

流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 分析方法的建立及其在矿床学中的应用*

蓝廷广^{1,2} 胡瑞忠^{1,2} 范宏瑞^{2,3} 毕献武^{1,2} 唐燕文¹ 周丽⁴ 毛伟¹ 陈应华^{1,2}

LAN TingGuang^{1,2}, HU RuiZhong^{1,2}, FAN HongRui^{2,3}, BI XianWu^{1,2}, TANG YanWen¹, ZHOU Li⁴, MAO Wei¹ and CHEN YingHua^{1,2}

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

2. 中国科学院大学地球科学学院,北京 100049

3. 中国科学院矿产资源研究重点实验室,中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100029

4. 中国科学院地球内部物质高温高压重点实验室,中国科学院地球化学研究所,贵阳 550081

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2. College of Earth Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

4. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2017-03-18 收稿, 2017-09-22 改回.

Lan TG, Hu RZ, Fan HR, Bi XW, Tang YW, Zhou L, Mao W and Chen YH. 2017. In-situ analysis of major and trace elements in fluid inclusion and quartz: LA-ICP-MS method and applications to ore deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 33 (10): 3239 – 3262

Abstract LA-ICP-MS (Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry) analysis of fluid inclusion is characterized by high precision, low detection limit and simultaneous measurement of multiple elements, which has remarkable advantages in revealing the specific mineralization processes. Based on using synthetic NaCl-H₂O-Rb-Cs and NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O-Rb-Cs fluid inclusions in quartz, a reliable analytical method of quantitatively determining major and trace elements in single fluid inclusion by LA-ICP-MS was established. In this method, external standard NIST610 and internal standard Na were used. The Na content was obtained from microthermometric measurement and calculated using the charge-balancing method. Analytical results show that the accuracy is within 16% and the precision is better than 7% RSD. In addition, combined with using the external standard NIST610 and a natural quartz standard, an analytical method for determining trace elements in quartz was also established. The accuracy for Li, Al and Ti is within 10% and the precision is better than 5% RSD. The above methods were applied to study the Cu and Mo mineralization mechanisms in the Wangjiazhuang Cu-Mo deposit in Luxi Block, eastern North China Craton. The results show that Cu is enriched in vapor-rich fluid inclusions, whereas Mo is concentrated in daughter mineral-bearing fluid inclusions, indicating that Cu was prone to be carried by vapor while Mo was likely carried by brine. This property is thus likely responsible for the depositional separation of Cu and Mo in the deposit. In addition, from the magmatic quartz to the ore-forming and then to the post-ore-forming quartz, the Ti contents decrease while the Al contents increase, suggesting the precipitation of Cu and Mo was also affected by the temperature and pH changes of the fluid.

Key words Fluid inclusion; LA-ICP-MS; Trace element in quartz; Cu-Mo deposit; Wangjiazhuang

摘要 流体包裹体 LA-ICP-MS(激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱仪)分析具有高精度、低检测限、多元素同时微区原位检测的特点,因此在精细刻画成矿过程、深入揭示成矿机理方面具有传统方法无可比拟的优势。通过人工合成石英 NaCl-H₂O-

* 本文受国家重点研发计划(2016YFC0600105)和国家自然科学基金项目(41472079)联合资助。

第一作者简介: 蓝廷广,男,1983年生,副研究员,主要从事岩浆岩及其成矿作用研究以及流体包裹体 LA-ICP-MS 分析, E-mail: lantingguang@126.com

Rb-Cs 和 NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O-Rb-Cs 流体包裹体,使用 NIST610 为外标、显微测温 NaCl 等效盐度(电价平衡方法)为内标,建立了流体包裹体 LA-ICP-MS 分析方法。分析结果的相对误差在 ±16% 以内,绝大部分在 ±10% 以内,相对标准偏差(RSD)小于 7%。同时结合国际上推荐的石英标样,使用 NIST610 为外标、无内标法,建立了石英微量元素 LA-ICP-MS 分析方法。分析结果表明,石英中主要元素 Li、Al 和 Ti 的相对误差在 ±10% 以内,相对标准偏差小于 5%。利用建立的方法对鲁西早白垩世王家庄 Cu-Mo 矿开展了应用研究,结果显示该矿富气相包裹体更富 Cu,而含子矿物包裹体富 Mo,暗示 Cu 和 Mo 可能具有不同的搬运机制,Cu 更倾向于气相,Mo 则倾向于进入液相,结合流体沸腾现象的存在,这可能是导致该矿上铜下钼分带沉淀的重要因素。此外,从早期岩浆成因石英到成矿期热液石英以及成矿期后石英,微量元素具有明显的 Ti 降低而 Al 升高的趋势,暗示成矿元素 Cu、Mo 的沉淀可能同时还受到温度和流体酸碱度变化的控制。

关键词 流体包裹体; LA-ICP-MS; 石英微量元素; Cu-Mo 矿; 王家庄

中图法分类号 P575.3

1 引言

自从二十世纪七十年代中后期尝试使用激光分析单个流体包裹体成分以来(Tsui, 1976; Tsui and Holland, 1979),流体包裹体激光微区原位分析已有长达四十年的研究历史。早期二十年由于仪器方面的原因,该技术发展缓慢,鲜有应用。但九十年代及之后随着激光与电感耦合等离子体质谱仪联用技术(Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, LA-ICP-MS)的发展,地质学家开始真正重视流体包裹体激光微区原位分析,特别是瑞士联邦理工学院(ETH, Zürich)的研究团队,从仪器设备的改进、分析流程的建立、计算方法的完善到典型矿床的应用,开展了系列研究(Günther *et al.*, 1997, 1998; Audétat *et al.*, 1998; Heinrich *et al.*, 1999; Ulrich *et al.*, 1999; Heinrich *et al.*, 2003),使得流体包裹体 LA-ICP-MS 分析方法真正建立起来并得到广泛应用。该方法在分析单个流体包裹体的同时具有高精度、低检测限、多元素同时快速检测的特点,克服了传统群体包裹体分析多期次包裹体被同时检测的缺点,因此在精确示踪成矿物质来源、精细刻画成矿过程、深入揭示成矿机理等方面具有传统方法无可比拟的优势,成为当今分析流体包裹体成分的最佳手段之一(Pettke *et al.*, 2012)。近二十年来,该项技术的应用极大地促进了成矿理论的发展,特别是在 Cu、Au、Mo 等成矿元素的搬运、沉淀机制方面,取得了许多里程碑式的进展。然而尽管国际上对该方法的研究和应用已较多,但目前国内在这方面的研究还非常薄弱,仅少数实验室进行了尝试性研究(胡圣虹等, 2001)在流体包裹体 Sr 同位素分析(袁洪林等, 2009)以及盐类矿物中的流体包裹体分析(孙小虹等, 2013, 2016)方面开展了初步工作,总体上远远落后于国际同行的研究,极大地制约了我国在成矿理论方面的创新和发展。国内尽管在熔融包裹体分析方面开展了一些工作(张春荣等, 2011; Sun *et al.*, 2013a, 2013b; Cai *et al.*, 2015; Qian *et al.*, 2015; 唐冬梅等, 2017; Zhang *et al.*, 2017),但熔融包裹体在元素含量计算以及应用方面与流体包裹体差别较大,故不在本文的讨论范围内。

另外,作为流体包裹体最重要的寄主矿物之一,石英近

年来也受到越来越多的重视,其微量元素被广泛应用于示踪岩浆的来源、演化及混合作用(Müller *et al.*, 2003a, 2005; Larsen *et al.*, 2004, 2009; Breiter and Müller, 2009; Jacamon and Larsen, 2009),沉积碎屑的来源、形成的物化条件以及后期改造过程(Dennen, 1967; Demars *et al.*, 1996; Lehmann *et al.*, 2011; Ramseyer *et al.*, 2013),变质岩的重结晶机制(Monecke *et al.*, 2002; Spear and Wark, 2009; Adachi *et al.*, 2010)以及热液矿床成矿流体演化过程和成矿元素沉淀机制等(Monecke *et al.*, 2002; Landtwing and Pettke, 2005; Rusk *et al.*, 2006, 2008b; Rusk, 2012; Jourdan *et al.*, 2009; Mercer and Reed, 2013)。特别是近十年来石英 Ti 温压计的提出和完善(Wark and Watson, 2006; Thomas *et al.*, 2010, 2015; Huang and Audétat, 2012; Thomas and Watson, 2012),使石英微量元素研究,尤其是 LA-ICP-MS 微区原位研究,为从矿物学的角度研究成岩成矿过程开辟了新思路,为解释热液系统的演化历史提供了更直接的证据(Monecke *et al.*, 2002; 陈小丹等, 2011)。因此,流体包裹体及石英微量元素 LA-ICP-MS 研究,是当今也是今后成矿流体研究的一个重要内容。

最近我们利用矿床地球化学国家重点实验室装备的 GeoLasPro 193nm 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪对流体包裹体及石英微量元素开展了 LA-ICP-MS 研究,建立了相关分析方法,并初步应用于华北克拉通东部鲁西地区的 Cu-Mo 矿成矿机制研究。本文在总结国内外流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 研究的基础之上,结合实验室的建立,对相关分析方法、注意事项及初步应用进行了详细介绍和讨论。

2 流体包裹体 LA-ICP-MS 研究历史及进展

Tsui (1976) 最早使用红宝石调 Q 激光器(Q-switched ruby laser)与摄谱仪(Spectrograph)联用,通过对剥蚀产物的光谱分析,实现了对流体包裹体某些元素(如 Na、Ca、Mn、Mg、Cu)的定性-半定量分析,并成功应用到 Ag-Pb-Zn-Cu 矿床的研究上,从而提出激光分析流体包裹体成分是一项非常具有潜力的方法(Tsui and Holland, 1979)。Bennett and

Grant (1980) 利用该方法发现流体包裹体非常富 Cu 的现象, 提出斑岩型矿床流体可能具有很强的 Cu 搬运能力。Deloué and éloy (1982) 随后对分析仪器作了重大改进, 使用质谱仪与 Nd:YAG 激光器联用 (Laser probe mass spectrography, LPMS), 实现了对石英、萤石和白云石中流体包裹体的定量-半定量分析, 质谱仪的使用标志着 LA-ICP-MS 分析方法雏形的建立, 而 Nd:YAG 激光器后来也被广泛应用。另外, 其也提出了使用飞行时间质谱仪 (Time of flight mass spectrometer) 来提高灵敏度的设想。随后几年流体包裹体激光分析基本上处于沉寂状态, 但到二十世纪八十年代末至九十年代初, 得益于 ICP-MS 技术的发展, 开始大量使用 ICP-MS 与激光联用来研究流体包裹体, 使得流体包裹体 LA-ICP-MS 分析在九十年代集中爆发并逐渐完善 (Shepherd and Chenery, 1995; Ghazi *et al.*, 1996; Moissette *et al.*, 1996; Günther *et al.*, 1997, 1998; McCandless *et al.*, 1997; Audétat *et al.*, 1998; Shepherd *et al.*, 1998; Heinrich *et al.*, 1999; Loucks and Mavrogenes, 1999; Schäfer *et al.*, 1999; Ulrich *et al.*, 1999)。尽管该时期激光剥蚀-电感耦合等离子体原子发射光谱法 (LA-ICP-AES, Boiron *et al.*, 1991; Ramsey *et al.*, 1992; Rankin *et al.*, 1992; Wilkinson *et al.*, 1994) 也同样发展迅速。期间, Shepherd and Chenery (1995) 对流体包裹体 LA-ICP-MS 分析方法做了重要改进, 包括首次使用 Nd:YAG 四倍频紫外激光 (波长 266nm) 替换以前常用的 Nd:YAG 近红外激光 (波长 1064nm) 和红宝石可见光激光 (波长 694nm), 使用可加热样品池及双进气系统, 并结合人工合成石盐包裹体开展分析, 最后分析精度可以优于 30%, 灵敏度可以高于 LA-ICP-AES 两个数量级以上, 让真正实现单个流体包裹体成分的高精度分析成为可能。随后 Günther *et al.* (1997, 1998) 再次改进和完善了分析方法, 首次使用波长更短的 193nm ArF 准分子激光器, 采用逐步剥蚀法 (stepwise ablation), 利用人工合成石英流体包裹体以及 NIST612 为外标、显微测温 NaCl 等效盐度为内标, 使包裹体元素含量检测限降至 10^{-9} 到 10^{-6} 级, 准确度基本上优于 20%。由于该方法无论在剥蚀效果还是在分析精度方面, 较以前的方法都有很大的提高, 自此后, 其所使用的 193nm ArF 准分子激光剥蚀系统成为流体包裹体乃至整个固体地球科学领域微区分析最为常用的激光系统, 建立的分析流程及元素含量计算方法也成为流体包裹体分析的主流方法。Audétat *et al.* (1998) 使用上述方法研究了澳大利亚 Yankee Lode 岩浆-热液锡多金属矿的流体包裹体, 并将研究成果发表于《Science》上。这是首篇发表于《Science》上的流体包裹体 LA-ICP-MS 分析相关的文章, 标志着流体包裹体 LA-ICP-MS 分析方法可靠性及重要性被国际权威认可。之后流体包裹体 LA-ICP-MS 分析方法的应用研究大量涌现, 连续多篇关于 Cu、Au 等成矿元素搬运、沉淀机制的文章发表在《Science》和《Nature》上 (Loucks and Mavrogenes, 1999; Ulrich *et al.*, 1999; Halter *et al.*, 2002), 极大地促进了成矿理论的发展, 特别是 Cu、Au

等成矿元素通过与 HS^- 络合倾向进入气相搬运的认识 (Heinrich *et al.*, 1999), 几乎是相关成矿理论的革命性认识。Heinrich *et al.* (2003) 随后系统总结了流体包裹体 LA-ICP-MS 分析的基本原理和仪器要求、元素含量的计算方法、检测限和准确度的评估、典型应用及存在问题和发展前景等, 为全面了解该方法提供了详尽的信息, 同时也标志着流体包裹体 LA-ICP-MS 分析方法的完善和成熟。值得一提的是, 同时期中国学者已经注意到流体包裹体 LA-ICP-MS 分析的重要性, 如胡圣虹等 (2001) 向国内详细介绍了该方法的基本原理、分析过程和校正方法等, 同时也邀请国外专家向国内介绍相关分析原理及应用 (Ulrich, 2003)。

最近十余年来, 随着仪器技术的发展以及对相关分析方法和应用的进一步研究, 流体包裹体 LA-ICP-MS 研究取得一些新进展:

(1) 在仪器设备方面, 使用波长更短的 157nm 激光替换目前最为广泛使用的 193nm 激光, 可对石英获得完美的剥蚀效果 (Tanner *et al.*, 2013; Zhou *et al.*, 2016), 能够很好地解决 193nm 激光剥蚀石英样品时易碎的问题; 使用飞秒激光 (Krüger *et al.*, 2007; Stoller *et al.*, 2007; Volk *et al.*, 2010; Borisova *et al.*, 2012; Albrecht *et al.*, 2014), 能够降低热效应, 最大可能消除 193nm 激光因热效应导致的元素分馏、成分变化等 (Lambrecht *et al.*, 2008); 使用多接收等离子质谱仪 (MC-ICP-MS) 分析流体包裹体中的 Sr-Pb 同位素比值 (Pettker, 2008; 袁洪林等, 2009; Pettker *et al.*, 2010, 2011), 能够精细示踪成矿物质来源; 使用飞行时间质谱仪 (TOF-ICP-MS), 具有比四级杆质谱仪 (Q-ICP-MS) 更快的扫描速度、更好的离子传输效率, 能够实现所有元素的近同时检测 (Olivo *et al.*, 2006), 是比目前使用最广泛的 Q-ICP-MS 更理想的流体包裹体分析仪器 (Harlaux *et al.*, 2015); 使用高灵敏度扇形磁场等离子质谱仪 (SF-ICP-MS), 具有比 Q-ICP-MS 以及 TOF-ICP-MS 低一个数量级的检测限, 在同等条件下能够对更小的流体包裹体进行测试 (Wälle and Heinrich, 2014); 使用红外显微镜与激光系统联用, 分析不透明-半透明矿石矿物 (如黄铁矿、闪锌矿等) 中的流体包裹体成分 (Kouzmanov *et al.*, 2010), 更能直接反映成矿物质来源及成矿机制;

(2) 在元素含量计算及校正方面, 以电价平衡方法 (Allan *et al.*, 2005) 取代经验的 NaCl 等效盐度方法 (Heinrich *et al.*, 2003), 能够对多元 $NaCl-X_nCl-H_2O$ 体系获得更准确的结果; 根据最新的 $H_2O-NaCl-CaCl_2$ 数字模型 (Steele-MacInnis *et al.*, 2011) 通过显微测温获得固相最终融化温度 (last melting temperature, 冰点或石盐融化温度) 以及倒数第二融化温度 (second-to-last melting temperature, 通常是水石盐融化温度), 求得 Na 和 Ca 的含量及比值并以此作为内标, 对 $H_2O-NaCl-CaCl_2$ 流体包裹体获得很好的结果, 特别适用于富 Ca 体系 (Schlegel *et al.*, 2012); 利用 Pitzer 热力学模型, 通过显微测温获得冰融化温度 (ice melting

temperature) 求得 Na 含量,并用 Na 为内标,可对 H₂O-NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂ 复杂体系流体包裹体获得准确结果,适用于富二价离子(如 Mg、Ca)的流体包裹体(Leisen *et al.*, 2012b);通过全面分析总结不同体系的流体包裹体相变行为,建立了适用于 H₂O-NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂-FeCl₂-FeCl₃ 复杂体系的利用显微测温获得 Na 含量及与其他阳离子比值的方法(Steele-MacInnis *et al.*, 2016),可以很好地解决复杂体系流体包裹体 LA-ICP-MS 分析的内标问题;

(3) 在分析测试方法方面,除了前面提及的建立流体包裹体 Sr-Pb 同位素分析方法以及使用红外显微测温不透明矿物中流体包裹体成分外,主要建立了难测阴离子如 S、Cl、Br 的分析方法(Guillong *et al.*, 2008a; Seo *et al.*, 2009, 2011, 2012; Leisen *et al.*, 2012a; Fusswinkel *et al.*, 2013, 2014; Seo and Zajacz, 2016) 并将其用于探讨成矿流体来源及成矿元素的搬运沉淀机制等;

(4) 在应用方面,通过合成各种流体包裹体,结合 LA-ICP-MS 分析,探讨 Au、Cu、Mo、Pb、Zn、Sn、铂族元素、稀土元素等在熔体-流体-气体中的分馏和搬运-沉淀机制以及模拟不同地质过程中的元素地球化学行为(Hanley *et al.*, 2005; Simon *et al.*, 2005, 2007; Duc-Tin *et al.*, 2007; Spandler *et al.*, 2007; Ulrich and Mavrogenes, 2008; Zajacz *et al.*, 2008, 2011; Simon and Pettke, 2009; Frank *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2016; Guo and Audétat, 2017) 特别是探讨了气相搬运 Cu、Au 等成矿元素的现象及机理(Williams-Jones and Heinrich, 2005) 以及流体包裹体被捕获后的元素扩散作用(Zajacz *et al.*, 2009) 等;通过对比含矿与不含矿岩浆-热液系统中熔融/流体包裹体成分,揭示岩浆-热液成矿的控制因素(Klemm *et al.*, 2007; Audétat *et al.*, 2008) 特别认识到成矿岩体在初始出溶的岩浆流体中更富成矿元素的现象以及流体不混溶在形成不同矿种中的重要作用(Audétat *et al.*, 2008);另外,除了继续对传统的斑岩型矿床进行研究(Klemm *et al.*, 2007; Rusk *et al.*, 2008a; Pettke *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; Seo *et al.*, 2012), 对中低温或低盐度矿床也开展了研究,如对造山型金矿,认识到原岩预富集在高品位矿床形成中可能起决定性作用(Rauchenstein-Martinek *et al.*, 2014) 以及确定了成矿流体可以完全来自变质流体而没有任何岩浆-热液流体的加入(Fusswinkel *et al.*, 2017);对赋存在沉积岩中的卡林型金矿,认识到水-岩相互作用对矿质沉淀的重要性(Su *et al.*, 2009) 以及成矿流体可能来源于岩浆-热液(Large *et al.*, 2016);对 U 矿床,认识到大规模地表卤水(蒸发海水)的深循环对成矿的重要意义(Richard *et al.*, 2016);对 MVT 型 Pb-Zn 矿,认识到流体混合作用(如富金属的卤水与天水混合)对矿质沉淀的重要促进作用(Stoffell *et al.*, 2008; Fusswinkel *et al.*, 2013; Pelch *et al.*, 2015);对浅成低温 Au-Ag 矿,提出成矿物质可能由中偏碱性流体搬运并在绝热沸腾过程中沉淀(Simpson *et al.*, 2015)。

3 石英微量元素研究及 LA-ICP-MS 分析

作为典型的 Si-O 四面体结构,很少有元素能够取代石英中的 Si⁴⁺ 而使石英成为地球上最纯净的矿物之一(Götze, 2012)。虽然如此,一些元素仍然可以进入石英,尽管多数含量可能低于 1×10^{-6} (Götze, 2012)。Müller *et al.* (2012) 统计了几千个 LA-ICP-MS 分析数据,发现石英中含量大于 1×10^{-6} 的元素通常有 Al、Ti、Na、Ca、K、Li、Fe、Cl、P、B 和 Ge, 含量在 1×10^{-9} 到 1×10^{-6} 之间的有 Pb、Br、Mn、Rb、Sr、Be、Ba、Zn、As、Ce、Cr、Cs、La、Ga、V、Nd、W、I、Co、Th、U、Ta、Ag、Sc、Sm、Dy、Yb、Eu 和 Hg, 而少于 1×10^{-9} 的有 Hf、In、Tb、Lu 和 Au。微量元素进入石英晶格的方式主要有 3 种(Götze *et al.*, 2004; Jacamon and Larsen, 2009): (1) 单离子替换,即具有相同电价的阳离子替换 Si⁴⁺, 如 Ti⁴⁺、Ge⁴⁺ 和 Ga⁴⁺ 等; (2) 离子团替换,如 Al³⁺ 和相邻的 P⁵⁺ 替换 Si⁴⁺; (3) 电价补偿替换,如三价阳离子 Al³⁺ 或 Fe³⁺ 替代 Si⁴⁺ 形成 [AlO₄/M⁺]⁰ 或 [FeO₄/M⁺]⁰ 结构中心,其中 M⁺ 充当电价补偿离子,一般为碱金属离子如 H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺。除了上述方式,Cl、Br、Ti、Al、Na、K、Ca、Mg、Mn、Sr、Ba、Cs、Rb、Fe、Cr、Co、Cu、Mn、Pb、Sc、W、U 和 REE 同样可以以矿物/流体包裹体的方式存在于石英中(Götze, 2009)。一般而言,Al、Ti、Fe、Li、Na 和 K 被认为是热液石英中最常见的替代硅的微量元素(陈小丹等, 2011)。石英晶格中的微量元素含量主要取决于石英的形成环境,即石英结晶时的温度、压力、结晶速度、熔体或流体组成、成矿流体的 pH 值以及石英形成以后所处的物理化学条件等(Götze *et al.*, 2001, 2004; Landtwing and Pettke, 2005; Rusk *et al.*, 2006, 2008b, 2011; Jourdan *et al.*, 2009; 陈剑锋和张辉, 2011)。近年来发现石英中的 Ti 含量与温度、压力具有很好的相关性,从而提出了 Ti 温压计(Wark and Watson, 2006; Thomas *et al.*, 2010; Huang and Audétat, 2012)。该温压计自提出后,已被广泛应用于计算岩浆岩、变质岩、伟晶岩甚至热液脉的温压条件等(Breiter *et al.*, 2012, 2013; Haertel *et al.*, 2013; Tanner *et al.*, 2013; Müller *et al.*, 2015; Maydagán *et al.*, 2015)。

石英微量元素研究已有长达七十年以上的研究历史(Bray, 1942; Tatekawa, 1954)。早期的研究主要使用矿物颗粒光谱法(Bray, 1942; Tatekawa, 1954; Stavrov, 1961; Dennen, 1964, 1966, 1967; Dennen *et al.*, 1970; Suttner and Leininger, 1972), 该方法尽管能够实现某些元素的定量分析,但无论从分析精度还是分析元素种类方面都不是很理想。二十世纪八十年代末及之后,随着 ICP-MS 技术的发展,开始使用溶解石英颗粒并用质谱仪分析其微量元素的方法(Rossmann *et al.*, 1987; Rovetta *et al.*, 1989; Larsen *et al.*, 2000; Monecke *et al.*, 2002; Götze *et al.*, 2004), 同时也有学者采用中子活化法(Götze *et al.*, 1992; Götze and Lewis, 1994)、粒子诱导 X 射线发射法(PIXE, Bruhn *et al.*, 1996)

以及电子顺磁共振法 (EPR, Götze and Plötze, 1997; Gurbanov *et al.*, 1999) 等。此外, 离子探针也很早被用于石英微量元素研究 (Hervig and Peacock, 1989; Rovetta *et al.*, 1989; Perny *et al.*, 1992)。最近二十年来, 石英微量元素分析方法更加多样化, 特别是具有高空间分辨率的微区原位分析方法, 如电子探针 (EPMA, Müller *et al.*, 2003b; Donovan *et al.*, 2011; Kronz *et al.*, 2012; Tanner *et al.*, 2013; Lambrecht and Diamond, 2014)、二次离子探针 (SIMS, Demars *et al.*, 1996; Watt *et al.*, 1997; Müller *et al.*, 2003b; Jourdan *et al.*, 2009; Lehmann *et al.*, 2009; Spear and Wark, 2009; Behr *et al.*, 2011) 和 LA-ICP-MS (Flem *et al.*, 2002; Müller *et al.*, 2003b; Rusk *et al.*, 2011; Jourdan *et al.*, 2009; Tanner *et al.*, 2013; Audétat *et al.*, 2015; Maydagán *et al.*, 2015; Cruz-Urbe *et al.*, 2017) 被大量用于石英微量元素研究。这些微区分析方法各有优劣, 如 EPMA 具有最高的空间分辨率 (几个 μm) 能够实现非破坏性的高准确度分析, 其缺点是检测限较高, 受运行条件、本底含量以及本底扣除方式影响较大, 通常只能分析原子量相对较大 (Na 及以上的) 且含量较高的 Al、K、Ti、Fe 和 Na 等元素 (Müller *et al.*, 2003b; Donovan *et al.*, 2011; Kronz *et al.*, 2012; Audétat *et al.*, 2015); SIMS 具有最高的灵敏度和分析精度, 并能分析石英中重要元素 H, 但目前缺乏高质量的基体匹配外标 (Müller *et al.*, 2003b; Jourdan *et al.*, 2009; Rusk, 2012; Audétat *et al.*, 2015) 并且分析成本较高; LA-ICP-MS 能够同时分析几十种元素且具有较低的检测限 (10^{-9} 至 10^{-6}) 和足够高的精度 (Flem *et al.*, 2002; Müller *et al.*, 2003b; Flem and Müller, 2012; Rusk, 2012), 但其空间分辨率相对较低, 且为破坏性分析, 受不同元素的干扰、分馏效应以及记忆效应的影响较大 (Audétat *et al.*, 2015)。总体而言, LA-ICP-MS 方法由于简单快捷、低成本、低检测限以及多元素检测的特点而受到更多的青睐, 其应用也越来越广。结合阴极发光 (SEM-CL) 以及 EPMA 的分析效果更佳。

自从 Flem *et al.* (2002) 使用 LA-ICP-MS 分析石英微量元素以来, 经过十多年的发展, 石英微量元素 LA-ICP-MS 研究无论在分析方法还是在地质应用方面, 都取得较多进展, 主要包括:

(1) 在分析方法方面, 建立准确测试石英微量元素含量的分析流程, 特别是元素分馏、同位素或多原子干扰的扣除和校正方法, 并与 EPMA 和 SIMS 分析结果对比, 确定 LA-ICP-MS 分析的可靠性及其优劣特点 (Flem *et al.*, 2002; Müller *et al.*, 2003b; Jourdan *et al.*, 2009); 建立了石英微量元素 mapping 方法, 实现各种微量元素分布情况的可视化 (Rusk *et al.*, 2011); 寻找适用于微区分析的天然石英标样, 并给出推荐值 (Audétat *et al.*, 2015); 使用碰撞反应池和天然石英标样, 建立更准确的石英 Ti 测试方法 (Cruz-Urbe *et al.*, 2017)。

(2) 在应用方面, 通过测试石英中 Ti 含量, 结合石英 Ti

温压计, 探讨成岩 (Breiter *et al.*, 2012, 2013; Huang and Audétat, 2012; Müller *et al.*, 2015)、成矿 (Tanner *et al.*, 2013; Maydagán *et al.*, 2015) 和变质作用 (Haertel *et al.*, 2013) 的温压条件; 结合 CL 图像, 探讨 CL 发光特征与微量元素的对应关系, 揭示石英沉淀的流体化学条件, 认识到石英生长速率、流体组份、pH 及温度对石英微量元素含量和 CL 发光性的重要控制作用 (Landtwing and Pettke, 2005; Rusk *et al.*, 2006, 2008b, 2011; Götte *et al.*, 2011; Jourdan *et al.*, 2009) 特别是发现流体包裹体与寄主矿物石英之间的元素再平衡与 CL 暗斑之间的内在关系 (Lambrecht and Diamond, 2014); 应用于岩浆石英, 通过微量元素含量及比值变化, 探讨岩浆的来源及演化过程 (Larsen *et al.*, 2004; Breiter and Müller, 2009; Jacamon and Larsen, 2009); 应用于热液石英, 探讨流体来源、演化及矿质沉淀机制等 (Allan and Yardley, 2007; Tanner *et al.*, 2013; Maydagán *et al.*, 2015)。

4 仪器设备和实验条件

4.1 仪器设备

对流体包裹体和石英 LA-ICP-MS 分析而言, 激光剥蚀系统的选择非常重要。石英性脆硬度高, 对紫外激光吸收弱, 容易在剥蚀过程中发生碎裂, 因此对激光波长、能量及其稳定性要求很高。另外, 热液矿床的流体包裹体通常 $10 \sim 20 \mu\text{m}$, 在如此小的尺寸下要区分包裹体的不同相态 (如气相、液相、子矿物相等), 这对仪器观察系统的要求非常高, 空间分辨率至少要达到几微米级。此外, 由于流体包裹体通常赋存在寄主矿物的表面之下, 并且不同期次的包裹体可能相互共存或穿插, 要实现很好的观察识别, 这要求激光系统同时配备具有反射光、透射光和偏光的岩相学级显微镜。目前流体包裹体分析最为常用的激光为 193nm 紫外激光, 虽然最近使用的 157nm 激光比 193nm 激光更适合剥蚀石英, 但目前基本上还未实现商业化。飞秒激光尽管能够消除热效应, 但目前技术没有 193nm 激光成熟, 且比 193nm 激光昂贵。作为设计初衷之一就是分析流体包裹体的仪器, GeoLas 193nm 准分子激光剥蚀系统 (Günther *et al.*, 1997, 1998) 是目前地质领域用到的同类型激光中具有最高能量密度的 (最高达 $45 \text{J}/\text{cm}^2$) 激光系统, 另外其配备了奥林巴斯偏光显微镜, 能够实现与普通岩相学观察同步的研究, 因此是开展流体包裹体 LA-ICP-MS 分析的较佳仪器。至于 ICP-MS, 目前最为常用的是 Q-ICP-MS, 其次为 SF-ICP-MS、TOF-ICP-MS 和 MC-ICP-MS。前文述及, SF-ICP-MS 具有很高的灵敏度和最低的检测限, 可以分析更小的流体包裹体 (Wälle and Heinrich, 2014), 但较长的数据采集时间限制了其分析元素数量不如 Q-ICP-MS 和 TOF-ICP-MS (Harlaux *et al.*, 2015)。TOF-ICP-MS 对所有元素具有快速的、近于同时的数据采集, 因此在分析精度和降低检测限方面比 Q-ICP-MS 效果好, 特别适合于瞬时信号分析的流体包裹体测试 (Harlaux *et al.*, 2015), 但其商业

化程度及技术成熟度目前不如 Q-ICP-MS。MC-ICP-MS 具有比 Q-ICP-MS 更高的灵敏度和更低检测限,特别是能分析同位素,但在分析元素数量方面不如 Q-ICP-MS (Harlaux *et al.*, 2015) 并且其仪器成本远高于 Q-ICP-MS。综合考虑分析精度、准确度、技术成熟度以及性价比等方面的因素, Q-ICP-MS 是目前分析流体包裹体成分比较合适的仪器。

矿床地球化学国家重点实验室于 2015 年购置了 GeoLasPro 193nm 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 7900 等离子体质谱仪用以开展流体包裹体成分分析。为尽可能降低本底,我们安装了气体过滤器对气体进行了净化处理。另外值得一提的是,样品池的形状、大小对流体包裹体分析成功与否至关重要。为了尽可能提高信噪比和降低检测限,小体积样品池(1~5 cm³)对分析流体包裹体更合适 (Heinrich *et al.*, 2003)。GeoLas 激光剥蚀系统的原配样品池为圆形大体积(~35 cm³),直接使用,信号波动大、冲洗效率低,无法开展流体包裹体测试。在参考国内外同行实验室样品池设计的基础之上,并考虑到不同形状和大小样品放置的便利性,我们重新设计了体积约 8 cm³ 的样品池。新样品池无论在信号稳定性还是在消除位置效应和提高冲洗效率方面都较原配样品池有很大的提高。国内有实验室使用信号平滑器对信号稳定性进行优化,获得了很好的效果(涂湘林等, 2011; Hu *et al.*, 2015),但使用平滑器通常会导致信号有几秒的延迟。对一般固体样品分析而言,只要将激光聚焦样品表面,在设定的剥蚀时间范围内,通常不太需要关注信号随剥蚀深度的变化,并且信号的延迟对分析结果的影响不大,但对包裹体这种赋存在寄主矿物表面之下的、具有深度依赖性的测试对象来说,需要即时观察信号随剥蚀时间和深度的变化,信号的延迟会导致无法准确判断剥蚀进度,因此其不适合使用信号平滑器,或者说不适合使用具有信号延迟效应的信号平滑器。

4.2 样品准备及实验条件

为了确定合适的外标样品、校正方法以及不同元素的检测限,实验室首先对国际上常用的玻璃质标样 NIST610、NIST612、GSE-1G、GSD-1G、BCR-2G、BHVO-2G 和 BIR-1G 进行测试,然后对人工合成流体包裹体进行分析,同时对国际上推荐的石英标样 (Audétat *et al.*, 2015) 进行了对比测试。流体包裹体的合成以纯净人造石英柱为寄主矿物,采用先热淬火、再 NaOH 碱溶液侵蚀的方法使石英柱产生利于包裹体发育的裂纹,然后利用活塞圆筒使石英柱裂纹在 800℃、0.5 GPa 条件下在 X_nCl-H₂O 溶液中愈合形成气液两相流体包裹体,相关实验方法和流程详见 Zhou *et al.* (2016)。两种体系的流体包裹体被合成,一种为简单的 NaCl-H₂O 体系,添加的组份为 NaCl = 10%, Rb = 300 × 10⁻⁶, Cs = 200 × 10⁻⁶。根据 Bodnar (1993) 针对 NaCl-H₂O 体系提出的盐度-冰点公式(盐度 = 0.00 + 1.78T - 0.0442T² + 0.000557T³, T 为冰点温度℃),该类包裹体的理论冰点为 -6.6℃,使用冷热台显

微测温实测获得的冰点为 -6.7 ± 0.2 (n = 10, 1SD), 对应盐度为 10.1 ± 0.2% NaCleqv。实测冰点变化较小并且与理论冰点在误差范围内一致,表明合成的包裹体成分是均匀的、准确的,可以作为标准样品开展 LA-ICP-MS 分析。另一类包裹体为 NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O 体系,添加的组份为 NaCl = 5.21%, KCl = 3.91%, CaCl₂ = 5.67%, Rb = 300 × 10⁻⁶, Cs = 200 × 10⁻⁶。根据 Heinrich *et al.* (2003) 针对流体包裹体 LA-ICP-MS 分析提出的等效盐度经验计算公式(NaCleqv (%)) = C_{NaCl} + 0.5 × [C_{KCl} + C_{FeCl₂} + C_{CaCl₂} + ...], 该类包裹体的理论等效盐度为 10% NaCleqv。然而通过冷热台显微测温实测获得的冰点为 -10.4 ± 0.3℃ (n = 16, 1SD), 根据 Bodnar (1993) 的公式,其等效盐度为 14.4 ± 0.3% NaCleqv。两种方法得出的等效盐度相差较大。由于等效盐度将作为内标计算流体包裹体的元素含量 (Günther *et al.*, 1998; Heinrich *et al.*, 2003), 到底哪种等效盐度更适合流体包裹体 LA-ICP-MS 分析, 后文将进行详细讨论。将玻璃质标样、人工合成流体包裹体标样和石英标样分别制成适合样品池放置的环氧树脂靶, 抛光并露出样品表面。实验过程中采用 He 气作为剥蚀物质的载气,并在进入 ICP-MS 前经 T 形三通接口与 Ar 气混合。在激光参数设置方面,通过对流体包裹体寄主矿物石英以及石英标样的反复试验,最佳剥蚀参数设置为激光能量 100J, 能量密度 10J/cm², 脉冲 10Hz。值得注意的是,在满足剥蚀要求的情况下,尽可能使用低能量密度,过高的能量密度会极大地缩短剥蚀物镜的寿命。为与流体包裹体和石英测试保持一致,对玻璃质标样也使用上述参数。关于激光束斑,根据合成包裹体大小的变化范围(多数 10~60 μm, 集中在 10~30 μm) 我们首先使用了 16 μm、24 μm、32 μm、44 μm 和 60 μm 对玻璃质外标开展测试,确定激光束斑在 ≥24 μm 的情况下对分析结果准确度影响不大。最后考虑到无论是合成还是天然流体包裹体一般都小于 30 μm, 并且地质样品激光分析最为常用的束斑也为 30~40 μm, 因此在本次分析过程中我们选择 32 μm 作为固定束斑对玻璃质及石英标样进行测试,而对流体包裹体,根据其大小调整束斑,总体上变化在 16~60 μm 之间,尽可能使用 32 μm 与外标保持一致。

在测试之前用 NIST610 对 ICP-MS 性能进行优化,使仪器达到最佳的灵敏度和电离效率(U/Th ≈ 1)、尽可能小的氧化物产率(ThO/Th < 0.3%) 和低的背景值。仪器的详细参数见表 1。剥蚀过程中采用点剥蚀模式,对硅酸盐样品,每个点先采集约 20 秒的背景信号,然后 50 秒的样品信号,最后 20 秒等待信号下降至背景,总共 90 秒的采集时间。对流体包裹体,同样先采集 20 秒的背景,但由于寄主矿物石英的信号衰减较快,选择包裹体信号出现之前或者之后的石英信号都难以准确扣除寄主矿物的信息,因此我们采用两阶段剥蚀方法,第一阶段剥蚀石英至出现流体包裹体信号,待所有信号降至背景(包括寄主矿物的信号,一般会在 50 秒内完成,无论包裹体大小及赋存深度),选择包裹体附近的纯净石英进行第二阶段剥蚀,专门采集石英信号用以扣除寄主矿物的

表 1 分析仪器及相关参数

Table 1 Instruments and analytical conditions used for the LA-ICP-MS measurements

激光剥蚀系统	GeoLasPro 193nm
输出能量(J)	100
能量密度(J/cm ²)	10
束斑大小(μm)	玻璃质及石英标样:32 流体包裹体:16~60
脉冲频率(Hz)	10
载气(L/min, He)	0.6
电感耦合等离子体质谱仪	Agilent 7900
RF power (W)	1450
Cooling gas flow (L/min, Ar)	15
Makeup gas flow (L/min, Ar)	1.0
Dwell time (ms)	10
检测元素	⁷ Li、 ⁹ Be、 ¹¹ B、 ²³ Na、 ²⁴ Mg、 ²⁷ Al、 ²⁹ Si、 ³¹ P、 ³⁹ K、 ⁴⁴ Ca、 ⁴⁵ Sc、 ⁴⁷ Ti、 ⁵¹ V、 ⁵² Cr、 ⁵⁵ Mn、 ⁵⁷ Fe、 ⁵⁹ Co、 ⁶⁰ Ni、 ⁶⁵ Cu、 ⁶⁶ Zn、 ⁶⁹ Ga、 ⁷² Ge、 ⁷⁵ As、 ⁷⁷ Se、 ⁸⁵ Rb、 ⁸⁸ Sr、 ⁸⁹ Y、 ⁹⁰ Zr、 ⁹³ Nb、 ⁹⁸ Mo、 ¹⁰⁷ Ag、 ¹¹⁸ Sn、 ¹²¹ Sb、 ¹³³ Cs、 ¹³⁷ Ba、 ¹³⁹ La、 ¹⁴⁰ Ce、 ¹⁴¹ Pr、 ¹⁴⁶ Nd、 ¹⁴⁷ Sm、 ¹⁵³ Eu、 ¹⁵⁷ Gd、 ¹⁵⁹ Tb、 ¹⁶³ Dy、 ¹⁶⁵ Ho、 ¹⁶⁶ Er、 ¹⁶⁹ Tm、 ¹⁷² Yb、 ¹⁷⁵ Lu、 ¹⁷⁸ Hf、 ¹⁸¹ Ta、 ¹⁸² W、 ¹⁹⁷ Au、 ²⁰⁵ Tl、 ²⁰⁹ Bi、 ²⁰⁸ Pb、 ²³² Th、 ²³⁸ U
外标	NIST610 和 GSE-1G
内标	玻璃质及石英标样:无内标、Si 归一化;流体包裹体:NaCl 等效盐度转换为 Na 含量

信息 总采集时间为 150 秒。该方法的优点是,除了能更准确地扣除寄主矿物信息,还可同时获得寄主矿物元素含量。所有元素的 Dwell time 统一设置为 0.01 秒,元素的选择见表 1。值得一提的是,由于石英在 193nm 准分子激光剥蚀过程中很容易发生碎裂,为了避免碎裂的发生,国际上有实验室采用逐步剥蚀方法(stepwise ablation, Günther *et al.*, 1998; Heinrich *et al.*, 2003)即先用小束斑激光初步打开流体包裹体,然后用大束斑激光包裹整个包裹体进行剥蚀。该方法极大地提高了流体包裹体剥蚀的可控性以及数据的重现性(Günther *et al.*, 1998)。然而 Pettke *et al.* (2012)认为逐步剥蚀方法存在一些缺点,如会导致更多的表面污染、降低信噪比、增大检测限以及在实际操作中难以实现激光束斑的快速切换等,从而主张使用直接剥蚀法(straight ablation),即用比包裹体略大的激光束斑剥蚀到底。综合考虑上述两种方法的优缺点以及本实验室的实际情况,我们采用直接剥蚀法。测试表明,采用直接剥蚀法,对人工合成流体包裹体的剥蚀成功率可达 80% 以上,但对天然样品,成功率相对较低且不同样品变化很大,大致在 30% ~ 70% 之间。

5 数据处理及结果

5.1 数据处理流程

玻璃质标样及石英标样的测试数据用 ICPMSDataCal 软件(Liu *et al.*, 2008)处理,流体包裹体测试数据用 SILLS (Guillong *et al.*, 2008b)处理。关于硅酸盐样品分析的外标

选择,国际上最为常用的外标为美国国家标准与技术局(NIST)合成的 NIST610 和 NIST612 (Jochum and Stoll, 2008; 刘勇胜等, 2013)。这两个标样的优点在于其微量元素种类齐全、含量高且均匀(>60 个微量元素, NIST610 微量元素含量主要集中在 $400 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$, NIST612 集中在 $30 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$),缺点是其主量元素组成(主要为 SiO₂、Na₂O、CaO 和 Al₂O₃)明显不同于天然样品,因此可能会因基体效应而导致严重的分析误差(Jochum and Stoll, 2008)。近年来越来越多的研究表明,用 NIST61X 做外标确实会因基体效应而导致元素分馏(Jochum *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2011)特别是对含 Fe 高的硅酸盐样品(Gaboardi and Humayun, 2009),因此 NIST61X 并不是分析天然硅酸盐样品的最佳标样(Liu *et al.*, 2008)。为解决 NIST61X 因基体问题而导致的分析误差,美国地质调查局(USGS)合成了具有天然玄武岩主量元素组成但添加了其他微量元素的 GS 系列标准玻璃(Guillong *et al.*, 2005; Jochum *et al.*, 2005),其中的 GSE-1G 微量元素含量主要变化在 $400 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6}$ 之间,大致与 NIST610 相当, GSD-1G 主要在 $40 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ 之间,与 NIST612 相当。GS 系列标准玻璃因其高微量元素含量以及弱的基体效应有望取代 NIST61X 成为理想的地质样品分析标样(Jochum and Stoll, 2008)。另外 BCR-2G、BHVO-2G 和 BIR-1G 具有天然玄武岩成分,也是较为常用的外标样品,但是这些标样的微量稀土元素,特别是稀土元素含量很低(小于 1×10^{-6} 到小于 10×10^{-6}),并不是理想的普适性外标,但是可以作为已知样品进行对比分析,从而

检验实验室对元素准确度以及检测限的控制能力。至于流体包裹体分析的外标样品,国际上使用的基本上都是 NIST610 或 NIST612。

玻璃质标样和石英元素含量的计算,通过反复对比,我们采用 Liu *et al.* (2008) 推荐的多外标、无内标法(总量归一化法)同时选择 Si 作为归一化元素消除激光剥蚀量变化(如样品位置、聚焦程度不同)对灵敏度漂移的影响(Liu *et al.*, 2008; 刘勇胜等, 2013)。相关原理及计算公式详见 Liu *et al.* (2008) 和刘勇胜等(2013)。流体包裹体元素含量的计算,在使用 NIST610 或 GSE-1G 为外标的基础之上,采用国际上最为常用的 NaCl 等效盐度为内标的计算方法(Günther *et al.*, 1998; Heinrich *et al.*, 2003)其基本计算过程为:

$$\xi_i^{is} = \frac{I_i^{STD}}{I_{is}^{STD}} \cdot \frac{C_{is}^{STD}}{C_i^{STD}} \quad \text{或} \quad \xi_i^{is} = \frac{I_i^{STD}}{C_i^{STD}} / \frac{I_{is}^{STD}}{C_{is}^{STD}} \quad (1)$$

$$C_i^{SAMP} = \frac{I_i^{SAMP}}{I_{is}^{SAMP}} \cdot \frac{C_{is}^{SAMP}}{\xi_i} \quad (2)$$

公式中 i 代表任意元素, is 代表内标元素, I 代表元素 i 的净信号强度(样品信号减去背景信号,对包裹体而言,背景信号包括气体背景以及寄主矿物背景), C 代表元素含量, $SAMP$ 为待测样品, STD 为外标样品, ξ_i 为标样中任意元素相对于内标元素的分析灵敏度。公式(1)中,外标样品的元素含量 C 已知,相应元素的信号强度 I 通过 ICP-MS 测得,因此可求得 ξ_i 。将 ξ_i 带入公式(2)中,只要通过显微测温获得流体包裹体的等效盐度,将等效盐度转换为 Na 含量($C_{Na} = C_{NaCl} \times 23/58.45$)并将其作为内标元素 is , 就可以获得测试样品中任意元素 i 的含量。显微测温获得等效盐度的基本原理是根据流体包裹体的 PVTX 性质,前人对 NaCl-H₂O、KCl-H₂O、CaCl₂-H₂O、NaCl-KCl-H₂O 和 NaCl-CaCl₂-H₂O 等二元到三元体系研究得较多,但对复杂的四元(NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O)或者更多元体系研究得较少。在实际矿床研究中,很少存在纯的 NaCl-H₂O 体系,更多的可能是 NaCl ± KCl ± CaCl₂-H₂O 多元体系,因此如何将显微测温结果转换为适合于 LA-ICP-MS 分析的等效盐度,获得最准确的内标元素含量,对测试结果的准确性至关重要。对 XCl_n-H₂O 体系流体包裹体而言,NaCl 等效盐度可以表达为(Allan *et al.*, 2005):

$$NaCleqv \% \approx C_{NaCl} + A \cdot \sum [X_i Cl_{ni}] \quad (3)$$

式中 A 为不同氯化物对等效盐度贡献的权重因子。Heinrich *et al.* (2003) 根据 XCl_n-H₂O 体系,特别是 NaCl-KCl-H₂O 和 NaCl-CaCl₂-H₂O 体系溶解度-冰点变化关系,获得一个 A 为 0.5 的经验公式:

$$NaCleqv \% = C_{NaCl} + 0.5 \times [C_{KCl} + C_{FeCl_2} + C_{CaCl_2} + \dots] \quad (4)$$

利用该公式可以简单快速地获得等效盐度,即不用考虑不同氯化物对等效盐度贡献的不同,除 NaCl 外其余氯化物的权重因子都设为 0.5。由于其非常便利,自提出后受到广泛应用。Allan *et al.* (2005) 将上述方法称之为质量平衡方法,但他通过人工合成流体包裹体发现,使用该方法获得的

结果总体偏高,如 Na 高于理论值 3% ~ 27%,因此提出另一种计算方法,即电价平衡方法:

$$mCl = mNa + \sum_i n_i \cdot mX_i \quad (5)$$

$$mNa = mCl \cdot \left(1 + \sum_i \frac{n_i \cdot mX_i}{mNa} \right) \quad (6)$$

公式中 m 代表摩尔浓度(mol/kg), n_i 为 Na 以外的氯化物阳离子电价, X_i 为氯化物阳离子。该方法的基本原理是 Cl 与阳离子之间的电价平衡(公式 5)。首先通过显微测温获得等效盐度并求得 Cl 的含量,再通过 ICP-MS 获得其他阳离子与 Na 之间的比值(mX_i/mNa),然后通过公式(6)求得 Na 的含量并将其作为内标,最后获得所有待测元素的含量。Allan *et al.* (2005) 通过合成 NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O、NaCl-KCl-CaCl₂-MnCl₂-MgCl₂-H₂O 以及 NaCl-KCl-CaCl₂-MnCl₂-FeCl₂-H₂O 等流体包裹体证明电价平衡方法比 Heinrich *et al.* (2003) 的质量平衡方法更可靠,如 Na 的相对误差可以从 27% 降到 ± 16% 以内。以本次合成的 NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O 包裹体为例,主要氯化物的理论值为 NaCl = 5.21%, KCl = 3.91%, CaCl₂ = 5.67% (忽略微量元素 Rb = 300 × 10⁻⁶ 和 Cs = 200 × 10⁻⁶)。等效盐度按照 Heinrich *et al.* (2003) 的质量平衡方法计算为 NaCleqv = 5.21% + 0.5 × [3.91% + 5.67%] = 10%,但是实测的冰点为 -10.4 ± 0.3°C (n = 16, 1SD) 根据 Bodnar (1993) 的冰点-盐度公式获得的等效盐度为 14.4 ± 0.3% NaCleqv, 二者相差约 30%。换句话说,如果我们使用实测冰点对应的等效盐度为内标,根据 Heinrich *et al.* (2003) 的方法计算,会高估盐度约 30%。如果按照电价平衡方法计算,Cl 的理论含量为 8.65% (= 5.21% × 35.45/58.45 + 3.91% × 35.45/74.45 + 5.67% × 70.9/110.9), 实测值以盐度 14.4% NaCleqv 计算则为 8.73% (= 14.4% × 35.45/58.45), Cl 的理论值比实测值仅低约 1%,二者非常接近,因此电价平衡方法更适合于多元 XCl_n-H₂O 体系流体包裹体分析。两种计算方法的结果对比详见后文。另外需要指出的是,天然流体包裹体中 XCl_n-H₂O-CO₂ 包裹体普遍存在,但目前少有实验对这类含 CO₂ 包裹体进行人工合成并开展 LA-ICP-MS 分析,那么上述计算方法是否适合含 CO₂ 包裹体? 考虑到元素含量的计算主要基于内标元素 Na,因此只要通过其他方法能够准确获得内标元素的含量(对含 CO₂ 包裹体而言,可通过笼合物溶化温度获得等效盐度),就可以获得可靠的结果,而与是否含 CO₂ 无关。

5.2 分析结果

为了验证 NIST610 做外标的适用性以及 GSE-1G 是否具有更好的效果,我们分别用 NIST610 和 GSE-1G 做外标,对玻璃质标样 NIST612、GSD-1G、BCR-2G、BHVO-2G、BIR-1G 以及石英和人工合成包裹体标样进行了对比分析。

5.2.1 玻璃质标样

当使用 NIST610 为外标时,与其具有相似主量元素组成的 NIST 612 显示最好的测试结果。在激光束斑 32 μm、脉冲

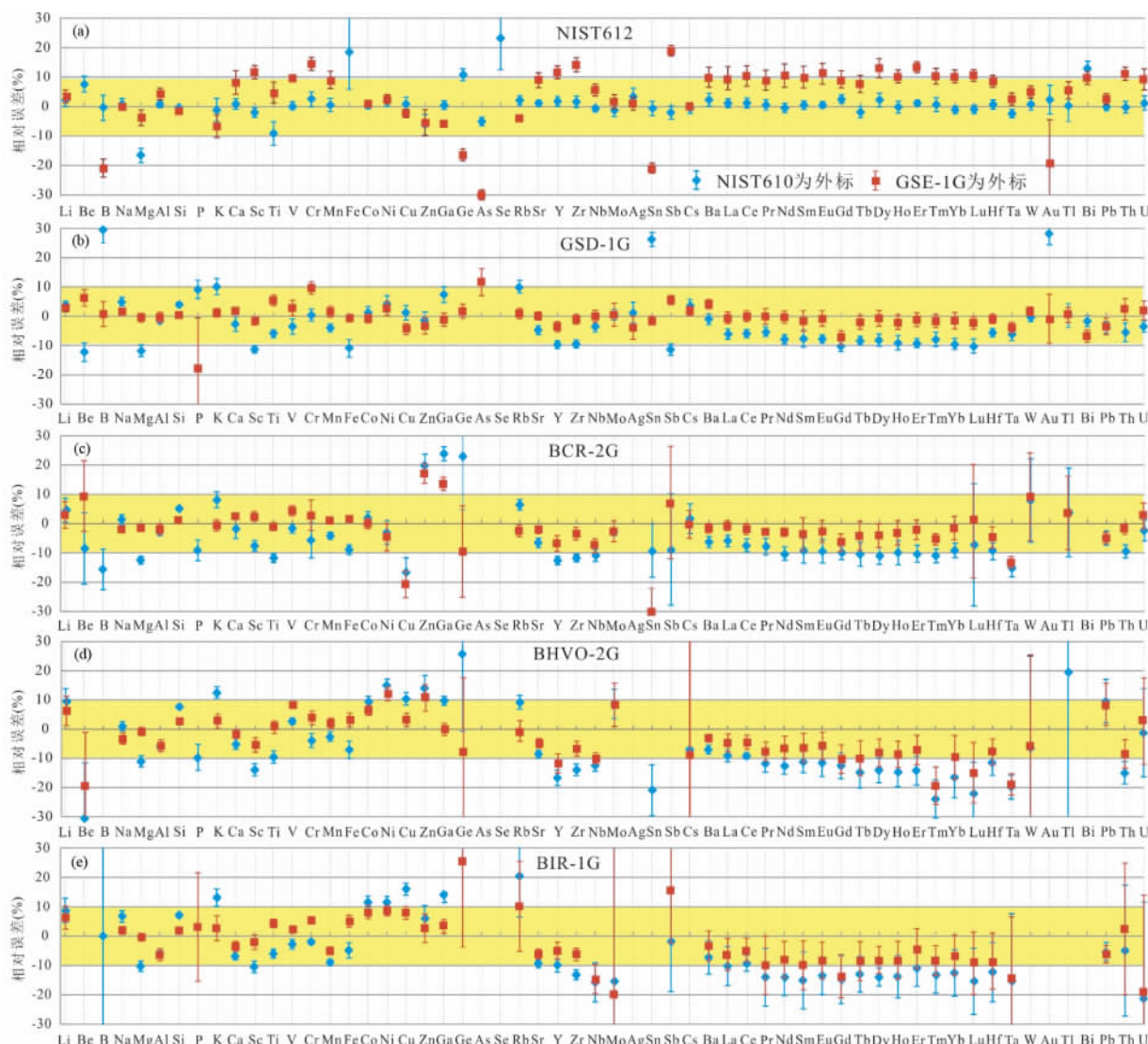


图1 玻璃质标样 LA-ICP-MS 测试值与标准值的相对误差
 相对误差 = 100% × (测试值 - 标准值) / 标准值, 竖线代表多次测量的相对标准偏差

Fig. 1 Relative deviations of element concentrations in the reference glasses calibrated against the preferred values

10Hz 的条件下 9 次测量 58 个元素的相对标准偏差 (RSD), 除了 P(17%)、Fe(13%) 和 Se(11%) 外, 其余元素为 1% ~ 5% 90% 以上的元素变化在 1% ~ 3% 之间 (图 1a), 这表明仪器稳定性以及测试结果的重现性都很好。在准确度方面, 除了 P(相对误差 30% ~ 100%)、Fe 和 Se(相对误差 20% ~ 40%)、Mg、Ge 以及 Bi(相对误差 ±10% ~ 20%) 具有较大的相对误差外, 其余元素基本上都在 ±10% 以内 (图 1a), 在分析的 58 个元素中 47 个元素在 9 次测试过程中的相对误差均在 ±5% 以内, 这表明绝大部分元素的测试结果准确度较高, 同时也表明 NIST610 适用于与其具有相似基体组成的硅酸盐分析。值得注意的是, 在相对标准偏差和相对误差都较大的几个元素中, P 是主量元素 (环境本底很高) 且在 NIST612 中含量极低 (< 0.01%), 测试过程中信噪比低, 再加上其具有很高的电离能 (> 8eV), 很难被 ICP-MS 电离, 因

此其测试结果误差通常较大。Fe 同样是主量元素且含量低 (< 0.01%), 同时受 ArO 多原子干扰, 其也很难测准。Se 也具有高的电离能 (> 8eV), 这可能是其具有较大误差的主要原因。

对同时具有天然和人工组份的 GSE-1G 和 GSD-1G, 除 P、Se、Au 外, 其余元素的 9 次测量的相对标准偏差均小于 5% 90% 以上小于 3% (图 1b), 同样表明测试结果的重现性很好。P、Se 和 Au 都具有高的电离能 (> 8eV), 因此较难测准。在准确度方面, 这两个样品的 B、P、Ge、As、Se、Sn、Au 的相对误差超过 ±20%, Be、Mg、Ti、Fe、Sb 的相对误差在 ±10% ~ 20% 之间, 其余元素基本上都在 ±10% 以内, 主要分布在 ±5% ~ 10% 之间 (图 1b), GSD-1G 的结果略好于 GSE-1G, 总体上 GSE-1G 和 GSD-1G 测试结果的准确度要明显低于 NIST612, 表明 NIST610 对 GSE-1G 和 GSD-1G 而言不是很

表2 石英标样微量元素 LA-ICP-MS 测试结果 ($\times 10^{-6}$)Table 2 Trace element concentrations in reference quartz analyzed by LA-ICP-MS ($\times 10^{-6}$)

元素 外标	Li		Al		Ti		Fe		Mn		Ge	
	NIST610	GSE-1G	NIST610	GSE-1G	NIST610	GSE-1G	NIST610	GSE-1G	NIST610	GSE-1G	NIST610	GSE-1G
QZ-1	27.8	28.4	151.2	158.7	53.1	62.8	3.40	3.95	0.43	0.60	1.87	1.23
QZ-2	27.6	28.2	149.4	158.2	51.3	60.8	3.43	4.39	0.48	0.40	1.66	1.19
QZ-3	27.9	28.5	149.9	158.5	53.4	63.3	2.32	2.59	0.56	0.75	1.31	0.97
QZ-4	29.0	27.8	148.9	151.6	53.9	61.8	2.67	3.47	0.12	0.13	1.72	1.28
QZ-5	29.5	28.5	149.4	150.3	51.8	55.4	2.11	0.00	0.32	0.74	1.79	1.45
QZ-6	27.4	28.2	143.6	150.4	53.7	58.9	0.00	2.85	0.61	0.34	1.81	1.38
QZ-7	27.4	29.7	146.0	158.3	50.9	63.4	0.00	0.00	0.00	0.05	1.82	1.30
QZ-8	28.2	30.1	146.0	158.5	51.4	61.2	0.00	0.00	0.14	0.12	2.13	1.52
QZ-9	27.8	28.7	145.4	150.3	52.3	60.3	2.38	3.86	0.46	0.38	1.50	1.26
QZ-10	27.1	27.5	145.9	148.5	54.3	60.7	1.80	0.00	0.23	0.05	1.45	1.20
平均值	28.0	28.6	147.6	154.3	52.6	60.9	1.81	2.11	0.34	0.36	1.71	1.28
1SD	0.8	0.8	2.5	4.4	1.2	2.4	1.35	1.89	0.21	0.27	0.24	0.15
RSD (%)	2.7	2.8	1.7	2.8	2.3	3.9	74.5	89.4	61.4	75.7	13.9	12.0
推荐值	30.0	30.0	154.0	154.0	57.0	57.0	2.2	2.2	0.34	0.34	1.70	1.70
相对误差 (%)	-6.8	-4.8	-4.2	0.2	-7.7	6.8	-17.7	-4.0	-1.24	4.82	0.33	-24.9

理想的外标。

对具有玄武质成分的天然样品 BCR-2G、BIR-1G 和 BHVO-2G, BCR-2G 的 Be、B、Ge、As、Se、Ag、Sn、Sb、Au、Tl 和 Bi 的相对标准偏差大于 5% 其余元素都小于 5% ,BHVO-2G 的 Be、Ge、Ag、Sn、Sb、Cs、Au、Lu、W、Tl、Bi、Pb、U 相对标准偏差大于 5% 其余小于 5% ,BIR-1G 的 Be、Ge、Rb、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、Bi、Th 和 U 相对标准偏差大于 5% 其余小于 5% (图 1c-e)。值得注意的是,所有这些相对标准偏差大于 5% 的元素含量小于 10×10^{-6} 到小于 1×10^{-6} 这表明误差较大主要是由低含量导致的,同时也表明在对分析小于 10×10^{-6} 的低含量-超低含量元素时需要谨慎。在准确度方面,绝大部分元素的相对误差变化在 $\pm 5\% \sim 20\%$ 之间,较多超出 $\pm 10\%$,特别是出现系统的负偏差(图 1c-e)表明 NIST610 不太适合于这些基性硅酸盐分析。

当使用 GSE-1G 为外标时,与其具有相似主量元素组成的 GSD-1G 显示最好的分析结果(图 1b)。9 次测试,58 个元素中除了 P 和 Se 外,其余元素的相对标准偏差均小于 5%,90% 以上小于 3%。在准确度方面,除了 P、Cr、As 和 Se 外,其余元素的相对误差在 $\pm 10\%$ 以内,绝大部分分布在 $\pm 1\% \sim 5\%$ 之间。对 NIST612 除了 P、Fe、Se、Au 外,其余元素的相对标准偏差均小于 5%,但在准确度方面,70% 以上的元素的相对误差在 $\pm 5\% \sim 15\%$ 之间,特别是稀土元素和重质量元素,通常超出 10%,多数出现系统的正偏差(图 1a)。对天然样品 BCR-2G 除了 Be、B、P、Ge、Ag、Sn、Sb、Tl、Bi 外,其余元素的相对标准偏差小于 5%,相对标准偏差较大的元素中,除 P 外,其余都是含量 10^{-9} 到几个 10^{-6} 的低含量元素;在准确度方面,除 Be、B、P、Cu、Zn、Ga、Ge、Ag、Sn、Sb、Ta、Tl、Bi 通常超出 $\pm 10\%$ 外,其余在 $\pm 10\%$ 内。BIR-1G 和 BHVO-2G 的微量元素含量多数很低,通常在 10^{-9} 到几个 10^{-6} 之间,因此准

准确度较差,相对误差一般在 $\pm 5\% \sim 20\%$ 之间。总体上,对具天然组份的基性样品 GSD-1G、BCR-2G、BIR-1G 和 BHVO-2G,以 GSE-1G 为外标时绝大部分元素的准确度相对于以 NIST610 为外标有明显的提高,特别是主量元素 Mg、Si、K、Ti、Fe,相对误差可以从 $\pm 5\% \sim 15\%$ 改善到 $\pm 5\%$ 以内(图 1c-e),对微量稀土元素,大致有 $5\% \sim 10\%$ 的改善。但对 NIST612 而言,多数元素的准确度变差,从相对误差在 $\pm 5\%$ 以内变为 $\pm 5\% \sim 20\%$,这表明 GSE-1G 比 NIST610 更适合做天然基性样品的外标。

5.2.2 石英标样

在石英标样分析方面,标样中 7 个元素具有推荐值,即 $\text{Li} = 30 \pm 2 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Al} = 154 \pm 15 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ti} = 57 \pm 4 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Fe} = 2.2 \pm 0.3 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Mn} = 0.34 \pm 0.04 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ge} = 1.7 \pm 0.2 \times 10^{-6}$ 和 $\text{Ga} = 0.020 \pm 0.002 \times 10^{-6}$ (Audétat *et al.*, 2015)。在激光束斑 $32 \mu\text{m}$ 、脉冲 10Hz、能量密度 $10 \text{J}/\text{cm}^2$ 的条件下, NIST610 为外标时,10 次测试结果显示 $\text{Li} = 28.0 \pm 0.8 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Al} = 147.6 \pm 2.5 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ti} = 52.6 \pm 1.2 \times 10^{-6}$ 和 $\text{Ge} = 1.71 \pm 0.24 \times 10^{-6}$ (1SD) (表 2),测试值与推荐值在误差范围内一致。Fe 和 Mn 为主量元素,且含量很低,导致信噪比低,测试结果误差很大 ($\text{Fe} = 1.81 \pm 1.35 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Mn} = 0.34 \pm 0.21 \times 10^{-6}$)。Ga 含量太低,测试结果 ($\text{Ga} = 0.04 \pm 0.03 \times 10^{-6}$) 基本不具备参考意义。Li、Al、Ti 和 Ge 的测试结果表明 NIST610 可以作为分析石英微量元素的外标。另外值得一提的是,本次分析使用的激光束斑为 $32 \mu\text{m}$,推荐值使用的束斑为 $80 \sim 90 \mu\text{m}$,可以预见,如果使用同样的大束斑,能够对低含量元素 Fe、Mn、Ge 和 Ga 获得更好的结果。

GSE-1G 为外标时,10 次分析结果显示 $\text{Li} = 28.6 \pm 0.8 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Al} = 154.4 \pm 4.4 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ti} = 60.9 \pm 2.4 \times 10^{-6}$,准确度较 NIST610 为外标略有提高,特别是 Al。但是 Ge 准确度下表 3 NaCl-H₂O 流体包裹体 LA-ICP-MS 测试结果

Table 3 Element concentrations in synthetic NaCl-H₂O fluid inclusions analyzed by LA-ICP-MS

元素	Na (wt%)		Rb (× 10 ⁻⁶)		Cs (× 10 ⁻⁶)	
	NIST610	GSE-1G	NIST610	GSE-1G	NIST610	GSE-1G
外标						
A20-1	3.92	3.92	293	299	205	216
A20-2	3.92	3.92	323	319	199	208
A20-3	3.92	3.92	295	291	185	194
A20-4	3.92	3.92	304	297	191	200
A20-5	3.92	3.92	293	285	196	206
A20-6	3.92	3.92	289	278	182	185
A20-7	3.92	3.92	307	295	196	199
A20-8	3.92	3.92	314	302	196	199
A20-9	3.92	3.92	280	269	185	187
A20-10	3.92	3.92	332	318	201	202
A20-11	3.92	3.92	315	301	208	209
A20-12	3.92	3.92	314	300	213	213
A20-13	3.92	3.92	282	269	184	184
A20-14	3.92	3.92	297	283	196	195
A20-15	3.92	3.92	321	305	212	211
A20-16	3.92	3.92	302	285	182	191
A20-17	3.92	3.92	289	273	216	226
A20-18	3.92	3.92	305	285	183	184
A20-19	3.92	3.92	295	276	211	211
A20-20	3.92	3.92	307	288	195	196
平均值	3.92	3.92	303	291	197	201
1SD	0.00	0.00	14.0	14.5	11.2	11.6
RSD (%)	0.01	0.01	4.63	4.99	5.68	5.78
理论值	3.93	3.93	300	300	200	200
相对误差 (%)	-0.32	-0.31	0.98	-3.05	-1.59	0.38

降很多,其值(1.28 ± 0.15 × 10⁻⁶)比推荐值低了约 25%。Fe、Mn 同样由于含量低,误差很大(Fe = 2.11 ± 1.89 × 10⁻⁶, Mn = 0.36 ± 0.27 × 10⁻⁶)。但 Fe 测试结果更接近推荐值。总体而言,GSE-1G 为外标时多数元素的测试值比 NIST610 为外标时升高,与推荐值的相对误差有好有坏,基本上也可以作为分析石英微量元素的外标。

5.2.3 人工合成流体包裹体

在人工合成包裹体方面,前文述及,等效盐度的不同计算方法将对分析结果产生巨大影响。对纯的 NaCl-H₂O 体系而言,Bodnar (1993)和 Heinrich *et al.* (2003)公式的等效盐度完全一致,质量平衡和电价平衡计算结果也没有差别,因此上述方法均可使用。本次对 NaCl-H₂O 流体包裹体的测试,以 NIST610 为外标、理论等效盐度 10% NaCl 为内标,20 个包裹体测试结果显示 Rb = 303 ± 14 × 10⁻⁶、Cs = 197 ± 11 × 10⁻⁶ (1SD) (表 3),Rb 和 Cs 相对标准偏差小于 6%,相对误差在 ±13% 以内。当使用 GSE-1G 为外标时,结果为 Rb = 291 ± 15 × 10⁻⁶、Cs = 201 ± 12 × 10⁻⁶ (1SD),Rb 相对于

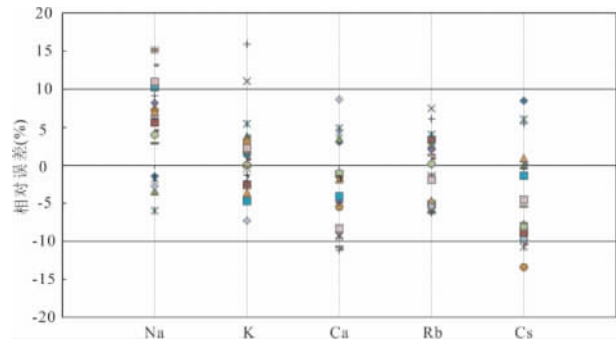


图2 NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O 包裹体 LA-ICP-MS 测试值与标准值的相对误差

Fig.2 Relative deviations of element concentrations in the synthetic NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O fluid inclusions calibrated against the theoretical values

NIST610 为外标时略偏低,但与理论值在误差范围内一致。

对 NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O 流体包裹体,以 NIST610 为外标、实测等效盐度 14.4% NaCleqv 为内标,按电价平衡方法计算 20 个包裹体的测试结果为 Na = 2.18 ± 0.13%、K = 2.08 ± 0.11%、Ca = 1.96 ± 0.12%、Rb = 298 ± 13 × 10⁻⁶、Cs = 190 ± 13 × 10⁻⁶ (1SD) (表 4) 相对标准偏差小于 7% 相对误差在 ±16% 以内,绝大部分在 ±10% 以内。按质量平衡方法计算,Na = 3.06 ± 0.13%、K = 2.91 ± 0.16%、Ca = 2.74 ± 0.22%、Rb = 418 ± 20 × 10⁻⁶、Cs = 266 ± 19 × 10⁻⁶ (1SD)。合成包裹体的元素理论值为 Na = 2.05%、K = 2.05%、Ca = 2.04%、Rb = 300 × 10⁻⁶、Cs = 200 × 10⁻⁶,电价平衡方法计算出来的结果与理论值在误差范围内一致,但质量平衡方法计算出来的结果总体上比理论值高 30% ~ 50% (表 4)。当以 GSE-1G 为外标时,按电价平衡方法计算,Na = 2.15 ± 0.12%、K = 1.97 ± 0.09%、Ca = 2.05 ± 0.14%、Rb = 270 ± 11 × 10⁻⁶、Cs = 186 ± 11 × 10⁻⁶ (1SD),总体上与 NIST610 为外标时接近,但 Rb 偏低较多。

上述结果表明,以 NIST610 为外标、实测等效盐度为内标、电价平衡方法计算,能够对多元 X_nCl-H₂O 流体包裹体获得可靠的结果,相对误差总体在 ±16% 以内,绝大部分(90% 左右)在 ±10% 以内(图 2) 相对标准偏差均小于 7%。国际同行实验室对人工合成流体包裹体的 LA-ICP-MS 测试结果多数元素的误差在 20% 以内(Günther *et al.*, 1998; Heinrich *et al.*, 2003; Allan *et al.*, 2005),上述测试结果与其相当或略优。另外,其同时表明 Heinrich *et al.* (2003)的经验公式(质量平衡方法)不适合于非纯 NaCl-H₂O 包裹体分析。GSE-1G 为外标与 NIST610 为外标在校正方面各有优劣,在本次分析的流体包裹体中,它可以使 Ca 更接近理论值,但 Rb 明显偏低。考虑到 GSE-1G 更适合基性样品分析,其可能在分析辉石、橄榄石、石榴石等偏基性矿物里面的流体包裹体时比 NIST610 更合适。

表4 NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O 流体包裹体 LA-ICP-MS 测试结果Table 4 Element concentrations in synthetic NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O fluid inclusions analyzed by LA-ICP-MS

元素 外标	Na (wt%)			K (wt%)			Ca (wt%)			Rb ($\times 10^{-6}$)			Cs ($\times 10^{-6}$)		
	NIST610	GSE-1G		NIST610	GSE-1G		NIST610	GSE-1G		NIST610	GSE-1G		NIST610	GSE-1G	
计算 方法	电价 平衡	质量 平衡	电价 平衡	电价 平衡	质量 平衡	电价 平衡	电价 平衡	质量 平衡	电价 平衡	电价 平衡	质量 平衡	电价 平衡	电价 平衡	质量 平衡	电价 平衡
A66-B-1	2.02	2.85		2.08	2.93		2.10	2.96		282	397		217	306	
A66-B-2	2.17	3.03		2.00	2.79		2.02	2.82		310	434		182	255	
A66-B-3	1.98	2.84		2.13	3.05		2.11	3.02		308	441		200	286	
A66-B-4	2.19	3.03		2.28	3.15		1.85	2.56		322	446		184	255	
A66-B-5	1.93	2.78		2.16	3.11		2.14	3.08		312	450		212	306	
A66-B-6	2.20	3.06		2.11	2.94		1.93	2.68		284	395		173	241	
A66-B-7	2.18	3.09		2.38	3.36		1.81	2.39		318	459		211	294	
A66-B-8	2.14	3.02	2.07	2.07	2.91	1.87	2.00	2.82	2.17	303	426	273	179	252	170
A66-B-9	2.11	2.98	2.17	2.08	2.95	2.02	2.02	2.86	2.00	281	398	266	180	255	185
A66-B-10	2.22	3.10	2.08	2.05	2.87	1.82	1.94	2.71	2.19	306	427	263	184	257	162
A66-B-11	2.26	3.15	2.15	1.95	2.72	1.89	1.96	2.72	2.08	285	396	255	197	274	190
A66-B-12	2.19	3.08	2.06	1.98	2.77	1.92	2.00	2.81	2.15	286	401	249	202	283	190
A66-B-13	2.01	2.89	1.98	2.04	2.93	2.01	2.13	3.05	2.17	295	423	275	180	259	182
A66-B-14	2.36	3.24	2.33	1.99	2.74	1.97	1.85	2.54	1.89	296	406	276	179	245	181
A66-B-15	2.13	3.01	2.10	2.05	2.89	2.02	2.02	2.85	2.06	301	424	280	184	259	186
A66-B-16	2.24	3.12	2.20	2.02	2.82	2.00	1.94	2.70	1.98	281	392	263	199	278	202
A66-B-17	2.32	3.19	2.29	2.13	2.93	2.11	1.81	2.49	1.85	309	425	289	200	275	203
A66-B-18	2.36	3.24	2.33	2.05	2.80	2.03	1.82	2.50	1.86	304	417	284	189	259	192
A66-B-19	1.99	2.88	1.96	1.90	2.74	1.88	2.22	3.20	2.26	284	410	264	181	261	182
A66-B-20	2.28	3.15	2.24	2.10	2.90	2.08	1.87	2.59	1.91	294	407	275	191	264	193
平均值	2.18	3.06	2.15	2.08	2.91	1.97	1.96	2.74	2.05	298	418	270	190	266	186
1SD	0.13	0.13	0.12	0.11	0.16	0.09	0.12	0.22	0.14	13	20	11	13	19	11
RSD (%)	5.77	4.37	5.73	5.18	5.40	4.39	6.12	8.06	6.74	4.41	4.81	4.23	6.71	7.07	6.07
理论值	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.04	2.04	2.04	300	300	300	200	200	200
相对误差 (%)	6.49	49.2	4.89	1.42	42.1	-3.94	-3.94	34.2	0.26	-0.76	39.3	-9.93	-5.10	32.9	-6.99

6 应用研究

实验室对所建方法开展了初步的应用研究,研究对象为鲁西王家庄 Cu-Mo 矿。王家庄 Cu-Mo 矿位于邹平火山岩盆地(汤立成,1990)(图3a)处于华北克拉通东部岩石圈强烈减薄地带(Chen *et al.*, 2008),形成于早白垩世(~128Ma)(Lan *et al.*, 2017)与岩石圈减薄的峰期时间(早白垩世,徐义刚等,2009;朱日祥等,2011)一致,因此属于陆内岩石圈伸展作用产物(张军等,2008)。其与碱性石英二长岩相关(Lan *et al.*, 2017)并具有细脉浸染状-伟晶岩状矿体以及铜钼分带特征,在构造背景和成矿岩体方面明显不同于传统的产于弧环境、与钙碱性岩石有关的斑岩型 Cu-Mo 矿(Richards, 2003, 2011; Cooke *et al.*, 2005; Sillitoe, 2010; Wilkinson, 2013)因此在揭示陆内 Cu-Mo 成矿作用方面具有重要的研究意义。

矿床总体上赋存于隐伏的复式杂岩体之中,杂岩体从外到内分别为闪长岩、二长岩和石英二长岩,矿体位于蚀变的石英二长岩中(孔庆友等,2006)(图3b)。矿区蚀变强烈,

主要包括钾化、钾硅化、硅化、绢英岩化、绿泥石化和高岭土化等,其中钾硅化为主要的赋矿围岩(图4和图5a-d)。矿区发现28个矿体,绝大多数为位于深部的细脉浸染状矿体,Cu的品位一般为0.51%~0.6%,但位于浅部的17号矿体为富铜钼合金的伟晶岩状富矿体(图5e-h),其Cu品位一般为6.19%~9.05%,最高可达17%,Mo最高可达0.86%,Au最高可达13.67g/t(孔庆友等,2006)。另外值得注意的是,17号矿体存在上铜下钼的现象,即富Cu矿体经石英核过渡为含Cu的富Mo矿体(汤立成,1990)(图4)。矿石矿物主要为黄铜矿、斑铜矿、砷黝铜矿、硫砷铜矿和辉钼矿等(图5j-l)脉石矿物为长石、石英、黑云母、绢云母、绿泥石等。由于细脉浸染状矿石流体包裹体少且小,本次研究主要针对伟晶岩状矿石,同时也对成矿期后的石英脉进行了研究。

综合岩相学观察、拉曼分析及显微测温,伟晶岩状矿石的流体包裹体主要有三类(Lan *et al.*, 2017):(1)富液相H₂O包裹体(图6a),气液两相,气相H₂O体积通常小于40%,负晶形、圆形到不规则状,一般10~20 μ m,孤立状或群体分布;(2)富气相H₂O包裹体(图6b),同样气液两相,但气相H₂O体积通常大于70%,一般为9~20 μ m。值得注意的是,该类包裹体在拉曼分析时有时会会出现弱的CO₂信号,

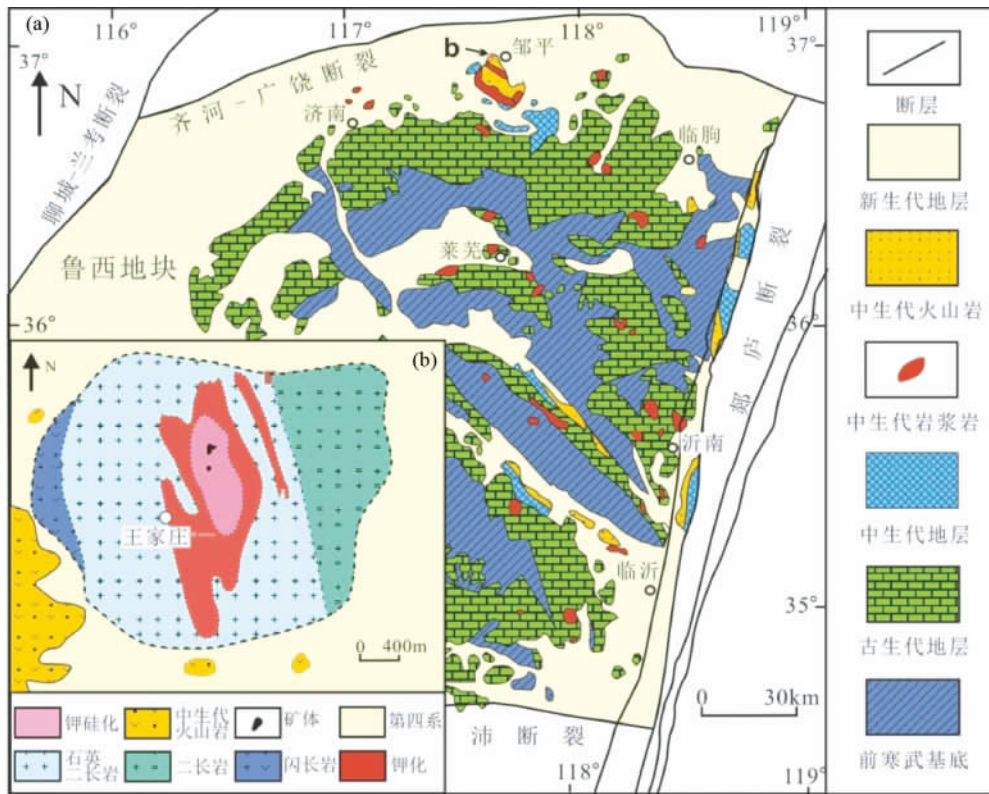


图3 鲁西地块(a, 据张锡明等 2007 修改)及王家庄岩体(b 据袁叔容和黎秉符, 1988)地质简图

Fig. 3 Geological maps of the Luxi Block (a, modified after Zhang *et al.*, 2007) and the Wangjiazhuang intrusive complex (b, modified after Yuan and Li, 1988)

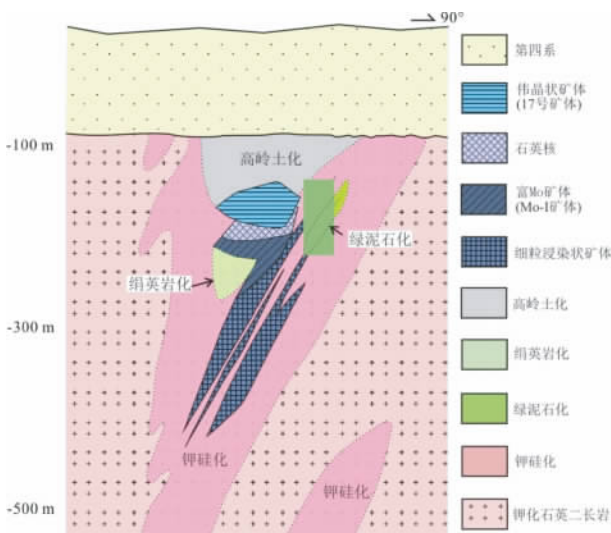


图4 王家庄 Cu-Mo 矿 15 号勘探线剖面图(据汤立成, 1990 修改)

Fig. 4 Geological section along the No. 15 Exploration Line from the Wangjiazhuang deposit (modified after Tang, 1990)

但在岩相学观察及冷热台显微测温过程中无法观测到 CO₂ 特征。由于拉曼光谱对 CO₂ 的检测限可以低至 1bar,而在显

微测温时能观察到 CO₂ 的相变至少需要 CO₂ 压力达到 10.4bar(可观察到 CO₂ 笼合物融化)或者 45bar(可观察到固相 CO₂ 融化)(Rosso and Bodnar, 1995), 这表明此类包裹体中的 CO₂ 含量很低,基本可以忽略不计;(3) 含子矿物包裹体(图 6c),由液相 H₂O、气相 H₂O 和子矿物相组成,通常不规则状 $\phi \sim 32\mu\text{m}$,气相 H₂O 体积一般小于 30%,子矿物相体积占比变化在 5% ~ 50% 之间。子矿物包括石盐(立方体状)、钾盐(通常为圆形)以及赤铁矿(红色及拉曼分析)(图 6d)。上述三类包裹体发育较多且通常共生(图 6e)。另外在测试过程中发现了一个孤立状、负晶形的三相 CO₂-H₂O 包裹体(图 6f),尽管只发现了一个,但也表明成矿流体中确实含有一定的 CO₂。成矿期后石英脉中仅发现富液相 H₂O 包裹体,通常定向群体分布。

显微测温结果表明(Lan *et al.*, 2017),成矿期富液相 H₂O 包裹体的冰点为 -10.3 ~ -5.0℃,对应盐度 7.9% ~ 14.2% NaCleqv(峰值 8% ~ 10% NaCleqv),均一温度 280 ~ 417℃(主要在 340 ~ 390℃ 之间)。富气相 H₂O 包裹体的冰点为 -4.9 ~ -1.1℃,对应盐度 1.9% ~ 7.7% NaCleqv(峰值 5% ~ 7% NaCleqv),均一温度 306 ~ 415℃(主要在 350 ~ 400℃ 之间)。值得注意的是,该类包裹体少数为临界均一,均一温度为 384 ~ 388℃。对含子矿物包裹体,部分包裹体的子矿物在气泡消失之后融化,气泡消失温度为 177 ~ 404℃,

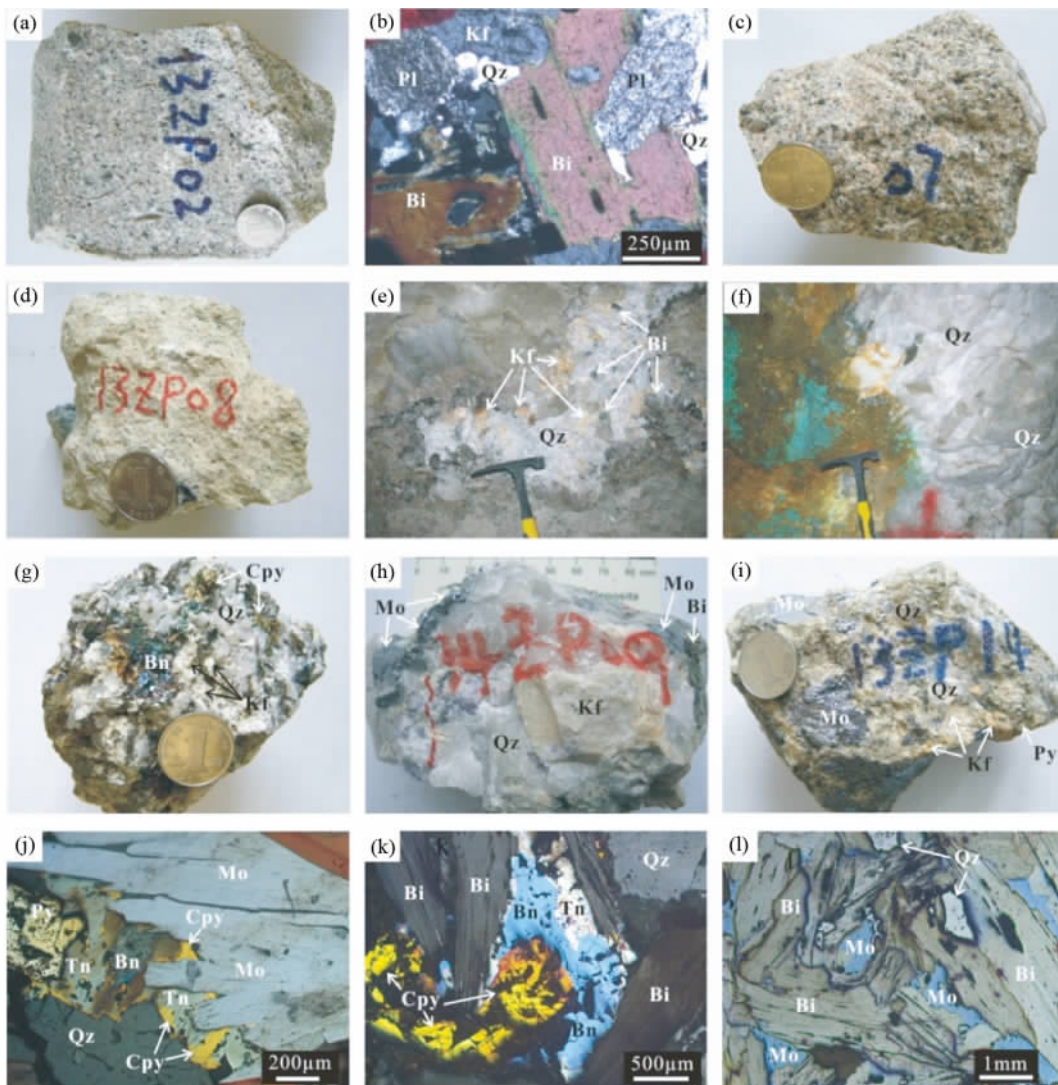


图5 代表性岩石、矿石照片

(a) 新鲜石英二长岩; (b) 新鲜石英二长岩显微照片; (c) 钾化石英二长岩; (d) 绢英岩化石英二长岩; (e) 伟晶状钾长石-石英-黑云母脉; (f) 伟晶状石英脉; (g) 伟晶状石英+钾长石+黄铜矿+斑铜矿矿石; (h) 伟晶状石英+钾长石+黑云母+辉钼矿矿石; (i) 浸染状辉钼矿+黄铁矿分布于蚀变石英二长岩中; (j) 黄铜矿+斑铜矿+砷黝铜矿+辉钼矿共生; (k) 黄铜矿+斑铜矿+砷黝铜矿+黑云母共生; (l) 辉钼矿+黑云母共生。Pl-斜长石; Kf-钾长石; Bi-黑云母; Qz-石英; Cpy-黄铜矿; Py-黄铁矿; Bn-斑铜矿; Tn-砷黝铜矿; Mo-辉钼矿

Fig. 5 Photos and microphotographs of representative rock and ore samples from the Wangjiashuang deposit

(a) fresh quartz monzonite; (b) major minerals of the quartz monzonite; (c, d) potassic and sericitic alterations of the quartz monzonite, respectively; (e) potassic-silicic alteration, expressed as Kf + Qz + Bi vein; (f) silicic alteration, expressed as Qz vein; (g) vein-type ores showing coarse and well-crystallized Qz + Kf + Cpy + Bn assemblages; (h) pegmatitic vein-type ores showing Qz + Kf + Bi + Mo assemblages; (i) coarse Mo and Py disseminated in the altered quartz monzonite; (j) mineral assemblages of Mo + Cpy + Bn + Tn + Qz; (k) mineral assemblages of Cpy + Bn + Tn + Bi + Qz; (l) mineral assemblages of Mo + Bi + Qz. Abbreviations: Pl-plagioclase; Kf-K-feldspar; Bi-biotite; Qz-quartz; Cpy-chalcocopyrite; Py-pyrite; Bn-bornite; Tn-tennantite; Mo-molybdenite

子矿物融化温度为 287 ~ 466°C, 另一部分子矿物在气泡消失之前融化, 子矿物融化温度为 198 ~ 324°C, 气泡消失温度为 289 ~ 352°C。根据子矿物先消失气泡后消失 (Hall *et al.*, 1988) 以及气泡先消失子矿物后消失 (Lecumberri-Sanchez *et al.*, 2012) 的盐度计算模型, 利用 Steele-MacInnis *et al.* (2012) 编写的 Excel 程序计算, 该类包裹体的盐度总体为 33.8% ~ 52.6% NaCleqv (峰值 40% ~ 45% NaCleqv)。根据

气泡或子矿物的最终消失温度, 均一温度为 287 ~ 466°C (主要在 340 ~ 390°C 之间), 均一温度与富液和富气相 H₂O 包裹体相似。对唯一一个 CO₂-H₂O 三相包裹体, 其三相点为 -56.6°C, CO₂ 笼合物融化温度为 8.6°C, 对应盐度为 2.77% NaCleqv, 均一温度为 384°C, 与富气相包裹体的临界均一温度非常一致。成矿期后富液相 H₂O 包裹体冰点为 -5.3 ~ -4.4°C, 对应盐度 7.0% ~ 8.3% NaCleqv, 均一温度 246 ~

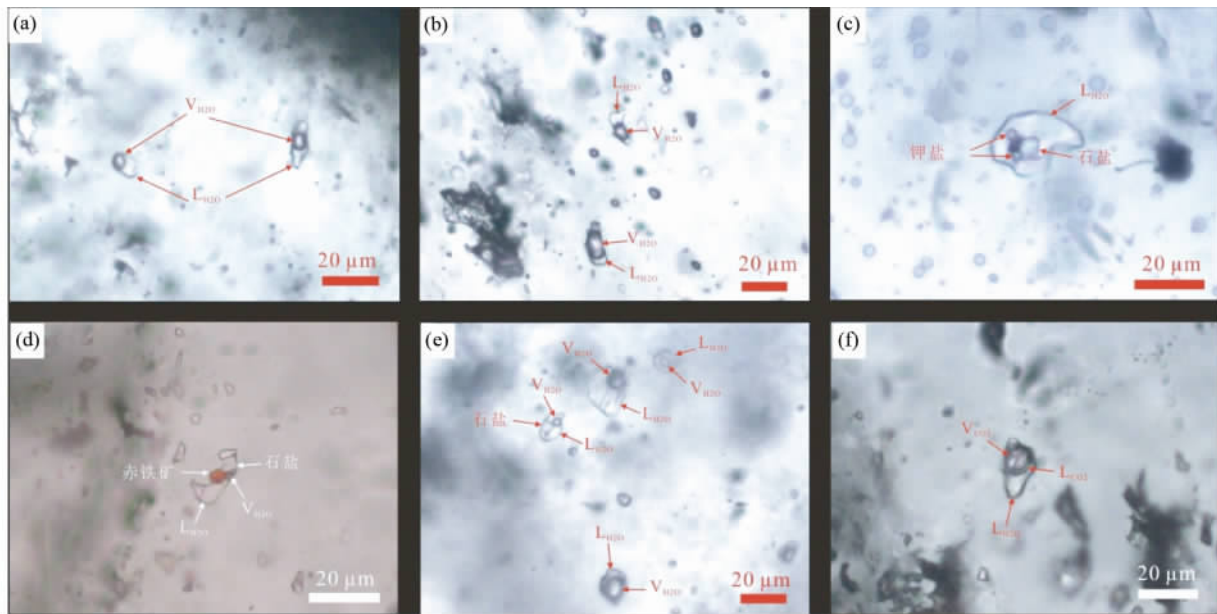


图6 流体包裹体显微照片

(a)富液相包裹体;(b)富气相包裹体;(c)含子矿物包裹体;(d)含赤铁矿包裹体;(e)富气相+富液相+含子矿物包裹体共生;(f)CO₂+H₂O三相包裹体。V-气相;L-液相;D-含子矿物

Fig. 6 Microphotographs of different types of fluid inclusions from the hydrothermal veins

(a) shows the L-type fluid inclusions in pegmatitic vein; (b) shows the V-type fluid inclusion; (c) shows the multiple daughter minerals (sylvite + halite) in a D-type fluid inclusion; (d) illustrates hematite + halite daughter minerals in a D-type fluid inclusion; (e) indicates the coexistence of D-type, L-type and V-type fluid inclusions and (f) shows a typical C-type fluid inclusion. Abbreviations: V-vapor; L-liquid; D-daughter mineral

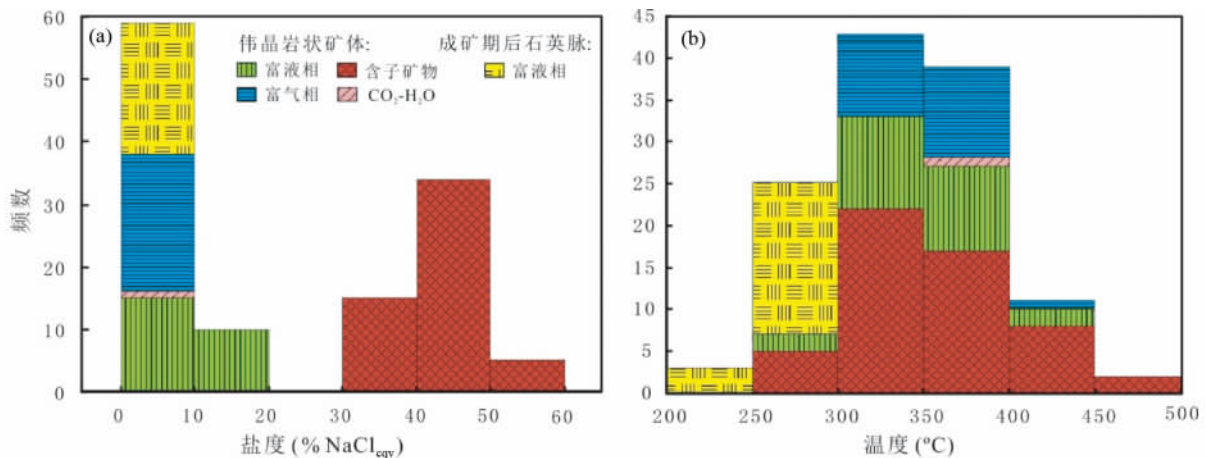


图7 流体包裹体盐度(a)和温度(b)直方图

Fig. 7 Histograms showing salinities (a) and homogenization temperatures (b) of different types of fluid inclusions

292℃, 盐度与成矿期富液相包裹体相近, 但均一温度明显下降。上述结果表明, 成矿流体为中高温、中高盐度流体(图7), 成矿温度主要在300~400℃之间(伟晶状矿石, 含晶洞, 未经也无需压力校正), 结合不同类型包裹体共生且具有相似均一温度的特征, 在该温度区间很可能发生了流体沸腾作用, 特别是富气相包裹体临界均一发生在384~388℃之间, 并与含CO₂包裹体的均一温度(384℃)具有一致性, 暗示沸腾作用最有可能发生在380~390℃之间。本矿床流体特征

与斑岩型矿床的流体特征相似, 特别是沸腾作用/相分离, 是众多斑岩型矿床成矿流体演化的重要特征之一(Sillitoe, 2010; Richards, 2011), 在很大程度上控制了矿质的沉淀, 这也可能是本矿Cu、Mo沉淀的重要机制。

LA-ICP-MS分析结果显示(图8), 含子矿物包裹体中元素种类最多且含量高, 主要有Na、K、Mn、Fe、Cu、Zn、Rb、Sr、Mo、Cs、Ba、W、Tl和Pb, 富液相包裹体也含Na、K、Mn、Cu、Zn、Rb、Sr、Cs、Ba和Pb, 但其含量远低于含子矿物包裹体, 特

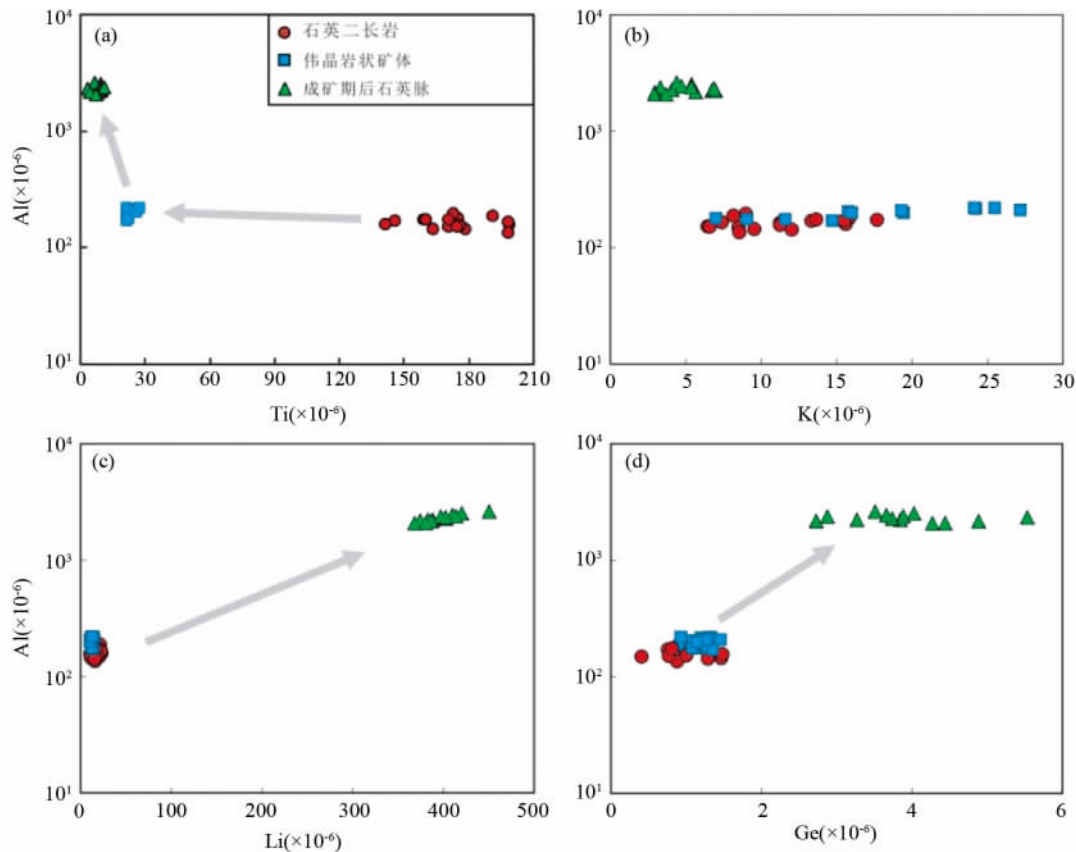


图 10 石英中 Al 与 Ti (a)、K (b)、Li (c) 和 Ge (d) 协变图
 Fig. 10 Plots of Al against Ti (a), K (b), Li (c) and Ge (d) for the quartz

Cr 和 Ge, 但 Mg、Ti 和 Sc 在岩浆石英中最高, 而 Li、Na、Al 和 Ge 在成矿期后石英中最富。成矿期石英含有最低的 Na 和最高的 K。Ti 含量从石英二长岩 ($141 \times 10^{-6} \sim 199 \times 10^{-6}$) 到伟晶状矿石 ($21.5 \times 10^{-6} \sim 27.5 \times 10^{-6}$) 到成矿期后石英脉 ($3.3 \times 10^{-6} \sim 10.8 \times 10^{-6}$) 依次降低, 与前人提出的石英 Ti 含量与温度具有正相关关系的结果一致。由于本次研究未在热液脉中观察到金红石, 难以确定热液脉中的 Ti 是否饱和, 因此本次研究未利用石英 Ti 温压计对其进行温度、压力的计算。Rusk *et al.* (2008b) 认为无论在什么情况下, 矿床中石英 Ti 含量高于 10×10^{-6} 反映了其形成温度大于 350°C , 低于 10×10^{-6} 则反映了其形成温度小于 350°C 。根据该结论, 成矿期伟晶状矿石形成温度大于 350°C , 而成矿期后石英脉小于 350°C 。该结论与流体包裹体显微测温结果相符。对石英二长岩利用石英 Ti 温压计 (Huang and Audétat, 2012) 进行侵位压力计算, 结果显示压力为 $0.82 \sim 1.54\text{kbar}$ (平均 $1.1 \pm 0.2\text{kbar}$, 1SD , $n=17$) (Lan *et al.*, 2017) 按地壳平均密度 $2800\text{kg}/\text{m}^3$ (Rudnick and Fountain, 1995) 计算, 其对应的深度为 $3.0 \sim 5.6\text{km}$ (平均 $4.0 \pm 0.7\text{km}$, 1SD , $n=17$), 比一般的斑岩矿床成矿岩体侵位深度 ($\sim 1\text{km}$ 到 6km , 平均 1.9km , Kesler and Wilkinson, 2008) 略深, 这可以很好地解释石英二长岩为什么不具斑状结构。Al 含量从岩浆石英 (135

$\times 10^{-6} \sim 196 \times 10^{-6}$) 到成矿期石英 ($170 \times 10^{-6} \sim 220 \times 10^{-6}$) 略有升高, 但到成矿期后石英发生台阶式升高 ($>2000 \times 10^{-6}$) (图 10a)。Rusk *et al.* (2008b) 通过对热液矿床的研究认为石英中 Al 含量与温度关系不大, 但强烈受控于流体的 pH 条件, 如在 200°C 时, 从 pH 值 3.5 降到 1.5, Al 溶解度可以提升 6 个数量级, 因此石英中 Al 含量可能指示了流体的酸碱度变化。在本矿床中, 从成矿期到成矿期后, 石英 Al 含量的剧烈升高可能暗示矿质的沉淀在一定程度上受控于流体 pH 的下降。石英中 K 含量从成矿期到成矿期后的下降也可能反映了该过程 (图 10b)。从成矿期到成矿后, 石英中 Al 含量与 Li 和 Ge 具有明显的正相关关系 (图 10c, d), 而与 Ti 为负相关关系 (图 10a), 这种特征与世界上其他地区的岩浆-热液相关矿床的石英微量元素演化特征一致 (Allan and Yardley, 2007; Maydagán *et al.*, 2015), 可能反映了岩浆-热液演化过程中普遍存在的温度下降、天水加入等过程 (Allan and Yardley, 2007)。

综上所述, 王家庄 Cu-Mo 矿成矿流体 (伟晶岩状矿石) 为氧化性 (含赤铁矿) 中高温、中高盐度流体, 与斑岩型矿床具有很大相似性, 流体在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间发生沸腾作用, 导致气、液相分离, Cu 倾向于进入气相并向上运移, Mo 倾向于进入液相, 最后导致上铜下钼的分带沉淀现象, 矿质的沉淀

除了受控于相分离作用,还可能与水-岩相互作用或者天水加入等导致的流体 pH 变化有关。

7 结语

元素及同位素的微区原位分析已成为当今精细了解成矿过程、深入理解成矿机理不可或缺的手段。随着国际上 LA-ICP-MS 分析技术的发展及广泛应用,在国内建立流体包裹体及石英微量元素 LA-ICP-MS 分析方法势在必行。依托于矿床地球化学国家重点实验室的 LA-ICP-MS 设备,我们通过合成人工流体包裹体,并结合国际上常用的玻璃质标样以推荐的石英标样,建立了流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 分析方法。流体包裹体分析结果表明,元素的相对误差在 $\pm 16\%$ 以内,绝大部分在 $\pm 10\%$ 以内,相对标准偏差 (RSD) 小于 7%。该分析结果与国际同行实验室相当甚至更优,表明本分析方法和结果是可靠的。石英微量元素的分析结果表明,主要元素 Li、Al 和 Ti 的相对误差在 $\pm 10\%$ 以内,相对标准偏差小于 5%。利用建立的方法对鲁西早白垩世王家庄 Cu-Mo 矿开展了应用研究,结果表明 Cu 和 Mo 具有不同的搬运机制,Cu 更倾向于气相,而 Mo 则倾向于进入液相,这可能是导致该矿上铜下钼分带沉淀的重要因素。此外,从早期岩浆成因石英到成矿期热液石英到成矿期后石英,微量元素具有明显的 Ti 降低而 Al 升高的趋势,暗示成矿元素的沉淀同时还受到温度和流体酸碱度变化的控制。

需要指出的是,尽管本次研究对人工合成流体包裹体获得了可靠的结果,但由于合成的包裹体体系相对简单,添加的元素也较少,而天然包裹体体系非常复杂,因此针对不同矿床类型、添加不同元素合成与矿床相匹配的流体包裹体,用以作为分析过程中的质控外标,是下一步的重要工作内容。另外,流体包裹体内标元素的选择及计算方式对分析结果的可靠性至关重要,而目前存在多种计算方法,到底哪一种更适合 LA-ICP-MS 分析或者更具普适性,也需要进一步验证。此外,本次分析所使用的石英标样,其可用元素太少,含量过低,并不是一个很好的石英标样,因此合成多元素石英标样,或者寻找元素多且含量高的岩浆石英标样,也是亟需开展的工作。

致谢 丹麦奥胡斯大学 Thomas Ulrich 副教授在分析方法方面提供了很好的建议;Andreas Audétat 教授提供了石英标样;在测试过程中得到矿床地球化学国家重点实验室韩涛、戴智慧高级工程师的帮助;野外工作得到山东省地质科学院沈昆研究员、舒磊工程师以及邹平铜钼矿工作人员的帮助;审稿人提出了中肯意见和建议;在此一并表示衷心感谢。本项研究也受到矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目以及中国科学院“西部青年学者”A 类支持。

References

- Adachi T, Hokada T, Osanai Y, Toyoshima T, Baba S and Nakano N. 2010. Titanium behavior in quartz during retrograde hydration: Occurrence of rutile exsolution and implications for metamorphic processes in the Sør Rondane Mountains, East Antarctica. *Polar Science*, 3(4): 222–234
- Albrecht M, Derrey IT, Horn I, Schuth S and Weyer S. 2014. Quantification of trace element contents in frozen fluid inclusions by UV-fs-LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(6): 1034–1041
- Allan MM, Yardley BWD, Forbes LJ, Shmulovich KI, Banks DA and Shepherd TJ. 2005. Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *American Mineralogist*, 90(11–12): 1767–1775
- Allan MM and Yardley BWD. 2007. Tracking meteoric infiltration into a magmatic-hydrothermal system: A cathodoluminescence, oxygen isotope and trace element study of quartz from Mt. Leyshon, Australia. *Chemical Geology*, 240(3–4): 343–360
- Audétat A, Günther D and Heinrich CA. 1998. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: Insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science*, 279(5359): 2091–2094
- Audétat A, Pettke T, Heinrich CA and Bodnar RJ. 2008. Special paper: The composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions. *Economic Geology*, 103(5): 877–908
- Audétat A, Garbe-Schönberg D, Kronz A, Pettke T, Rusk B, Donovan JJ and Lowers HA. 2015. Characterisation of a natural quartz crystal as a reference material for microanalytical determination of Ti, Al, Li, Fe, Mn, Ga and Ge. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(2): 171–184
- Behr WM, Thomas JB and Hervig RL. 2011. Calibrating Ti concentrations in quartz for SIMS determinations using NIST silicate glasses and application to the TitaniQ geothermobarometer. *American Mineralogist*, 96(7): 1100–1106
- Bennett JN and Grant JN. 1980. Analysis of fluid inclusions using a pulsed laser microprobe. *Mineralogical Magazine*, 43(331): 945–947
- Bodnar RJ. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 683–684
- Boiron MC, Dubessy J, Andre N, Briand A, Lacour JL, Mauchien P and Mermet JM. 1991. Analysis of mono-atomic ions in individual fluid inclusions by laser-produced plasma emission spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(3): 917–923
- Borisova AY, Thomas R, Salvi S, Candaudap F, Lanzanova A and Chmieleff J. 2012. Tin and associated metal and metalloid geochemistry by femtosecond LA-ICP-QMS microanalysis of pegmatite-leucogranite melt and fluid inclusions: New evidence for melt-melt-fluid immiscibility. *Mineralogical Magazine*, 76(1): 91–113
- Bray JM. 1942. Spectroscopic distribution of minor elements in igneous rocks from Jamestown, Colorado. *Geological Society of America Bulletin*, 53(5): 765–814
- Breiter K and Müller A. 2009. Evolution of rare-metal granitic magmas documented by quartz chemistry. *European Journal of Mineralogy*, 21(2): 335–346
- Breiter K, Svojtka M, Ackerman L and Švecová K. 2012. Trace element composition of quartz from the Variscan Altenberg-Teplice caldera (Krušné hory/Erzgebirge Mts, Czech Republic/Germany): Insights into the volcano-plutonic complex evolution. *Chemical Geology*, 326–327: 36–50
- Breiter K, Ackerman L, Svojtka M and Müller A. 2013. Behavior of trace elements in quartz from plutons of different geochemical signature: A case study from the Bohemian Massif, Czech Republic. *Lithos*, 175–176: 54–67

- Bruhn F, Bruckschen P, Meijer J, Stephan A, Richter DK and Veizer J. 1996. Cathodoluminescence investigations and trace-element analysis of quartz by micro-PIXE: Implications for diagenetic and provenance studies in sandstone. *The Canadian Mineralogist*, 34 (6): 1223 - 1232
- Cai YC, Fan HR, Santosh M, Hu FF, Yang KF, Liu X and Liu YS. 2015. Silicate melt inclusions in clinopyroxene phenocrysts from mafic dikes in the eastern North China Craton: Constraints on melt evolution. *Journal of Asian Earth Sciences*, 97: 150 - 168
- Cathles LM and Shannon R. 2007. How potassium silicate alteration suggests the formation of porphyry ore deposits begins with the nearly explosive but barren expulsion of large volumes of magmatic water. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(1-2): 92 - 108
- Chen JF and Zhang H. 2011. Trace elements in quartz lattice and their implications for petrogenesis and mineralization. *Geological Journal of China Universities*, 17(1): 125 - 135 (in Chinese with English abstract)
- Chen L, Tao W, Zhao L and Zheng TY. 2008. Distinct lateral variation of lithospheric thickness in the northeastern North China Craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 267(1-2): 56 - 68
- Chen XD, Chen ZY, Cheng YB, Ye HS and Wang H. 2011. Distribution and application of trace elements in hydrothermal quartz: Understanding and prospecting. *Geological Review*, 57(5): 707 - 717 (in Chinese with English abstract)
- Cooke DR, Hollings P and Walshe JL. 2005. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. *Economic Geology*, 100(5): 801 - 818
- Cruz-Urbe AM, Mertz-Kraus R, Zack T, Feineman MD, Woods G and Jacob DE. 2017. A new LA-ICP-MS method for Ti in quartz: Implications and application to high pressure rutile-quartz veins from the Czech Erzgebirge. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(1): 29 - 40
- Deloule E and éloy JF. 1982. Improvements of laser probe mass spectrometry for the chemical analysis of fluid inclusions in ores. *Chemical Geology*, 37(1-2): 191 - 202
- Demars C, Pagel M, Deloule E and Blanc P. 1996. Cathodoluminescence of quartz from sandstones: Interpretation of the UV range by determination of trace element distributions and fluid-inclusion *P-T-X* properties in authigenic quartz. *American Mineralogist*, 81(7-8): 891 - 901
- Dennen WH. 1964. Impurities in quartz. *Geological Society of America Bulletin*, 75(3): 241 - 246
- Dennen WH. 1966. Stoichiometric substitution in natural quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30(12): 1235 - 1241
- Dennen WH. 1967. Trace elements in quartz as indicators of provenance. *Geological Society of America Bulletin*, 78(1): 125 - 130
- Dennen WH, Blackburn WH and Quesada A. 1970. Aluminum in quartz as a geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 27(4): 332 - 342
- Donovan JJ, Lovers HA and Rusk BG. 2011. Improved electron probe microanalysis of trace elements in quartz. *American Mineralogist*, 96(2-3): 274 - 282
- Duc-Tin Q, Audétat A and Keppler H. 2007. Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700°C, 140MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13): 3323 - 3335
- Einaudi MT, Hedenquist JW and Inan EE. 2003. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: Transitions from porphyry to epithermal environments. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 10: 285 - 313
- Flem B, Larsen RB, Grimstvedt A and Mansfeld J. 2002. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, 182(2-4): 237 - 247
- Flem B and Müller A. 2012. Analysis of low element concentrations in quartz by electron microprobe. In: Götze J and Möckel R (eds). *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. Berlin Heidelberg: Springer, 219 - 236
- Frank MR, Simon AC, Pettke T, Candela PA and Piccoli PM. 2011. Gold and copper partitioning in magmatic-hydrothermal systems at 800°C and 100MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(9): 2470 - 2482
- Fusswinkel T, Wagner T, Wälle M, Wenzel T, Heinrich CA and Markl G. 2013. Fluid mixing forms basement-hosted Pb-Zn deposits: Insight from metal and halogen geochemistry of individual fluid inclusions. *Geology*, 41(6): 679 - 682
- Fusswinkel T, Wagner T, Wenzel T, Wälle M and Lorenz J. 2014. Red bed and basement sourced fluids recorded in hydrothermal Mn-Fe-As veins, Sailauf (Germany): A LA-ICPMS fluid inclusion study. *Chemical Geology*, 363: 22 - 39
- Fusswinkel T, Wagner T and Sakellaris G. 2017. Fluid evolution of the Neoproterozoic Pampalo orogenic gold deposit (E Finland): Constraints from LA-ICPMS fluid inclusion microanalysis. *Chemical Geology*, 450: 96 - 121
- Gaboardi M and Humayun M. 2009. Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: Implications for matrix-independent standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(9): 1188 - 1197
- Ghazi AM, McCandless TE, Vanko DA and Ruiz J. 1996. New quantitative approach in trace elemental analysis of single fluid inclusions: Applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(9): 667 - 674
- Götze T, Pettke T, Ramseyer K, Koch-Müller M and Mullis J. 2011. Cathodoluminescence properties and trace element signature of hydrothermal quartz: A fingerprint of growth dynamics. *American Mineralogist*, 96(5-6): 802 - 813
- Götze J, Lewis R and Blankenburg HJ. 1992. Investigation of Hohenbocka quartz sands (Lausitz, Germany) by Instrumental Neutron Activation Analysis (I. N. A. A.). *Chem. Erde*, 52: 145 - 153
- Götze J and Lewis R. 1994. Distribution of REE and trace elements in size and mineral fractions of high-purity quartz sands. *Chemical Geology*, 114(1-2): 43 - 57
- Götze J and Plötze M. 1997. Investigation of trace-element distribution in detrital quartz by Electron Paramagnetic Resonance (EPR). *European Journal of Mineralogy*, 9(3): 529 - 538
- Götze J, Plötze M and Habermann D. 2001. Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz: A review. *Mineralogy and Petrology*, 71(3-4): 225 - 250
- Götze J, Plötze M, Graupner T, Hallbauer DK and Bray CJ. 2004. Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18): 3741 - 3759
- Götze J. 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz-geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine*, 73(4): 645 - 671
- Götze J. 2012. Classification, mineralogy and industrial potential of SiO₂ minerals and rocks. In: Götze J and Möckel R (eds). *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. Berlin Heidelberg: Springer, 1 - 27
- Guillong M, Hametner K, Reusser E, Wilson SA and Günther D. 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 193nm, 213nm and 266nm wavelengths. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3): 315 - 331
- Guillong M, Latkoczy C, Seo JH, Günther D and Heinrich CA. 2008a. Determination of sulfur in fluid inclusions by laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(12): 1581 - 1589
- Guillong M, Meier DL, Allan MM, Heinrich CA and Yardley BWD. 2008b. SILLS: A MATLAB-based program for the reduction of laser ablation ICP-MS data of homogeneously materials and inclusions. In: Sylvester P (ed.). *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences*:

- Current Practices and Outstanding Issues. Quebec: Mineralogical Association of Canada, 40: 328–333
- Günther D, Frischknecht R, Müschenborn HJ and Heinrich CA. 1997. Direct liquid ablation: A new calibration strategy for laser ablation-ICP-MS microanalysis of solids and liquids. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 359(4–5): 390–393
- Günther D, Audétat A, Frischknecht R and Heinrich CA. 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(4): 263–270
- Guo HH and Audétat A. 2017. Transfer of volatiles and metals from mafic to felsic magmas in composite magma chambers: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198: 360–378
- Gurbanov AG, Chernukha FP, Koshchug DG, Kurasova SP and Fedushchenko SV. 1999. EPR spectroscopy and geochemistry of rock-forming quartz as an indicator of the superimposed processes in rocks of igneous associations of various ages in the Greater Caucasus. *Geochemistry International*, 37(6): 519–532
- Haertel M, Herwegh M and Pettke T. 2013. Titanium-in-quartz thermometry on synkinematic quartz veins in a retrograde crustal-scale normal fault zone. *Tectonophysics*, 608: 468–481
- Hall DL, Sterner SM and Bodnar RJ. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Economic Geology*, 83(1): 197–202
- Halter WE, Pettke T and Heinrich CA. 2002. The origin of Cu/Au ratios in porphyry-type ore deposits. *Science*, 296(5574): 1844–1846
- Hanley JJ, Pettke T, Mungall JE and Spooner ETC. 2005. The solubility of platinum and gold in NaCl brines at 1.5 kbar, 600 to 800°C: A laser ablation ICP-MS pilot study of synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10): 2593–2611
- Harlaux M, Borovinskaya O, Frick DA, Tabersky D, Gschwind S, Richard A, Günther D and Mercadier J. 2015. Capabilities of sequential and quasi-simultaneous LA-ICPMS for the multi-element analysis of small quantity of liquids (pl to nl): Insights from fluid inclusion analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(9): 1945–1969
- Heinrich CA, Günther D, Audétat A, Ulrich T and Frischknecht R. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 27(8): 755–758
- Heinrich CA, Pettke T, Halter WE, Aigner-Torres M, Audétat A, Günther D, Hattendorf B, Bleiner D, Guillong M and Horn I. 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18): 3473–3497
- Hervig RL and Peacock SM. 1989. Implications of trace element zoning in deformed quartz from the Santa Catalina mylonite zone. *The Journal of Geology*, 97(3): 343–350
- Hu SH, Hu ZC, Liu YS, Luo Y, Lin SL and Gao S. 2001. New techniques of major and minor elemental analysis in individual fluid inclusion-laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP MS). *Earth Science Frontiers*, 8(4): 434–440 (in Chinese with English abstract)
- Hu ZC, Liu YS, Chen L, Zhou L, Li M, Zong KQ, Zhu LY and Gao S. 2011. Contrasting matrix induced elemental fractionation in NIST SRM and rock glasses during laser ablation ICP-MS analysis at high spatial resolution. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(2): 425–430
- Hu ZC, Zhang W, Liu YS, Gao S, Li M, Zong KQ, Chen HH and Hu SH. 2015. "Wave" signal-smoothing and mercury-removing device for laser ablation quadrupole and multiple collector ICPMS analysis: Application to lead isotope analysis. *Analytical Chemistry*, 87(2): 1152–1157
- Huang RF and Audétat A. 2012. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermometer: A critical examination and re-calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 75–89
- Jacamon F and Larsen RB. 2009. Trace element evolution of quartz in the charnockitic Kleivan granite, SW-Norway: The Ge/Ti ratio of quartz as an index of igneous differentiation. *Lithos*, 107(3–4): 281–291
- Jochum KP, Willbold M, Raczek I, Stoll B and Herwig K. 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
- Jochum KP, Stoll B, Herwig K and Willbold M. 2007. Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193nm Nd: YAG laser and matrix-matched calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(2): 112–121
- Jochum KP and Stoll B. 2008. Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA-(MC)-ICP-MS: Successes and outstanding needs. In: Sylvester P (ed.). *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Quebec: Mineralogical Association of Canada, 40: 147–168
- Jourdan AL, Vennemann TW, Mullis J, Ramseyer K and Spiers CJ. 2009. Evidence of growth and sector zoning in hydrothermal quartz from Alpine veins. *European Journal of Mineralogy*, 21(1): 219–231
- Kesler SE and Wilkinson BH. 2008. Earth's copper resources estimated from tectonic diffusion of porphyry copper deposits. *Geology*, 36(3): 255–258
- Klemm LM, Pettke T, Heinrich CA and Campos E. 2007. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: Porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids. *Economic Geology*, 102(6): 1021–1045
- Kong QY, Zhang TZ, Yu XF, Xu JX, Pan YL and Li XS. 2006. Deposits in Shandong Province. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 1–902 (in Chinese)
- Kouzmanov K, Pettke T and Heinrich CA. 2010. Direct analysis of ore-precipitating fluids: Combined IR microscopy and LA-ICP-MS study of fluid inclusions in opaque ore minerals. *Economic Geology*, 105(2): 351–373
- Kronz A, Van den Kerkhof AM and Müller A. 2012. Analysis of low element concentrations in quartz by electron microprobe. In: Götze J and Möckel R (eds.). *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. Berlin Heidelberg: Springer, 191–217
- Krüger Y, Stoller P, Rička J and Frenz M. 2007. Femtosecond lasers in fluid-inclusion analysis: Overcoming metastable phase states. *European Journal of Mineralogy*, 19(5): 693–706
- Lambrech G, Diamond LW and Pettke T. 2008. Modification of gas speciation in quartz-hosted fluid inclusions by stray laser radiation during LA-ICPMS analysis. *American Mineralogist*, 93(7): 1187–1190
- Lambrech G and Diamond LW. 2014. Morphological ripening of fluid inclusions and coupled zone-refining in quartz crystals revealed by cathodoluminescence imaging: Implications for CL-petrography, fluid inclusion analysis and trace-element geothermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141: 381–406
- Lan TG, Hu RZ, Bi XW, Mao GJ, Wen BJ, Liu L and Chen YH. 2017. Metasomatized asthenospheric mantle contributing to the generation of Cu-Mo deposits within an intracratonic setting: A case study of the ~128Ma Wangjiazhuang Cu-Mo deposit, eastern North China Craton. *Journal of Asian Earth Sciences*, doi: 10.1016/j.jseas.2017.07.014
- Landtwing MR and Pettke T. 2005. Relationships between SEM-cathodoluminescence response and trace-element composition of hydrothermal vein quartz. *American Mineralogist*, 90(1): 122–131
- Large SJE, Bakker EYN, Weis P, Wälle M, Ressel M and Heinrich CA. 2016. Trace elements in fluid inclusions of sediment-hosted gold deposits indicate a magmatic-hydrothermal origin of the Carlin ore trend. *Geology*, 44(12): 1015–1018
- Larsen RB, Polvé M and Juve G. 2000. Granite pegmatite quartz from Evje-Iveland: Trace element chemistry and implications for the formation of high-purity quartz. *Norges Geologiske Undersøgelse*

- Bulletin ,436: 57 – 65
- Larsen RB ,Henderson I ,Ihlen PM and Jacamon M. 2004. Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology* ,147(5) : 615 – 628
- Larsen RB ,Jacamon F and Kronz A. 2009. Trace element chemistry and textures of quartz during the magmatic hydrothermal transition of Oslo Rift granites. *Mineralogical Magazine* ,73(4) : 691 – 707
- Lecumberri-Sanchez P ,Steele-MacInnis M and Bodnar RJ. 2012. A numerical model to estimate trapping conditions of fluid inclusions that homogenize by halite disappearance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,92: 14 – 22
- Lehmann K ,Berger A ,Götte T ,Ramseyer K and Wiedenbeck M. 2009. Growth related zonation in authigenic and hydrothermal quartz characterized by SIMS-, EPMA-, SEM-CL- and SEM-CC-imaging. *Mineralogical Magazine* ,73(4) : 633 – 643
- Lehmann K ,Pettke T and Ramseyer K. 2011. Significance of trace elements in syntaxial quartz cement ,Haushi Group sandstones , Sultanate of Oman. *Chemical Geology* ,280(1 – 2) : 47 – 57
- Leisen M ,Boiron MC ,Richard A and Dubessy J. 2012a. Determination of Cl and Br concentrations in individual fluid inclusions by combining microthermometry and LA-ICPMS analysis: Implications for the origin of salinity in crustal fluids. *Chemical Geology* ,330 – 331: 197 – 206
- Leisen M ,Dubessy J ,Boiron MC and Lach P. 2012b. Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,90: 110 – 125
- Li N ,Ulrich T ,Chen YJ ,Thomsen TB ,Pease V and Pirajno F. 2012. Fluid evolution of the Yuchiling porphyry Mo deposit ,East Qinling , China. *Ore Geology Reviews* ,48: 442 – 459
- Liu YS ,Hu ZC ,Gao S ,Günther D ,Xu J ,Gao CG and Chen HH. 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
- Liu YS ,Hu ZC ,Li M and Gao S. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples. *Chinese Science Bulletin* ,58(32) : 3863 – 3878
- Loucks RR and Mavrogenes JA. 1999. Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions. *Science* ,284(5423) : 2159 – 2163
- Maydagin L ,Franchini M ,Rusk B ,Lentz DR ,McFarlane C ,Impicini A ,Ríos FJ and Rey R. 2015. Porphyry to epithermal transition in the Altar Cu-(Au-Mo) deposit , Argentina , studied by cathodoluminescence , LA-ICP-MS , and fluid inclusion analysis. *Economic Geology* ,110(4) : 889 – 923
- McCandless TE ,Lajack DJ ,Ruiz J and Ghazi AM. 1997. Trace element determination of single fluid inclusions in quartz by laser ablation ICP-MS. *Geostandards Newsletter* ,21(2) : 279 – 287
- Mercer CN and Reed MH. 2013. Porphyry Cu-Mo stockwork formation by dynamic , transient hydrothermal pulses: Mineralogic insights from the deposit at Butte , Montana. *Economic Geology* ,108(6) : 1347 – 1377
- Moissette A ,Shepherd TJ and Chenery SR. 1996. Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* ,11(3) : 177 – 185
- Monecke T ,Kempe U and Gotze J. 2002. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: A reconnaissance study. *Earth and Planetary Science Letters* ,202(3 – 4) : 709 – 724
- Müller A ,René M ,Behr HJ and Kronz A. 2003a. Trace elements and cathodoluminescence of igneous quartz in topaz granites from the Hub Stock (Slavkovsky Les Mts. , Czech Republic). *Mineralogy and Petrology* ,79(3 – 4) : 167 – 191
- Müller A ,Wiedenbeck M ,Van den Kerkhof AM ,Kronz A and Simon K. 2003b. Trace elements in quartz: A combined electron microprobe , secondary ion mass spectrometry , laser-ablation ICP-MS , and cathodoluminescence study. *European Journal of Mineralogy* , 15(4) : 747 – 763
- Müller A ,Breiter K ,Seltmann R and Pécskay Z. 2005. Quartz and feldspar zoning in the eastern Erzgebirge volcano-plutonic complex (Germany , Czech Republic): evidence of multiple magma mixing. *Lithos* ,80(1 – 4) : 201 – 227
- Müller A ,Wanvik JE and Ihlen PM. 2012. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway. In: Götte J and Möckel R (eds.). *Quartz: Deposits , Mineralogy and Analytics*. Berlin Heidelberg: Springer ,71 – 118
- Müller A ,Ihlen PM ,Snook B ,Larsen RB ,Flem B ,Bingen B and Williamson BJ. 2015. The chemistry of quartz in granitic pegmatites of Southern Norway: Petrogenetic and economic implications. *Economic Geology* ,110(7) : 1737 – 1757
- Olivo GR ,Chang F and Kyser TK. 2006. Formation of the auriferous and barren North Dipper Veins in the Sigma Mine , Val d'Or , Canada: Constraints from structural , mineralogical , fluid Inclusion , and isotopic data. *Economic Geology* ,101(3) : 607 – 631
- Pelch MA ,Appold MS ,Emsbo P and Bodnar RJ. 2015. Constraints from fluid inclusion compositions on the origin of Mississippi Valley-type mineralization in the Illinois-Kentucky District. *Economic Geology* , 110(3) : 787 – 808
- Perny B ,Eberhardt P ,Ramseyer K ,Mullis J and Pankrath R. 1992. Microdistribution of Al ,Li , and Na in α -quartz: Possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence. *American Mineralogist* ,77(5 – 6) : 534 – 544
- Pettke T. 2008. Analytical protocols for element concentration and isotope ratio measurements in fluid inclusions by LA-(MC)-ICP-MS. In: Sylvester P (ed.). *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Quebec: Mineralogical Association of Canada ,40: 189 – 217
- Pettke T ,Oberli F and Heinrich CA. 2010. The magma and metal source of giant porphyry-type ore deposits , based on lead isotope microanalysis of individual fluid inclusions. *Earth and Planetary Science Letters* ,296(3 – 4) : 267 – 277
- Pettke T ,Oberli F ,Audétat A ,Wiechert U ,Harris CR and Heinrich CA. 2011. Quantification of transient signals in multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry: Accurate lead isotope ratio determination by laser ablation of individual fluid inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* ,26(3) : 475 – 492
- Pettke T ,Oberli F ,Audétat A ,Guillong M ,Simon AC ,Hanley JJ and Klemm LM. 2012. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geology Reviews* , 44: 10 – 38
- Qian SP ,Ren ZY ,Zhang L ,Hong LB and Liu JQ. 2015. Chemical and Pb isotope composition of olivine-hosted melt inclusions from the Hannuoba basalts ,North China Craton: Implications for petrogenesis and mantle source. *Chemical Geology* ,401: 111 – 125
- Ramsey MH ,Coles BJ ,Wilkinson JJ and Rankin AH. 1992. Single fluid inclusion analysis by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Quantification and validation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* ,7(4) : 587 – 593
- Ramseyer K ,Anthor JE ,Mattera A ,Pettke T ,Wille M and Fallick AE. 2013. Primary silica precipitate at the Precambrian/Cambrian boundary in the South Oman Salt Basin , Sultanate of Oman. *Marine and Petroleum Geology* ,39(1) : 187 – 197
- Rankin AH ,Ramsey MH ,Coles B ,Van Langevelde F and Thomas CR. 1992. The composition of hypersaline , iron-rich granitic fluids based on laser-ICP and synchrotron-XRF microprobe analysis of individual fluid inclusions in topaz , Mole granite , eastern Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,56(1) : 67 – 79
- Rauchenstein-Martinek K ,Wagner T ,Wälle M and Heinrich CA. 2014. Gold concentrations in metamorphic fluids: A LA-ICPMS study of fluid inclusions from the Alpine orogenic belt. *Chemical Geology* , 385: 70 – 83
- Richard A ,Cathelineau M ,Boiron MC ,Mercadier J ,Banks DA and

- Cuney M. 2016. Metal-rich fluid inclusions provide new insights into unconformity-related U deposits (Athabasca Basin and Basement, Canada). *Mineralium Deposita*, 51(2): 249–270
- Richards JP. 2003. Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation. *Economic Geology*, 98(8): 1515–1533
- Richards JP. 2011. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins. *Ore Geology Reviews*, 40(1): 1–26
- Rossmann GR, Weis D and Wasserburg GJ. 1987. Rb, Sr, Nd and Sm concentrations in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9): 2325–2329
- Rosso KM and Bodnar RJ. 1995. Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of CO₂ in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(19): 3961–3975
- Rovetta MR, Blacic JD, Hervig RL and Holloway JR. 1989. An experimental study of hydroxyl in quartz using infrared spectroscopy and ion microprobe techniques. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B5): 5840–5850
- Rudnick RL and Fountain DM. 1995. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. *Reviews of Geophysics*, 33(3): 267–309
- Rusk B, Koenig A and Lowers H. 2011. Visualizing trace element distribution in quartz using cathodoluminescence, electron microprobe, and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *American Mineralogist*, 96(5–6): 703–708
- Rusk B. 2012. Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz. In: Götte J and Möckel R (eds.). *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. Berlin, Heidelberg: Springer, 307–329
- Rusk BG, Reed MH, Dilles JH and Kent AJR. 2006. Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana. *American Mineralogist*, 91(8–9): 1300–1312
- Rusk BG, Reed MH and Dilles JH. 2008a. Fluid inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana. *Economic Geology*, 103(2): 307–334
- Rusk BG, Lowers HA and Reed MH. 2008b. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. *Geology*, 36(7): 547–550
- Schäfer B, Frischknecht R, Günther D and Dingwell DB. 1999. Determination of trace-element partitioning between fluid and melt using LA-ICP-MS analysis of synthetic fluid inclusions in glass. *European Journal of Mineralogy*, 11(3): 415–426
- Schlegel TU, Wälle M, Steele-MacInnis M and Heinrich CA. 2012. Accurate and precise quantification of major and trace element compositions of calcic-sodic fluid inclusions by combined microthermometry and LA-ICPMS analysis. *Chemical Geology*, 334: 144–153
- Seo JH, Guillong M and Heinrich CA. 2009. The role of sulfur in the formation of magmatic-hydrothermal copper-gold deposits. *Earth and Planetary Science Letters*, 282(1–4): 323–328
- Seo JH, Guillong M, Aerts M, Zajacz Z and Heinrich CH. 2011. Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 284(1–2): 35–44
- Seo JH, Guillong M and Heinrich CA. 2012. Separation of molybdenum and copper in porphyry deposits: The roles of sulfur, redox, and pH in ore mineral deposition at Bingham Canyon. *Economic Geology*, 107(2): 333–356
- Seo JH and Zajacz Z. 2016. Fractionation of Cl/Br during fluid phase separation in magmatic-hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183: 125–137
- Shepherd TJ and Chenery SR. 1995. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(19): 3997–4007
- Shepherd TJ, Ayora C, Cendón DI, Chenery SR and Moissette A. 1998. Quantitative solute analysis of single fluid inclusions in halite by LA-ICP-MS and cryo-SEM-EDS: Complementary microbeam techniques. *European Journal of Mineralogy*, 10(6): 1097–1108
- Sillitoe RH. 2010. Porphyry copper systems. *Economic Geology*, 105(1): 3–41
- Simon AC, Frank MR, Pettke T, Candela PA, Piccoli PM and Heinrich CA. 2005. Gold partitioning in melt-vapor-brine systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3321–3335
- Simon AC, Pettke T, Candela PA, Piccoli PM and Heinrich CA. 2007. The partitioning behavior of As and Au in S-free and S-bearing magmatic assemblages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(7): 1764–1782
- Simon AC and Pettke T. 2009. Platinum solubility and partitioning in a felsic melt-vapor-brine assemblage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(2): 438–454
- Simpson MP, Palinkas SS, Mauk JL and Bodnar RJ. 2015. Fluid inclusion chemistry of adularia-sericite epithermal Au-Ag deposits of the Southern Hauraki Goldfield, New Zealand. *Economic Geology*, 110(3): 763–786
- Spandler C, Mavrogenes J and Hermann J. 2007. Experimental constraints on element mobility from subducted sediments using high-P synthetic fluid/melt inclusions. *Chemical Geology*, 239(3–4): 228–249
- Spear FS and Wark DA. 2009. Cathodoluminescence imaging and titanium thermometry in metamorphic quartz. *Journal of Metamorphic Geology*, 27(3): 187–205
- Stavrov OD. 1961. On the content of rare elements in quartz. *Geochemistry*, 6: 542–549
- Steele-MacInnis M, Bodnar RJ and Naden J. 2011. Numerical model to determine the composition of H₂O-NaCl-CaCl₂ fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(1): 21–40
- Steele-MacInnis M, Lecumberri-Sanchez P and Bodnar RJ. 2012. HokieFlincs – H₂O-NaCl: A Microsoft Excel spreadsheet for interpreting microthermometric data from fluid inclusions based on the PVTX properties of H₂O-NaCl. *Computers & Geosciences*, 49: 334–337
- Steele-MacInnis M, Ridley J, Lecumberri-Sanchez P, Schlegel TU and Heinrich CA. 2016. Application of low-temperature microthermometric data for interpreting multicomponent fluid inclusion compositions. *Earth-Science Reviews*, 159: 14–35
- Stoffell B, Appold MS, Wilkinson JJ, McClean NA and Jeffries TE. 2008. Geochemistry and evolution of Mississippi Valley-type mineralizing brines from the Tri-State and Northern Arkansas Districts determined by LA-ICP-MS microanalysis of fluid inclusions. *Economic Geology*, 103(7): 1411–1435
- Stoller P, Krüger Y, Ričák J and Frenz M. 2007. Femtosecond lasers in fluid inclusion analysis: Three-dimensional imaging and determination of inclusion volume in quartz using second harmonic generation microscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, 253(3–4): 359–368
- Su W, Heinrich CA, Pettke T, Zhang X, Hu R and Xia B. 2009. Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: Products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids. *Economic Geology*, 104(1): 73–93
- Sun H, Xiao YL, Gao YJ, Lai JQ, Hou ZH and Wang YY. 2013a. Fluid and melt inclusions in the Mesozoic Fangcheng basalt from North China Craton: Implications for magma evolution and fluid/melt-peridotite reaction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(5): 885–901
- Sun XH, Hu MY, Liu CL, Jiao PC, Ma LC, Wang X and Zhan XC. 2013. Composition determination of single fluid inclusions in salt minerals by Laser Ablation ICP-MS. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 41(2): 235–241 (in Chinese with English abstract)
- Sun XH, Hu YF, Liu CL, Ding T, Hu MY, Zhao YJ and Wang MQ. 2016. Argument that brine of salty lake in Sichuan Basin had reached crystallizing point of potash minerals during Triassic: Evidence from chemical composition of fluid inclusions in halite. *Mineral Deposits*, 35(6): 1157–1168 (in Chinese with English abstract)

- Sun Y, Lai Y, Chen J, Shu QH and Yan C. 2013b. Rare earth and rare metal elements mobility and mineralization during magmatic and fluid evolution in alkaline granite system: Evidence from fluid and melt inclusions in Baerzhe granite, China. *Resource Geology*, 63 (3): 239 – 261
- Suttner LJ and Leininger RK. 1972. Comparison of the trace element content of plutonic, volcanic, and metamorphic quartz from Southwestern Montana. *Geological Society of America Bulletin*, 83 (6): 1855 – 1862
- Tang DM, Qin KZ, Xue SC, Mao YJ, Tian Y, Liu YS and Mao Q. 2017. Nature of primitive magmas of Early Permian basalts in Tuha basin, Xinjiang: Constraints from melt inclusions. *Acta Petrologica Sinica*, 33 (2): 339 – 353 (in Chinese with English abstract)
- Tang LC. 1990. Geological characteristics of the pegmatitic Cu–Au deposit in the Zouping volcanic basin, Shandong Province. *Geological Review*, 36 (1): 85 – 87 (in Chinese)
- Tanner D, Henley RW, Mavrogenes JA and Holden P. 2013. Combining in situ isotopic, trace element and textural analyses of quartz from four magmatic-hydrothermal ore deposits. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166 (4): 1119 – 1142
- Tatekawa M. 1954. Spectrographic distribution of minor elements in the quartzes and feldspars contained in granites and pegmatites of the Oku-Tango district, Kyoto Prefecture. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University*, 21: 183 – 192
- Thomas JB, Watson EB, Spear FS, Shemella PT, Nayak SK and Lanzirotti A. 2010. TitaniQ under pressure: The effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160 (5): 743 – 759
- Thomas JB and Watson EB. 2012. Application of the Ti-in-quartz thermobarometer to rutile-free systems. Reply to: A comment on: ‘TitaniQ under pressure: The effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz’ by Thomas *et al.* *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164 (2): 369 – 374
- Thomas JB, Watson EB, Spear FS and Wark DA. 2015. TitaniQ recrystallized: Experimental confirmation of the original Ti-in-quartz calibrations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169: 27
- Tsui TF. 1976. Laser microprobe analysis of fluid inclusions in quartz. Ph. D. Thesis. Massachusetts: Harvard University, 1 – 156
- Tsui TF and Holland HD. 1979. The analysis of fluid inclusions by laser microprobe. *Economic Geology*, 74 (7): 1647 – 1653
- Tu XL, Zhang H, Deng WF, Ling MX, Liang HY, Liu Y and Sun WD. 2011. Application of RESOLUTION in-situ laser ablation ICP-MS in trace element analyses. *Geochimica*, 40 (1): 83 – 98 (in Chinese with English abstract)
- Ulrich T, Günther D and Heinrich CA. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399 (6737): 676 – 679
- Ulrich T and Heinrich CA. 2001. Geology and alteration geochemistry of the porphyry Cu–Au deposit at Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Economic Geology*, 96 (8): 1719 – 1742
- Ulrich T. 2003. Applications of quantitative single fluid inclusion analysis using laser ablation ICPMS. *Earth Science Frontiers*, 10 (2): 379 – 392
- Ulrich T and Mavrogenes J. 2008. An experimental study of the solubility of molybdenum in H₂O and KCl-H₂O solutions from 500°C to 800°C, and 150 to 300 MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (9): 2316 – 2330
- Volk H, Fuentes D, Fuerbach A, Miese C, Koehler W, Barsch N and Barcikowski S. 2010. First on-line analysis of petroleum from single inclusion using ultrafast laser ablation. *Organic Geochemistry*, 41 (2): 74 – 77
- Wille M and Heinrich CA. 2014. Fluid inclusion measurements by laser ablation sector-field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 (6): 1052 – 1057
- Wark DA and Watson EB. 2006. TitaniQ: A titanium-in-quartz geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152 (6): 743 – 754
- Watt GR, Wright P, Galloway S and McLean C. 1997. Cathodoluminescence and trace element zoning in quartz phenocrysts and xenocrysts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (20): 4337 – 4348
- Wilkinson JJ, Rankin AH, Mulshaw SC, Nolan J and Ramsey MH. 1994. Laser ablation-ICP-AES for the determination of metals in fluid inclusions: An application to the study of magmatic ore fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (3): 1133 – 1146
- Wilkinson JJ. 2013. Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. *Nature Geoscience*, 6 (11): 917 – 925
- Williams-Jones AE and Heinrich CA. 2005. 100th anniversary special paper: Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 100 (7): 1287 – 1312
- Xu YG, Li HY, Pang CJ and He B. 2009. On the timing and duration of the destruction of the North China Craton. *Chinese Science Bulletin*, 54 (19): 3379 – 3396
- Yuan HL, Gao L, Dai ML, Zong CL and Li RX. 2009. In situ strontium isotope analysis of fluid inclusion using LA-ICP-MS. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 28 (4): 313 – 317 (in Chinese with English abstract)
- Yuan SR and Li BF. 1988. The characteristics of alteration of the Wangjiazhuang porphyry copper, Zouping, Shandong Province. *Geological Review*, 34 (1): 36 – 44 (in Chinese with English abstract)
- Zajacz Z, Halter WE, Pettke T and Guillong M. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (8): 2169 – 2197
- Zajacz Z, Hanley JJ, Heinrich CA, Halter WE and Guillong M. 2009. Diffusive reequilibration of quartz-hosted silicate melt and fluid inclusions: Are all metal concentrations unmodified? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (10): 3013 – 3027
- Zajacz Z, Seo JH, Candela PA, Piccoli PM and Tossell JA. 2011. The solubility of copper in high-temperature magmatic vapors: A quest for the significance of various chloride and sulfide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (10): 2811 – 2827
- Zhang CL, Liu YS, Gao S, Zajacz Z, Hu ZC and Gao CG. 2011. Chemical compositions of phenocryst-hosted melt inclusions from the Sihetun basalt: Implications for the magma evolution. *Geochimica*, 40 (2): 109 – 125 (in Chinese with English abstract)
- Zhang J, Xu ZW, Li HY, Liu SM, Yang XN, Zhu BB and Li HC. 2008. Geochemistry and genesis of the ore-bearing intrusions in the Wangjiazhuang copper deposit, Zouping, Shandong Province. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 44 (6): 632 – 641 (in Chinese with English abstract)
- Zhang L, Audétat A and Dolejš D. 2012. Solubility of molybdenite (MoS₂) in aqueous fluids at 600 ~ 800°C, 200MPa: A synthetic fluid inclusion study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 175 – 185
- Zhang L, Ren ZY and Wang CY. 2017. Melt inclusions in the olivine from the Nantianwan intrusion: Implications for the parental magma of Ni-Cu-(PGE) sulfide-bearing mafic-ultramafic intrusions of the ~ 260Ma Emeishan large igneous province (SW China). *Journal of Asian Earth Sciences*, 134: 72 – 85
- Zhang XM, Zhang YQ and Ji W. 2007. Fault distribution patterns of the Luxi Block, Shandong, and Mesozoic sedimentary-magmatic-structural evolution sequence. *Journal of Geomechanics*, 13 (2): 163 – 172 (in Chinese with English abstract)
- Zhou L, Mavrogenes J, Spandler C and Li HP. 2016. A synthetic fluid inclusion study of the solubility of monazite-(La) and xenotime-(Y) in H₂O-Na-K-Cl-F-CO₂ fluids at 800°C and 0.5GPa. *Chemical Geology*, 442: 121 – 129
- Zhu RX, Chen L, Wu FY and Liu JL. 2011. Timing, scale and mechanism of the destruction of the North China Craton. *Science China (Earth Sciences)*, 54 (6): 789 – 797

附中文参考文献

陈剑锋, 张辉. 2011. 石英晶格中微量元素组成对成岩成矿作用的

- 示踪意义. 高校地质学报, 17(1): 125-135
- 陈小丹, 陈振宇, 程彦博, 叶会寿, 汪欢. 2011. 热液石英中微量元素特征及应用: 认识与进展. 地质论评, 57(5): 707-717
- 胡圣虹, 胡兆初, 刘勇胜, 罗彦, 林守麟, 高山. 2001. 单个流体包裹体元素化学组成分析新技术——激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS). 地学前缘, 8(4): 434-440
- 孔庆友, 张天祯, 于学峰, 徐军祥, 潘元林, 李献水. 2006. 山东矿床. 济南: 山东科学技术出版社, 1-902
- 刘勇胜, 胡兆初, 李明, 高山. 2013. LA-ICP-MS在地质样品元素分析中的应用. 科学通报, 58(36): 3753-3769
- 孙小虹, 胡明月, 刘成林, 焦鹏程, 马黎春, 王鑫, 詹秀春. 2013. 激光剥蚀 ICP-MS 法测定盐类矿物单个流体包裹体的成分. 分析化学, 41(2): 235-241
- 孙小虹, 胡宇飞, 刘成林, 丁婷, 胡明月, 赵艳军, 汪明泉. 2016. 四川盆地三叠纪古盐湖已达钾石盐析出阶段——来自石盐流体包裹体化学组成的约束. 矿床地质, 35(6): 1157-1168
- 唐冬梅, 秦克章, 薛胜超, 毛亚晶, 田野, 刘勇胜, 毛骞. 2017. 吐哈盆地早二叠世玄武岩原始岩浆性质: 来自熔融包裹体成分的制约. 岩石学报, 33(2): 339-353
- 汤立成. 1990. 山东邹平火山岩盆地伟晶状含金铜矿地质简介. 地质论评, 36(1): 85-87
- 涂湘林, 张红, 邓文峰, 凌明星, 梁华英, 刘颖, 孙卫东. 2011. RESOLUTION 激光剥蚀系统在微量元素原位微区分析中的应用. 地球化学, 40(1): 83-98
- 徐义刚, 李洪颜, 庞崇进, 何斌. 2009. 论华北克拉通破坏的时限. 科学通报, 54(14): 1974-1989
- 袁洪林, 高山, 戴梦宁, 宗春蕾, 李荣西. 2009. 流体包裹体中 Sr 同位素的激光剥蚀多接收等离子体质谱原位微区分析. 矿物岩石地球化学通报, 28(4): 313-317
- 袁叔容, 黎秉符. 1988. 山东邹平王家庄斑岩铜矿的蚀变特征. 地质论评, 34(1): 36-44
- 张春来, 刘勇胜, 高山, Zajacz Z, 胡兆初, 高长贵. 2011. 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. 地球化学, 40(2): 109-125
- 张军, 徐兆文, 李海勇, 刘苏明, 杨小男, 朱蓓蓓, 李红超. 2008. 山东邹平王家庄铜矿含矿岩体地球化学及成因探讨. 南京大学学报(自然科学), 44(6): 632-641
- 张锡明, 张岳桥, 季玮. 2007. 山东鲁西地块断裂构造分布型式与中生代沉积岩浆构造演化序列. 地质力学学报, 13(2): 163-172
- 朱日祥, 陈凌, 吴福元, 刘俊来. 2011. 华北克拉通破坏的时间、范围与机制. 中国科学(地球科学), 41(5): 583-592