

李阳, 邹灏, 刘行, 等. SILLS 软件在单个萤石流体包裹体 LA - ICP - MS 微量元素分析数据处理中的应用[J]. 岩矿测试, 2020, 39(2): 300 - 310.

LI Yang, ZOU Hao, LIU Hang, et al. Application of SILLS Software in Data Processing of Single Fluorite Fluid Inclusion LA - ICP - MS Trace Element Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 300 - 310.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201812260141】

SILLS 软件在单个萤石流体包裹体 LA - ICP - MS 微量元素分析数据处理中的应用

李阳¹, 邹灏^{1,2,3*}, 刘行¹, 蒋修未¹, 李蝶¹

(1. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059;

2. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210046;

3. 构造成矿成藏自然资源部重点实验室, 四川 成都 610059)

摘要:近年来激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)应用于单个流体包裹体成分定量分析已成为研究流体包裹体的最佳手段之一。该实验过程和数据处理比较复杂,目前国内外采用的数据分析软件为一款基于MATLAB的SILLS软件,该软件主要是对矿物(锆石)、流体包裹体以及熔体包裹体LA-ICP-MS分析结果进行处理。本文以萤石流体包裹体LA-ICP-MS分析为例,阐述了样品制备与流体包裹体的优选方法,对流体包裹体片厚度以及单个流体包裹体的选取要求作了详细描述,对仪器参数设置、内外标样选取和剥蚀方法等进行了说明。基于SILLS软件采用尖峰消除的方法对待处理数据进行校正,对不同种类型的波峰进行峰宽的选取。在元素比值校正和等效盐度计算过程中,由于被测样品是萤石,Ca元素具有较高的背景值,选择以Na作为流体包裹体的内标元素,以Ca作为寄主矿物的内标元素对寄主矿物浓度进行计算,同时提出以电价平衡代替质量平衡进行等效盐度计算。以上方案提高了LA-ICP-MS分析单个萤石流体包裹体的准确性,有助于解释成矿流体来源和矿床成因等问题。

关键词: LA-ICP-MS; 单个流体包裹体; SILLS 软件; 定量分析; 数据处理

要点:

(1) 阐述了单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析过程中的常见问题。

(2) 对 SILLS 软件在使用过程中的常见问题进行分析,并提出合理的解决方法。

(3) 为提高单个流体包裹体 LA-ICP-MS 测试分析的准确性,对实验过程进行规范。

中图分类号: O657.63; P578.31; P571

文献标识码: A

成矿流体的来源与演化是国内外矿床界研究的热点^[1-9]。成矿作用(如成矿物质来源、成矿物质迁移和成矿元素的沉淀等)离不开流体^[10],流体包裹体能够提供古流体组成的物理化学信息^[11]。因此,通过流体包裹体研究成矿流体是最有效的方法之一。近年来,诸多学者对流体包裹体的研究越来越深入,其分析方法也越来越先进,由于非破坏性方法有较大

的局限性^[12-13]以及在群体分析存在很多不确定因素,不能有效地解决成矿流体的来源及演化^[14],因此分析方法逐渐由非破坏性转变为破坏性,由群体转变为单体。而破坏性单个流体包裹体分析技术在现阶段则以激光与电感耦合等离子体质谱仪联用技术(LA-ICP-MS)为代表^[15-17]。它具有不可比拟的优越性,如检出限低、分析速度快、性价比高,且测试的

收稿日期: 2018-12-26; 修回日期: 2019-03-09; 接受日期: 2019-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702108); 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室开放基金项目(2019-LAMD-K14); 四川省教育厅科研项目(2018CZ0009)

作者简介: 李阳, 硕士研究生, 主要从事矿床学方面的研究工作。E-mail: liyangedut@163.com。

通信作者: 邹灏, 博士, 副教授, 主要从事矿物学、岩石学、矿床学等方面的教学与科研工作。E-mail: zouhao21@qq.com。

是单个流体包裹体的总体成分,有利于还原带有明确地质意义包裹体的原始组成^[18-19],能够为流体的来源、转运及演化过程作出精确限定^[20]。

单个流体包裹体激光原位分析最早始于 20 世纪 80 年代初^[21-22],并首次成功地应用在 Ag-Pb-Zn-Cu 矿床中,当时的分析要求包裹体直径大于 100 μm ,且只能对高盐度包裹体内 Na、Mg、Mn、Cu 和 Ca 等少数几种元素进行定性-半定量分析^[22],这对该技术的发展和应用造成了巨大的阻碍。20 世纪 90 年代中期,伴随着高空间分辨率、高能量激光及高灵敏度、高精密度、低检出限质谱仪的出现以及 ICP-MS 技术的发展,大量学者开始使用 ICP-MS 与激光联用来研究流体包裹体,流体包裹体 LA-ICP-MS 分析得以逐渐完善,并吸引诸多学者加入研究行列,产出了大量成果^[1,23-36]。Shepherd 等(1995)^[25]和 Moissette 等(1996)^[27]在这一时期首次采用 4 倍频的 Nd:YAG 紫外激光(266nm),结合石盐中人工合成包裹体外标校正方法,实现了石英、萤石及石盐寄主矿物内流体包裹体的 Ba、Ca、Cu、K 和 Pb 等 12 种元素的测定,其精密度优于 30%^[25],灵敏度可以高于 LA-ICP-MS 两个数量级以上,使单个流体包裹体成分的高精度分析成为可能^[37]。单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析技术在经历了这几次重大改进,现阶段已成为当今分析流体包裹体成分的最佳手段之一^[38-39]。

LA-ICP-MS 单个流体包裹体成分分析在流体来源和物质来源研究中具有广阔的应用前景,近年来国内外相关测试技术及数据处理方法不断得到改进,其应用也朝着多元化发展。目前,该方法已对国内外多种类型矿床(例如 Ag-Hg 矿床、Pb-Zn 矿床、Zn-Pb-Ag 矽卡岩型矿床)不同类型流体包裹体进行测定,并取得了很多重要成果^[23-24,40-47]。应用 LA-ICP-MS 的分析方法对单个流体包裹体进行处理时,是通过激光剥蚀主矿物打开包裹体,并提取包裹体内的液相和气相组分,由载气直接导入 ICP-MS 仪器进行微量元素分析^[14],对单个流体包裹体内组分进行直接测定。现阶段大多数研究人员主要采用 SILLS 软件对单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析数据进行处理,该软件适用于多种材料的分析,在矿物、流体包裹体和熔体包裹体等地质材料中被广泛使用。SILLS 为免费软件,但用户需向 ETH 作者申请使用许可证并引用其文献,详见网址 <http://www.orefluids.ethz.ch/software/sills.html>。有关 SILLS 软件的具体介绍,可以参读 Guillong 等(2008)^[48]以及该软件的工作手册。

单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析在我国已

成为一种趋势,其实验过程和数据处理比较复杂,本文以萤石流体包裹体 LA-ICP-MS 分析为例,阐述样品制备与流体包裹体的优选方法,对流体包裹体片厚度以及单个流体包裹体的选取要求作一描述,对仪器参数设置、内外标样选取和剥蚀方法等进行说明,并对 SILLS 软件^[18,48-52]操作难点作一解析,以提高分析数据的准确性。

1 实验部分

1.1 样品制备与挑选

实验前,本课题组首先将萤石样品制成包裹体片,然后通过光学显微镜观测萤石包裹体的形态以及分布情况,将野外观察到的现象与之结合,选出原生包裹体进行标记,对包裹体进行期次的划分,并对不同期次的流体包裹体分别进行测温实验,同时要将被测温的流体包裹体的具体位置记录,然后对其进行 LA-ICP-MS 分析。制作包裹体片时要求最小厚度应在 100 μm ,能用透射光观察即可^[53];选择包裹体时,为获得较高的剥蚀效率以及最大信噪比,形状以球形为最佳;包裹体之间不应距离过近,以避免已测流体包裹体的物质“污染”未测流体包裹体;包裹体的最佳尺寸应为 10~50 μm ,较大的包裹体对斑束直径要求更大,会造成样品爆裂^[54]。

流体包裹体的位置也十分关键,对于较大的包裹体,最佳深度也会越深,同时为避免包裹体之间相互“污染”,选取的包裹体深度一般为距离表面 20~40 μm ^[55]。经研究得出,包裹体的理想深度比它最大直径深约 10 μm ,深层包裹体在剥蚀的过程中,表面污染对其影响会大大减小,同时爆裂的可能性也降低。但是过深的包裹体会产生信号拖尾的现象,使检出限变差,还可能存在深度引起的元素分馏现象。Guillong 等(2005)^[56]对埋藏于不同深度的流体包裹体进行 LA-ICP-MS 对比分析,结果表明元素比值受分馏效应的影响明显随剥蚀深度的增加而增加,对 Cl/Na、Pb/Na 尤为明显。原因可能是由于随着剥蚀深度增加,剥蚀坑附近的剥蚀微粒经历了冷凝及再活化的过程。因此,于倩^[53]建议在分析包裹体过程中要尽量保证剥蚀坑的直径与深度比值小于 2。

1.2 实验条件

流体包裹体测温在成都理工大学地球科学学院流体包裹体实验室以及 James Cook 大学实验室完成,所用设备有 Linkam MDSG 600 冷热台和蔡司偏光显微镜,流体包裹体的盐度利用 Bodnar(1993)^[57]公式求得。LA-ICP-MS 实验在 James Cook 大学

实验室进行,标样类型多种多样,并且不同的标样适用于不同的测试情况^[56]。本实验采用的外标主要为国际上常用的玻璃质标样 NIST610(主标)和 NIST612(副标),但由于 F、Cl、Br 等卤族元素的电离效率较低,从而降低了分析物的灵敏度,提高了检出限,因此 NIST610 和 NIST612 两种标样并不适合卤族元素。Kendrick 等(2009,2012)^[58-59]在此基础上经过大量测试分析,将方柱石标样 BB1(主标)和 SY1(副标)作为外标,来降低 Cl、Br 等重要卤族元素的检出限^[7,60]。

1.3 剥蚀方法

在 LA-ICP-MS 分析单个流体包裹体时,为了避免剥蚀过程中样品碎片溅射的损失,其获取样品的方法是相对固定的^[53],剥蚀方法如前所述分为两种:逐步剥蚀法(Stepwise Ablation)和直接剥蚀法(Straight Ablation)。其中逐步剥蚀法最早被用于石英流体包裹体分析,由于石英在 193nm 准分子激光剥蚀的过程中易发生破裂,因此采用这种方法避免破裂^[18,28]。但是 Pettke 等(2012)^[16]则认为该方法会使表面污染变得更加严重,使信噪比降低、检测限增大;同时在具体操作过程中,手动切换激光斑束时速度过慢也会对实验结果产生一定的影响。因此 Pettke 等提出了直接剥蚀法,使用比包裹体大的激光斑束剥蚀

到底(图 1)。Günther 等(1998)^[28]及 Longerich 等(1996)^[49]分别发展了单个流体包裹体的激光逐步剥蚀法及内外标结合的数据校正方法,可测量 10 ~ 50 μm 天然包裹体内的 19 种元素含量,检出限达到 $\mu\text{g/g}$ ~ ng/g ,准确度介于 5% ~ 20%^[28]。蓝廷广等(2017)^[37]通过大量测试得出,直接剥蚀法对人工合成流体包裹体的剥蚀成功率在 80% 以上,对于天然样品成功率则较低,大约在 30% ~ 70% 之间。包裹体剥蚀方法不断改善的最终目的,就是要尽可能地减少在剥蚀过程中包裹体内部成分的损失^[52]。

1.4 仪器参数设置

采用直接剥蚀法对包裹体进行剥蚀时,将玻璃质标样和萤石包裹体片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。测试中采用 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。在剥蚀过程中采用点剥蚀模式,首先设置激光功率、剥蚀斑束直径等参数,然后运行机器,对每个标样点先采集 20s 左右的背景信号,再打开激光,对标样进行剥蚀,之后关闭激光,采集 50s 的样品信号;最后等待 20s,直至信号下降到背景值,期间共有 90s 的采集时间。对萤石流体包裹体同样采取以上方法。本次实验和部分实验室单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析参数列于表 1。

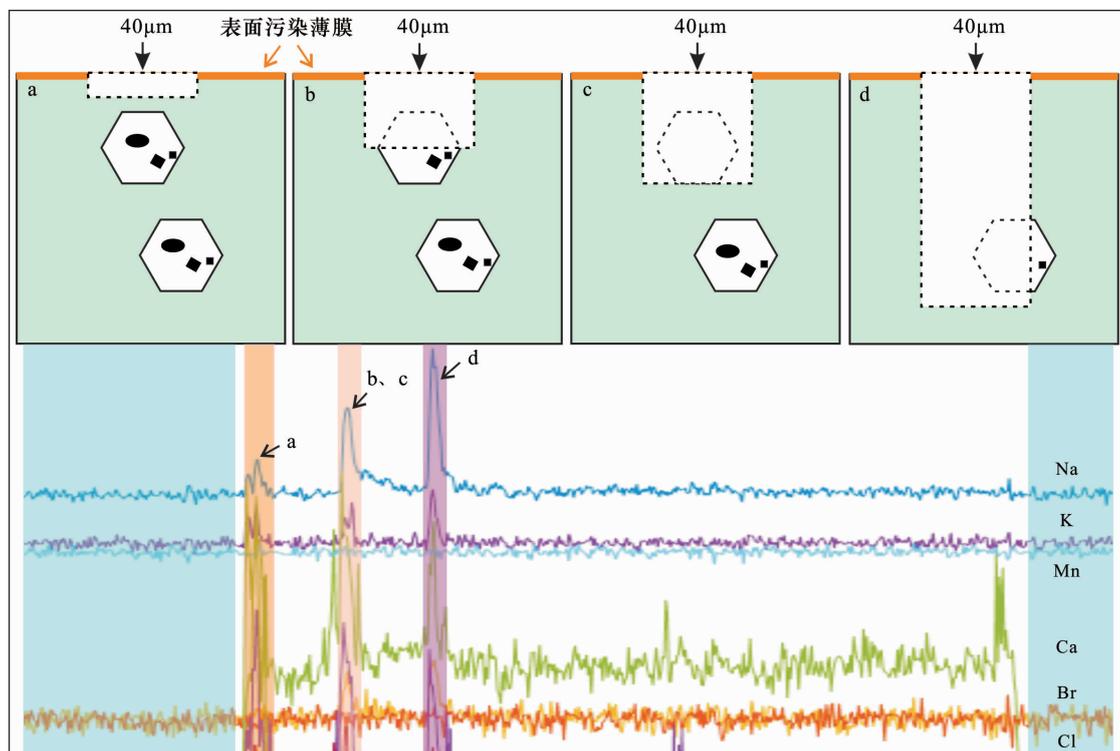


图 1 单个包裹体 LA-ICP-MS 分析直接剥蚀法示意图(底图据文献[20]修改)

Fig. 1 Schematic diagram of direct ablation method for single inclusion LA-ICP-MS analysis (Modified according Reference [20])

2 SILLS 软件处理数据过程中主要难点解析

使用 SILLS 软件对数据进行处理过程中可能存在的问题以及参数设置的注意事项,在其对应的步骤中作出相关解释。单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析流程及数据处理流程如图 2 所示。

2.1 尖峰消除

Grubbs(1969)^[64]对尖峰/异常的检测已在该软件中实现了识别和纠正可能的尖峰/异常值的算法。当检测到异常值时,软件会要求用户确认尖峰并确认异常值应替换为计算的建议值(检测到的尖峰之前和之后的测量值的平均值)或其他用户定义的值,也可能保持原始值不变。一旦尖峰被纠正,原始值只能通过重新加载原始数据来恢复,因为继续使用 SILLS 的缘故,因此原始数据将继续保持不变。点击“Plot Selected Standard”会出现展示被测 SRM 标样的时间集成信号的窗口,依次为背景区间以及信号区间选择区间范围。点击“Spike Elimination”进行尖峰消除的操作,设置参数以后,点击“Correct”直至全部尖峰被消除为止。

2.2 波峰观察和选取

对所要处理文件的集成区间进行信号区间的选择时,如果出现多个包裹体信号,用户可以同时选择三个不同的包裹体信号区间。对于寄主矿物区间,如果用户想在包裹体测量之前或之后获得某些信息,最多可以选择两个不同的区间。但需要注意的

是,对于浓度较高的元素,可能会出现“尾端效应”,因此不能太靠近包裹体信号以及最末尾的寄主矿物信号。同时,还可以通过点击“CALCULATION SETTINGS”-“Plot”,对所要处理文件的集成区间进行选择。

由于测试过程中可能会遇到多种渠道的信号干扰,如样品表面吸附的元素、剥蚀过程中遭遇的矿物包体等,因此,通过观察波峰的情况来判断实验是否成功,同时合理地选择信号也是获得准确结果的基础。在实验以及处理数据过程中,我们可以对波峰做到实时观察,如果出现波峰混乱的情况(图 3a),此类数据即为无效数据;如果出现开始波峰凸起,之后再无凸起的情况(图 3b),可能是样品表面的污染薄膜吸附的元素,亦或是选择的包裹体赋存层位太浅,此类情况下数据很大程度上不准确,也应剔除。相较于前两种情况,如果遇到波峰凸起恰当(图 3c),该情况下如果可以选择合适信号,数据会很准确,即为有效数据。

选择信号时应避开样品表面信号的干扰,因此选择的包裹体深度一般大于 20 μm ,保证包裹体的波峰不会与样品表面的波峰重叠;避开其他信号源的干扰,如矿物包裹体、多个包裹体信号的叠加等;流体包裹体一般富 Na,因此选取信号的时候一定要先看 Na 的信号,然后查看其他元素的信号峰形是否与 Na 一致,逐个核对元素。如果一致,下一步则

表 1 部分实验室单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析仪器参数

Table 1 LA-ICP-MS instrumental parameters of single fluid inclusion provided by partial laboratories

参数	Leeds University ^[51]	Bem University ^[52]	Natural History Museum, London ^[61]	University of Lorraine ^[62]	ETH Zürich ^[63]	James cook (本次实验) ^[42]	
激光参数	激光型号	GeoLas Q Plus	GeoLas Pro	New - Wave UP213AI	GeoLas	GeoLas 200Q	GeoLas Pro
	激光波长 (nm)	193	193	213	193	193	193
	能量密度 (J/cm ²)	10	24	2.5 ~ 24	10	16	6
	频率 (Hz)	5 ~ 10	10	20	5 ~ 10	线扫面 6, 点 10	10
	剥蚀直径 (μm)	10 ~ 50	4 ~ 200	13	10 ~ 90	8 ~ 9	16 ~ 60 (主要为 24 ~ 44)
	载气	0.68L/min He	1L/min He 0.008L/min H ₂	1.1L/min He	0.51L/min He	0.5 ~ 0.8L/min He	0.8L/min He
(MC-) ICP-MS 参数	质谱型号	Agilent 7500c	ELAN DRC - e	Thermo Element Plasma Quad 3	Agilent 7500c	Nu Plasma 1700 Nu Plasma	Varian 820
	雾化气	0.94L/min Ar	0.83L/min Ar	0.7L/min Ar	NR	2.9 ~ 3.1L/min Ar	0.95L/min Ar
	辅助气	NR	0.70L/min Ar	NR	NR	0.85 ~ 0.90L/min Ar	0.80L/min Ar
	冷却气	NR	16.0L/min Ar	NR	NR	2.9 ~ 3.1L/min Ar	18.0L/min Ar

注:“NR”表示未报道。

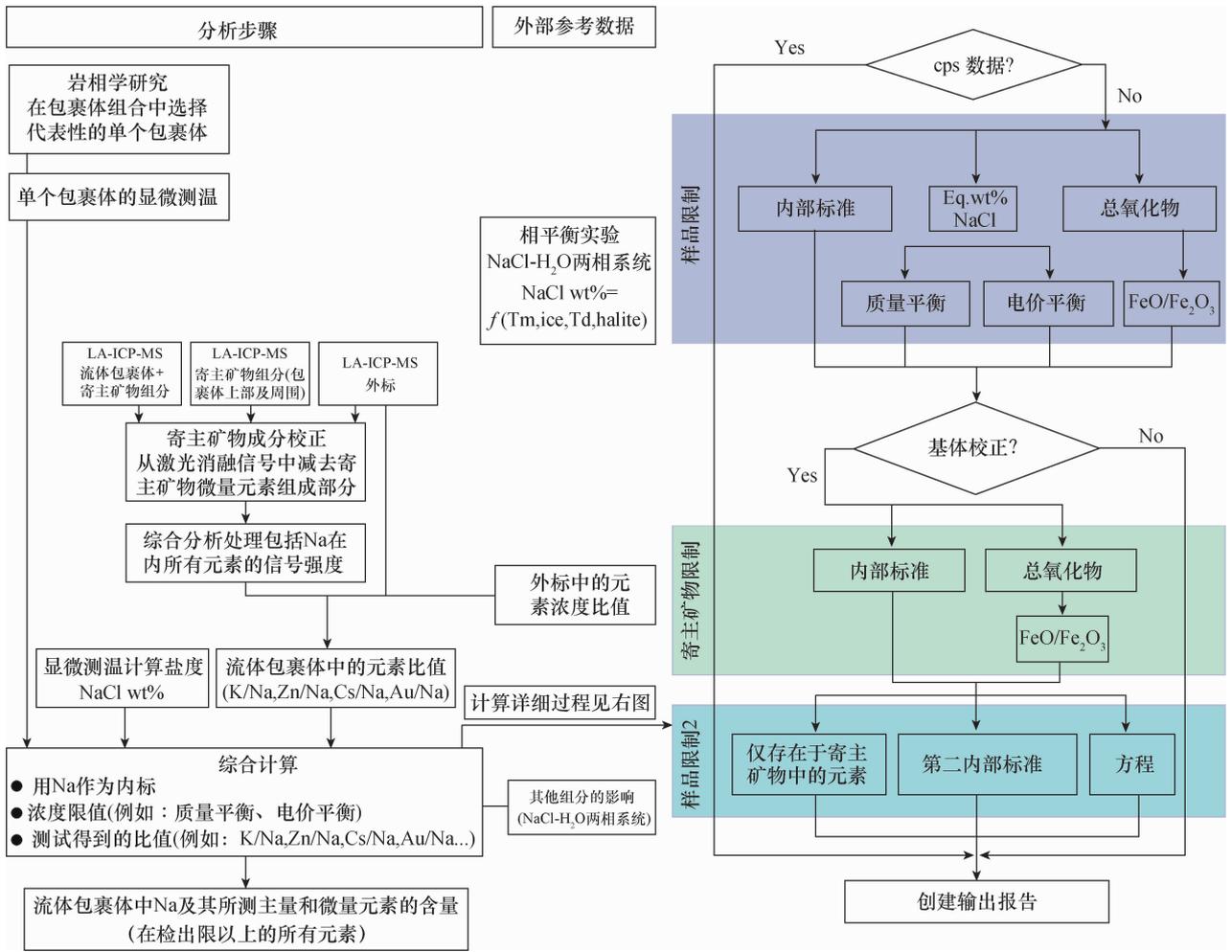


图2 单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析及数据处理流程图(底图据文献[18]修改)

Fig. 2 LA-ICP-MS analysis and data processing flow chart of single fluid inclusion (Modified according Reference [18])

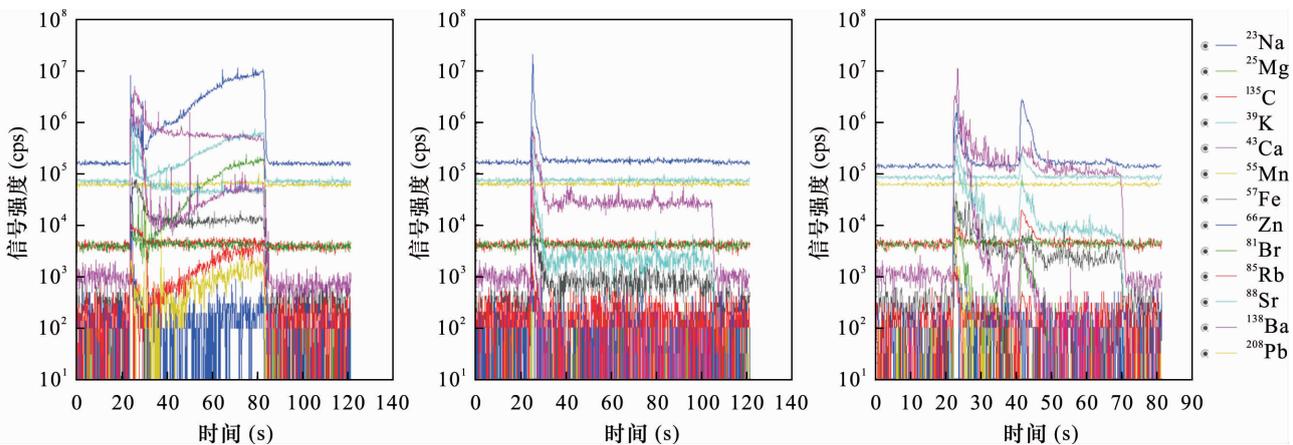


图3 不同类型波峰示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of different types of peaks

尽可能地选取包含所有峰形都明显凸起的元素信号段(高含量元素峰形凸起较早,下降较慢,低含量元素则凸起较晚,下降较快,信号段尽可能包含所有元

素都明显凸起的部分)(图3c)。

2.3 设置计算方法

以萤石(CaF₂)标准中的Ca浓度为寄主矿物的

内部标准值,通过计算,⁴³Ca 的标准浓度为 512820 μg/g。然后在“Constraint 1”(限制 1)中选择“eq. wt% NaCl (charge balance)”(电价平衡),通过之前测温实验得到的冰点可以计算得出对应的单个流体包裹体的盐度,将其数值输入;点击“ELEMENTS”选取影响流体包裹体盐度的元素。然后在“Constraint 2”(限制 2)中选择“matrix - only tracer”,即选取理想状态下仅在寄主矿物中存在而流体包裹体中不存在的元素。

对包裹体 LA-ICP-MS 分析信号进行处理时,需要扣除背景和寄主矿物信号后才能进一步数据处理,主要包括元素比值校正和元素含量计算两个步骤。流体包裹体元素比值校正通常采用外标和内标相结合的方法^[16,18,20,65-67],而流体包裹体元素含量的计算通常在使用 NIST610 或 GSE-1G 为外标的基础上采用我国最常用的 NaCl 等效盐度为内标的计算方法^[18,28]。两种方法详细的计算公式及介绍参见付乐兵等(2015)^[20]和蓝廷广(2017)^[37]。选择哪种元素作为内标元素以及哪种物质作为外标校准物质,对于获得高质量数据有重要影响^[20,53]。由于多数包裹体中主要成分为 NaCl 和 H₂O,因为 Cl 的第一电离能较高,分析获得的信号强度弱,同时 Cl 由于存在同位素干扰也会导致背景值偏高^[20],因此 Cl 作为内标元素^[61]已经很少被使用。在数据处理过程中,大多数实验室通常是以 Na 作为流体包裹体的内标元素^[16,18,28,51]。本次实验主要以萤石(CaF₂)流体包裹体为例,因此在以 Na 作为流体包裹体内标元素的同时,可以用 Ca 作为寄主矿物的内标元素,来对寄主矿物浓度进行计算。寄主矿物内标元素值可根据电子探针数据或者采用寄主矿物某一元素(Ca)标准浓度。通过显微测温获得流体包裹体的等效盐度可以转化为 Na 含量,并将其作为流体包裹体的内标元素值。Schlegel 等(2012)^[67]的研究结果表明:即使对于不同地质环境中富 Ca 的 H₂O-NaCl-CaCl₂ 三元体系(如盆地卤水、海底热液、太古代脉型金矿床中的晚期卤水),使用 Na 作为内标也能够获得极为准确的结果(注:本文萤石样品即为富 Ca 体系下的盆地卤水型)。

现阶段,对于等效盐度的计算可以分为质量平衡^[18]和电价平衡^[51]两种方法。通过研究,质量平衡仅适用于纯 NaCl-H₂O 体系的流体包裹体分析,但是在实际的矿床研究中,几乎不存在纯的 NaCl-H₂O 体系,很多都是 NaCl ± KCl ± CaCl₂-H₂O 多元体系,因此对于多元体系(XCl_n-H₂O)的流体包裹

体,如 NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O、NaCl-KCl-CaCl₂-MnCl₂-MgCl₂-H₂O 以及 NaCl-KCl-CaCl₂-MnCl₂-FeCl₂-H₂O 等,通常要采用电价平衡的方法。现阶段,国际实验室对人工合成流体包裹体的 LA-ICP-MS 测试结果显示多数元素的误差已经控制在 20% 以内^[18,28,51],我国实验室在对多元体系(XCl_n-H₂O)的流体包裹体进行测试时,实验结果与国际相当甚至更优,相对误差总体上在 ±16% 以内,约 90% 的实验室相对误差在 ±10% 以内,相对偏差均小于 7%^[37]。

3 结论

LA-ICP-MS 作为一种单个流体包裹体中多元素组成分析技术,已越来越多地应用于流体及成岩成矿的物理化学机制研究^[68]。虽然单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析技术对样品要求较高,但是这种定量测试方法在流体包裹体方面已经成为一种趋势。现阶段这种方法的应用主要集中在 Ag-Hg 矿床、Pb-Zn 矿床、Zn-Pb-Ag 矽卡岩型矿床以及其他金属矿床,而对于一些非金属矿床的研究甚少。如何利用一些非金属矿床中单个流体包裹体 LA-ICP-MS 数据分析的结果来解释其矿床成因、成矿流体等问题也是未来需要解决的一大难题。

对于单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析,包裹体片的处理以及 LA-ICP-MS 实验过程是提高数据准确性的重要环节,特别是在操作 SILLS 软件过程中,参数设置以及数据处理较为复杂,本文着重诠释了尖峰消除、波峰观察及选取、计算方法的设置以及质量校验方面的疑难问题,对今后单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析研究提供参考。

致谢: 在实验过程中得到了 James Cook 大学 Yi Hu 博士的指导,在论文撰写过程中得到了成都理工大学彭惠娟副教授、地质过程与矿产资源国家重点实验室曾丽平博士以及南京大学内生金属矿床成矿作用国家重点实验室潘君屹博士的指导,审稿人提出了宝贵的修改意见和建议,在此一并表示感谢。

4 参考文献

- [1] Audétat A, Günther D, Heinrich C A. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: Insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions [J]. Science, 1998, 279: 2091-2094.

- [2] Audétat A, Günther D, Heinrich C A. Causes for large - scale metal zonation around mineralized plutins: Fluid inclusion LA - ICP - MS evidence from the Mole Granite [J]. *Australia Economic Geology*, 2000, 95 (8): 1563 - 1581.
- [3] Audétat A, Günther D, Heinrich C A. Magmatic - hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn - W - F - mineralized Mole Granite (Australia) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(19):3373 - 3393.
- [4] Zou H, Fang Y, Zhang S T, et al. The source of Fengjia and Langxi barite - fluorite deposits in Southeastern Sichuan, China; Evidence from rare earth elements and S, Sr, and Sm - Nd isotopic data [J]. *Geological Journal*, 2017, 52:470 - 488.
- [5] Zou H, Zhang S T, Chen A Q, et al. Hydrothermal fluid sources of the Fengjia barite - fluorite deposit in Southeast Sichuan, China; Evidence from fluid inclusions and hydrogen and oxygen isotopes [J]. *Resource Geology*, 2016, 66:24 - 36.
- [6] Chicharro E, Boiron M C, López - García J Á, et al. Origin, ore forming fluid evolution and timing of the Logrosán Sn - (W) ore deposits (Central Iberian Zone, Spain) [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 72 (1): 896 - 913.
- [7] Seo J H, Guillong M, Aerts M, et al. Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA - ICP - MS [J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(1 - 2):35 - 44.
- [8] Zhe M, Hu J Z, Song Y, et al. Fluid inclusions and hydrogen, oxygen, and lead isotopes of the antuoling molybdenum deposit, Northern Taihang Mountains, China [J]. *Resource Geology*, 2017, 67(4):399 - 413.
- [9] Kang M, Yuan Y, Yue C C, et al. Fluid inclusion and isotope characteristics of the Xishanwanyangchang silver polymetallic deposit, Inner Mongolia, China [J]. *Geological Journal*, 2018, 53:303 - 318.
- [10] 倪培, 范宏瑞, 丁俊英. 流体包裹体研究进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, 33(1):1 - 5.
Ni P, Fan H R, Ding J Y. Progress in fluid inclusions [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2014, 33(1):1 - 5.
- [11] 孙小虹, 胡明月, 刘成林, 等. 激光剥蚀 ICP - MS 法测定盐类矿物单个流体包裹体的成分 [J]. *分析化学*, 2013, 41(2):235 - 241.
Sun X H, Hu M Y, Liu C L, et al. Composition determination of single fluid inclusions in salt minerals by laser ablation ICP - MS [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(2):235 - 241.
- [12] Mavrogenes J A, Bodnar R J, Anderson A J. Assessment of the uncertainties and limitations of quantitative elemental analysis of individual fluid inclusions using synchrotron X - ray fluorescence (SXRF) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (19): 3987 - 3995.
- [13] Kurosawa M, Shimano S, Ishii S, et al. Quantitative trace element analysis of single fluid inclusions by proton - induced X - ray emission (PIXE): Application to fluid inclusions in hydrothermal quartz [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(22):4337 - 4352.
- [14] 王莉娟, 王玉往, 王京彬, 等. 内蒙古大井锡多金属矿床流体成矿作用研究: 单个流体包裹体组分 LA - ICP - MS 分析证据 [J]. *科学通报*, 2006, 51(10):1203 - 1210.
Wang L J, Wang Y W, Wang J B, et al. Study on fluid mineralization of Dajing tin polymetallic deposit in Inner Mongolia: Evidence from LA - ICP - MS analysis of single fluid inclusion component [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(10):1203 - 1210.
- [15] 卢焕章, 郭迪江. 流体包裹体研究的进展和方向 [J]. *地质论评*, 2000, 46(4):385 - 392.
Lu H Z, Guo D J. Progress and trends of research on fluid inclusions [J]. *Geological Review*, 2000, 46(4):385 - 392.
- [16] Pettke T, Oberli F, Audétat A, et al. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP - MS [J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 44:10 - 38.
- [17] 孙贺, 肖益林. 流体包裹体研究: 进展、地质应用及展望 [J]. *地球科学进展*, 2009, 24(10):1105 - 1121.
Sun H, Xiao Y L. Fluid inclusions: Latest development, geological applications and prospect [J]. *Advances in Earth Science*, 2009, 24(10):1105 - 1121.
- [18] Longerich A P, Jackson S E, Canther D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(9):899 - 904.
- [19] Pettke T, Oberli F, Audétat A, et al. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP - MS [J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 44:10 - 38.
- [20] 付乐兵, 魏俊浩, 张道涵, 等. 单个流体包裹体成分 LA - ICPMS 分析与矿床学应用进展 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2015, 46(10):3832 - 3840.
Fu L B, Wei J H, Zhang D H, et al. A review of LA - ICPMS analysis for individual fluid inclusions and its applications in ore deposits [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2015, 46(10):

- 3832 - 3840.
- [21] Tsui T F. Laser Microprobe Analysis of Fluid Inclusions in Quartz [D]. Massachusetts: Harvard University, 1976: 1 - 156.
- [22] Tsui T F, Holland H D. Analysis of fluid inclusions by laser microprobe [J]. *Economic Geology*, 1979, 74 (7): 1647 - 1653.
- [23] Ulrich T, Günther D, Heinrich C A. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits [J]. *Nature*, 1999, 399 (6737): 676 - 679.
- [24] Heinrich C A, Günther D, Audétat A, et al. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions [J]. *Geology*, 1999, 27 (8): 755 - 758.
- [25] Shepherd T J, Chenery S R. Laser ablation ICP - MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (19): 3997 - 4007.
- [26] Ghazi A M, McCandless T E, Vanko D A, et al. New quantitative approach in trace elemental analysis of single fluid inclusions: Applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA - ICP - MS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11 (9): 667 - 674.
- [27] Moissette A, Shepherd T J, Chenery S R. Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11 (3): 177 - 185.
- [28] Günther D, Audétat A, Frischknecht R. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13 (4): 263 - 270.
- [29] McCandless T E, Lajack D J, Ruiz J, et al. Trace element determination of single fluid inclusions in quartz by laser ablation ICP - MS [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21 (2): 279 - 287.
- [30] Shepherd T J, Ayora C, Cendón D I, et al. Quantitative solute analysis of single fluid inclusions in halite by LA - ICP - MS and cryo - SEM - EDS: Complementary microbeam techniques [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1998, 10 (6): 1097 - 1108.
- [31] Loucks R R, Mavrogenes J A. Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions [J]. *Science*, 1999, 284 (5423): 2159 - 2163.
- [32] Schafer B, Frischknecht R, Günther D, et al. Determination of trace - element partitioning between fluid and melt using LA - ICP - MS analysis of synthetic fluid inclusions in glass [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1999, 11 (3): 415 - 426.
- [33] 吴石头, 许春雪, Klaus Simon, 等. 193nm ArF 准分子激光系统对 LA - ICP - MS 分析中不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率探究 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36 (5): 451 - 459.
- Wu S T, Xu C X, Klaus S, et al. Study on ablation behaviors and ablation rates of a 193nm ArF excimer laser system for selected substrates in LA - ICP - MS analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36 (5): 451 - 459.
- [34] 周亮亮, 魏均启, 王芳, 等. LA - ICP - MS 工作参数优化及在锆石 U - Pb 定年分析中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36 (4): 350 - 359.
- Zhou L L, Wei J Q, Wang F, et al. Optimization of the working parameters of LA - ICP - MS and its application to zircon U - Pb dating [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36 (4): 350 - 359.
- [35] 周文喜, 王华建, 付勇, 等. 基于 LA - ICP - MS 多元素成像技术的早寒武世磷结核成因研究 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36 (2): 97 - 106.
- Zhou W X, Wang H J, Fu Y, et al. Study on the formation mechanism of phosphate nodules in the Early Cambrian period using LA - ICP - MS multi - element imaging technology [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36 (2): 97 - 106.
- [36] 王家松, 许雅雯, 彭丽娜, 等. 应用激光拉曼光谱研究锆石 LA - ICP - MSU - Pb 定年中的 α 通量基体效应 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35 (5): 458 - 467.
- Wang J S, Xu Y W, Peng L N, et al. Laser - Raman spectroscopic study and LA - ICP - MS U - Pb dating of zircons from the Badaling granitic complex [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35 (5): 458 - 467.
- [37] 蓝廷广, 胡瑞忠, 范宏瑞, 等. 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 [J]. *岩石学报*, 2017, 33 (10): 3239 - 3262.
- Lan T G, Hu R Z, Fan H R, et al. *In - situ* analysis of major and trace elements in fluid inclusion and quartz: LA - ICP - MS method and applications to ore deposits [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33 (10): 3239 - 3262.
- [38] Huang B, Yan Y, Piper J D A, et al. Paleomagnetic constraints on the paleogeography of the East Asian blocks during Late Paleozoic and Early Mesozoic times [J]. *Earth - Science Reviews*, 2018, 186: 8 - 36.
- [39] Pettke T, Oberli F, Audétat A, et al. Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and

- multiple collector ICP – MS [J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 44: 10 – 38.
- [40] Iain M S, Anthony E W, Katherine M A, et al. Source of fluids forming distal Zn – Pb – Ag skarns: Evidence from laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry analysis of fluid inclusions from El Mochito, Honduras [J]. *Geology*, 2008, 36 (12): 947 – 950.
- [41] Anthony E W, Iain M S, Katherine M A, et al. The genesis of distal zinc skarns: Evidence from the mochito deposit, Honduras [J]. *Economic Geology*, 2010, 105 (8): 1411 – 1440.
- [42] Shu Q H, Lai Y, Sun Y, et al. Ore genesis and hydrothermal evolution of the baiyinnuo’ er zinc – lead skarn deposit, Northeast China: Evidence from isotopes (S, Pb) and fluid inclusions [J]. *Economic Geology*, 2013, 108(4): 835 – 860.
- [43] Tobias F, Thomas W, Markus W, et al. Fluid mixing forms basement – hosted Pb – Zn deposits: Insight from metal and halogen geochemistry of individual fluid inclusions [J]. *Geology*, 2013, 41(6): 679 – 682.
- [44] Li W, Audetat A, Zhang J. The role of evaporites in the formation of magnetite – apatite deposits along the Middle and Lower Yangtze River, China: Evidence from LA – ICP – MS analysis of fluid inclusions [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 67: 264 – 278.
- [45] Zhang Y, Shao Y, Wu C, et al. LA – ICP – MS trace element geochemistry of garnets: Constraints on hydrothermal fluid evolution and genesis of the Xinqiao Cu – S – Fe – Au deposit, Eastern China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 426 – 439.
- [46] Levresse G, Bouabdellah M, Gasquet D, et al. Basinal brines at the origin of the imiter Ag – Hg deposit (Anti – Atlas, Morocco): Evidence from LA – ICP – MS data on fluid inclusions, Halogen signatures, and stable isotopes (H, C, O) [J]. *Economic Geology*, 2016, 112 (5): 1753 – 1781.
- [47] Huang B, Yan Y, Piper J D A, et al. Paleomagnetic constraints on the paleogeography of the East Asian blocks during Late Paleozoic and Early Mesozoic times [J]. *Earth – Science Reviews*, 2018, 186: 8 – 36.
- [48] Guillong M, Meier D L, Allan M M, et al. SILLS: A MATLAB – based Program for the Reduction of Laser Ablation ICP – MS Data of Homogeneous Materials and Inclusions [M] // Sylvester P. *Laser Ablation ICP – MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Quebec: Mineralogical Association of Canada, 2008: 328 – 333.
- [49] Longerich A P, Jackson S E, Canther D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(9): 899 – 904.
- [50] Halter W E, Pettke T, Heinrich C A, et al. Major to trace element analysis of melt inclusions by laser – ablation ICP – MS: Methods of quantification [J]. *Chemical Geology*, 2002, 183: 63 – 86.
- [51] Allan M M, Yardley B, Forbes L J, et al. Validation of LA – ICP – MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90 (11/12): 1767 – 1775.
- [52] Luo Y, Gao S, Longerich H P, et al. The uncertainty budget of the multi – element analysis of glasses using LA – ICP – MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22: 122 – 130.
- [53] 于倩. 石盐中单个流体包裹体 LA – ICP – MS 测试方法研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- Yu Q. Study on the Analysis Method of LA – ICP – MS for the Individual Fluid Inclusions Hosted in Halite [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.
- [54] 李晓春, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 单个流体包裹体 LA – ICP – MS 成分分析及在矿床学中的应用 [J]. *矿床地质*, 2010, 29(6): 1017 – 1028.
- Li X C, Fan H R, Hu F F, et al. An analysis of the individual fluid inclusion by LA – ICP – MS and its application to ore deposits [J]. *Mineral Deposits*, 2010, 29(6): 1017 – 1028.
- [55] Pettke T. Analytical Protocols for Element Concentration and Isotope Ratio Measurements in Fluid Inclusions by LA – (MC) – ICP – MS [M] // Sylvester P. *Laser Ablation – ICP – MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Vancouver: Mineralogical Association of Canada, 2008: 189 – 218.
- [56] Guillong M, Hametner K, Reusser E, et al. 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 [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2005, 29(3): 315 – 331.
- [57] Bodnar R J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O – NaCl solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 683 – 684.
- [58] Kendrick M A, Phillips D. New constraints on the release of noble gases during in vacuo crushing and application to scapolite Br – Cl – I and ⁴⁰Ar/³⁹Ar age determinations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(19), 5673 – 5692.

- [59] Kendrick M A. High precision Cl, Br and I determinations in mineral standards using the noble gas method [J]. *Chemical Geology*, 2012, 292-293: 116-126.
- [60] Hammerli J, Rusk B, Spandler C, et al. *In situ* quantification of Br and Cl in minerals and fluid inclusions by LA-ICP-MS: A powerful tool to identify fluid sources [J]. *Chemical Geology*, 2013, 337/338: 75-87.
- [61] Stoffell B, Wilkinson J J, Jeffries T E M, et al. Transport and deposition in hydrothermal veins revealed by 213nm UV laser ablation microanalysis of single fluid inclusions [J]. *American Journal of Science*, 2004, 304 (6): 533-557.
- [62] Leisen M, Dubessy J, Boiron M. Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 90: 110-125.
- [63] Pettke T, Oberli F, Heinrich C A. The magma and metal source of giant porphyry-type ore deposits, based on lead isotope microanalysis of individual fluid inclusions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 296(3/4): 267-277.
- [64] Grubbs F E. Procedures for detecting outlying observations in samples [J]. *Technometrics*, 1969, 11: 1-21.
- [65] Frezzotti M L, Tecce F, Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 112: 1-20.
- [66] Guillong M, Latkoczy C, Seo J H, et al. Determination of sulfur in fluid inclusions by laser ablation ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(12): 1581-1589.
- [67] Schlegel T U, Wälle M, Steele M M, et al. Accurate and precise quantification of major and trace element compositions of calcic-sodic fluid inclusions by combined microthermometry and LA-ICP-MS analysis [J]. *Chemical Geology*, 2012, 334: 144-153.
- [68] 胡圣虹, 胡兆初, 刘勇胜, 等. 单个流体包裹体元素化学组成分析新技术——激光烧蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) [J]. *地学前缘*, 2001, 8(4): 434-440.
- Hu S H, Hu Z C, Liu Y S, et al. New techniques of major and minor elemental analysis in individual fluid inclusion—Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(4): 434-440.

Application of SILLS Software in Data Processing of Single Fluorite Fluid Inclusion LA-ICP-MS Trace Element Analysis

LI Yang¹, ZOU Hao^{1,2,3*}, LIU Hang¹, JIANG Xiu-wei¹, LI Die¹

(1. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210046, China;

3. Key Laboratory of Mineralization and Accumulation, Ministry of National Resources, Chengdu 610059, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The common problems in the analysis of single fluid inclusion LA-ICP-MS were described.
- (2) The common problems in the use of SILLS software and propose reasonable solutions were described.
- (3) The experimental process was standardized to improve the accuracy of the LA-ICP-MS test analysis of individual fluid inclusions.

ABSTRACT

BACKGROUND: In recent years, laser ablation inductively coupled plasma – mass spectrometry (LA – ICP – MS) for quantitative analysis of single fluid inclusion components has become one of the best methods for studying fluid inclusions. Due to the low success rate of this experiment, it is of great help to improve the experimental success rate by standardizing the whole experimental procedure and correctly processing the experimental data. At this stage, the data analysis software used at home and abroad is a SILLS software based on MATLAB, which deals with the LA – ICP – MS analysis results of mineral (zircon, etc.), fluid inclusions and melt inclusion.

OBJECTIVES: To help researchers properly operate the entire experimental process, and to detail the use of the SILLS software for improved LA – ICP – MS analysis of single fluid inclusion.

METHODS: The fluorite fluid inclusions were analyzed by LA – ICP – MS at the James Cook University, and the data was processed using the SILLS software. The actual operation of the experiment was performed to discuss common problems during the experiment.

RESULTS: The fluorite fluid inclusion LA – ICP – MS analysis was taken as an example to standardize the sample preparation and selection before the experiment.

The instrument parameters were set in the experiment, the internal and external standard samples were selected, and the Straight Ablation method was used instead of the Stepwise Ablation method. At the same time, based on the SILLS software, the peak elimination and how to choose a reasonable peak width in different situations were explained. In the element ratio correction and the equivalent salinity calculation, since the sample to be tested was fluorite, the Ca element had a higher background value. Therefore, the host mineral concentration was calculated by using Na as the internal standard element of the fluid inclusion and Ca as the internal standard element of the host mineral. At the same time, it was proposed to calculate the equivalent salinity by replacing the mass balance with the charge balance.

CONCLUSIONS: The above scheme improves the accuracy of LA – ICP – MS analysis of individual fluorite fluid inclusions and helps to more accurately explain the source of ore – forming fluids and the genesis of the deposit.

KEY WORDS: LA – ICP – MS; single fluid inclusion; SILLS software; quantitative analysis; data treatment

