

· 方法与应用 ·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2023.0310

# 飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 在矿物包裹体研究中的应用

王梦琴<sup>1</sup>, 蔡克大<sup>1</sup>, 李展平<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 2. 清华大学 化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 矿物包裹体的化学成分研究在地质学、矿床学和油气勘探等方面具有重要意义。目前对包裹体化学成分分析的主要分析方法有激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、电子探针(EPMA)、显微激光拉曼光谱(LRS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、质子诱发X射线光谱分析(PIXE)、同步辐射X射线荧光光谱(SXRF)和(传统的)二次离子质谱分析(SIMS)等。本文在对上述方法的分析特点进行简单介绍的基础上,重点阐述了对于矿床学样品表征具有广泛应用潜力的飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)的原理、特点和技术优势,总结了国内外学者应用TOF-SIMS对矿物包裹体化学成分分析的研究进展与存在问题,并做了相关领域的展望。

**关键词:** 矿物包裹体; TOF-SIMS; 表面分析

中图分类号: P61; P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)03-0451-14

## Application of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) in the study of mineral inclusions

WANG Meng-qin<sup>1</sup>, CAI Ke-da<sup>1</sup> and LI Zhan-ping<sup>2</sup>

(1. School of Earth Sciences Resources, State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Department of Chemistry, Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The study of the chemical composition of mineral inclusions is of great significance in geology, mineralogy, and hydrocarbon exploration. The main methods currently investigated for the analysis of the chemical composition of inclusions are laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), electron probe microanalysis (EPMA), laser Raman spectroscopy (LRS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton-induced X-ray emission spectroscopy (PIXE), synchrotron X-ray fluorescence spectroscopy (SXRF) and (conventional) secondary ion mass spectrometry (SIMS), etc. This paper briefly introduces the analytical characteristics of the above methods, focuses on the principles, characteristics, and technical advantages of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), which has wide potential for the characterization of mineralogical samples, and summarizes the progress and problems of the application of TOF-SIMS for the analysis of the chemical composition of mineral inclusions by domestic and foreign scholars, and gives an outlook on related fields.

收稿日期: 2022-11-26; 接受日期: 2023-03-10; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家重点研发计划课题(2018YFA0702600)

作者简介: 王梦琴(1997-), 女, 博士, 主要从事构造地质学研究, E-mail: Wangmengqin223@163.com; 通讯作者: 李展平(1964-), 男, 高级工程师, 主要从事表面物理与表面分析技术研究, E-mail: zhanpingli@mail.tsinghua.edu.cn。

**Key words:** mineral inclusion; TOF-SIMS; surface analysis

**Fund support:** National Key R & D Program of China (2018YFA0702600)

矿物包裹体指在矿物结晶生长过程中,成岩成矿流体(含气液的流体和硅酸盐熔体)被捕获在矿物的晶格缺陷、穴窝、晶格空位、位错和微裂纹中,至今在主矿物中有着相界限的那一部分物质(卢焕章等, 2004)。根据物理状态,矿物包裹体分为流体包裹体和熔体包裹体,前者由矿物在晶体结晶生长过程中捕获的含气液的流体形成,后者由矿物在结晶生长过程中捕获的硅酸盐熔体冷凝形成。矿物包裹体尺寸大小通常在 10  $\mu\text{m}$  左右,大多数小于 100  $\mu\text{m}$  (Roedder, 1984)。通常矿物包裹体自形成之后就保持为封闭系统,记录并保存了成岩成矿流体的本质特征,因此矿物包裹体的化学成分分析在地质学、矿床学和油气勘探等方面具有重要的研究意义,有助于揭示岩浆演化过程,研究矿床成因类型和成矿机制,追踪油气运输路径和指导找油等(夏林圻, 2002; 卢焕章等, 2004; 倪培等, 2021; 熊发挥等, 2022)。由于矿物包裹体尺寸通常较小,准确获取矿物包裹体内流/熔体的物理、化学性质较难,因此利用具有高质量分辨和高空间分辨的分析技术以准确获取矿物包裹体的成分信息具有重要意义。

随着矿物包裹体的成分分析技术不断发展和完善,目前已有大量分析方法可以对矿物包裹体化学成分进行分析。与常用矿物包裹体化学成分分析方法相比,飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)具有高灵敏度、高质量分辨、高空间分辨、低检测限特点,可以检测出包括氢在内的所有元素及其同位素以及样品有机、无机等化合物信息等,并可以对尺寸较小(最小可至 50 nm)的矿物包裹体进行分析、表征,在矿物包裹体成分分析领域具有广泛的应用潜力。本文在简要介绍目前常用的分析方法的基础上,总结了国内外学者应用 TOF-SIMS 对矿物包裹体化学成分分析的研究,介绍了该技术在该领域应用中的技术优势,并做了相关领域的展望。

## 1 矿物包裹体化学成分的常用分析方法

目前用于矿物包裹体化学成分分析的常用分析方法有激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、电子探针(EPMA)、显微激光拉曼光谱(LRS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、质子诱发 X 射线光谱

分析(PIXE)、同步辐射 X 射线荧光光谱(SXRF)和(传统的)二次离子质谱分析(SIMS)等,这些分析方法可以获得包裹体的主量元素、微量元素、同位素和挥发分等。(传统的)二次离子质谱分析(SIMS)通常简称为二次离子质谱分析(SIMS),下文用此简称。各分析方法的特点见表 1。

### 1.1 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)

激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)是将脉冲激光束聚焦在待测定的矿物包裹体表面,烧蚀和汽化矿物包裹体,形成微粒(即气溶胶)通过载气(He 和/或 Ar)携带到等离子体中进行电离,电离后形成的具有不同质荷比的离子被质谱系统分离,最后被接收器检测(Liu *et al.*, 2013)。LA-ICP-MS 制样简单,能够对矿物包裹体中可能包含的矿物相和流体相等进行整体分析,可以分析主量元素、微量元素和同位素(Sr 和 Pb 等),对基体效应相对不敏感,检出限较低( $<10^{-6}$ ; Audétat and Lowenstern, 2014),分析精度优于 5%,高空间分辨(剖面分析一般大于 5  $\mu\text{m}$ ,深度分析可达  $n \times 10$  nm)。但是 LA-ICP-MS 对矿物包裹体具有破坏性,不能分析挥发分(如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、F、Cl 等),并且需要较大尺寸的矿物包裹体(当直径小于 10  $\mu\text{m}$  时,微量元素检出限在几十至 100  $\mu\text{g/g}$  之间; Petke *et al.*, 2004)。国际上利用 LA-ICP-MS 研究矿物包裹体较早, Taylor 等(1997)首次将 LA-ICP-MS 应用于熔体包裹体分析, Günther 等(1998)首次实现对单个流体包裹体中的主量元素和微量元素的定量分析,但国内对该技术的应用相对较晚,张春来等(2011)首先利用 LA-ICP-MS 定量分析了橄榄石、单斜辉石斑晶中的熔体包裹体成分。

### 1.2 电子探针(EPMA)

电子探针(EPMA)是利用高能电子束聚焦在抛光镀碳的样品表面,激发样品组成元素的特征 X 射线,将 X 射线的波长和强度与标样进行对比,从而获得样品的元素种类(定性分析)和元素含量(定量分析)(金秉慧等, 1983)。EPMA 具有非破坏性,可以分析矿物包裹体的主量元素、部分微量元素和一些挥发性元素(F、Cl、S 等),对主量元素的分析精度优于 5%,对微量元素的分析精度为 10%~50%(Kent,

表 1 包裹体化学成分的常用分析方法特点

Table 1 Characteristics of common analytical methods for the chemical composition of inclusions

| 分析方法                       | 可分析数据                                                                                                              | 优点                                                            | 缺点                                                     |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) | 主量元素、微量元素和同位素 (Sr 和 Pb 等)                                                                                          | 制样简单,能对包裹体中可能包含的矿物相和流体相等进行整体分析;对基体效应相对不敏感                     | 破坏性,不能分析挥发分 (H <sub>2</sub> O、F、Cl 等)                  |
| 电子探针 (EPMA)                | 主量元素、部分微量元素和一些挥发性元素 (F、Cl、S 等)                                                                                     | 非破坏性,高空间分辨,高分析精度                                              | 只适用于固体样品分析,与电子束的相互作用会对含水的富二氧化硅玻璃造成损害,导致碱金属阳离子的分析体积优先损失 |
| 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)           | H <sub>2</sub> O、CO <sub>2</sub> 等                                                                                 | 非破坏性,可重复性好,对 H <sub>2</sub> O 和 CO <sub>2</sub> 具有极高的灵敏度和分析精度 | 不能确定单原子 (离子) 物质或稀有气体,对于熔体包裹体来说,只能应用于玻璃质熔体包裹体,可分析数据较少   |
| 显微激光拉曼光谱 (LRS)             | 气相 (CO <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub> 、SO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S) 和液相 (H <sub>2</sub> O) 成分 | 制样简单,分析速度快,非破坏性                                               | 不能确定单原子 (离子) 物质或稀有气体,成分分析种类较为局限,依赖于标样的选择               |
| 质子诱发 X 射线光谱 (PIXE)         | 主量元素和微量元素                                                                                                          | 非破坏性,高灵敏度,低检出限,可以分析多相流体包裹体物质成分                                | 只能测量原子序数大于 13 的元素,不能检测原子序数较低的元素                        |
| 同步辐射 X 射线荧光光谱 (SXRF)       | 主量元素和微量元素                                                                                                          | 非破坏性,高灵敏度,低检测限,分析速度快,制样简单,不需要真空环境                             | 只能测量原子序数大于 13 的元素,不能检测原子序数较低的元素                        |
| 二次离子质谱 (SIMS)              | 主量元素、微量元素和挥发分 (H、C、F、S、Cl 等),稳定同位素 (H、Li、B、O、C 等) 和放射性同位素 (Pb 等)                                                   | 高灵敏度,低检测限,高分析精度                                               | 破坏性,依赖于标准样品的选择                                         |

2008),束斑直径较小(1~2 μm),具有较高空间分辨(1~20 μm; Audétat and Lowenstern, 2014)。EPMA只适用于固体样品分析,与电子束的相互作用会对含水的富二氧化硅玻璃造成损害,导致碱金属阳离子的分析体积优先损失 (Humphreys *et al.*, 2006; Mason *et al.*, 2008)。

1.3 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 是通过对干涉仪在动镜扫描期间获得的数据点进行傅里叶转换获得的。在相同的距离和位置内,动镜扫描采集数据点形成干涉图案,然后通过傅里叶变换获得红外光谱 (Wen *et al.*, 2021)。FTIR 可以对矿物包裹体进行定性和定量分析,在得到的光谱中,根据波数和吸收能量的光谱,通过 Beer-Lambert 定律,从而识别和量化不同的物质 (Nichols and Wysoczanski, 2007)。FTIR 具有非破坏性,重复性好,对 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 具有极高的灵敏度和分析精度,有较高的空间分辨(5 μm, Wysoczanski and Tani, 2006),但是 FTIR 不能确定单原子 (离子) 物质或稀有气体,可分析数据较少,对于熔体包裹体来说,只能应用于玻璃质熔体包裹体 (Audétat and Lowenstern, 2014)。

1.4 显微激光拉曼光谱 (LRS)

显微激光拉曼光谱 (LRS) 是对拉曼散射产生的光子进行测量。激光聚焦在样品表面,引起分子 (或晶格) 产生振动而损失部分能量,使得散射光频率发生变化,即为拉曼散射 (陈安福, 1985; Frezzotti *et al.*, 2012)。LRS 制样简单,分析速度快,具有非破坏性,可以定性和半定量识别和测量矿物包裹体中的气相 (CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S) 和液相 (H<sub>2</sub>O) 成分,可以分析含量低至 1 × 10<sup>-6</sup> 的 H<sub>2</sub>O (Wen *et al.*, 2021),具有高空间分辨(1~2 μm; Nichols and Wysoczanski, 2007),激光束斑尺寸可达 1~2 μm (Frezzotti *et al.*, 2012)。但显微激光拉曼光谱 (LRS) 依赖于标样的选择,与傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 一样,不能确定单原子 (离子) 物质或稀有气体,成分分析种类较为局限。

1.5 质子诱发 X 射线光谱 (PIXE)

质子诱发 X 射线光谱 (PIXE) 是利用高能质子作为激发源轰击样品表面,从而诱发样品元素产生特征 X 射线,根据 X 射线的谱线和强度对样品元素进行识别和测定。PIXE 可以对矿物包裹体中的主量元素和微量元素进行测量,具有非破坏性,灵敏度



高,检出限低( $10^{-6}$ ; Wen *et al.*, 2021),可以分析多相流体包裹体物质成分(Mason *et al.*, 2008),但PIXE只能测量原子序数大于13的元素,不能检测原子序数较低的元素。Horn和Traxel(1987)最早将PIXE引入流体包裹体进行成分分析,阐述了该技术对研究单一流体包裹体中的元素的可行性。

### 1.6 同步辐射X射线荧光光谱(SXRF)

同步辐射X射线荧光光谱(SXRF)是以同步辐射作为激发光源照射样品,从而产生特征X射线,根据X射线的谱线和强度对样品进行定性和定量分析。同步辐射X射线荧光光谱(SXRF)与普通X射线荧光光谱(XRF)原理基本相同,但SXRF的同步辐射光源具有高亮度、单色性好、偏振性好、准直性好和发散角小等优点,因此SXRF具有更高的分析灵敏度、更低的检测限和更高的空间分辨,适用于微区分析。SXRF可以测量包裹体的主量元素和微量元素,具有非破坏性,灵敏度高,检测限低( $10^{-9}$ ; Wen *et al.*, 2021),分析速度快,制样简单,不需要真空环境,束斑直径大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ ,但SXRF只能测量原子序数大于13的元素,不能检测原子序数较低的元素。

### 1.7 二次离子质谱(SIMS)

二次离子质谱(SIMS)是一种表面微区分析技术,利用一次离子束轰击待测固体样品表面,使样品表面产生溅射形成带电的二次粒子,然后通过质量分析器对特定质荷比的带电粒子进行分离和检测,从而获得固体样品的表面成分信息。SIMS不仅可以测量矿物包裹体的主量元素、微量元素和挥发分(H、C、F、S、Cl)等,还可以测量稳定同位素(H、Li、B、O、C等)和放射性同位素(Pb等),具有高空间分辨( $<20\text{ }\mu\text{m}$ )和低检出限( $10^{-6}$ ),对于含量大于 $(1\sim 10)\times 10^{-6}$ 的元素,其分析精度一般优于 $5\%\sim 10\%$ ,而对于含量更低的元素,分析精度约为 $10\%\sim 40\%$ (Audétat and Lowenstern, 2014; Wen *et al.*, 2021),束斑直径小(最小至 $50\text{ nm}$ ),但SIMS具有破坏性,对样品进行定量分析时,依赖于所选取的标准样品。

## 2 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)

飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)分析是一种静态SIMS分析,是具有高质量分辨和高空间分辨的表面分析技术,其分析精度高,检测灵敏度强,被广泛应用于材料领域(Rossi *et al.*, 2000; Galuska,

2001; Kia *et al.*, 2019)、生物领域(Metzner *et al.*, 2008; Thiel and Sjövall, 2011)、刑侦领域(Cadd *et al.*, 2015; Seyfang *et al.*, 2019)、地外物质领域(Schirmeyer *et al.*, 1997; Stephan, 2001; Zolensky *et al.*, 2020)和地质领域(Chelgani and Hart, 2014; Rinnen *et al.*, 2015; North *et al.*, 2022)等。1969年德国Benninghoven教授团队开始利用磁场偏转质量分析器和四级杆质量分析器开展S-SIMS研究;1979年研制出第一台TOF-SIMS仪器;1982年,明斯特大学基于Benninghoven教授的理论,研制出第一套TOF-SIMS系统(TOF-SIMS I);1989年ION-TOF公司成立并把TOF-SIMS仪器推入市场。现今市场上商用TOF-SIMS仪器主要为德国ION-TOF公司和日本的ULVAC-PHI公司的产品。这两家公司都在不断进行技术改进,目前都已发展至第六代(ION-TOF M6、PHI nano TOF 3)。

### 2.1 TOF-SIMS 基本原理

飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)是利用脉冲化的聚焦一次离子源( $\text{Ar}^+$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{O}_2^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ga}^+$ 、 $\text{C}_{60}^+$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Bi}^+$ 、 $\text{Ar}_n^+$ 等)轰击固体样品表面,使得样品表面溅射产生二次离子(正离子、负离子、中性粒子、电子等),对二次离子给予相同的动能( $1\sim 3\text{ kV}$ )进行加速进入飞行时间质量分析器,最终到达探测器被检测。在分析器中二次离子的飞行时间( $t$ )与离子质量( $m$ )存在如下关系: $t=k(m)^{1/2}$ ( $k$ 为常数),因此,重的二次离子飞行时间长,轻的二次离子飞行时间短,根据二次离子的飞行时间反推出二次离子的质荷比,从而获得固体样品表面的成分信息(图1)(李展平, 2020)。

### 2.2 TOF-SIMS 技术优势

飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)是一种微束微区的原位分析技术,具有高检测灵敏度,可以达

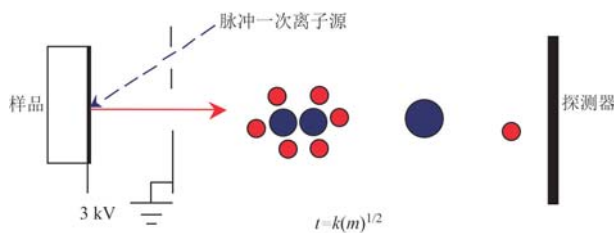


图1 TOF-SIMS 原理示意图[据李展平(2020)修改]

Fig. 1 Schematic diagram of the TOF-SIMS principle (modified after Li Zhanping, 2020)



到 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 数量级(因元素而异),高质量分辨(质量分辨本领 $>30\,000$ )和高空间分辨( $<50\text{ nm}$ ),能检测出矿物包裹体内包括氢在内的所有元素及其同位素,能鉴定有机化合物分子,可以进行质谱分析、成像分析和深度剖面分析,对元素及化合物的分布可以进行二维和三维表征,束斑直径小( $<50\text{ nm}$ ),可以对尺寸较小的矿物包裹体进行分析(ION-TOF M6, <http://www.iontof.com.cn/>)。

### 3 国内外 TOF-SIMS 对矿物包裹体的研究进展与存在问题

目前国内外利用 TOF-SIMS 对矿物包裹体的研究主要集中在含油流体包裹体、石盐内流体包裹体、矿物(角闪石、斜长石、石盐、石榴子石)中的熔体包裹体、陨石中的熔体包裹体、树脂内类微生物“假包裹体”和燧石内有机微包裹体方面。

#### 3.1 流体包裹体

##### 3.1.1 含油流体包裹体

中国石油大学李荣西教授最早利用 TOF-SIMS 对含油流体包裹体进行了成分分析。李荣西等(2000)对 TOF-SIMS 应用于原生含油流体包裹体和次生含油流体包裹体化学成分分析的可行性进行了表征,结果显示该技术在分析单个有机包裹体成分中具有广泛的应用前景。Li 和 Parnell (2003)用配备  $\text{Ga}^+$  一次离子束的 TOF-SIMS 对中国东部渤海盆地中碳酸盐方解石内的含油流体包裹体进行分析,

通过 TOF-SIMS 成功区分出原生含油流体包裹体和次生含油流体包裹体的成分,与次生含油流体包裹体相比,原生含油流体包裹体不仅含有烯烃碳氢化合物和脂肪族碳氢化合物,还含有少量芳烃碳氢化合物(图 2)。该研究中 TOF-SIMS 不仅能分析出原生和次生含油流体包裹体中的有机物,还能分析出无机物和同位素。

Siljeström 等(2009)利用 TOF-SIMS 对原油中的有机生物标志物(藿烷和甾烷)进行检测,结果显示在原油样品中可以获得重要的生物标志物信号。由于含油流体包裹体可以很好地保存生物标志物的信息,因此,该研究进一步证实了 TOF-SIMS 具有分析单个含油流体包裹体的应用潜力。Siljeström 等(2010)对瑞典 Siljan 碰撞构造热液脉中奥陶纪萤石和方解石内的含油流体包裹体( $15 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ )进行分析,开发出了一种利用聚焦  $\text{C}_{60}^+$  一次离子束蚀刻打开单个含油流体包裹体的新方法,并且使用  $\text{Bi}_3^+$  一次离子束对包裹体成分进行分析,首次在单一含油流体包裹体中检测到生物标志物藿烷和甾烷。Siljeström 等(2013)首次将利用 TOF-SIMS 对单个含油流体包裹体进行成分分析的新方法应用于澳大利亚北部 Roper 超级盆地 1 430 Ma 砂岩中捕获的含油流体包裹体,尽管该研究无法判断检测到的与包裹体 TOF-SIMS 光谱中四环和五环碳氢化合物一致的峰是否为甾烷和藿烷(图 3),但证明了使用 TOF-SIMS 检测单个含油流体包裹体中的有机生物标志物

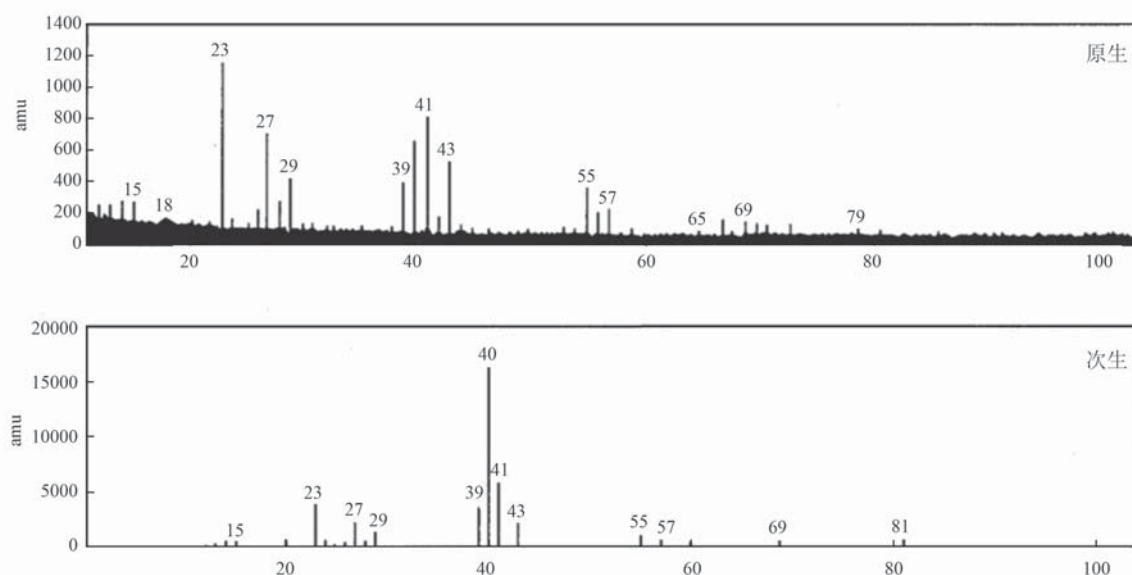


图 2 含油流体包裹体 TOF-SIMS 质谱图(据 Li 和 Parnell, 2003)

Fig. 2 TOF-SIMS mass spectra of oil-bearing fluid inclusions (from Li and Parnell, 2003)

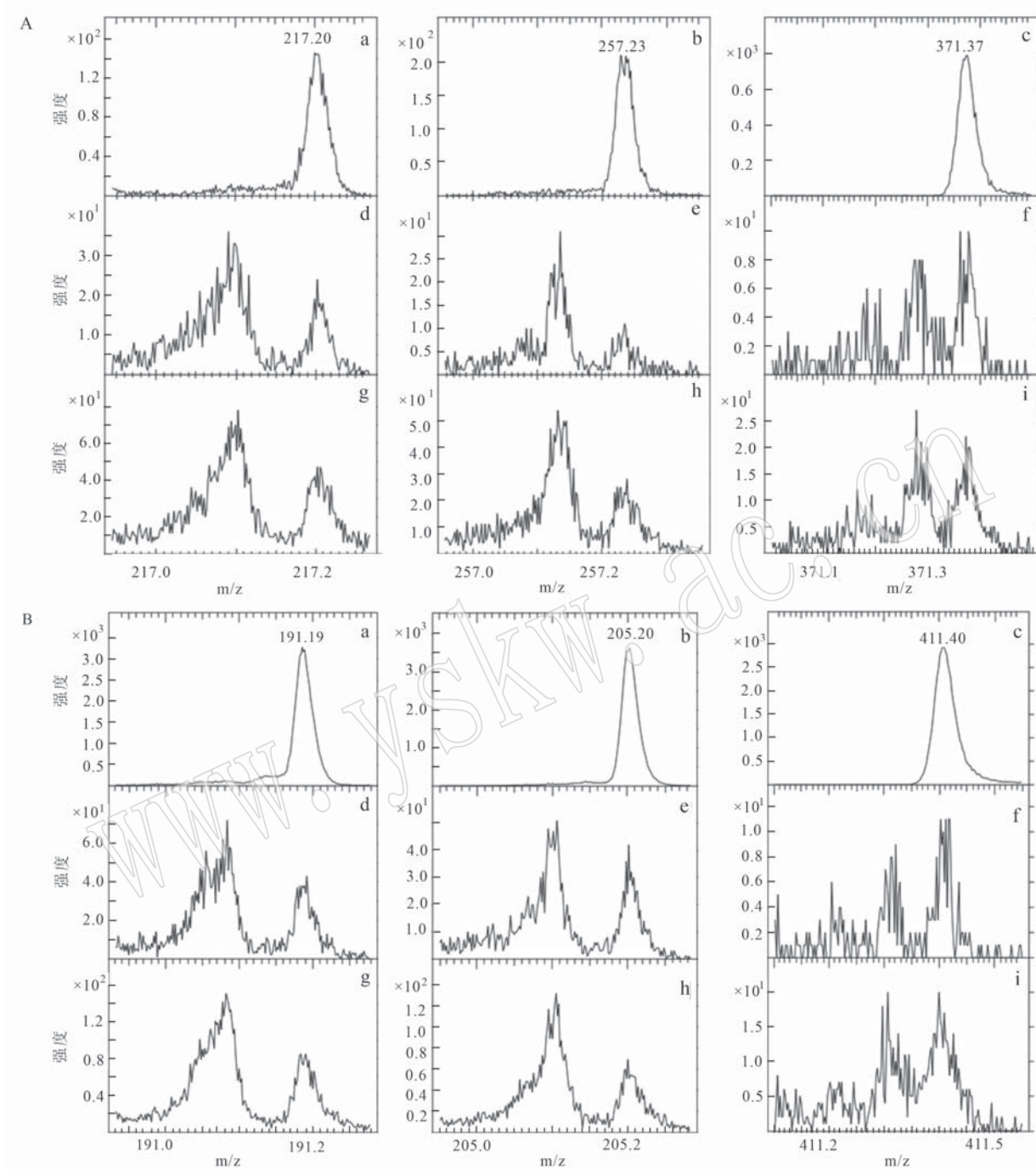


图3 正离子模式的TOF-SIMS质谱图(据Siljeström等, 2013)

Fig. 3 TOF-SIMS mass spectra in positive ion mode (from Siljeström *et al.*, 2013)

A: a~c— $C_{27}$  胆固醇标准; d~f—位于穿晶断裂中的含油流体包裹体; g~i—位于微裂缝中的含油流体包裹体; 图中显示了  $m/z$  217.20 (a, d, g)、 $m/z$  257.23 (b, e, h) 和  $m/z$  371.37 (c, f, i) 处的  $[M-H]^+$  与四环烃碎片一致的峰; B: a~c— $C_{30}$  藿烷标准; d~f—位于穿晶断裂中的含油流体包裹体; g~i—位于微裂缝中的含油流体包裹体; 图中显示了  $m/z$  191.19 (a, d, g)、 $m/z$  205.20 (b, e, h) 和  $m/z$  411.40 (c, f, i) 处的  $[M-H]^+$  与五环烃碎片一致的峰

A: a~c— $C_{27}$ -cholestane standard; d~f—oil-bearing fluid inclusions located in a crystal-piercing fracture; g~i—oil-bearing fluid inclusions located in a microfracture; peaks consistent with the tetracyclic hydrocarbon fragments at  $m/z$  217.20 (a, d, g),  $m/z$  257.23 (b, e, h), and  $[M-H]^+$  at  $m/z$  371.37 (c, f, i) are shown; B: a~c— $C_{30}$ -hopane standard; d~f—oil-bearing fluid inclusions located in a crystal-piercing fracture; g~i—oil-bearing fluid inclusions located in a microfracture; peaks consistent with pentacyclic hydrocarbon fragments at  $m/z$  191.19 (a, d, g),  $m/z$  205.20 (b, e, h), and  $[M-H]^+$  at  $m/z$  411.40 (c, f, i) are shown

是可行的。Siljeström 等(2022)将 TOF-SIMS 与荧光显微镜分析相结合,揭示了石英晶体内含油流体包裹体化学成分的不均一性,TOF-SIMS 可以选择性探测含油流体包裹体的分子含量,并且将其信号与附近的包裹体区分开来。

### 3.1.2 石盐内流体包裹体

Zolensky 等(2017)通过拉曼探针对 Monahans 和 Zag 普通球粒陨石(约 4.5 Ga)内石盐中的流体包裹体分析发现,在 Monahans 陨石内石盐中流体包裹体的拉曼光谱在约  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  处显示出一个明显的峰,该峰是对水盐溶液的诊断,证实了在石盐内的流体包裹体中存在水。石盐内含水流体包裹体的成分数据对揭示关于早期太阳系中含水流体的起源与活动的独特信息具有重要意义。Zolensky 等(2020)利用 TOF-SIMS 首次对太阳系早期石盐内含水流体包裹体成分进行检测,该研究以 Monahans 陨石内石盐中含水流体包裹体作为分析样品,使用 30 kV 能量的  $\text{Bi}^+$  一次离子束和 1 kV 能量的  $\text{O}_2^+$  溅射离子束对样品进行深度剖面分析,结果显示流体包裹体内含有  $\text{NaOH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}^+$  二次离子碎片,进一步证实了陨石内石盐的流体包裹体中存在水。此外,还检测出流体包裹体内含有大量有机离子碎片( $\text{C}^+$ 、 $\text{CH}_3^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3^+$  和  $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2^+$  等)和无机离子碎片 [ $\text{K}^+$ 、 $\text{Si}^+$ 、 $\text{K}_3(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{K}_3\text{O}^+$  等]等(图 4)。

## 3.2 熔体包裹体

### 3.2.1 角闪石中硫化物熔体包裹体

李大鹏等(2012)利用 TOF-SIMS 对铜陵地区角闪石巨晶中的硫化物熔体包裹体及其宿主矿物角闪石进行分析,首次获得硫化物熔体包裹体精确的元素分布图。硫化物熔体包裹体主要为磁黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿以液滴状被捕获于角闪石巨晶中(图 5、图 6),由正在结晶的角闪石巨晶在结晶分异和轻度演化的玄武质岩浆中捕获的不混溶硫化物熔融液滴形成。作者使用  $\text{Bi}_3^+$  一次离子束对样品表面进行分析,获得了硫化物熔体包裹体与宿主矿物角闪石的高质量分辨的元素分布图,分析结果显示,硫化物的阳离子主要有 Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Rb、Sr、Ba、Nd、Sm 等元素的离子(图 5),阴离子主要有  $\text{S}^{32}$ 、 $\text{S}^{34}$  和 Cl 元素的离子,与角闪石相比,硫化物表现出高离子强度(图 6)。

### 3.2.2 斜长石、石英中熔体包裹体

熔体包裹体内的金属沉淀物是从挥发相中沉淀出来的,排列在气泡内壁上,该金属沉淀物仅代表熔

体包裹体的一小部分(小于  $1\text{ }\mu\text{m}$ )。Marques 等(2011)利用 TOF-SIMS 对中大西洋洋中脊中斜长石晶体内的熔体包裹体和陆地火山岩中石英晶体内的熔体包裹体进行分析,发现 TOF-SIMS 能够很好地获得熔体包裹体内金属沉淀物的元素质谱和强度信息,通过高空间分辨和质量分辨的元素分布图发现包裹体内元素扩散的证据。该研究证明了 TOF-SIMS 能够对熔体包裹体内的小沉淀物(小于  $1\text{ }\mu\text{m}$ )进行化学鉴定,是一种有价值的分析工具。

Marques 等(2012)利用 TOF-SIMS 对海底热液系统中单斜辉石及单斜辉石中熔体包裹体内气泡内壁的主量元素、微量元素及其同位素进行分析,该分析样品选用了两种成分相似的玻璃标准物质和捕获在单斜辉石内的熔体包裹体。先使用  $\text{Cs}^+$  或  $\text{Ar}^+$  对样品表面进行预溅射,再使用  $\text{Bi}_3^+$  对样品进行分析,从而获得样品表面离子的离子强度和光谱图像信息,离子强度通过玻璃标准样品进行定量分析,从而获得样品的元素浓度。分析结果显示 Li、S、Na、Al、K、Au 和 Cu 元素优先分配到气相,并在气泡内壁上沉淀,H、C(和其他碳氢化合物碎片)、V 以及较小范围的 Cu 从熔体包裹体向外排出,进入宿主矿物单斜辉石(图 7)。该研究证明了 TOF-SIMS 能够确定熔体包裹体内气泡内壁及其宿主矿物单斜辉石的成分,为未来分析一系列斑晶中熔体包裹体的成分提供了可能。

### 3.2.3 石榴子石中玻璃质熔体包裹体

Tacchetto 等(2021)利用 TOF-SIMS 对西班牙混合岩中石榴子石内的玻璃质熔体包裹体进行表征,使用 50 pA、20 kV 的  $\text{Ga}^+$  一次离子束对样品进行分析,获得高空间分辨的元素分布图,分析结果显示玻璃质熔体包裹体内含有  $^{24}\text{Mg}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{27}\text{Al}^+$ 、 $^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{39}\text{K}^+$ 、 $^{23}\text{Na}^+$  元素。由于玻璃质熔体包裹体记录了最原始的重熔熔体成分,因此,TOF-SIMS 对玻璃质熔体包裹体成分的分析为获得精确的重熔熔体成分提供了证据。

### 3.2.4 陨石中熔体包裹体

Rost 等(2001)首次利用 TOF-SIMS 对火星 Nakhla 和 Shergottites 陨石中的熔体包裹体进行分析,分析结果显示,TOF-SIMS 能对陨石中的熔体包裹体的主要构成相进行表征,并且能获得熔体包裹体的大量元素分布信息,包括微量元素(Li、Be、B、Sc、Cr、Rb、Sr 和 Ba)。Rost 等(2002)选择 Nakhla、ALHA 77005、SaU 005、EETA 79001 和 Chassigny 陨石中的熔体包裹体作为分析样品,利用 TOF-SIMS 对样品的



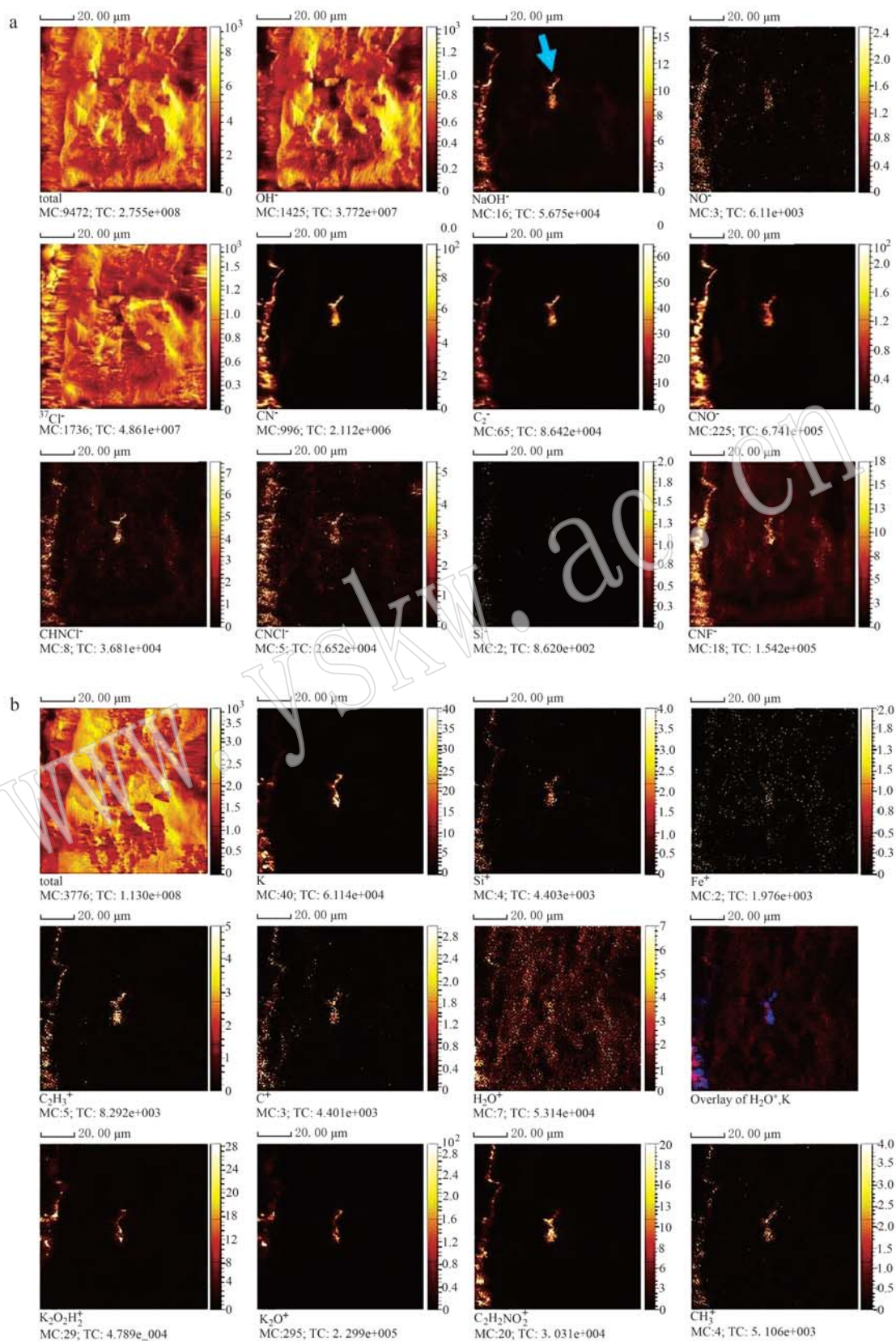


图4 Monahans 陨石内石盐含水流体包裹体的负离子模式(a)和正离子模式(b)的TOF-SIMS的质谱成像图(据 Zolensky 等, 2020)

Fig. 4 TOF-SIMS mass spectral imaging of aqueous fluid inclusion in Monahans halite in negative ion mode(a) and positive ion mode(b) (from Zolensky *et al.*, 2020)

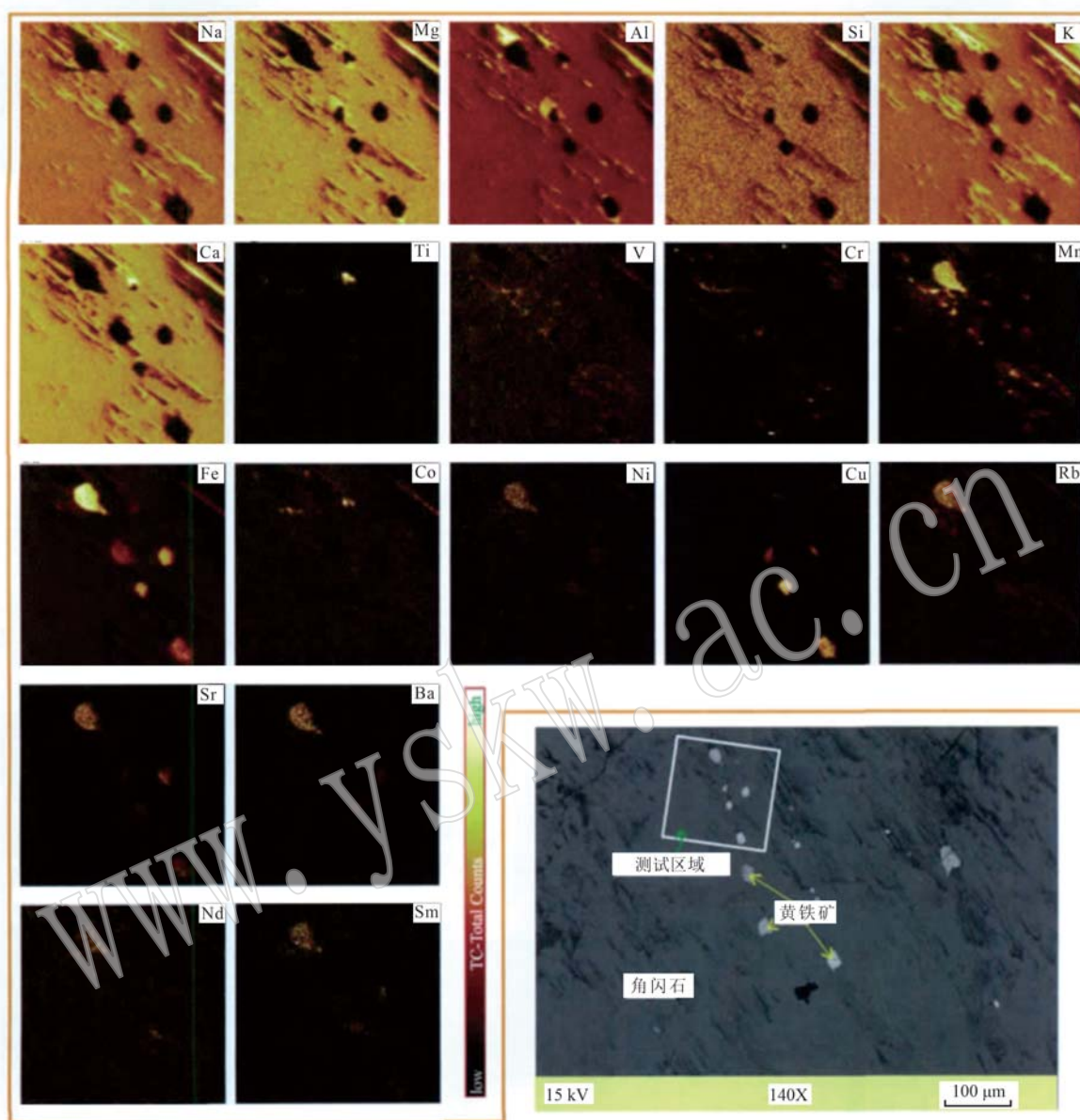


图5 角闪石巨晶和硫化物熔体包裹体的 TOF-SIMS 正离子模式质谱成像图(据李大鹏等, 2012)

Fig. 5 TOF-SIMS mass spectral imaging of amphibole megacrysts and sulfide melt inclusions in positive ion mode  
(from Li Dapeng *et al.*, 2012)

构成主要相及其组分进行分析,分析结果显示来自 Nakhla 陨石的熔体包裹体与大部分来自 ALHA 77005、SaU 005 和 EETA 79001 陨石的熔体包裹体显示出相似的基本特征,这表明这些熔体包裹体的结晶过程相似。此外,在 Nakhla 熔体包裹体中发现了一种尚未识别的棕色微晶相。Rost 等(2003)进一步利用 TOF-SIMS 对 Nakhla 熔体包裹体内发现的棕色微晶相进行分析,结果显示该棕色微晶相为火星上热液蚀变的产物,即角闪石被侵入的盐水溶解而保留的一些化学特征。火星陨石中的熔体包裹体被认

为保留了残存的母岩浆,对研究火星的岩浆形成与演化具有重要意义,因此,TOF-SIMS 在火星陨石熔体包裹体成分分析中具有广泛的应用潜力。

### 3.3 其他包裹体

#### 3.3.1 树脂内类微生物“假包裹体”

“假包裹体”由 Thiel 等(2016)首次提出,即化石或现代植物树脂中的微观包裹体。Thiel 利用 TOF-SIMS 对树脂内的类微生物“假包裹体”进行成分分析,评估其是否存在细胞或细胞碎片,分析采用 25 keV 的  $\text{Bi}_3^+$  一次离子束和低能电子进行电荷补偿,



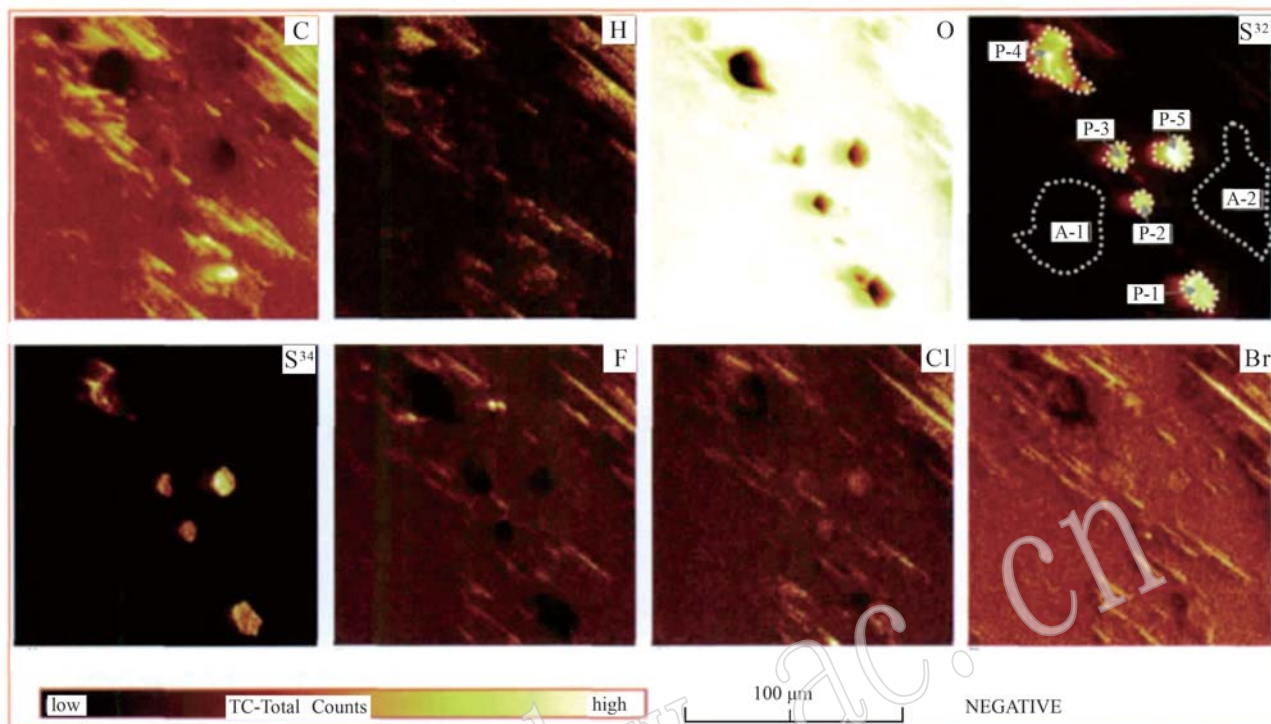


图 6 角闪石巨晶和硫化物熔体包裹体的 TOF-SIMS 负离子模式质谱成像图(据李大鹏等, 2012)

Fig. 6 TOF-SIMS mass spectral imaging of amphibole megacrysts and sulfide melt inclusions in negative ion mode  
(from Li Dapeng *et al.*, 2012)

P-1、P-2—黄铜矿; P-3、P-4、P-5—磁黄铁矿; A-1、A-2—角闪石

P-1 and P-2—chalcopyrite; P-3, P-4 and P-5—pyrrhotine; A-1 and A-2—amphibole

束斑直径为 5  $\mu\text{m}$ , 获取类微生物“假包裹体”表面的正负离子光谱和图像信息。根据细胞衍生化合物的光谱特征对比, 类微生物“假包裹体”内不存在蛋白质衍生小片段 ( $[\text{CNO}]^-$ )、特定氨基酸 ( $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ ) 和复合甘油酯的光谱信号, 因此, 类微生物“假包裹体”内不存在细胞或细胞碎片。

### 3.3.2 燧石内有机微包裹体

为探索始新世燧石中截留的碳质成分特征, Natalio 等(2021)将在以色列 Negev 沙漠中采集的始新世燧石作为样品进行成分分析。在分析过程中, 通过低能背散射环境的扫描电子显微镜 (BSE-eSEM) 发现在整个硅质基质中随机分布着有机微包裹体, 能量色散 X 射线 (EDS) 分析显示这些有机微包裹体中主要元素为 C、S 和 N。为进一步表征这些有机微包裹体的化学成分特征, 作者利用 TOF-SIMS 对其成分进行分析, 得到的正离子模式的质谱成像图 (图 8) 显示, 在有机微包裹体内存在氨基酸 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ 、 $\text{CH}_4\text{N}^+$ 、 $\text{NH}^+$ ) 和碳氢化合物 ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7^+$ 、 $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ) 成分。该分析为探索燧石中截留的碳质成分特

征提供了补充信息。

## 4 存在问题

国内外学者的研究证实了 TOF-SIMS 对矿物包裹体成分分析的可行性。TOF-SIMS 不仅可以用于检测和识别矿物包裹体中的有机物、无机物及其同位素, 特别是在含油流体包裹体中生物标志物的识别方面, 还可以检测熔体包裹体的主量元素、微量元素及其同位素, 提供高质量元素分布图以揭示熔体包裹体的元素分布和扩散。但是, 尽管前人已在该研究领域取得了一定进展, 但目前仍存在以下局限性和困难: ① 矿物包裹体成分定性识别研究较多, 定量分析研究较少, 目前定量分析研究存在一定困难, 受二次离子基体效应的影响, 定量分析依赖于标准样品, 标准样品的选择和制备是未来研究的工作内容; ② 熔体包裹体的微量元素在地质学研究中具有重要意义, 但熔体包裹体尺寸通常较小, 微量元素的二次离子产额较低, 检测难度大; ③ 流体包裹体的



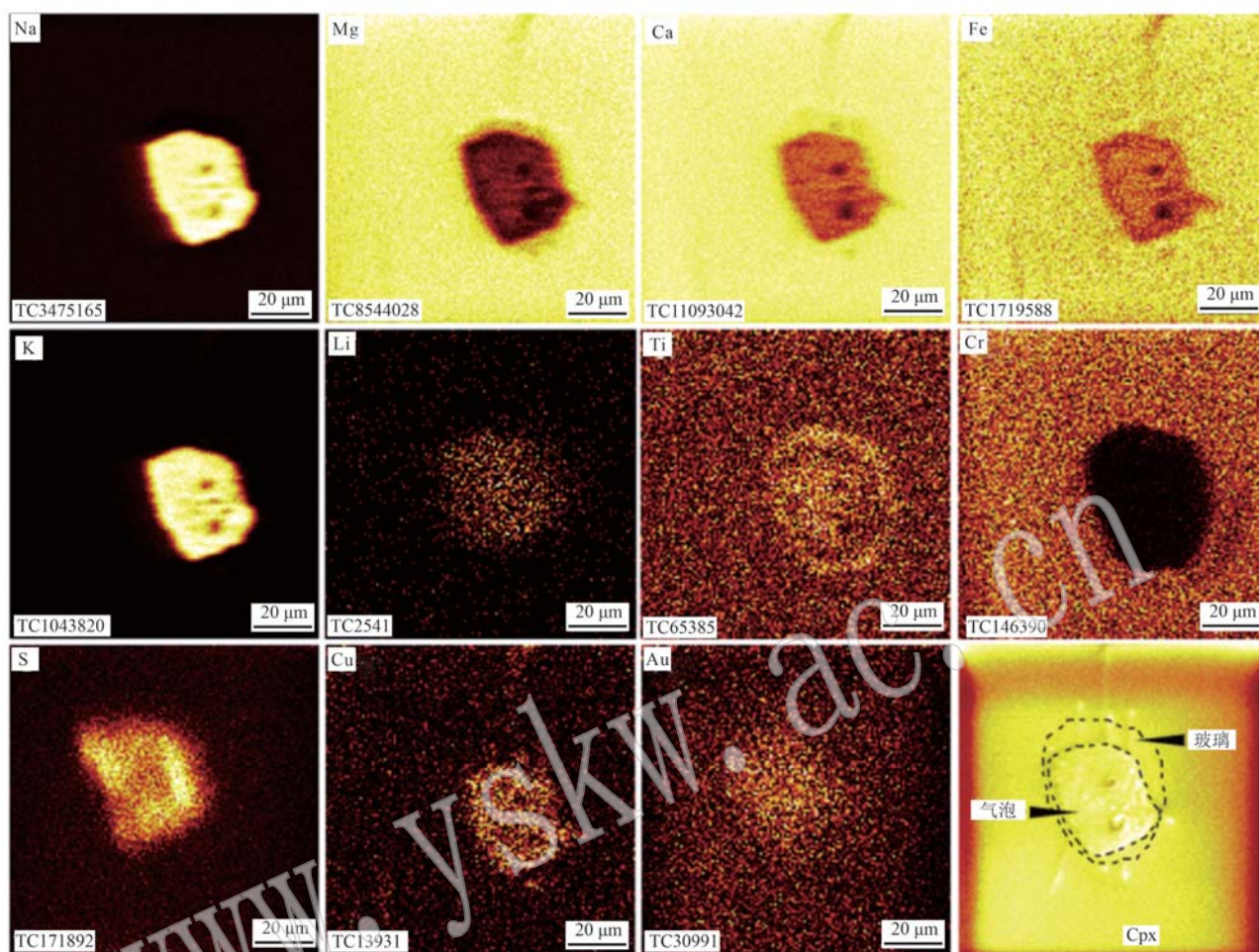


图7 Menez Gwen 玄武岩中以单斜辉石为宿主矿物的熔体包裹体的 TOF-SIMS 质谱成像图

(Marques *et al.*, 2012)

Fig. 7 TOF-SIMS mass spectral imaging of melt inclusions with clinopyroxene as the host mineral in Menez Gwen basalt

(from Marques *et al.*, 2012)

打开可能会造成样品室的污染,流体包裹体分析时样品室温度应处于 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下,以确保流体包裹体打开后液体不会溢出;④ TOF-SIMS 分析获得的数据量较大,获取矿物包裹体中的目标成分信息需要耗费大量时间,未来需要建立详细的矿物包裹体中的元素、离子和分子碎片质谱数据库。

## 5 结论和展望

TOF-SIMS 具有对样品损伤小、高灵敏度、高空间分辨和高质量分辨等特点,与其他常用于矿物包裹体成分分析的方法相比具有很强的技术优势。国内外学者的大量研究表明了该技术应用于矿物包裹体成分分析的可行性,目前已成功将 TOF-SIMS 分析

技术应用于熔体包裹体和流体包裹体研究,该技术在矿物包裹体成分分析领域具有广泛的应用前景。为推动 TOF-SIMS 在矿物包裹体成分分析领域的研究,未来还需要从深度和广度进一步拓展该分析方法在各领域的研究和应用,例如,在矿床学领域,流体包裹体保存了成矿流体的原始成分信息,将 TOF-SIMS 应用于流体包裹体的微量元素和同位素分析,为判别成矿物质来源、厘定成矿时代和识别不同矿化类型的矿床提供了依据。此外,为提高矿物包裹体化学成分分析的准确性,未来还需要进一步研制针对不同矿物包裹体分析的标准样品,提高质谱仪的质量分辨以降低质量干扰,消除或减少基体效应对分析结果的影响。

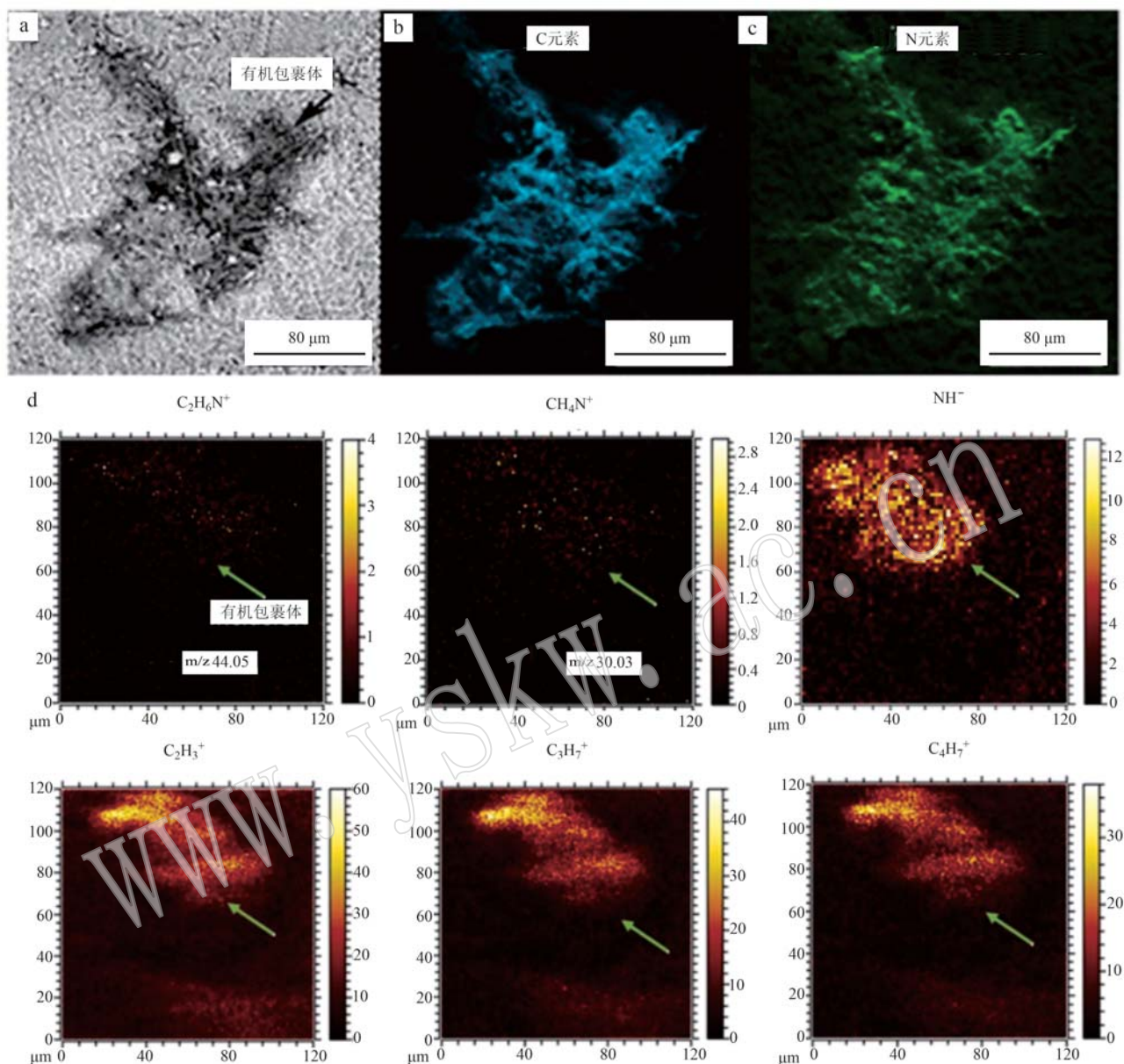


图8 低能背散射环境的扫描电子显微镜(BSE-eSEM) (5 kV)有机微包裹体成像(a)、能量色散X射线(EDS)有机微包裹体元素分布图(b,c)和正离子模式TOF-SIMS有机微包裹体质谱成像图(d) (Natalio *et al.*, 2021)

Fig. 8 Low energy backscattered environmental scanning electron microscopy (BSE-eSEM) (5 kV) imaging of organic micro-inclusions(a), energy dispersive X-ray (EDS) imaging of the elemental distribution of organic micro-inclusions(b, c) and TOF-SIMS mass spectral imaging of organic micro-inclusion in positive ion mode(d) (Natalio *et al.*, 2021)

## References

- Audétat A and Lowenstern J B. 2014. Melt inclusions[C]// Treatise on Geochemistry (Second Edition), 13: 143~173.
- Cadd S, Islam M, Manson P, *et al.* 2015. Fingerprint composition and aging: A literature review[J]. Science & Justice, 55 (4): 219~238.
- Chelgani S C and Hart B. 2014. TOF-SIMS studies of surface chemistry of minerals subjected to flotation separation-A review[J]. Minerals Engineering, 57: 1~11.
- Chen Anfu. 1985. Application of the mole Raman spectroscopy for analysis of individual phases in fluid inclusion in minerals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 4 (3): 231~237, 287 (in Chinese with English abstract).
- Frezzotti M L, Tecce F and Casagli A. 2012. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis[J]. Journal of Geochemical Exploration, 112:



- 1~20.
- Galuska A A. 2001. Quantitative TOF-SIMS analysis of monomers, oxidation and trace elements in EPDM gels [J]. *Surface and Interface Analysis*, 31 (3): 177~184.
- Günther D, Audétat A, Frischknecht R, *et al.* 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasmamass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 (4): 263~270.
- Horn E E and Traxel K. 1987. Investigations of individual fluid inclusions with the Heidelberg proton microprobe—A nondestructive analytical method[J]. *Chemical Geology*, 61 (1~4): 29~35.
- Humphreys M C S, Kearns S L and Blundy J D. 2006. SIMS investigation of electron-beam damage to hydrous, rhyolitic glasses: Implications for melt inclusion analysis[J]. *American Mineralogist*, 91 (4): 667~679.
- Jin Binghui and Sun Luren. 1983. Reference samples for electron microprobe analysis[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2(3): 206~209 (in Chinese with English abstract).
- Kent A J R. 2008. Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69 (1): 273~331.
- Kia A M, Haufe N, Esmaili S, *et al.* 2019. ToF-SIMS 3D analysis of thin films deposited in high aspect ratio structures via atomic layer deposition and chemical vapor deposition[J]. *Nanomaterials*, 9(7): 1 035.
- Li Dapeng, Du Yangsong, Scott S D, *et al.* 2012. Melt inclusion of sulfide in mantle-driven amphibole megacrysts [J]. *Acta Geologica Sinica*, 86 (7): 1 091~1 105 (in Chinese with English abstract).
- Li R X and Parnell J. 2003. In situ microanalysis of petroleum fluid inclusions by time of flight-secondary ion mass spectrometry as an indicator of evolving oil chemistry: A pilot study in the Bohai Basin, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 78: 377~384.
- Li Rongxi and Zhou Shengbin. 2000. Analytical techniques for individual organic inclusions and the application of TOF-SIMS[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 20 (2): 172~176 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhanping. 2020. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 39 (6): 1 173~1 190 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, *et al.* 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples [J]. *Chinese Science Bulletin*, 58 (32): 3 863~3 878.
- Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, *et al.* 2004. *Fluid Inclusion*[M]. Beijing: Science Press, 11~33 (in Chinese).
- Marques A F A, Scott S D and Sodhi R N S. 2011. Determining major and trace element compositions of exposed melt inclusions in minerals using ToF-SIMS[J]. *Surface and Interface Analysis*, 43 (1~2): 436~442.
- Marques A F A, Scott S D and Sodhi R N S. 2012. Time-of-Flight SIMS (ToF-SIMS) Analyses of Melt Inclusions [J]. *The Canadian Mineralogist*, 50(5): 1 305~1 320.
- Mason P R D, Nikogosian I K and van Bergen M J. 2008. Major and trace element analysis of melt inclusions by laser ablation ICP-MS [C]//*Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, Canada, 40: 219~240.
- Metzner R, Schneider H U, Breuer U, *et al.* 2008. Imaging nutrient distributions in plant tissue using time-of-flight secondary ion mass spectrometry and scanning electron microscopy[J]. *Plant Physiology*, 147 (4): 1 774~1 787.
- Natalio F, Corrales T P, Pierantoni M, *et al.* 2021. Characterization of Eocene flint [J]. *Chemical Geology*, 582: 120427.
- Nichols A R L and Wysoczanski R J. 2007. Using micro-FTIR spectroscopy to measure volatile contents in small and unexposed inclusions hosted in olivine crystals[J]. *Chemical Geology*, 242 (3): 371~384.
- Ni Pei, Fan Hongrui, Pan Junyi, *et al.* 2021. Progress and prospect of fluid inclusion research in the past decade in China (2011~2020) [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40 (4): 802~818 (in Chinese with English abstract).
- North R, Tanner D, Nancarrow M, *et al.* 2022. Resolving sub-micrometer-scale zonation of trace elements in quartz using TOF-SIMS[J]. *American Mineralogist*, 107 (5): 955~969.
- Pettke T, Halter W E, Webster J D, *et al.* 2004. Accurate quantification of melt inclusion chemistry by LA-ICPMS: A comparison with EMP and SIMS and advantages and possible limitations of these methods [J]. *Lithos*, 78 (4): 333~361.
- Rinnen S, Stroth C, Ribe A, *et al.* 2015. Characterization and identification of minerals in rocks by ToF-SIMS and principal component analysis[J]. *Applied Surface Science*, 349: 622~628.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions [C]//*Reviews in Mineralogy*, 12: 644.
- Rossi A, Elsener B, Hähner G, *et al.* 2000. XPS, AES and ToF-SIMS investigation of surface films and the role of inclusions on pitting corrosion in austenitic stainless steels[J]. *Surface and Interface Analysis*, 29 (7): 460~467.
- Rost D, Fritz J, Greshake A, *et al.* 2003. Investigation of a brown weathering product found in Nakhla melt inclusions[J]. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 38: 5 243.
- Rost D, Fritz J, Greshake A, *et al.* 2002. Characterization of Melt Inclusions in Martian Meteorites by Using TOF-SIMS, EMPA, and SEM



- [J]. Meteoritics and Planetary Science Supplement, 37: A122.
- Rost D, Greshake A, Stephan T, *et al.* 2001. First results from a comprehensive study of melt inclusions in Martian meteorites[J]. Meteoritics and Planetary Science Supplement, 36: A177.
- Schirmeyer S, Hoppe P, Stephan T, *et al.* 1997. A lithium-bearing Ca, Al-rich inclusion from the CM-chondrite Cold Bokkeveld studied by TOF-SIMS and conventional SIMS[C]//The 28th Lunar and Planetary Science Conference. Houston, 28: 253.
- Seyfang K E, Lucas N, Popelka-Filcoff R S, *et al.* 2019. Methods for analysis of glass in glass-containing gunshot residue (gGSR) particles[J]. Forensic Science International, 298: 359~371.
- Siljeström S, Hode T, Lausmaa J, *et al.* 2009. Detection of organic biomarkers in crude oils using ToF-SIMS[J]. Organic Geochemistry, 40 (1): 135~143.
- Siljeström S, Lausmaa J, Sjövall P, *et al.* 2010. Analysis of hopanes and steranes in single oil-bearing fluid inclusions using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS)[J]. Geobiology, 8 (1): 37~44.
- Siljeström S, Volk H and George S C. 2022. Using ToF-SIMS analyses for analysing individual oil inclusions of different fluorescence colours in a single quartz crystal from the Barrandian (Czech Republic) [J]. Organic Geochemistry, 164: 104354.
- Siljeström S, Volk H, George S C, *et al.* 2013. Analysis of single oil-bearing fluid inclusions in mid-Proterozoic sandstones (Roper Group, Australia) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 122: 448~463.
- Stephan T. 2001. TOF-SIMS in cosmochemistry[J]. Planetary and Space Science, 49 (9): 859~906.
- Tacchetto T, Reddy S M, Bartoli O, *et al.* 2021. Pre-nucleation geochemical heterogeneity within glassy anatectic inclusions and the role of water in glass preservation[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 176 (9): 70.
- Taylor R P, Jackson S E, Longerich H P, *et al.* 1997. In situ trace-element analysis of individual silicate melt inclusions by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(13): 2 559~2 567.
- Thiel V, Lausmaa J, Sjövall P, *et al.* 2016. Microbe-like inclusions in tree resins and implications for the fossil record of protists in amber [J]. Geobiology, 14 (4): 364~373.
- Thiel V and Sjövall P. 2011. Using time-of-flight secondary ion mass spectrometry to study biomarkers[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 39 (1): 125~156.
- Wen S M, Liu J and Deng J S. 2021. Fluid Inclusion Effect in Flotation of Sulfide Minerals[M]. Elsevier, 27~68.
- Wyszczanski R and Tani K. 2006. Spectroscopic FTIR imaging of water species in silicic volcanic glasses and melt inclusions: An example from the Izu-Bonin arc[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 156 (3): 302~314.
- Xia Linqi. 2002. Melt inclusions in magmatic rocks [J]. Earth Science Frontiers, 9 (2): 403~414 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Fahui, Xu Xiangzhen, Yang Shengbiao, *et al.* 2022. Genesis and significance of different types of mineral inclusions in podiform chromite[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 41(2): 413~436 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Chunlai, Liu Yongsheng, Gao Shan, *et al.* 2011. Chemical compositions of phenocryst-hosted melt inclusions from the Sihetun basalt: Implications for the magma evolution[J]. Geochimica, 40 (2): 109~125 (in Chinese with English abstract).
- Zolensky M, Bodnar R J, Dolocan A, *et al.* 2020. Direct analysis of early solar system aqueous fluids[C]//The 11th Symposium on Polar Science. Tokyo, Japan.
- Zolensky M E, Bodnar R J, Yurimoto H, *et al.* 2017. The search for and analysis of direct samples of early solar system aqueous fluids[C]//Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 375 (2094): 20150386.

## 附中文参考文献

- 陈安福. 1985. 拉曼光谱在矿物包裹体成分分析中的应用[J]. 岩石矿物学杂志, 4(3): 231~237, 287.
- 金秉慧, 孙鲁仁. 1983. 电子探针矿物定量分析用标准参考样品[J]. 岩石矿物学杂志, 2(3): 206~209.
- 李大鹏, 杜杨松, Scott S D, 等. 2012. 幔源角闪石巨晶中硫化物熔融包裹体研究[J]. 地质学报, 86 (7): 1 091~1 105.
- 李荣西, 周生斌. 2000. 矿物中单个有机包裹体测试与 TOF-SIMS 技术的应用[J]. 矿物学报, 20 (2): 172~176.
- 李展平. 2020. 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)分析技术[J]. 矿物岩石地球化学通报, 39 (6): 1 173~1 190.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 11~33.
- 倪培, 范宏瑞, 潘君屹, 等. 2021. 流体包裹体研究进展与展望(2011-2020)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 40 (4): 802~818.
- 夏林圻. 2002. 岩浆岩中的熔体包裹体[J]. 地学前缘, 9 (2): 403~414.
- 熊发挥, 徐向珍, 杨胜标, 等. 2022. 豆荚状铬铁矿中不同类型矿物包裹体成因及指示意义[J]. 岩石矿物学杂志, 41(2): 413~436.
- 张春来, 刘勇胜, 高山, 等. 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[J]. 地球化学, 40 (2): 109~125.