑(80  $\mu\text{m}$  或 100  $\mu\text{m}$ ),但对于大多数热液磁铁矿来说较小的结晶颗粒是很难满足如此大束斑的条件。同时采用多个标样进行元素含量计算,一方面降低由于单个标样元素含量不均一而影响计算结果的风险<sup>[34]</sup>,另一方面对于某一元素而言,不同标样含量不同,利用多个标样可以构建由不同含量级别定义的标准曲线,从而更加准确计算元素的含量;③增加基体类似的监控样。为了检验方法的可靠性与基体效应是否明显,增加了两个监控样:科马提岩质玻璃(GOR - 128g)和自然岩浆磁铁矿(BC 28)<sup>[11]</sup>。科马提岩质玻璃是国际上通用的地球化学标样,代表富铁(Fe 含量约为 7.8%)的硅酸盐基体,而自然岩浆磁铁矿是加拿大魁北克大学希库蒂米分校(UQAC)实验室内部标样,取自于南非 Bushveld 岩浆 Fe - Ti - V 矿床,代表磁铁矿基体。由于目前暂无国际通用的磁铁矿微量元素原位分析标样,所以只能以实验室内部标样替代。

### 2.2 无内标 - 多外标 LA - ICP - MS 分析方法描述

LA - ICP - MS 分析实验是在中国科学院地球

化学研究所矿床地球化学国家重点实验室进行。磁铁分析在抛光的光薄片(厚度约 150  $\mu\text{m}$ )上进行。LA-ICP-MS 系统是由一台 Coherent GeoLasPro 193 nm 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪组成。详细的仪器参数见表 2。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入等离子体之前通过一个 T 型接头混合。每个时间分辨分析数据持续 90 s,包括大约 15~20 s 的空白信号、50 s 的样品信号和 15~20 s 的清洗时间。每隔 7~8 个剥蚀点插入 GOR-128g 和 BC 28 作为监控样。以 USGS 参考玻璃(如 BCR-2G、BIR-1G、BHVO-2G 和 GSE-1G)为校正标准,采用无内标-多外标法<sup>[34]</sup>对元素含量进行定量计算。分析时选择的元素同位素为:<sup>23</sup>Na、<sup>25</sup>Mg、<sup>27</sup>Al、<sup>29</sup>Si、<sup>31</sup>P、<sup>34</sup>S、<sup>44</sup>Ca、<sup>45</sup>Sc、<sup>47</sup>Ti、<sup>51</sup>V、<sup>53</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn、<sup>57</sup>Fe、<sup>59</sup>Co、<sup>60</sup>Ni、<sup>63</sup>Cu、<sup>66</sup>Zn、<sup>71</sup>Ga、<sup>74</sup>Ge、<sup>75</sup>As、<sup>85</sup>Rb、<sup>88</sup>Sr、<sup>89</sup>Y、<sup>91</sup>Zr、<sup>93</sup>Nb、<sup>95</sup>Mo、<sup>107</sup>Ag、<sup>111</sup>Cd、<sup>115</sup>In、<sup>118</sup>Sn、<sup>121</sup>Sb、<sup>137</sup>Ba、<sup>178</sup>Hf、<sup>181</sup>Ta、<sup>182</sup>W、<sup>197</sup>Au、<sup>208</sup>Pb、<sup>209</sup>Bi、<sup>232</sup>Th、<sup>238</sup>U。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 完成<sup>[34]</sup>。

表 2 LA-ICP-MS 微量元素分析仪器参数

Table 2 Equipment parameters for LA-ICP-MS trace elemental analyses

ICP-MS 工作参数	设定值	激光工作参数	设定值
射频功率	1550 W	波长	193 nm
等离子体气(Ar)流量	15 L/min	能量密度	8.5 J/cm <sup>2</sup>
辅助气(Ar)流量	1.02 L/min	载气	He
检测器	Dual(脉冲和模拟计数)	剥蚀方式	点剥蚀
扫描模式	跳峰	剥蚀束斑大小	32 $\mu\text{m}$
单位质量扫描时间	6 ms	剥蚀频率	6 Hz
获取模式	时间分辨率分析	脉冲数	300

## 2.3 无内标-多外标 LA-ICP-MS 分析方法可靠性评估

### 2.3.1 监控样科马提质玻璃和自然岩浆磁铁矿的分析结果

监控样科马提质玻璃 GOR-128g 和自然岩浆磁铁矿 BC 28 的分析结果见表 3,与推荐值和前人的测定值的对比结果见图 1。如表 3 所示,GOR-128g 中共 20 个元素含量高于检测限,元素含量从 0.015  $\mu\text{g/g}$ (Ta)变化到 147258  $\mu\text{g/g}$ (Mg),跨越了四个数量级,与自然磁铁矿中元素含量变化相

似<sup>[13]</sup>。对于高含量元素( $>1 \mu\text{g/g}$ )而言,50 次独立分析的相对标准偏差(RSD)约为 5%,对于低含量元素( $<1 \mu\text{g/g}$ )而言,50 次独立分析的 RSD 为 20%~30%。科马提岩玻璃中大部分微量元素含量测定获得较小的 RSD 值,指示这些微量元素在该样品中分布是非常均一的。尽管 GOR-128g 中的低含量元素分析时具有较大的 RSD 值,但是仍与推荐值在误差范围内具有良好的线性关系,所有元素线性拟合的相关系数( $R^2$ )达 0.9993,测定值与推荐值的 RSD 小于 5%(图 1a),说明利用无内标-多外标法测定富铁硅酸盐结果是可靠的。Dare 等<sup>[11]</sup>利用 Fe 为内标,以 BCR-2G、NIST 361 和 MASS-1 作为外标测定了 GOR-128g 的微量元素含量,其结果见表 3。本次研究采用无内标-多外标法测定的微量元素含量与 Dare 等<sup>[11]</sup>采用内标-多外标法测定的微量元素含量在误差范围内一致,线性相关系数( $R^2$ )达 0.9996(图 1b),两者之间的 RSD 约为 1%,说明无内标-多外标法与内标-多外标法测定富铁硅酸盐的微量元素含量能够得到同样可靠的结果。

由于本研究的无内标-多外标法中外标全部采用的是硅酸盐玻璃,其基体与测定的科马提质玻璃的基体是相似的,因此无法验证基体效应对分析结果的影响。而另一个监控样自然岩浆磁铁矿 BC 28 可以很好地考察基体效应的影响。本文对该磁铁矿中 15 个微量元素含量进行了评估,其分析结果见表 3。元素含量从 1.55  $\mu\text{g/g}$ (Nb)变化到 87557  $\mu\text{g/g}$ (Ti),多数元素 50 次独立分析的 RSD 为 4%~15%,Cu 的 RSD 达 90%。BC 28 的分析结果与推荐值一致(图 1c),RSD 大约为 7%,线性相关系数( $R^2$ )为 0.9997,说明利用无内标-多外标法可以有效地降低磁铁矿的基体效应。

### 2.3.2 无内标-多外标法与内标法分析自然岩浆磁铁矿的差异分析

BC 28 的分析结果与前人利用内标法<sup>[11]</sup>分析结果有较大误差(RSD 大约 15%),有可能是以下几个原因造成的。

首先,自然磁铁矿元素分布不均一,特别是 Cu 表现出极度不均一(图 1d)。也就是说本研究所用的 BC 28 与 Dare 等<sup>[11]</sup>所使用的 BC 28 尽管为同一样品,但是为不同部位磁铁矿,它们的成分存在差异性。为了验证变化较大的 Cu 含量是本身元素含量分布不均一造成的还是由于磁铁矿中的细小铜矿物包体造成的,本课题组对 LA-ICP-MS 的分析谱图进行了仔细检验,发现 Cu 含量发生变化的同时 S

表3 监控样科马提质玻璃 GOR-128g 和自然岩浆磁铁矿 BC 28 微量元素分析结果

Table 3 Element concentrations of monitoring samples, komatitic glass GOR-128g and natural magmatic magnetite BC 28

元素	检测限 ( $\mu\text{g/g}$ )	GOR-128g						BC 28					
		测定值( $\mu\text{g/g}$ )		推荐值( $\mu\text{g/g}$ )		报道值( $\mu\text{g/g}$ )		测定值( $\mu\text{g/g}$ )		推荐值 ( $\mu\text{g/g}$ )	报道值( $\mu\text{g/g}$ )		
		平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差		平均值	标准偏差	
Mg	1.76	147258	8170	156826	1810	150143	23608	11933	1688	10860	9580	1463	
Al	3.59	51866	1524	52446	900	49664	4221	22043	2322	19440	20116	3432	
Sc	0.78	31.4	1.4	32.1	1.1	31.6	2.7	28	2	28.7	23.5	2.1	
Ti	2.09	1578	90	1727	72	1521	147	87557	3358	82020	74459	5765	
V	0.27	185	5	189	13	175	13	10217	594	9059	8822	623	
Cr	4.76	2194	78	2272	171	1852	249	1429	83	1096	1150	100	
Mn	2.16	1471	51	1361	70	1332	61	2409	297	1988	1824	118	
Co	0.19	94.8	2.5	92.4	6.2	91.1	15.3	316	39	225	280	24	
Ni	2.53	1168	53	1074	61	952	156	641	74	536	565	44	
Cu	2.52	66.8	3.1	63.8	12.5	68	9	24	22	31	52	36	
Zn	1.37	72.9	3.3	74.7	6.7	112	26	548	81	500	569	134	
Ga	0.39	9.3	0.6	8.67	1.07	6.58	0.36	55	9	-	39	3	
Ge	0.97	1.2	0.4	0.96	-	0.89	0.24	-	-	-	-	-	
Y	0.01	11.2	0.6	11.8	0.5	12.7	1.3	-	-	-	-	-	
Zr	0.23	9.5	0.9	10	0.5	11.6	1.9	22	4	-	26.1	1.8	
Nb	0.03	0.080	0.024	0.099	0.007	0.101	0.028	1.55	0.10	-	1.47	0.17	
Mo	0.10	0.606	0.140	0.71	0.26	0.67	0.31	-	-	-	-	-	
Hf	<0.001	0.327	0.065	0.35	0.02	0.38	0.06	-	-	-	-	-	
Ta	0.003	0.015	0.005	0.019	0.001	0.024	0.009	-	-	-	-	-	
W	0.006	15.7	0.6	15.5	2.4	15	2	-	-	-	-	-	
Sn	-	-	-	-	-	-	-	1.73	0.58	-	2.29	0.78	

注:检测限为  $32 \mu\text{m}$  束斑时的检测限;测定值的平均值为 50 个样品的平均值;GOR-128g 和 BC 28 的推荐值及报道值均引自 Dare 等<sup>[11]</sup>;表中“-”代表缺失值。

含量并未发生变化(图2),说明 Cu 含量的较大变化并不是磁铁矿中铜硫化物的包体造成的。根据矿物学观察,块状磁铁矿中有少量黄铜矿等硫化物,且矿石并未发生氧化形成赤铁矿和铜蓝等氧化物,所以也排除了 Cu 含量的变化是由磁铁矿中铜蓝包体造成的。因此,磁铁矿中 Cu 含量的较大变化可能是 Cu 在磁铁矿中分布不均一造成的。

其次,这种差别可能与两种方法不同的校正策略有关。本研究所采用的无内标-多外标法可以有效地克服磁铁矿的基体效应,因为 BC 28 的测定值与推荐值非常吻合(图 1c),而 Dare 等采用的内标-多外标法一般来说需要严格的基体匹配,但是外标 BCR-2G、NIST 361 和 MASS-1 的基体与磁铁矿并不相同,所以基体效应可能是导致两种方法结果较大差别的原因。

### 3 无内标-多外标法 LA-ICP-MS 和 EMPA 测试自然热液磁铁矿差异分析

#### 3.1 两种分析手段测试结果对比

利用无内标-多外标法对大量自然热液磁铁矿

微量元素进行了分析,发现热液磁铁矿中主要的微量元素为 Mg、Al、Ti、V、Co、Ni、Zn、Cr、Mn、Ga 和 Sn,这些微量元素含量变化很大,从零点几  $\mu\text{g/g}$  变化到几千  $\mu\text{g/g}$ 。利用磁铁矿的微量元素组成,可以有效地示踪成矿过程和判别矿床成因等<sup>[14-18]</sup>。为了探讨不同原位分析手段的利弊,本研究将热液磁铁矿样品的 LA-ICP-MS 分析结果与 EMPA 分析结果进行粗略的对比。由于 EMPA 较高的检测限,热液磁铁矿中的大部分微量元素的含量都低于检测限,只有 Mg、Al、Mn 和 Ti 等元素具有较高的含量,可以与 LA-ICP-MS 数据进行对比。如图 3 所示, Mg 和 Ti 的相关系数( $R^2$ )较高,分别为 0.92 和 0.82,而 Al 和 Mn 的相关系数较低,分别为 0.48 和 0.59,与 Nadoll 等<sup>[26]</sup>的研究结果相似。Nadoll 等<sup>[26]</sup>在采用内标法对火成、热液及变质磁铁矿进行微量元素含量分析时,也对部分元素的 LA-ICP-MS 与 EMPA 的分析结果进行了对比。两种分析方法 V 含量的相关系数为 0.85(样品数为 172),Ti 含量的相关系数为 0.79(样品数为 189),Mg、Cr、Mn 和 Al 含量的相关系数分别为 0.97、0.94、0.46 和 0.31(样

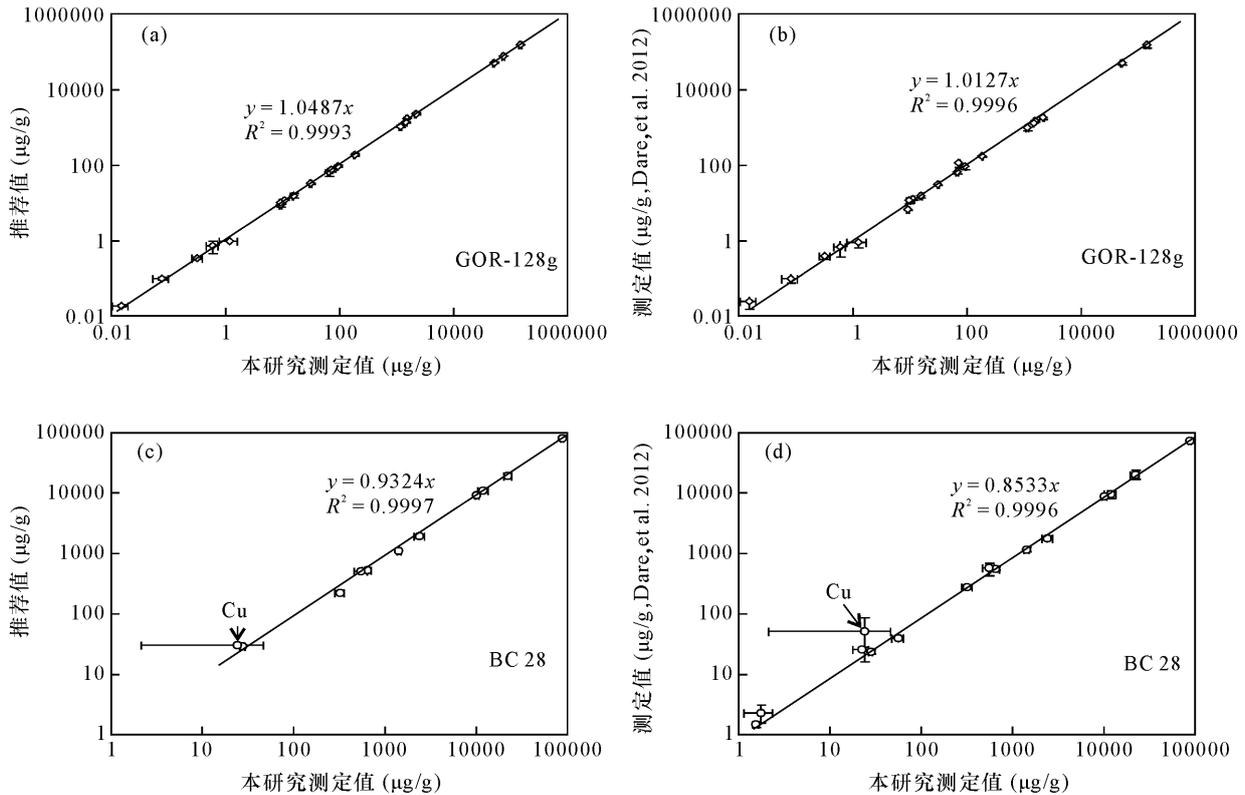


图 1 监控样测定值与推荐值及内标法测定值相关图

Fig. 1 Correlationship diagrams of analysis values with certified values by inner standard method

品数分别为 30、8、63 和 91)。Nadoll 等<sup>[26]</sup>认为 Mn 和 Al 等元素 LA-ICP-MS 和 EMPA 数据较差的相关性,可能是由磁铁矿中元素不均一性、矿物包裹体、磁铁矿环带结构等造成的。

### 3.2 两种分析手段结果差异分析

本研究的 LA-ICP-MS 与 EMPA 分析结果同样表现出较差的线性相关,可能是以下原因导致:  
①两种分析手段的检测限不同。例如对于 LA-ICP-MS 而言,Al 和 Mn 的检测限分别为 3.59 μg/g 和 2.16 μg/g(表 3),而 EMPA 这两个元素的检测限高达 63 μg/g 和 129 μg/g(本项目组数据暂未发表),因此具有较低含量的样品由于低于检测限而并未用于计算平均含量,这就导致了大多数 LA-ICP-MS 平均元素含量要比 EMPA 的低(图 3);  
②两种分析手段所采用的束斑大小不同。LA-ICP-MS 采用的束斑为 32 μm,而 EMPA 采用的束斑为 1 μm,前者较大的束斑容易剥蚀磁铁矿中的微细粒(微米到纳米级别)矿物包体,这些包体的存在无法通过谱线直接观测到,因而造成某些元素的测定值偏高;而后者具有较小的束斑且属于无损分析,可以避免矿

物包体的混染;③测试数据较少,本次用于单一元素统计的数据均在 10 个左右,统计意义不明显,需要更多数据验证;④自然磁铁矿元素本身分布不均一,因属于客观因素,很难避免。

如 1.1 节所述,热液磁铁矿的结构非常复杂<sup>[39]</sup>,具有环带结构和交代结构,这些结构将造成部分微量元素的分布不均一。而且对于同一样品(光薄片)不同部位的磁铁矿,它们的形成阶段或者形成世代可能不尽相同,微量元素组成也不同<sup>[15]</sup>,有些元素的变化甚至可以达到一个数量级,甚至同一颗粒不同部位微量元素组成也有较大差别<sup>[40]</sup>,因此在详细观察磁铁矿结构的基础上,将 EMPA 分析点与 LA-ICP-MS 剥蚀点一一对应非常关键。本研究 EMPA 与 LA-ICP-MS 数据并未进行严格点对应,而是样品对应,且数据点是该样品所有剥蚀点的平均,这可能是两种方法数据偏差的原因之一。

综上所述,自然热液磁铁矿结构复杂,微量元素组成变化较大,不同原位分析手段要想得到一致的分析结果,必须以细致的矿物学观察为前提。

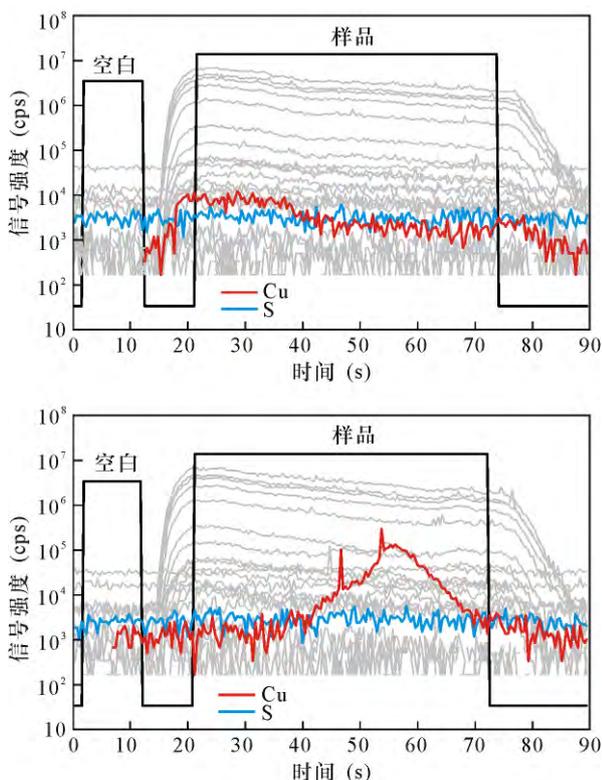


图 2 自然岩浆磁铁矿 BC 28 的 LA-ICP-MS 分析时间分辨信号谱图

Fig. 2 Time-resolved signal spectrum of natural magmatic magnetite BC 28 during LA-ICP-MS analyses

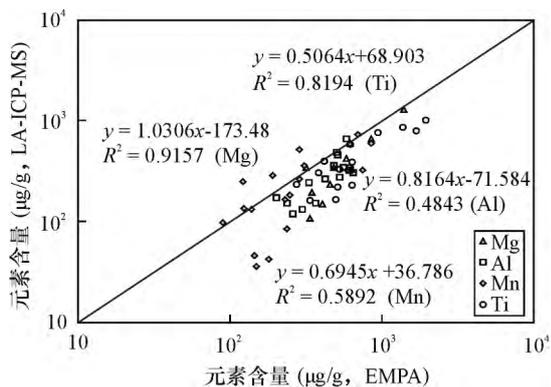


图 3 自然磁铁矿 LA-ICP-MS 微量元素分析结果与 EMPA 分析结果对比图

Fig. 3 Comparison diagram showing trace elements in magnetite analyzed by LA-ICP-MS and EMPA

#### 4 结论

采用无内标-多外标法校正 LA-ICP-MS 测定磁铁矿微量元素组成,可以有效地克服磁铁矿的基体效应,分析结果与推荐值及前人内标法结果一致。与内标法相比,该方法的优点是避免了内标元

素 Fe 含量 EMPA 测定的麻烦,且无需进行 EMPA 与 LA-ICP-MS 分析点的严格对应,这对于测定结构复杂且 Fe 含量变化较大的自然热液磁铁矿的微量元素来说至关重要。而针对自然热液磁铁矿微量元素的 LA-ICP-MS 与 EMPA 分析结果具有一定的偏差,可能是与分析手段本身和热液磁铁矿的复杂结构及不均一的化学成分有关,有待进一步研究。

本研究中,无内标-多外标法所采用的外部硅酸盐标样 BCR-2G、BIR-1G、BHVO-2G 和 GSE-1G 均为国际上常使用的标样,容易获取,无需基体匹配的标样。因此,用无内标-多外标法可以实现对磁铁矿微量元素含量的快速测定,该方法同样可以用于其他铁氧化物(如赤铁矿、铬铁矿等)的微量元素分析,具有较大的应用前景。

#### 5 参考文献

- [1] Jackson S E,Longerich H P,Dunning G R,et al. The Application of Laser-Ablation Microprobe-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ Trace-element Determinations in Minerals [J]. Canadian Mineralogist,1992,30:1049-1064.
- [2] Fryer B J,Jackson S E,Longerich H P. 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 [J]. The Canadian Mineralogist,1995,33:303-312.
- [3] Russo R E,Mao X L,Liu H C,et al. Laser Ablation in Analytical Chemistry—A Review [J]. Talanta,2002,57(3):425-451.
- [4] Mokgalaka N S,Gardea-Torresdey J L. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Principles and Applications [J]. Applied Spectroscopy Reviews,2006,41(2):131-150.
- [5] Cook N,Ciobanu C L,George L,et al. Trace Element Analysis of Minerals in Magmatic-Hydrothermal Ores by Laser Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry: Approaches and Opportunities [J]. Minerals,2016,6(111):1-34.
- [6] Norman M,Robinson P,Clark D. Major- and Trace-element Analysis of Sulfide Ores by Laser-Ablation ICP-MS, Solution ICP-MS, and XRF: New Data on International Reference Materials [J]. The Canadian Mineralogist,2003,41(2):293-305.
- [7] Müller A,Wiedenbeck M,van Den Kerkhof A M,et al. Trace Elements in Quartz—A Combined Electron

- Microprobe, Secondary Ion Mass Spectrometry, Laser-Ablation ICP-MS, and Cathodoluminescence Study [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2003, 15(4): 747 – 763.
- [8] Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, et al. Routine Quantitative Multi-element Analysis of Sulphide Minerals by Laser Ablation ICP-MS: Standard Development and Consideration of Matrix Effects [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 2011, 11: 51 – 60.
- [9] Ding L, Yang G, Xia F, et al. A LA-ICP-MS Sulphide Calibration Standard Based on a Chalcogenide Glass [J]. *Mineralogical Magazine* 2011, 75(2): 279 – 287.
- [10] 吴石头, 王亚平, 许春雪. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱元素微区分析标准物质研究进展 [J]. *岩矿测试* 2015, 34(5): 503 – 511.  
Wu S T, Wang Y P, Xu C X. Research Progress on Reference Materials for in situ Elemental Analysis by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(5): 503 – 511.
- [11] Dare S A S, Barnes S J, Beaudoin G. Variation in Trace Element Content of Magnetite Crystallized from a Fractionating Sulfide Liquid, Sudbury, Canada: Implications for Provenance Discrimination [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2012, 88: 27 – 50.
- [12] Gao J F, Zhou M F, Lightfoot P C, et al. Sulfide Saturation and Magma Emplacement in the Formation of the Permian Huangshandong Ni-Cu Sulfide Deposit, Xinjiang, Northwestern China [J]. *Economic Geology*, 2013, 108: 1833 – 1848.
- [13] Nadoll P, Angerer T, Mauk J L, et al. The Chemistry of Hydrothermal Magnetite: A Review [J]. *Ore Geology Reviews* 2014, 61: 1 – 32.
- [14] Liu P P, Zhou M F, Chen W T, et al. In-situ LA-ICP-MS Trace Elemental Analyses of Magnetite: Fe-Ti-(V) Oxide-bearing Mafic-Ultramafic Layered Intrusions of the Emeishan Large Igneous Province, SW China [J]. *Ore Geology Reviews* 2015, 65: 853 – 871.
- [15] Huang X W, Zhou M F, Qi L, et al. Re-Os Isotopic Ages of Pyrite and Chemical Composition of Magnetite from the Cihai Magmatic-hydrothermal Fe Deposit, NW China [J]. *Mineralium Deposita* 2013, 48(8): 925 – 946.
- [16] Huang X W, Gao J F, Qi L, et al. In-situ LA-ICP-MS Trace Elemental Analyses of Magnetite and Re-Os Dating of Pyrite: The Tianhu Hydrothermally Remobilized Sedimentary Fe Deposit, NW China [J]. *Ore Geology Reviews* 2015, 65: 900 – 916.
- [17] Huang X W, Zhou M F, Qiu Y Z, et al. In-situ LA-ICP-MS Trace Elemental Analyses of Magnetite: The Bayan Obo Fe-REE-Nb Deposit, North China [J]. *Ore Geology Reviews* 2015, 65: 884 – 899.
- [18] Chen W T, Zhou M F, Gao J F, et al. Geochemistry of Magnetite from Proterozoic Fe-Cu Deposits in the Kangdian Metallogenic Province, SW China [J]. *Mineralium Deposita* 2015, 50(7): 795 – 809.
- [19] Nadoll P, Mauk J L, Leveille R A, et al. Geochemistry of Magnetite from Porphyry Cu and Skarn Deposits in the Southwestern United States [J]. *Mineralium Deposita*, 2015, 50(4): 493 – 515.
- [20] Dupuis C, Beaudoin G. Discriminant Diagrams for Iron Oxide Trace Element Fingerprinting of Mineral Deposit Types [J]. *Mineralium Deposita* 2011, 46(3): 1 – 17.
- [21] Dare S A S, Barnes S J, Beaudoin G, et al. Trace Elements in Magnetite as Petrogenetic Indicators [J]. *Mineralium Deposita* 2014, 49(7): 785 – 796.
- [22] Huang X, Qi L, Meng Y. Trace Element Geochemistry of Magnetite from the Fe-(Cu) Deposits in the Hami Region, Eastern Tianshan Orogenic Belt, NW China [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)* 2014, 88(1): 176 – 195.
- [23] Boutroy E, Dare S A S, Beaudoin G, et al. Magnetite Composition in Ni-Cu-PGE Deposits Worldwide and Its Application to Mineral Exploration [J]. *Journal of Geochemical Exploration* 2014, 145: 64 – 81.
- [24] Makvandi S, Ghasemzadeh-Barvarz M, Beaudoin G, et al. Partial Least Squares-Discriminant Analysis of Trace Element Compositions of Magnetite from Various VMS Deposit Subtypes: Application to Mineral Exploration [J]. *Ore Geology Reviews* 2016, 78: 388 – 408.
- [25] Makvandi S, Ghasemzadeh-Barvarz M, Beaudoin G, et al. Principal Component Analysis of Magnetite Composition from Volcanogenic Massive Sulfide Deposits: Case Studies from the Izok Lake (Nunavut, Canada) and Halfmile Lake (New Brunswick, Canada) Deposits [J]. *Ore Geology Reviews* 2016, 72: 60 – 85.
- [26] Nadoll P, Koenig A E. LA-ICP-MS of Magnetite: Methods and Reference Materials [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2011, 26(9): 1872 – 1877.
- [27] 张德贤, 戴塔根, 胡毅. 磁铁矿中微量元素的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析方法探讨 [J]. *岩矿测试* 2012, 31(1): 120 – 126.  
Zhang D X, Dai T G, Hu Y. Analysis of Trace Elements

- in Magnetites Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis* 2012, 31(1): 120-126.
- [28] 陈华勇,韩金生. 磁铁矿单矿物研究现状、存在问题和研究方向[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(4): 724-730.  
Chen H Y, Han J S. Study of Magnetite: Problems and Future [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry* 2015, 34(4): 724-730.
- [29] Leach A M, Hieftje G M. Methods for Shot-to-Shot Normalization in Laser Ablation with an Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometer [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15(9): 1121-1124.
- [30] Leach A M, Hieftje G M. Identification of Alloys Using Single Shot Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17(8): 852-857.
- [31] Latkoczy C, Müller Y, Schmutz P, et al. Quantitative Element Mapping of Mg Alloys by Laser Ablation ICP-MS and EPMA [J]. *Applied Surface Science* 2005, 252(1): 127-132.
- [32] Halicz L, Günther D. Quantitative Analysis of Silicates Using LA-ICP-MS with Liquid Calibration [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(12): 1539-1545.
- [33] Guillong M, Hametner K, Reusser E, et al. Preliminary Characterisation of New Glass Reference Materials (GSA-IG, GSC-IG, GSD-IG and GSE-IG) by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using 193 nm, 213 nm and 266 nm Wavelengths [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research* 2005, 29(3): 315-331.
- [34] Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. In-situ Analysis of Major and Trace Elements of Anhydrous Minerals by LA-ICP-MS without Applying an Internal Standard [J]. *Chemical Geology* 2008, 257(1-2): 34-43.
- [35] Guillong M, Günther D. Effect of Particle Size Distribution on ICP-induced Elemental Fractionation in Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002, 17(8): 831-837.
- [36] Jackson S E, Günther D. The Nature and Sources of Laser Induced Isotopic Fractionation in Laser Ablation-Multicollector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003, 18(3): 205-212.
- [37] Longerich H P, Jackson S E, Günther D. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(9): 899-904.
- [38] Raju P V S, Barnes S J, Savard D. Using Magnetite as an Indicator Mineral, Step 1: Calibration of LA-ICP-MS [C]//Proceedings of 11th International Platinum Symposium. Ontario: Ontario Geological Survey, 2010: 439-442.
- [39] Hu H, Lentz D, Li J W, et al. Re-equilibration Processes in Magnetite from Iron Skarn Deposits [J]. *Economic Geology* 2015, 110(1): 1-8.
- [40] Hu H, Li J W, Lentz D, et al. Dissolution-Recrystallization Process of Magnetite from the Chengchao Iron Deposit: Insights into Ore Genesis and Implication for in-situ Chemical Analysis of Magnetite [J]. *Ore Geology Reviews* 2014, 57: 393-405.

# Determination of Trace Elements in Magnetite by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using Multiple External Standards without an Internal Standard Calibration

MENG Yu-miao, HUANG Xiao-wen\*, GAO Jian-feng, DAI Zhi-hui, QI Liang

(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

## Highlights:

- Determination of trace elements in magnetite by LA-ICP-MS without an internal standard was developed.
- Multiple external standards without an internal method can calibrate the matrix effect of iron-rich silicate rocks and magnetite.
- Different results between LA-ICP-MS and EMPA may be related with the analytical techniques, the complex textures, and compositions of hydrothermal magnetite.
- The proposed method can be used to determine trace elements in other iron oxides such as hematite and chromite.

**Abstract:** Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) is commonly used to analyze trace elements in magnetite, which can be divided into internal standard (IS) and no internal standard (NIS) methods according to calibration techniques. IS method involves a relatively complex process for the determination of Fe content by Electron Microprobe. Moreover, elemental content are affected by the analytical accuracy of IS elemental iron. An analytical method for determination of trace elements in magnetite by LA-ICP-MS using multiple external standards (basaltic glasses BCR-2G, BIR-1G, BHVO-2G, GSE-1G) without an IS element has been developed. The proposed method avoids the determination of the IS element. Trace element compositions of komatiitic glass (GOR-128g) and natural magmatic magnetite (BC28) were determined by the proposed method and used to evaluate the reliability of the method. Results show that the analytical values of komatiitic glass are consistent with the certified values and reported values by the existing IS method. The relative standard deviation (RSD) of most elements is smaller than 5%. Most elements of natural magmatic magnetite have RSD better than 7% between the analytical values and the certified values, and RSD better than 15% between the analytical values and the reported values by the IS method. This indicates that multiple external standards without an IS method can determine accurate calibration of trace element concentrations of iron-rich silicates and magnetite, overcoming the matrix effects. Therefore, multiple external standards without an IS method is a fast and precise method for determination of trace elements in magnetite, which has a great application potential.

The proposed method avoids the determination of the IS element. Trace element compositions of komatiitic glass (GOR-128g) and natural magmatic magnetite (BC28) were determined by the proposed method and used to evaluate the reliability of the method. Results show that the analytical values of komatiitic glass are consistent with the certified values and reported values by the existing IS method. The relative standard deviation (RSD) of most elements is smaller than 5%. Most elements of natural magmatic magnetite have RSD better than 7% between the analytical values and the certified values, and RSD better than 15% between the analytical values and the reported values by the IS method. This indicates that multiple external standards without an IS method can determine accurate calibration of trace element concentrations of iron-rich silicates and magnetite, overcoming the matrix effects. Therefore, multiple external standards without an IS method is a fast and precise method for determination of trace elements in magnetite, which has a great application potential.

**Key words:** magnetite; trace elements; multiple external standards without internal standard; Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; matrix effects

