

同步辐射 X 射线荧光微探针技术 测定熔融包裹体中的微量元素*

于福生^{1,1)} 袁万明¹ 韩松¹ 靳克² 黄宇萱¹ 何伟¹
董金泉¹ 贾秀琴¹ 曹杰³ 王红月³

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

2 (吉林省地矿局资料处 长春 130022)

3 (中国科学院地质与地球物理研究所 北京 100029)

摘要 采用同步辐射 X 射线荧光微探针无损分析技术,对吉林龙岗火山群地幔捕虏体中的斜方辉石矿物及其熔融包裹体进行了测试,并用美国玻璃标样(NIST 612)标定出 K, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y 等 13 种元素的含量. 其中,斜方辉石中的 Cr, Mn, Fe, Ni 等元素含量与波长色散电子探针分析结果相对误差分别为 15%, 5%, 7%, 8%. 包裹体中过渡族元素球粒陨石标准化曲线型式与中子活化全岩分析结果相似,反映原始岩浆在上升过程中经历了部分熔融或分离作用.

关键词 同步辐射 X 射线荧光微探针 地幔捕虏体 包裹体 微量元素 龙岗火山群

1 引言

包裹体是岩浆岩矿物生长过程中捕获的天然岩浆珠滴,它们记录了大量有关其主矿物形成时周围岩浆介质的物理化学信息,对地幔捕虏体中的包裹体研究是了解地幔流体的性质、解释地幔部分熔融和地幔交代作用机制的重要途径^[1,2]. 国外主要用离子探针^[3]和激光熔蚀探针电感耦合等离子质谱技术^[4]测定熔融包裹体和流体包裹体中的微量元素. 目前,国内除了用同步辐射 X 射线荧光微探针(SRXRF)技术^[5,6]和等离子质谱技术^[7]对单个流体包裹体进行分析外,尚未见有测试熔融包裹体中微量元素含量的报道. 本文利用 SRXRF 技术,对吉林龙岗大椅子山火山地幔捕虏体中的斜方辉石单矿物及其内部熔融包裹体进行了微区分析,用美国国家标准局合成玻璃标样 NIST SRM 612 进行了标定,给出了 13 种微量元素分析结果,并将其中的过渡族元素含量与电子探针、中子活化分析结果进行了对比讨论.

2 实验装置

实验所用的 X 射线光源来自北京同步辐射装置(BSRF)带有 K-B 镜聚焦的 4W1B 束线,北京正负电子对撞机(BEPC)储存环的电子能量为 2.2GeV,束流强度为 60—120mA,能量范围为 3.5—35keV,光斑大小为 20×20 μ m,其空间分辨率达 20 μ m 量级. X 光正入射到样品表面处,样品与探测器间的夹角为 30°,探测器到样品的工作距离为 45mm. 显微观测系统中的显微镜为美国数字仪器公司产品,放大倍数 450X. Si(Li)探测器铍窗厚度 7.5 μ m,能量分辨率为 133eV(在 5.9keV 处).

3 样品制备

本次实验所用的地幔捕虏体样品采自距今约 7 万年^[8]喷发的吉林龙岗大椅子山火山东南翼露天采矿场处的火山渣层内,地理坐标为东经 126°11'54",

2003-09-10 收稿,2003-12-02 收修改稿

* 中国科学院重要发展方向性项目(KJCN-01),国家自然科学基金(40072068,10175076)资助

1) E-mail: yufsh@mail.ihp.ac.cn

北纬 42°22'27", 岩性为尖晶石二辉橄辉岩. 先将橄辉岩样品切片, 研磨制成厚 70—100 μm 的薄片. 然后, 在配有微分干涉相差显微装置 (NDICM) 的 OLYMPUS 显微镜下寻找包裹体, 选择适合于目前光源空间分辨率 (20 \times 20 μm) 下作微束荧光分析的包裹体, 并确定其是否露出表面. 将适合于实验测试要求的薄片经适当加热, 使粘胶熔化后从载玻片上取下, 用酒精清洗后, 再用超声波清洗, 除去薄片上残留的磨料、抛光粉. 在显微镜下对薄片中所选的包裹体位置作出明显标记、照相后, 将薄片安放在幻灯片框架上, 即可用于实验. 本次实验中所测的包裹体为斜方辉石中的熔融包裹体, 经 NDICM 显微镜下观察呈椭圆形, 露出表面大小为 60 \times 100 μm (图 1), 包裹体内不含气泡, 未见脱玻化现象. 包裹体周围裂隙不发育, 属于原生包裹体.

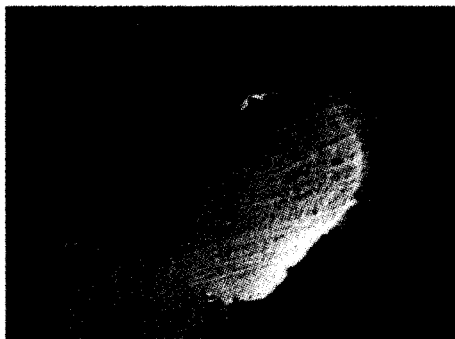


图 1 斜方辉石中的熔融包裹体微分干涉相差显微照片 (反射光)

4 测试条件

用同步辐射 X 射线荧光先将斜方辉石晶体 (本底) 测试 2 次, 测试时间为 300s, 探测器计数分别为每秒 107862 (OPX-3-1), 108650 (OPX-3-2), 死时间均为 34%. 包裹体测试 3 次, 测试时间 300s, 探测器计数分别为每秒 113298 (MI-3-1), 112568 (MI-3-2), 111872 (MI-3-3), 死时间均为 30%. 将美国国家标准局提供的合成玻璃标样 NIST SRM 612 测试一次, 测试时间为 300s, 探测器计数为每秒 107446, 死时间为 28%.

用波长色散电子探针 (Cameca SX-51) 将斜方辉石测试一次, 测试电压 15keV、电流 12nA、时间 10s, 测试单位为中国科学院地质与地球物理研究所探针室.

5 测试结果讨论

应用 SRXRF 方法测定的玻璃标样、斜方辉石本底、包裹体各次净峰面积计数和标准偏差 (1 σ) 如表 1, 对表 1 中的数据进行归一化校正 (净峰面积计数 \div 探测器计数 $\times 10^5$) 后得到的净峰面积计数平均值见表 2. 因本次测试的包裹体几乎露出表面, 不需要进行本底吸收校正. 斜方辉石和包裹体中各种元素的含量通过下式求出:

$$C^i/N^i = C^s/N^s,$$

式中 C^i , C^s 分别为待测样品和标样中元素的含量,

表 1 SRXRF 测试的斜方辉石及其内部熔融包裹体、玻璃标样净峰面积计数

element	OPX-3				MI-3						NIST 612	
	OPX-3-1		OPX-3-2		MI-3-1		MI-3-2		MI-3-3		Peak area	st. dev.
	Peak area	st. dev.	Peak area	st. dev.	Peak area	st. dev.	Peak area	st. dev.	Peak area	st. dev.		
K	199	74	143	75	166	79	111	78	116	79	468	64
Sc	117	72	126	73	150	73	210	75	97	74	263	67
Ti	195	76	227	77	291	79	315	79	300	79	125	58
Cr	3771	90	3885	92	4438	95	4223	94	4056	93	161	53
Mn	4628	94	4734	95	5227	162	5199	162	5058	160	130	51
Fe	205816	506	203599	504	240638	547	236052	540	230693	534	423	69
Co	1984	139	2143	139	2378	150	2285	147	2429	145	214	60
Ni	5579	97	5368	97	6323	102	6065	99	5975	99	340	62
Cu	141	38	237	39	194	39	208	39	209	38	697	65
Zn	663	42	507	40	651	43	687	42	569	41	796	53
Ga	128	33	117	33	191	36	172	34	128	33	817	65
Sr	5891	173	6134	176	29189	345	28513	345	28361	339	25871	300
Y	1670	481	1294	491	40346	380	38509	379	39618	374	17289	276

注: OPX-3 为斜方辉石; MI-3 为斜方辉石内所含的熔融包裹体; NIST 612 为美国国家标准局玻璃标样; Peak area 为净峰面积计数; st. dev 为一个标准偏差.

表 2 经 NIST 612 标定的斜方辉石及其内部熔融包裹体中微量元素的含量(ppm)

element	OPX-3		MI-3		NIST 612	
	Peak area av	Content	Peak area av	Content	Peak area av	Content
K	158	23.13	116	16.98	436	63.84
Sc	112	15.54	135	18.73	245	34.00
Ti	195	80.44	268	110.55	116	47.85
Cr	3536	1219.56	3765	1298.55	149	51.39
Mn	4370	794.55	4584	833.45	121	22.00
Fe	189102	55194.75	209434	61129.21	394	115.00
Co	1906	19.16	2100	21.11	199	2.00
Ni	5057	568.27	5437	610.97	316	35.51
Cu	175	9.48	181	9.81	649	35.17
Zn	541	26.46	565	27.63	741	36.24
Ga	114	5.66	145	7.19	760	37.71
Sr	5554	17.67	25481	81.06	24078	76.6
Y	1370	3.26	35078	83.56	16091	38.33

Peak area av 为净峰面积计数经归一化校正后的平均值。

N^i , N^s 分别为待测样品和标样中元素的 K_a 或 L_a 线的净峰面积计数的平均值。

根据上述公式,采用 Nicholas J.G. Pearce 等人^[9]发表的 NIST SRM 612 数值中的总平均值(Overall average)作标准(除 Fe 选择最大值, Mn, Co, Sc 选择最小值外),对斜方辉石和包裹体中的微量元素进行标定,其结果见表 2。从表 2 可以看出,斜方辉石中的 Cr, Mn, Fe, Ni 等元素含量与电子探针分析结果(表 3)比较吻合,误差分别为 15%, 5%, 7%, 8%, 而 K, Ti 等元素含量相差较大。原因是 Cr, Mn, Fe, Ni 等元素净峰面积计数远大于 3σ , 而 K, Ti 等元素净峰面积计数仅大于 2σ 。这说明当净峰面积计数大于 3σ 以上时,所测定的元素含量与实际值比较接近,可以用来代表待测样品的实际含量。由此得出,包裹体中的 Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Sr, Y 等元素的含量接近于原始岩浆成分,而其他元素含量只能作为相对含量。与斜方辉石本底相比,包裹体中元素含量表现为 Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Sr, Y 略有增加, K 略有减少, Cu, Zn 近似。与杨瑞瑛等人^[10]用中子活化分析的龙岗尖晶石二辉橄榄岩捕掳体(全岩)中的过渡元素含量(除 Ti, Co 外)相差不大(图 2)。包裹体中过渡族元素经球粒陨石(Tarney, 1984)标准化后的配分曲线型式为右倾型,与 Allegre 等^[11](1973)研究的超基性岩中的过渡族元素球粒陨石标准化曲线总体形态相似,具体表现为 Ti, Co, Ni 低于原始地幔(Bougault, 1974), 而 Fe, Cr, Mn 接近于原始地幔,反映了岩浆在上升过程中经历了部分熔融或分离作用。

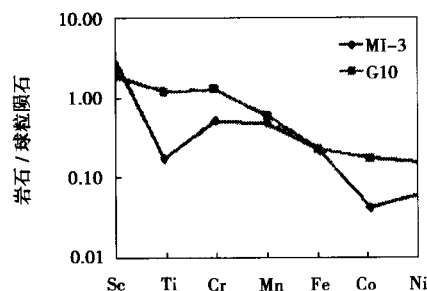


图 2 过渡族元素球粒陨石标准化曲线配分型式
G10 为尖晶石二辉橄榄岩捕掳体(据杨瑞瑛, 1994);
MI-3 为熔融包裹体。

表 3 斜方辉石波长色散电子探针分析结果(Wt. %)

element	concen.	compound	concen.
K	0.019	K ₂ O	0.022
Na	0.047	Na ₂ O	0.064
Cr	0.144	Cr ₂ O ₃	0.21
Ca	0.358	CaO	0.501
Mg	20.142	MgO	33.397
Mn	0.084	MnO	0.109
Ti	0.071	TiO ₂	0.118
Al	1.685	Al ₂ O ₃	3.184
Fe	5.119	FeO	6.585
Si	26.382	SiO ₂	56.439
Ni	0.052	NiO	0.066
total	54.103		100.695

测试单位:中国科学院地质与地球物理研究所。

参考文献 (References)

- 1 XIA Lin-Qi. Earth Science Frontiers, 2002, **9**(2):403—414(in Chinese)
(夏林圻. 地学前缘, 2002, **9**(2):403—414)
- 2 XIA Lin-Qi, XIA Zu-Chun, XU Xue-Yi. Acta Geol Sinica, 1999, **73**(3):330—340
- 3 Nelia W Dunbar, Richard L Hergiv. Journal of Geophysical Research, 1992, **97**(B11):15151—15170
- 4 Gunther D, Audetat A, Frischknecht R et al. J. Anal At Spectrom, 1998, **13**:263—270
- 5 YANG Chun, HUANG Yu-Ying, HE Wei et al. Nuclear Techniques, 2002, **25**(10):864—868(in Chinese)
(杨春, 黄宇营, 何伟等. 核技术, 2002, **25**(10):864—868)
- 6 WU Chun-Xue, HUANG Yu-Ying, YANG Chun et al. Nuclear Techniques, 2002, **25**(10):793—797(in Chinese)
(邬春学, 黄宇营, 杨春等. 核技术, 2002, **25**(10):793—797)
- 7 HU Sheng-Hong, HU Zhao-Chu, LIU Yong-Sheng et al. Earth Science Frontiers, 2001, **8**(4):434—440(in Chinese)
(胡圣虹, 胡兆初, 刘勇胜等. 地学前缘, 2001, **8**(4):434—440)
- 8 YU Fu-Sheng, YUAN Wan-Ming, HAN Song et al. HEP & NP, 2003, **27**(11):1039—1043(in Chinese)
(于福生, 袁万明, 韩松等. 高能物理与核物理, 2003, **27**(11):1039—1043)
- 9 Nicholas J G Pearce, William T Perkins, John A et al. Journal of Geostandards and Geoanalysis, 1997, **21**(1):115—144
- 10 YANG Rui-Ying, YUAN Chao. Nuclear Techniques, 1994, **17**(3):176—181(in Chinese)
(杨瑞瑛, 袁朝. 核技术, 1994, **17**(3):176—181)
- 11 LI Chang-Nian. Trace Element Petrology of Igneous Rocks. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1992, **2—7**:179—180(in Chinese)
(李昌年. 火成岩微量元素岩石学. 武汉: 中国地质大学出版社, 1992, **2—7**:179—180)

Measurements of Trace Elements in Melt Inclusions by Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Microprobe Techniques*

YU Fu-Sheng^{1;1)} YUAN Wan-Ming¹ HAN Song¹ JIN Ke² HUANG Yu-Ying¹
HE Wei¹ DONG Jin-Quan¹ JIA Xiu-Qin¹ CAO Jie³ WANG Hong-Yue³

1 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

2 (Information Department of Geological and Mineral Resource Bureau of Jilin, Changchun 130022, China)

3 (Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China)

Abstract The enstatite and its melt inclusions picked up from mantle xenoliths at Longgang volcanoes in Jilin province are measured by synchrotron radiation X-ray microprobe techniques. Some element contents, such as K, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y are calibrated by NIST SRM 612. The relative deviations of element contents analyzed in enstatite between X-ray fluorescence microprobe and wavelength dispersive electron beam microprobe are 15%, 5%, 7% and 8% for Cr, Mn, Fe, Ni, respectively. Chondrite normalized transition metal elements distribution pattern of inclusion is similar to that of whole rock analyzed by INAA, which implies that primitive magma experienced partial melting or segregation during ascending.

Key words synchrotron radiation, X-ray fluorescence microprobe, mantle xenoliths, inclusions, trace elements, longgang volcanoes

Received 10 September 2003, Revised 2 December 2003

* Supported by Chinese Academy of Sciences (KJCN-01), NSFC (40072068, 10175076)

1) E-mail: yufsh@mail.ihep.ac.cn