LA-ICP-MS/LA-MC-ICP-MS 数据处理软件

ICPMSDataCal

（V9.2）

使用手册

刘勇胜 **(yshliu@hotmail.com)**

中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室

2013/6/20

！无论您是否熟悉本软件，如果准备使用本软件处理激光分析数据，建议在处理数据前首先阅读 2.2.6.节 <设置最佳信号积分区间的原则和步骤>。这可能会使您的数据变的更加完美和易于解释!

使用本软件处理数据发表论文时请引用：

● LA-ICP-MS 元素含量分析数据处理：

1. Liu Y.S., Hu Z.C., Gao S., Günther D., Xu J., Gao C.G. and Chen H.H., 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. Chem. Geol., 257(1-2): 34-43. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.004.
2. Chen, L., Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Zong, K. and Chen, H., 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. Chemical Geology, 284(3-4): 283-295.

● 锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素分析数据处理：

1. Liu Y.S., Gao S., Hu Z.C., Gao C.G., Zong K.Q. and Wang D.B., 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. Journal of Petrology, 51(1&2): 537-571. doi:10.1093/petrology/egp082
2. Liu Y.S., Hu Z.C., Zong K.Q., Gao C.G., Gao S., Xu J. and Chen H.H., 2010b. Reappraisement and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS. Chinese Science Bulletin, 55(15): 1535-1546.
3. Hu Z.C., Liu Y.S., Gao S., Liu W.G., Yang L., Zhang W., Tong X.R., Lin L., Zong K.Q., Li M., Chen H.H. and Zhou L., 2012. Improved in situ Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and Jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS. J. Anal. At. Spectrom., 27: 1391–1399

● 微区原位 Li、Sr 同位素分析数据处理：

1. Xu R., Liu Y.S., Tong X.R., Hu Z.C., Zong K.Q. and Gao S., 2013. In-situ trace elements and Li and Sr isotopes in peridotite xenoliths from Kuandian, North China Craton: Insights into Pacific slab subduction-related mantle modification, Chemical Geology.
2. Tong X.R., Liu Y.S., Hu Z.C., Chen H.H., Zhou L., Hu Q.H., Xu R., Deng L.X., Chen C.F. and Gao S., 2013. Accurate and precise determination of Sr isotopic compositions in clinopyroxene and silicate glasses by LA-MC-ICP-MS. in preparation.

目 录

1. ICPMSDataCal 简介及安装....4
1.1. ICPMSDataCal 简介....4
1.2. 程序安装使用....5
2. LA-ICP-MS 分析数据处理....8
2.1. LA-ICP-MS 数据处理初始设置....8
2.2. LA-ICP-MS 瞬时信号选择....11
2.2.1. Signal Selection 窗口....12
2.2.2. Setting 菜单....13
2.2.3. Display 菜单....13
2.2.4. Filtering 菜单....14
2.2.5. Save/Export 菜单....15
2.2.6. 设置最佳信号积分区间的原则和步骤（重要）....15
2.3. LA-ICP-MS 元素含量分析....17
2.3.1. Multi-standard Calibration 窗口....18
2.3.2. TRA analysis 菜单....20
2.3.3. Display 菜单....21
2.3.4. Save/Export 菜单....21
2.4. 锆石 U-Th-Pb 年龄(+元素含量) 分析....22
2.4.1. U-Pb 同位素定年设置....22
2.4.2. Isotope Ratio Calculation 对话框....24
2.4.3. Common Pb Correction 对话框....24
2.4.4. U-Th-Pb 定年中的元素含量分析设置....25
2.4.5. U-Th-Pb 同位素定年定制报告....25
2.5.1. Hf 同位素分析信号选择....29
2.5.2. Hf 同位素分馏校正设置....29
2.5.3. 锆石 Hf 同位素有关参数计算公式及端元组成....30
2.6. 熔融、流体和矿物包裹体 LA-ICP-MS 分析数据处理....33
2.6.1. 单个包裹体 LA-ICP-MS 分析信号选择....33
2.6.2. 单个包裹体元素含量定量计算....34
2.7. Li、Sr 同位素数据处理....37
2.8. 修改已处理的存盘数据....39
2.9. LA-ICP-MS 分析数据实时处理....40
3. ICP-MS 溶液分析数据处理....41
3.1. ICP-MS 溶液分析数据处理初始设置....41
3.2. 灵敏度时间漂移校正....42
3.3. 分析数据质量检查....42
3.4. 格式化数据、定制分析报告....44
4. 维护和个性化设置....45
4.1. 相关文件列表....45
4.2. 个性化设置....46

参考文献.....47
有关 ICPMSDataCal 使用的常见问题.....49
中国地质大学（武汉）GPMR 国家重点实验室 LA-ICP-MS 分析方法描述（中英文）.....54
1. U-Pb dating and trace element analyses of zircon by LA-ICP-MS.....54
2. Trace element analyses by LA-ICP-MS.....55
3. In situ Hf isotope ratio analysis of zircon by LA-MC-ICP-MS.....56
4. Trace element analyses of whole rock.....57
5. 锆石 U-Pb 同位素定年和微量元素含量分析.....57
6. 矿物微区元素含量 LA-ICP-MS 分析.....58
7. 熔体包裹体微量元素含量分析.....58
8. 全岩微量元素含量分析.....59
References.....59

1. ICPMSDataCal 简介及安装

1.1. ICPMSDataCal 简介

ICPMSDataCal 采用 Visual Basic 语言编程，结合 Excel 的数据计算功能实现了对 LA-(MC-)ICP-MS 分析（固体微区和单个包裹体微量元素、锆石等 U-Th-Pb 同位素和 Hf 同位素、单矿物 Li、Sr 同位素等，以及 SN-ICP-MS 整体分析）数据的选择、分馏校正、定量计算及结果实时监控和图表输出。目前适用的(MC-)ICP-MS 仪器包括 Agilent、Thermo、Elan、Varian、Attom、Optimass、Neptune 和 Nu Plasma。欢迎使用者提供其他型号(MC-)ICP-MS 分析数据，以对本软件适用范围进行拓展。相比其他同类数据处理软件（如 Glitter、GeoPro 和 Lamtrace 等），本软件有以下优点/特色：

- 在微量元素定量计算上，除传统的单外标+内标法外，增加了无内标计算方法和多外标-内标法计算方法，该方法不仅能够准确度分析硅酸盐矿物(Liu et al., 2008a)、碳酸盐矿物(Chen et al., 2011)，而且可以准确分析氧化物(如金红石; Gao et al., 2010)等；
- 纠正了 Glitter 4.0 在 U-Pb 年龄误差计算中的错误（Liu et al., 2010）；
- 对于锆石 U-Pb 同位素定年+微量元素同时分析数据，实现了元素含量和年龄结果同时输出，而无须分开进行处理，不仅减少了工作量，而且保证了微量元素含量和 U-Pb 年龄的对应性(Liu et al., 2010a)；
- 增加了锆石 Hf 同位素 LA-MC-ICP-MS 分析数据处理功能(Liu et al., 2010a)；
- 增加了单矿物 Sr、Li 同位素 LA-MC-ICP-MS 分析数据处理功能；

- 可以处理单个熔体/流体包裹体微量元素分析数据；
- 自动选择外标样品（及其内标元素含量），并可根据需要任意切换外标样品；
- 在定量计算上采用了多外标、含量权重的线性拟合方式；
- 结合合适的分析方案，可以对仪器灵敏度及分馏效应漂移进行有效校正；
- 不仅可绘制分析数据的 REE 配分曲线、元素分布图，还可以按照要求定制输出报告，并对报告中的数据进行有效位数格式化；
- 增加了用于 LA-ICP-MS 分析机理研究时所需要的分馏因子自动计算功能。

1.2. 程序安装使用

1) 在拟安装本软件的计算机上安装 Microsoft Excel 2003。
2) 从我们的网站 (http://icpmsdatacal.groups.live.com/) 或 QQ 群 (40230239) 下载“ICPMSDataCal”压缩文件后减压至计算机硬盘任意位置。为了方便，使用者可以在桌面上自己创建“ICPMSDataCal.exe”的快捷方式。
3) 运行主程序“ICPMSDataCal”，照提示信息安装软件。
   a) 本软件对于个人用户属于免费软件，但使用者需要实名注册，以便获得使用许可和更多的功能。



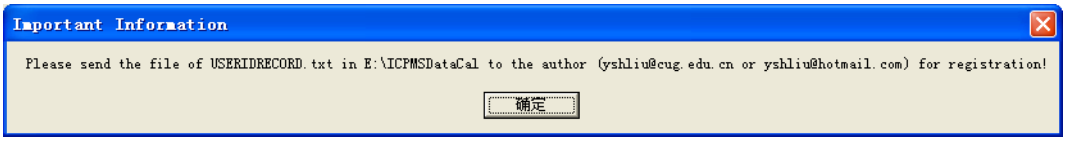
   b) 如果使用者仅处理锆石 U-Pb/Hf 同位素及微量元素数据，则可以使用**免注册版本**。

      出现右上侧信息提示窗口后，如选择“否”，则出现如下提示信息。



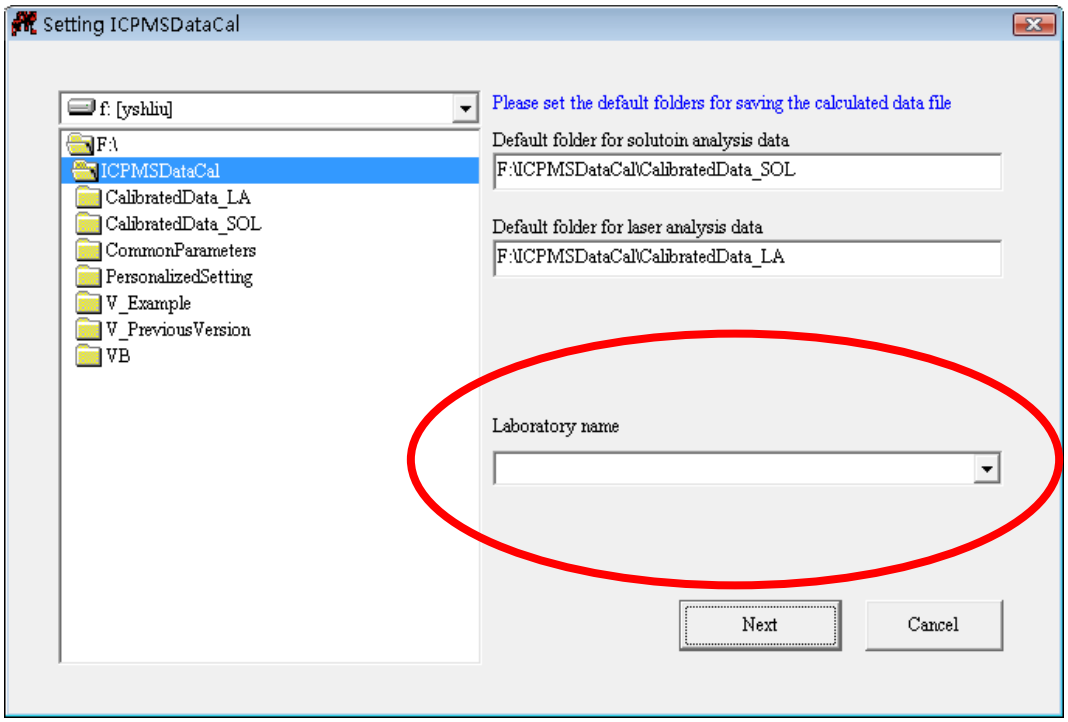
在上述信息提示窗口，如点击“是”则选择使用免注册版本。点击“否”则出现如下提示信息。按照提示信息将产生的注册文件“Useridrecord.txt”发送至相关邮箱（邮箱地址可能与下属图示不同）索取注册文件。

“Useridrecord.txt”文件和 ICPMSDataCal.exe 主程序位于同一个文件夹下。





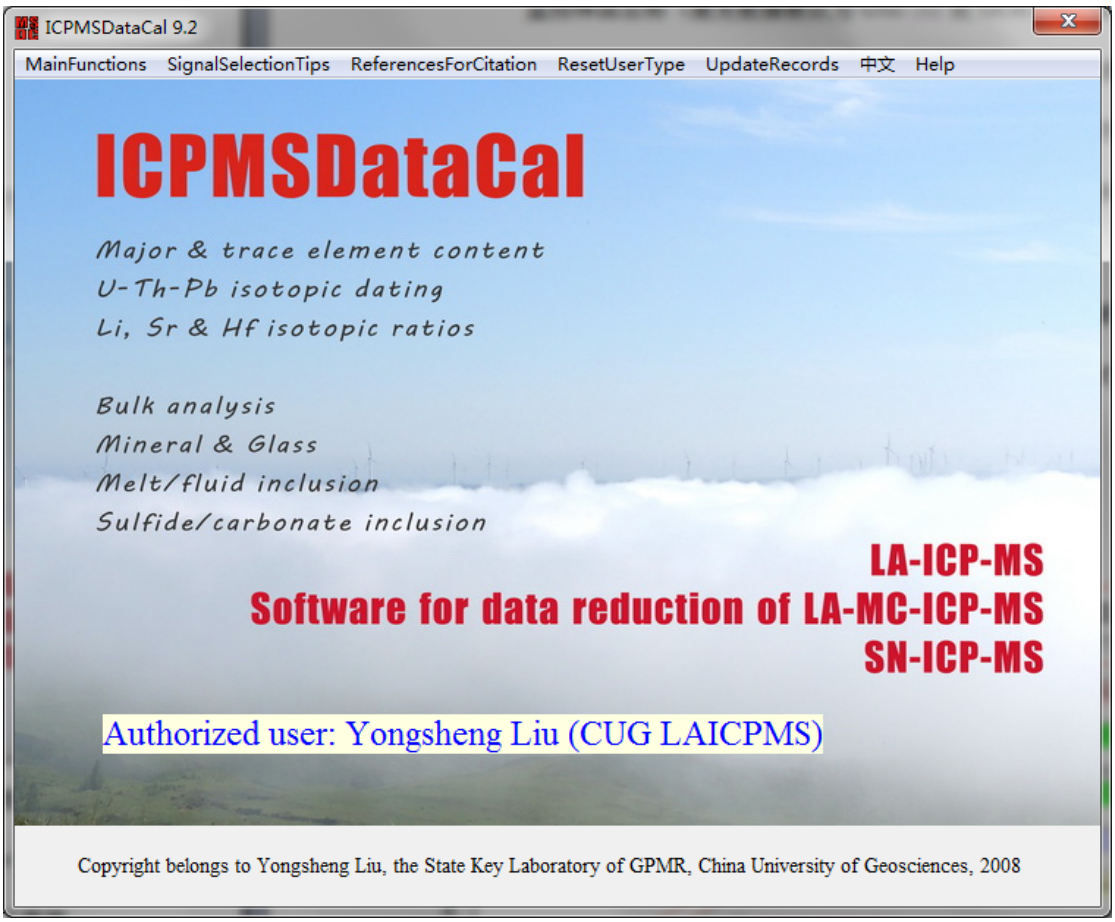
4) 如果选择注册版本，在获得注册文件后，点击主程序“ICPMSDataCal”运行本软件。出现“Setting ICPMSDataCal”对话框后，根据个人喜好设定拟保存过程文件的目录（便于修改），然后在下拉列表框选择 Laboratory name（**个人用户请选择 CUG user**），点击 Next 完成设置后即可使用。



5) 再次点击主程序“ICPMSDataCal”（或者快捷键）运行本软件，即可开始使用本软件处理各种数据。

2. LA-ICP-MS 分析数据处理

2.1. LA-ICP-MS 数据处理初始设置



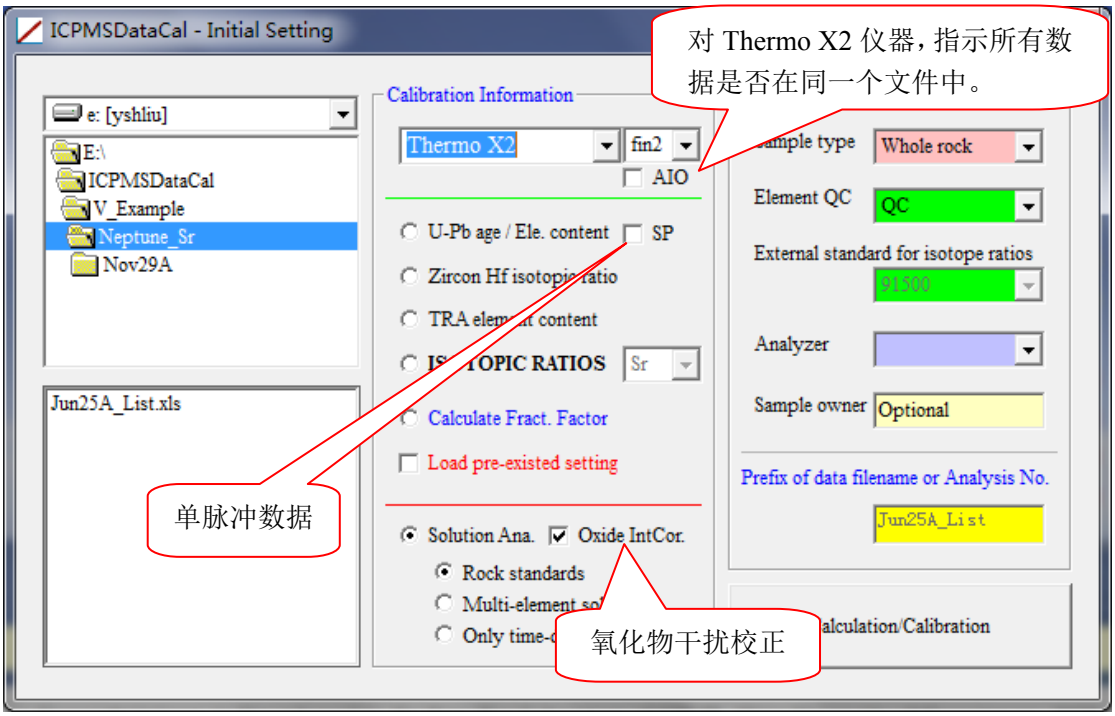
- “MainFunctions”菜单中的“Calculate raw data off-line”用以处理原始数据；“Change calculate data”用以修改处理后的存盘数据；“Calculate raw data on-line” 在线处理 LA-ICP-MS 分析数据；“Element periodic table”显示元素周期表；“Calculation coefficient of element and oxide”给出元素及其氧化物之间的换算系数。

  ✓ 选择“Calculate raw data off-line”出现 Initial setting 对话框后，需要设置内

容包括校正信息、分析信息和数据文位置。其中仪器型号、数据处理方式及 Analysis No.为必须输入项目。另外，微量元素分析需要输入正确的监控样品名称（激光数据默认为 GSE-1G 或 SRM 610，溶液为 QC），如输入不正确则默认为未分析监控样品。如进行 U-Pb 同位素年龄分析，则需要选择合适的锆石外标(如 91500)，用于同位素比值漂移和分馏校正。

- “SignalSelectionTips”在处理 LA-ICP-MS 分析数据时，对选择分析信号积分区间时的一些建议和注意事项。
- “ReferencesForCitation”使用本软件发表论文时应该引用的文献。
- “ResetUserType”改变用户类型，如从免注册方式改为注册方式。
- “UpdateRecords”显示版本升级主要内容。
- “中文/English”在中文和英文界面之间切换。

Initial setting 对话框



- 首先选择仪器名称和数据格式。Thermo X2 仪器可能有不同时数据格式（csv

和 fin2），如果所有数据在同一个文件中，须点选“AIO”!

- 参数和数据设置完成后，点击“**Calculation/Calibration**”运行程序，自动完成灵敏度漂移校正、TRA 信号积分区间选择、微量元素含量和同位素年龄初步计算、绘制 REE 和 SPIDER 图，运行时间与分析样品个数及电脑配置有关。

注意：在处理 LA-ICP-MS 数据之前，无论何种数据，应首先将分析序列以<文件头_List.xls>命名（如，JUN12C_List.xls）保存在数据文件所在文件夹，或者将已有的设置文件<文件头_Setting.xls>拷贝至数据文件所在文件夹。“文件头”只能是数字或字母，不能出现“-”或“_”等符号，且不能为“nnnnEnn”（如 1219E01 或者 1219e01）的形式。

JUN12C_List.xls

Spot No.	Sample	Spot size	HV	Energy	Rep. rate
JUN12C01	GSE-1G	16	26	60	5
JUN12C02	91500	16	26	60	5
JUN12C05	DMP552-01	16	26	60	5
……					

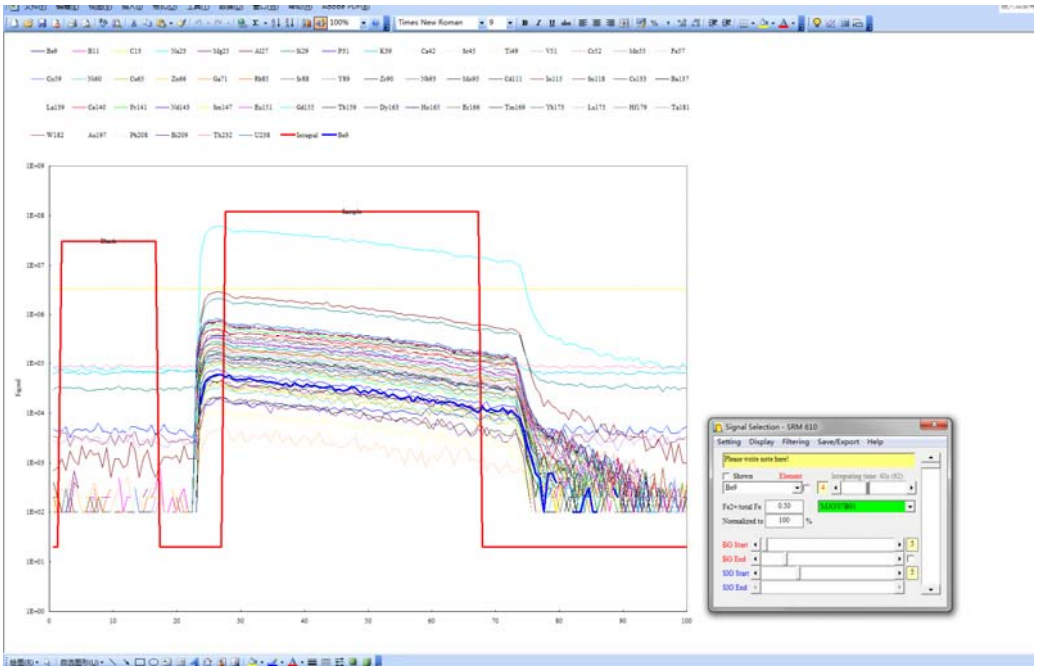
Spot No.和 Sample 为必输项目

Spot No.必须和保存的数据文件名称一致!!

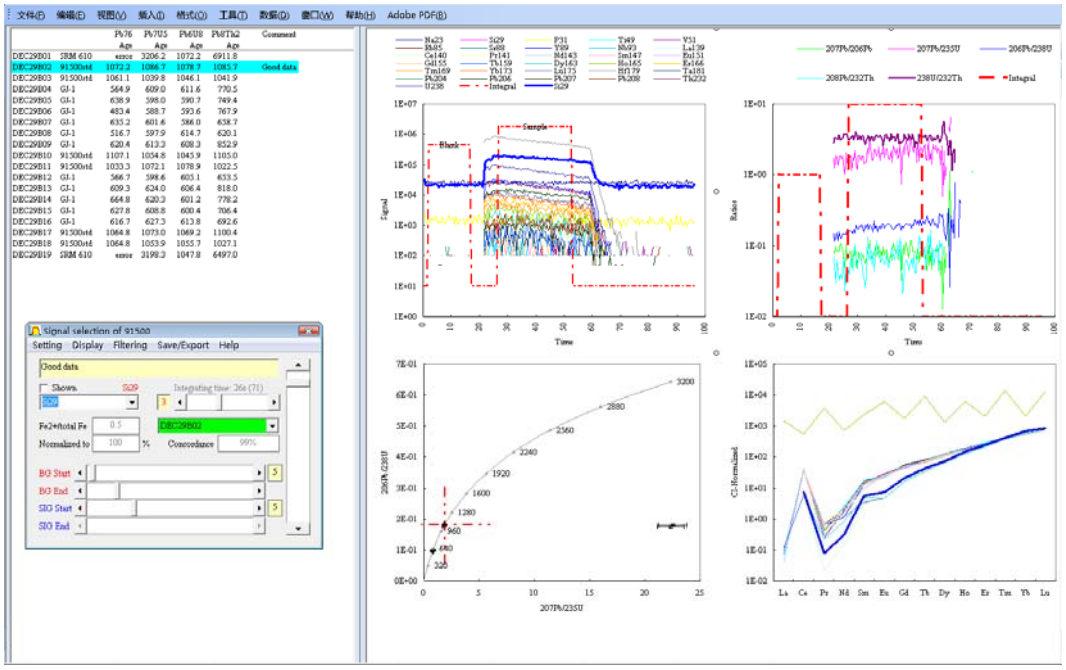
Spot No.的长度不能超过 30 个字符！！

2.2. LA-ICP-MS 瞬时信号选择

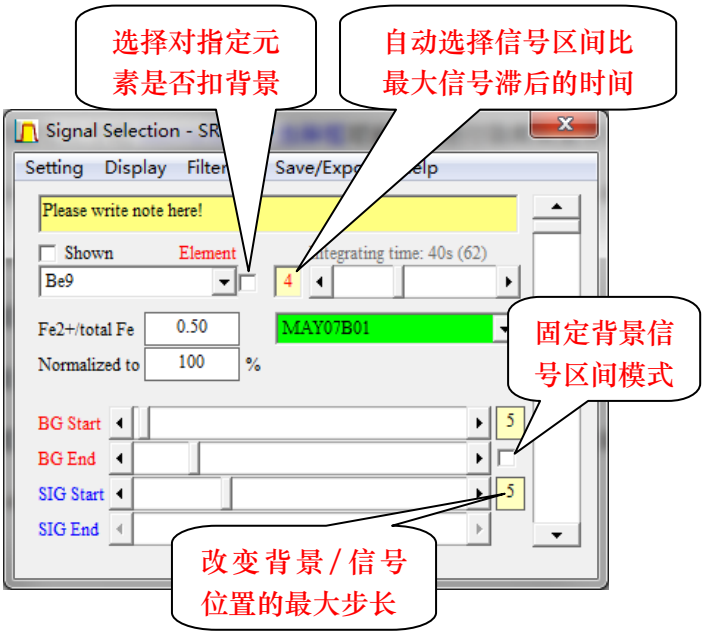
漂移校正和有关定量计算完成后，出现如下信号选择界面。简单的元素含量数据处理界面包括：TRA 信号变化窗口和信号设置对话框。



U-Pb 年代学数据处理包括：年龄值、瞬时信号和谐和图窗口、信号设置对话框。



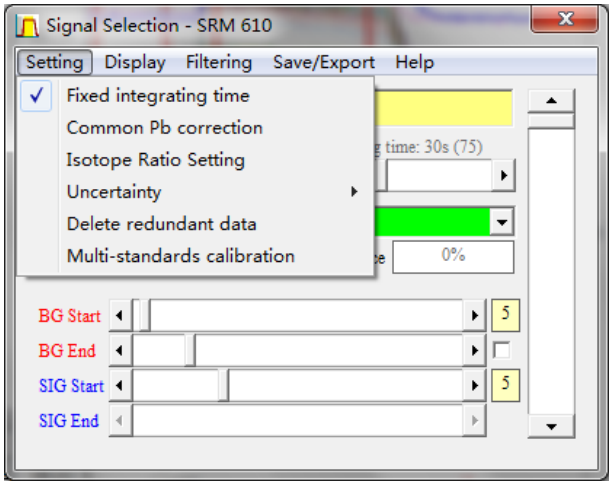
3.2.1. Signal Selection 窗口



- 通过 Signal Selection 窗口滚动条可以对分析点进行背景及样品信号积分区间选择，所选择信号的积分时间长度会实时显示在“Integrating time”后面；
- 采用无内标法处理元素含量数据时，对于特定矿物需要输入合适的 Fe^{2+}/totalFe 比值及金属氧化物总量（通常为 100wt%）；如果样品类型为碳酸盐或硫化物，则应输入碳酸盐或硫化物的总量（通常为 100wt%）；
- 在浅黄色输入框中可以对当前分析数据输入必要的备注；
- 通过元素列表框可以选择、高亮显示特定元素的信号变化(如 Si29)，并可以利用元素列表框上方的 Shown/Hided 选择框对该元素进行隐藏或显示设置；
- 在固定积分模式下，通过 Integrating time 下方的滚动条可以改变统一的积分时间间隔(如 26s)；
- 绿色列表框和右侧滚动条用于自由变换样品号。在 REE 曲线界面，该滚动条则用以变化显示页面以便完整显示所有分析数据的 REE 配分曲线；
- 绿色列表框下方的文本框（如 99% ）显示 U-Pb 同位素定年中的谐和度(=100*(1-abs(206/238Age-207/235Age))/206/238Age)；

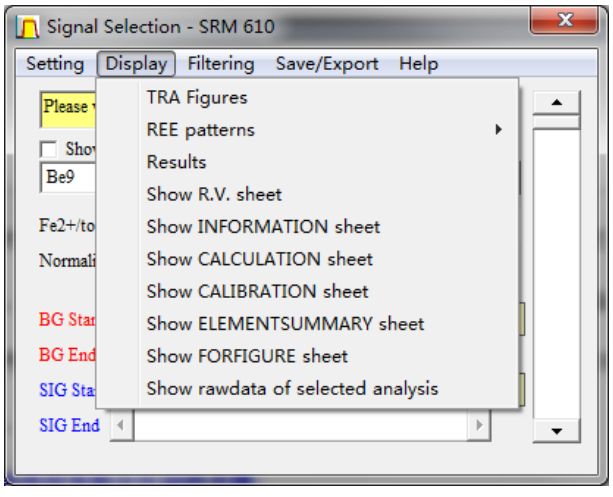
3.2.2. Setting 菜单

4. “Fixed integrating time”设置是否采用固定积分时间模式。在固定积分时间模式下，信号的起始位置为最后设定值（如未改动则为默认值）；



- “Common Pb correction”对于U-Pb 同位素定年分析数据进行普通Pb校正计算(详见2.4.3.节)；
- “Isotope Ratio Setting”显示同位素比值校正设置对话框（详见 2.4.2.和 2.5.2 节)；
- “Uncertainty”设置最终报告中的不确定度（默认为 1 Sigma)；
- “Delete redundant data”删除多余数据（分析单个包裹体时适用)；
- “Calculate Inclusion/Host ratio”显示计算单个包裹体元素含量设置对话框（详见 2.6、2.7 节)；
- “Multi-standards Calibration”在信号选择界面和外标校正界面间切换。

2.2.3. Display 菜单



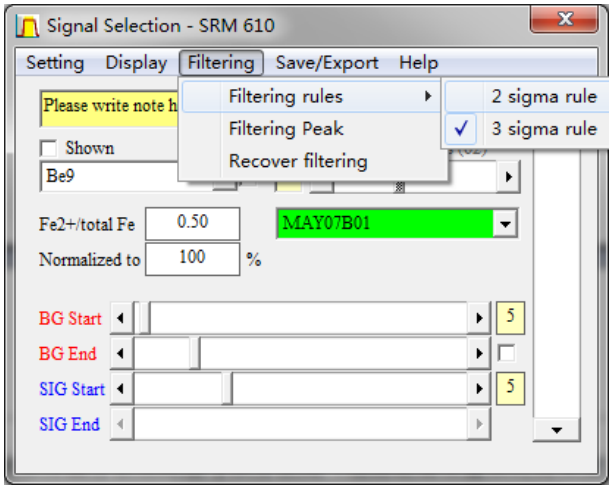
- “Hide active analysis”和“Show active analysis”用以隐藏/显示特定分析的年龄（在信号选择

界面）和 REE 配分曲线（在 REE 曲线界面）；

- “Hide isotope standards”和“Show isotope standards”用以快速隐藏/显示所有同位素比值标准样品(如 91500，GJ-1 等)；
- “Hide element standards”和“Show element standards”用以快速隐藏/显示所有元素含量外标样品(如 NIST SRM 610，BCR-2G、BIR-1G 等)；
- “REE Patterns/TRA Figure”显示 REE 曲线或 TRA 分析信号变化图；
- “Ratio/Error/Age”用于处理锆石 U-Pb 同位素定年数据时，在比值/误差/年龄显示之间切换(仅在进行 U-Pb 年龄分析时有效)；
- “Results”显示最终报告。

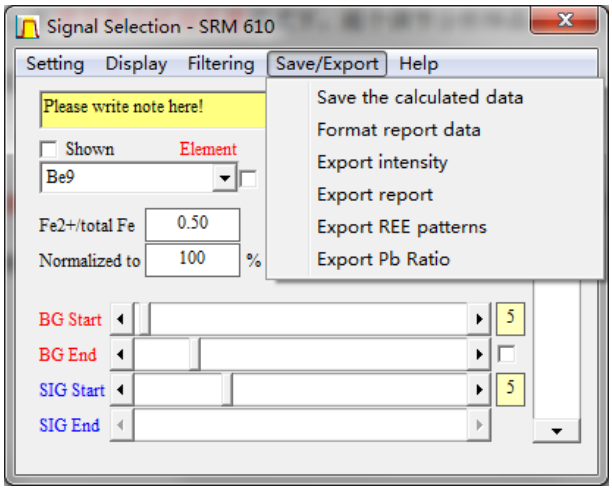
2.2.4. Filtering 菜单

- “Filtering Peak”或“Recover filtering”用以对该分析的特定元素信号中的异常数据进行过滤或取消过滤。异常数据的过滤准则默认为“3 sigma rule”：|xi-X|>3σ (X 为平均值，|xi-X|大于 3σ的数据的概率为 0.27%)。



- 如果选择“2 sigma rule”，则采用的过滤准则为：|xi-X|>2σ (X 为平均值，|xi-X|大于 2σ的数据的概率为 4.6%)。

2.2.5. Save/Export 菜单



- “Save the calculated data”保存处理后的过程数据（便于后期改动）;
- “Format report data”格式化报告中的数据；
- “Export intensity”输出处理后的信号强度数据；
- “Export report”输出处理后的最终报告（年龄、含量等）；
- “Export REE patterns”输出稀土元素配分曲线图。

2.2.6. 设置最佳信号积分区间的原则和步骤（重要）

激光剥蚀引起的元素分馏与剥蚀深度、剥蚀孔径和激光能量等密切相关。对于给定的分析序列，剥蚀孔径和激光能量一般是固定的。因此，剥蚀深度的差异是影响利用同位素外标（如 91500）能否对实际样品有效校正而获得正确结果的主导因素（尤其在小斑束条件下）。对于锆石 U-Pb 同位素定年，元素分馏效应随时间的非线性变化是获得正确、准确年龄结果的最大障碍。而且，这种非线性的元素分馏在小激光束斑条件下（如<20μm）对 U-Pb 年龄的制约变的尤为突出。为了使实际样品能够得到合理、有效的校正，请在分析信号选择时遵循以下准则。

设置最佳信号积分区间的基本准则:

外标分析点和样品分析点的信号积分区间（包括起始位置和时间长度）应尽可能保持一致，这样外标样品才可以有效地校正测试过程中的同位素分馏。养成在设置积分信号区间时对异常信号/数据进行备注和说明的习惯（这将有助于你在整理数据时，有依据地选择或剔除无效数据)!!

建议设置最佳信号积分区间的步骤：

（1）为了使外标分析点和样品分析点积分区间尽可能一致，应首先粗略查看所有分析点的信号变化，选定最佳的统一积分时间长度，以保证大多数分析点的积分时间长度一致。

（2）在**固定积分时间长度**模式下，首先调节用以进行同位素分馏校正的外标样品（如 91500）的积分区间起始位置；

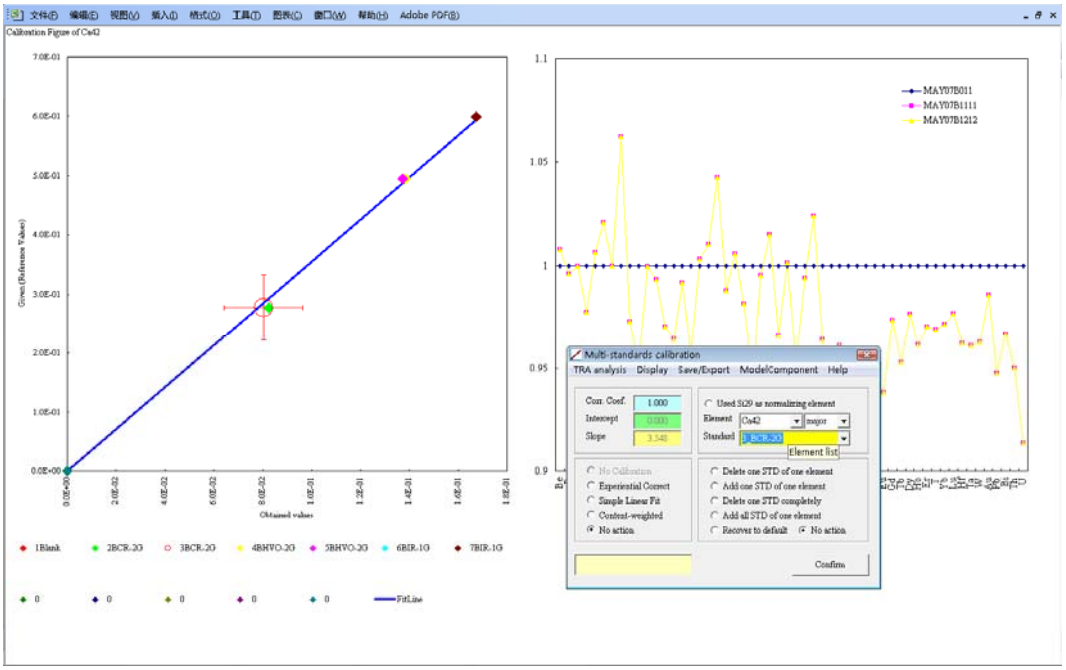
（3）然后，在**固定积分时间长度**模式下，逐个调节分析样品点的积分区间起始位置，设置最佳信号积分区间。对个别最佳信号长度小于固定积分时间长度的分析，应在“Comments”中予以标记；

（4）去除**固定积分时间长度**设置，然后对那些最佳信号长度小于固定积分时间长度的分析逐个单独调节积分信号的起、止时间。

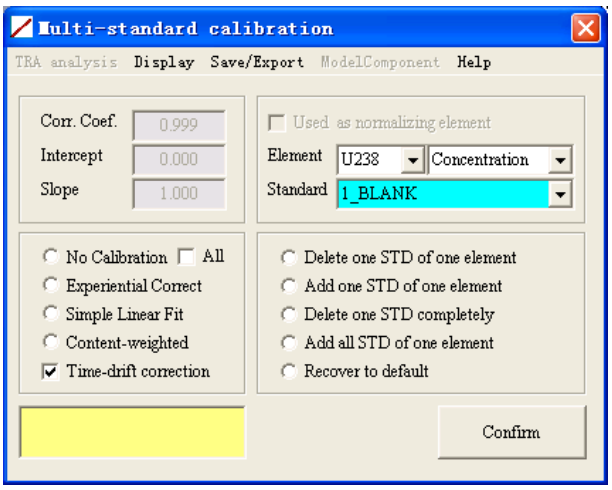
2.3. LA-ICP-MS 元素含量分析

对于 LA-ICP-MS 元素含量分析，本软件提供了两种数据处理方法，即无内标法和单内标法（本软件默认方式为无内标分析）。对于锆石 U-Pb 同位素定年和微量元素同时分析通常采用内标法分析结果。对于单纯的硅酸盐/碳酸盐矿物常、微量元素含量分析可根据需要采用无内标分析结果或单内标法分析结果。如果采用无内标分析数据处理方法，则必须在样品类型中选定正确的样品类型或者在 Multi-standards Calibration 窗口选择模式组分类型。LA-ICP-MS 分析的元素含量检出限计算方式采用空白信号平均值的 3 倍标准偏差所对应的浓度值，即 $LOD = 3 * \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \times (I_{rm}^{i} \times I_{sam}^{is} / I_{rm}^{is}),$ $(I^i = \frac{C^i}{cps^i})$。

分析信号积分区间选择完成后，通过“Setting”菜单中的“Multi-standards calibration”进入(多)外标校正界面:



2.3.1. Multi-standard Calibration 窗口



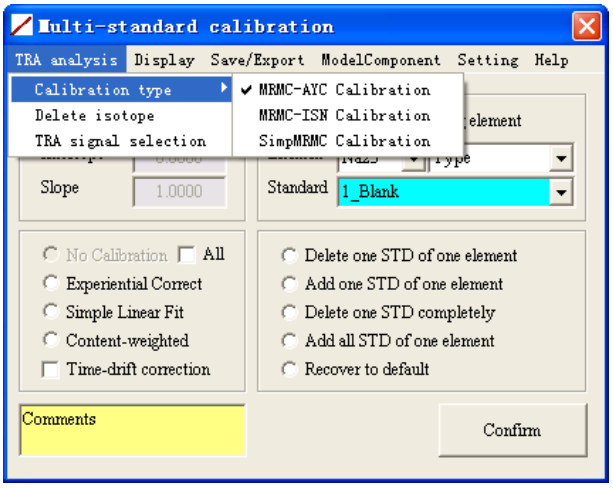
- 通过改变元素列表框项目，依次检查每个元素的外标校正曲线，以删减异常外标；
- 在备注输入框中可输入对指定元素的备注（如 Good data）；
- <Using “ELE” as normalizing (internal standard) element>只针对原始 cps 数据。点击< Using “ELE” as normalizing (internal standard) element>选项框将指定元素选定为定量计算用内标元素或归一化元素；
- 元素列表框右侧显示最终报告中该元素的类型（major/trace，选定为“major”时，分析报告给出的该元素含量单位为 wt%；选定位“trace”时，分析报告给出的该元素含量单位为 ppm）；
- LA-ICP-MS 元素含量分析的外标校正选项：
  - ✓ No Calibration: 不作任何校正计算；
  - ✓ Experiential Correct: 根据经验适当修改特定元素校正曲线的斜率（Slope）和截距（Intercept）；
  - ✓ Simple Linear Fit: 采用简单线性拟合方式进行校正计算；
  - ✓ Content-weighted: 采用含量权重线性拟合方式进行校正计算（本软件默认方式）；

- ✓ Time-drift correction: 设置对指定元素的分析数据是否进行仪器灵敏度漂移校正。

- “标样名称列表框”是根据标样库文件筛选的当前分析序列中的所有标准物质。本程序默认为采用所分析的所有标样作为外部标准进行校正计算，如果不想采用某些标样作为标准，则需要对这些标样按照下述操作予以删除（不是真正的删除，只是不参与校正）。对外标样品可执行以下五种操作：
  - ✓ Delete STD of one element: 剔除某个标样中明显异常的一个元素；
  - ✓ Add STD of one element: 上述操作的逆操作；
  - ✓ Delete one STD completely: 彻底剔除某个标样；
  - ✓ Add all STD of one element: 恢复指定元素的所有标样结果；
  - ✓ Recover to default: 恢复至本软件默认计算状态，即所有标样参与校正计算。

注意：上述五项操作需要在选定后，点击“Confirm”按钮予以执行。

2.3.2. TRA analysis 菜单

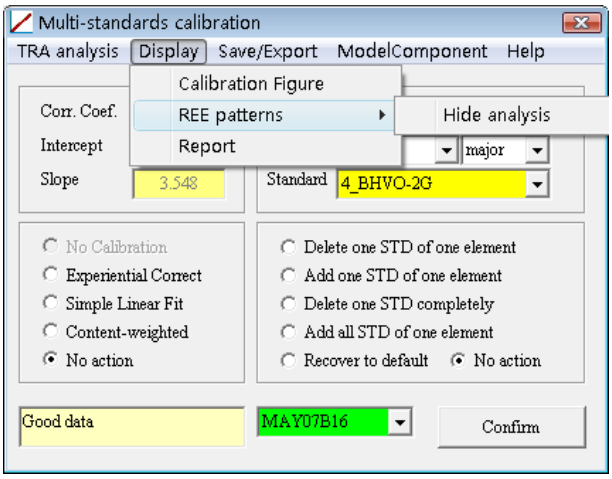


- “Calibration type”选择最终报告的数据处理方式，包括多外标-无内标法（MRMC-AYC Calibration)、多外标-单内标法（MRMC-ISN Calibration）和简单外标（SimpMRMC Calibration）处理方式。本软件默认采用 MRMC-AYC 处理结果！如果选择 MRMC-ISN 则需要选定内标元素，并根据提示信息输入内标元素含量。如采用无内标法则需选择归一化元素对所有分析元素进行归一化处理，以消除非仪器因素（如激光聚焦程度）对时间漂移校正的影响（通常应选择高含量元素，如 Si29)。简单外标法主要针对 MC-ICP-MS 仪器。
- “Delete isotope”如果采用无内标法计算，则每个元素只能测定一个同位素，对于该元素的其他测定同位素则应予以删除。
- “TRA signal selection”返回<**Signal Selection**>界面；

注意：如选择采用无内标方法，应保证每个元素仅使用一个同位素分析结果。如单个元素测定了多个同位素，则应在元素列表框选定多余同位素后，通过 “Delete isotope”菜单予以删除!!! 使用无内标方法应选择尽可能多的元素、尽

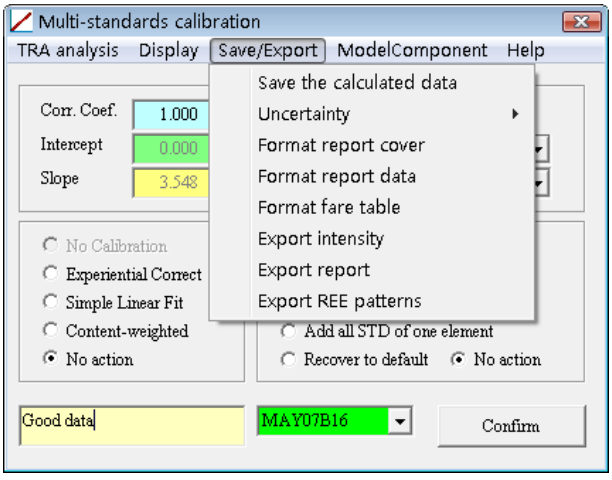
可能降低氧化物和双电荷产率、对高 Fe 矿物需要给定合理的 Fe2+/ΣFe 比值(Liu et al., 2008, Chem Geol)。

2.3.3. Display 菜单



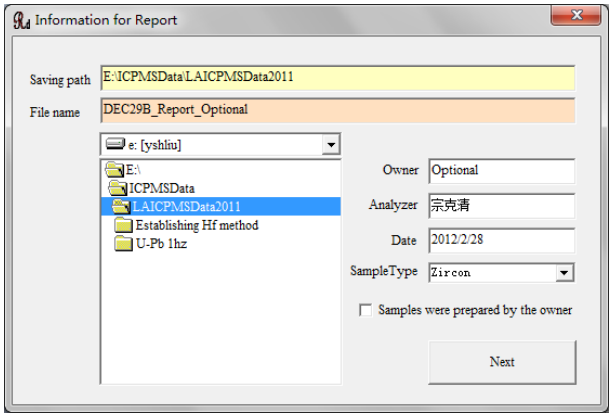
- 点击“Calibration Figure / REE Patterns / Report”可以在外标校正工作曲线界面/REE 曲线界面/分析报告界面之间任意切换；
- 点击< REE Patterns >下的“Hide Analysis/ Show Analysis”按钮则可以任意隐藏/显示绿色列表框中选定样品（如 MAY07B16）的 REE 曲线。

2.3.4. Save/Export 菜单



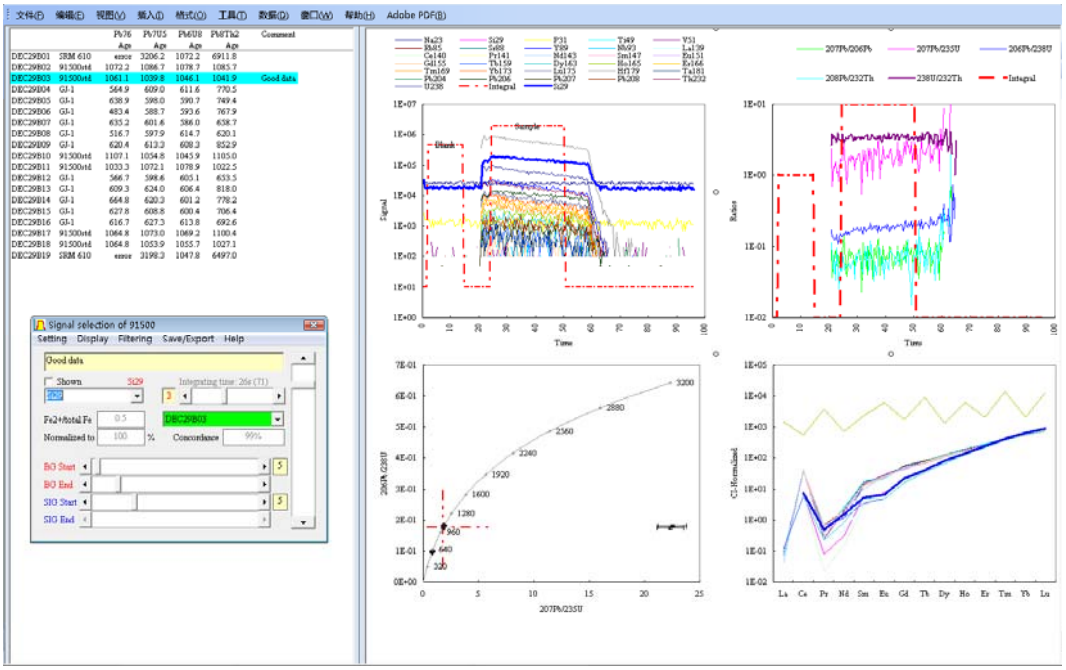
- “Save the calculated data”保存处理过程数据，以方便后续修改；
- “Uncertainty”设置最终报告数据的不确定度；
- “Format report cover”/“Format report data”/“Format fare table”设置最终报告封面/对数据进行格式化/最终报告带有收费通知单；

- “Export intensity”输出结果为信号强度值；
- “Export report”输出经过校正计算后的含量（年龄）数据报告；
- “Export REE patterns”输出所有分析点(样品)的 REE 配分曲线图.



2.4. 锆石 U-Th-Pb 年龄(+元素含量) 分析

2.4.1. U-Pb 同位素定年设置



- 通过“Integrating time”设定总积分时间长度；

- 改变背景和信号积分区间的位置及长度（如果设定为统一积分时间长度，则只能改变信号起始位置）；
- 如果个别同位素标样分析信号异常，则可通过 Setting 菜单下的 U-Pb isotopic dating 进入“U-Pb Isotopic Dating”对话框予以去除或增加。标样同位素比值推荐值的相对误差同样可通过“U-Pb Isotopic Dating”对话框进行修改（详见 2.4.2 节）；
- 对于高 ^{204}Pb 样品，可同时进行普通 Pb 校正。由于 ^{204}Pb 信号通常很低，利用 ^{204}Pb 校正主要针对高普通 Pb 样品(如榍石)；对于低 ^{204}Pb 样品，利用 ^{204}Pb 校正易于产生较大误差，不建议使用！对于低 ^{204}Pb 样品可以利用 ComPbCorr（Andersen, 2002, Chem Geol）进行普通 Pb 校正。

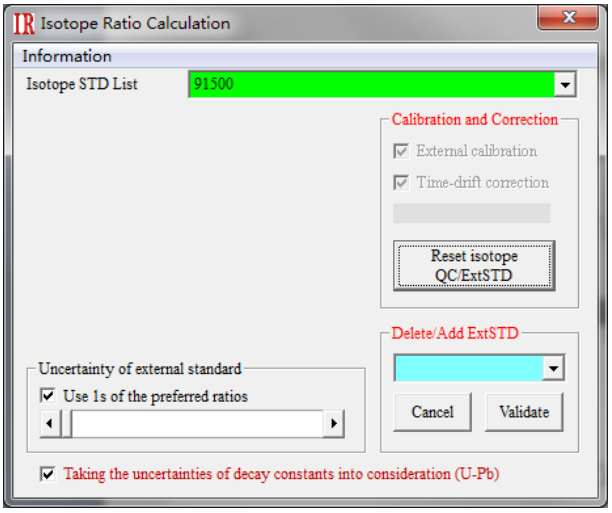
注意：如果是 Nu Plasma 仪器，则必须根据各自实验室 MC-ICP-MS 仪器检测器的设定情况编辑“…\ICPMSDataCal\PersonalizedSetting\AnalyzedElementUThPb.txt”文件。

进行 U-Pb 定年计算时最好使样品的信号积分时间长度、位置和标样一致，以获得最佳数据！请参阅 2.2.6 节（设置最佳信号积分区间的原则和步骤）。

本软件采用相邻标样之间（如，标样+5 样品+标样+5 样品……的分析序列）线形拟合的方式进行同位素比值分馏校正。如果每 5 个样品仅分析一次标样（建议分析两次），则无论标样信号选择对错，其年龄结果都将显示为推荐值。因此，在选择信号积分区间时应首先根据信号变化（而不是年龄结果）设定标样（如 91500）信号区间。

2.4.2. Isotope Ratio Calculation 对话框

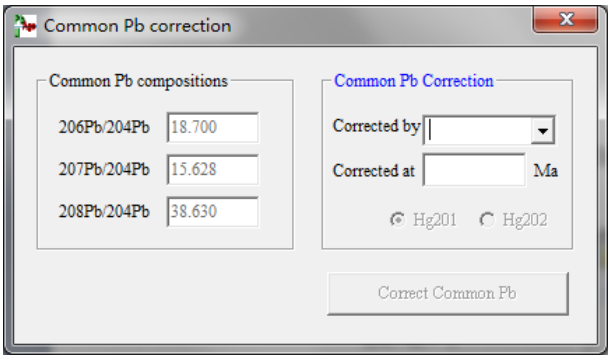
- Isotope STD List：用来选择同位素分馏校正的外标（如 95100 或 GJ-1 等）；
- Rest isotope QC/ExtSTD：以来切换进行同位素分馏校正的外标样品。默认为 U-Pb 年龄分析数据必须进行外标校正；



- Delete/Add ExtSTD：删减（Cancel）或添加（Validate）所选定的同位素分馏校正外标样品（默认设置为所分析的所有同位素外标都参与分馏校正）；
- Uncertainty of external standard：设置分馏效应校正计算时误差传递中来自标样推荐值的相对误差（采用推荐值的 1σ 值（默认）或者由分析者自己设定）。

2.4.3. Common Pb Correction 对话框

- 用来利用实测的 Pb204、Hg201 或 Hg202 进行普通 Pb 校正。其中，普通 Pb 比值(Common Pb compositions)可以采用理论值(默认设置)，也可以手动输入。



2.4.4. U-Th-Pb 定年中的元素含量分析设置

- 分析信号积分区间选择完成后，通过“Setting”菜单中的“Multi-standards calibration”进入(多)外标校正界面即可进行元素含量计算的相关设置（详见2.3.节)。

2.4.5. U-Th-Pb 同位素定年定制报告

- 对数据检查确证无误后，即可通过 2.3.4 节方式输出报告。
- U-Th-Pb 同位素定年报告由两部分组成：微量元素含量工作表和同位素年龄+U、Th、Pb 含量工作表。

注意：本软件输出的 U-Pb 年龄结果报告中，对利用 Isoplot 作 U-Pb 年龄谐和图时所需要输入的误差相关系数(rho)已经进行了计算。

2.4.6. U-Pb 定年同位素分馏校正策略及误差传递

同位素比值分馏校正采用 SSB 法，计算公式为：

$$R_{cor}^{sam} = R_{mea}^{sam} * R_{ref}^{std} * \left(\frac{1}{R_{mea1}^{std}} * (1 - \frac{t^{sam} - t_{mea1}^{std}}{t_{mea2}^{std} - t_{mea1}^{std}}) + \frac{1}{R_{mea2}^{std}} * \frac{t^{sam} - t_{mea1}^{std}}{t_{mea2}^{std} - t_{mea1}^{std}} \right)$$

R_{mea}^{sam} 和 R_{cor}^{sam} 分别为样品测定的同位素比值和校正后的同位素比值，R_{ref}^{std} 为同位素外标 std 的同位素比值推荐值，R_{mea1}^{std} 和 R_{mea2}^{std} 分别为在样品前后两次测定同位素外标 std 的同位素比值，t^{sam}、t_{mea1}^{std} 和 t_{mea2}^{std} 分别为样品及其前后两次测定同位素外标的时间（实际计算中以分析次序代表时间变化）。

同位素比值分馏校正计算中的误差传递公式为：

$$\sigma_{R_{cor}^{sam}} = R_{cor}^{sam} * \sqrt{\left(\frac{\sigma_{R_{mea}^{sam}}}{R_{mea}^{sam}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{R_{ref}^{std}}}{R_{ref}^{std}} \right)^2 + \frac{\left((1 - \frac{t^{sam} - t_{mea1}^{std}}{t_{mea2}^{std} - t_{mea1}^{std}}) * \frac{\sigma_{R_{mea1}^{std}}}{R_{mea1}^{std\ 2}} \right)^2 + \left(\frac{t^{sam} - t_{mea1}^{std}}{t_{mea2}^{std} - t_{mea1}^{std}} * \frac{\sigma_{R_{mea2}^{std}}}{R_{mea2}^{std\ 2}} \right)^2}{\left(\frac{1 - \frac{t^{sam} - t_{mea1}^{std}}{t_{mea2}^{std} - t_{mea1}^{std}}}{R_{mea1}^{std}} + \frac{\frac{t^{sam} - t_{mea1}^{std}}{t_{mea2}^{std} - t_{mea1}^{std}}}{R_{mea2}^{std}} \right)^2}}$$

$\sigma_{R_{mea}^{sam}}$、$\sigma_{R_{ref}^{std}}$、$\sigma_{R_{mea1}^{std}}$ 和 $\sigma_{R_{mea2}^{std}}$ 分别为样品的不确定度、外标 std 推荐值的不确定度、在样品前后两次测定同位素外标 std 的不确定度。

年龄计算中的误差传递(Ludwig, 2000)：

U-Pb 年龄体系：

$$t = \ln(1 + {}^{206,207}Pb/{}^{238,235}U) / \lambda_{238,235}$$

$$\sigma_t = \frac{1}{\lambda_{238,235}} * \frac{\sigma_{{}^{206,206}Pb/{}^{238,235}U}}{1 + {}^{206,206}Pb/{}^{238,235}U} \quad \text{(不考虑半衰期的不确定度)}$$

$$\sigma_t = t * \sqrt{\left(\frac{\frac{\sigma_{{}^{206,206}Pb/{}^{238,235}U}}{1 + {}^{206,206}Pb/{}^{238,235}U}}{\ln(1 + {}^{206,206}Pb/{}^{238,235}U)} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_\lambda}{\lambda_{238,235}} \right)^2} \quad \text{（考虑半衰期的不确定度）}$$

Pb-Pb 年龄体系：

$$r = u(e^{\lambda_{235}t} - 1)/(e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

$$r = (^{207}Pb/^{206}Pb)_{radiogenic}$$

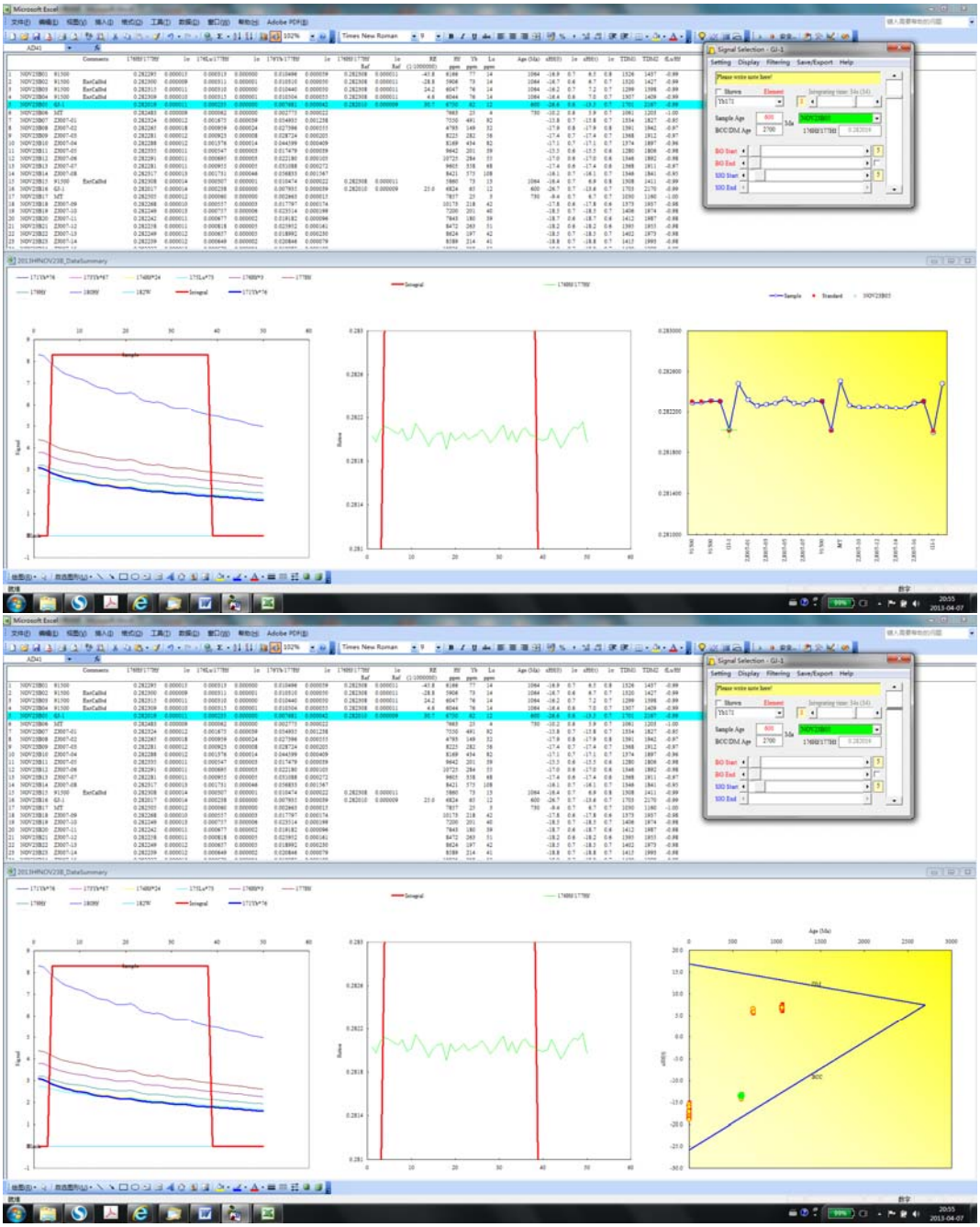
$$u = (^{235}U/^{238}U)_{today}$$

$$\sigma_t^2 = \frac{(e^{\lambda_{238}t} - 1)^2\sigma_r^2 + (ute^{\lambda_{235}t})^2\sigma_{\lambda_{235}}^2 + (rte^{\lambda_{238}t})^2\sigma_{\lambda_{238}}^2}{(u\lambda_{235}e^{\lambda_{235}t} - r\lambda_{238}e^{\lambda_{238}t})^2}$$

Assuming no correlation in the decay-constant errors, and ignoring the ~0.05% error in u (Garner et al., 1971), since its contribution to the age error is always small compared to that of the decay constants.

2.5. 锆石 Hf 同位素分析

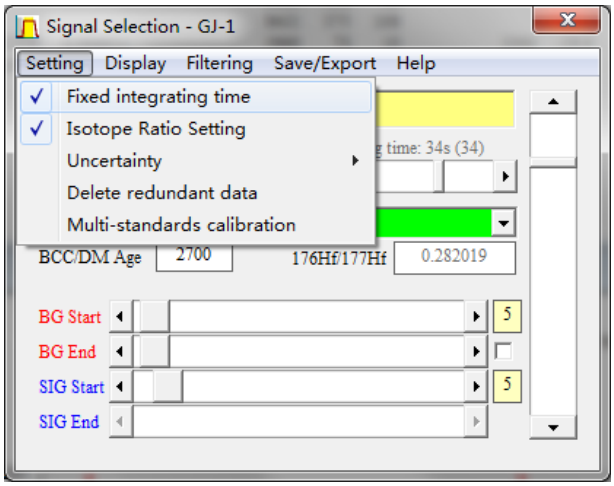
处理锆石 Hf 同位素数据时同样要求有完整的分析序列文件（文件头_List.exe），并建议数据文件名长度不要超过 13 个字符。在初始设置界面选择好分析序列文件和正确的仪器后，点击“**Calculation/Calibration**”即可完成初步计算，出现如下界面。以下界面通过“Display”菜单可切换相互切换。



锆石 Hf 同位素数据处理界面由四部分组成：数据显示窗口、信号及比值实时显示窗口、信号选择对话框、干扰及分馏校正设置对话框。

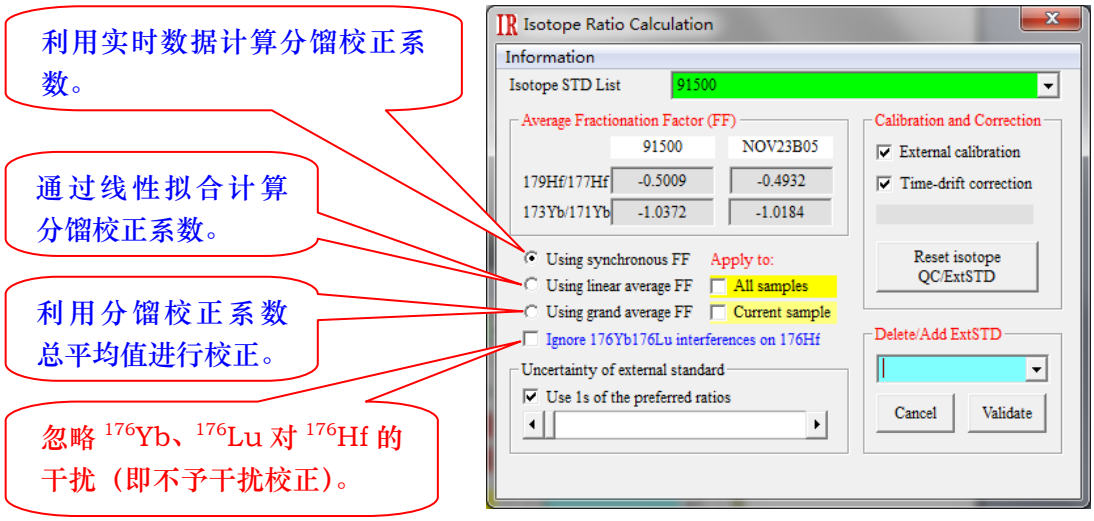
2.5.1. Hf 同位素分析信号选择

锆石 Hf 同位素分析信号积分区间选择对话框与 U-Pb 年龄及微量元素含量计算完全一致，详见 2.2. 节。



2.5.2. Hf 同位素分馏校正设置

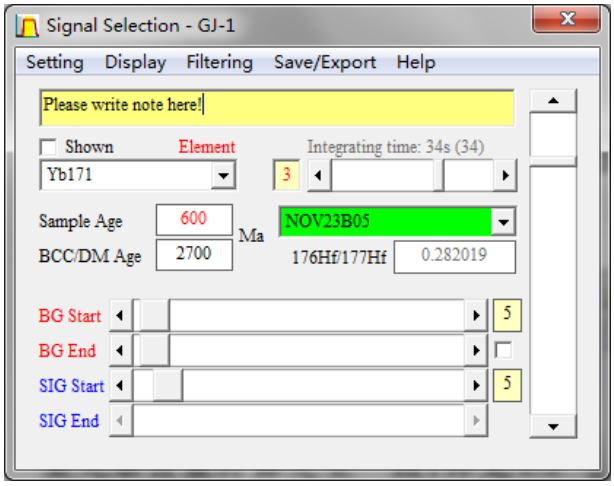
- “Zircon standards”设定计算分馏因子和进行外标校正的标准样品。本软件默认采用由单个样品单组数据本身 Yb、Lu、Hf 同位素测定结果计算的分馏因子（FF）进行同质异位干扰和同位素分馏校正（三种计算方式可选）。灰色框中的值为标准的平均 FF 值和样品的 FF 值。



- **由于锆石粒径、有效信号长度、剥蚀速率以及激光条件等差异，导致激光剥蚀过程引起的质量分馏会随时间发生变化（即使是单次剥蚀），因此在处理锆石 Lu-Hf 同位素数据时，通常不建议采用统一的分馏因子。**
- “External Calibration”设定/去除外标校正计算；
- “Time-drift correction”设定/去除时间漂移校正；
- “Reset isotope QC/ExtSTD”重新设定进行漂移校正和外标校正的外标样品。标准样品名称在 Isotope STD List 绿色列表框中选择；
- “Cancel/Validate”去除或添加蓝色列表框中指定的 QC 分析样品；

2.5.3. 锆石 Hf 同位素有关参数计算公式及端元组成

亏损地幔（DM）大陆总地壳（BCC）演化线起始年龄通过 BCC/DM Age 输入框修改。另外，在 Sample Age 中可以输入当前样品的年龄，以便计算εHf(t)值。



- 报告中ε_{Hf}计算所采用的公式及参数：

$$\varepsilon^0(Hf)=\left[\frac{(^{176}Hf/^{177}Hf)^0_{spl}}{(^{176}Hf/^{177}Hf)^0_{CHUR}}-1\right]\times10^4$$

$$\varepsilon^t(Hf)=\left[\frac{(^{176}Hf/^{177}Hf)^t_{spl}}{(^{176}Hf/^{177}Hf)^t_{CHUR}}-1\right]\times10^4$$

$(^{176}Hf/^{177}Hf)^t=(^{176}Hf/^{177}Hf)^0-(^{176}Lu/^{177}Hf)^0(e^{\lambda t}-1)$

$(^{176}Hf/^{177}Hf)^0_{CHUR}=0.282772\pm0.000029$, $(^{176}Lu/^{177}Hf)^0_{CHUR}=0.0332\pm0.0002$

(Blichert - Toft and Albarade,1997, Earth Planet. Sci. Lett.,148 : 243 - 258)

$\lambda=1.867\times10^{-11}$ y^{-1} (Soderlund et al., 2004, Earth Planet. Sci. Lett., 219 : 311 - 324)

- T_{DM1} 和 T_{DM2} 计算所采用的公式及参数：

$$T_{DM1}=\frac{1}{\lambda}\ln\left[\frac{(^{176}Hf/^{177}Hf)^0_{spl}-(^{176}Hf/^{177}Hf)^0_{DM}}{(^{176}Lu/^{177}Hf)^0_{spl}-(^{176}Lu/^{177}Hf)^0_{DM}}+1\right]$$

$$T_{DM2}=T_{DM1}-(T_{DM1}-t_{spl})\times(f_{BCC}-f_{spl})/(f_{BCC}-f_{DM})$$

$$f_{La/Hf}=\left[(^{176}Lu/^{177}Hf)_{Spl}/(^{176}Lu/^{177}Hf)_{CHUR}-1\right]$$

$(^{176}Hf/^{177}Hf)^0_{DM}=0.28325$, $(^{176}Lu/^{177}Hf)^0_{DM}=0.0384$ (对应的$f_{DM}=0.16$)

(Griffin et al., 2000, Geochim. Cosmochim. Acta, 64 : 133 - 147)

$f_{BCC}=-0.65$ (根据Rudnick and Gao (2003, Treatise on Geochemistry)推荐的大陆地壳组成计算获得($Lu=0.3\,ppm, Hf=3.7\,ppm$)

类似方法计算的下、中和上地壳分别为$f_{LC}=-0.44$, $f_{MC}=-0.61$, $f_{UC}=-0.75$

注意：如果是 Nu Plasma 仪器，不同 MC-ICP-MS 检测器配置不同，计算 Hf 同位素数据时应首先了解所分析同位素的顺序，并在“AnalyzedElementHf.txt”文件中正确设置。

Lu-Hf 同位素分馏校正采用指数法则计算。对于 ^{176}Lu 和 ^{176}Yb 对 ^{176}Hf 的干扰扣除则根据推荐的 $^{176}Lu/^{175}Lu$ 和 $^{176}Yb/^{173}Yb$ 比值，通过 ^{175}Lu、^{173}Yb 的信号予以计算扣除。Hf 同位素分馏校正的误差传递计算方式与 U-Th-Pb 同位素相似。

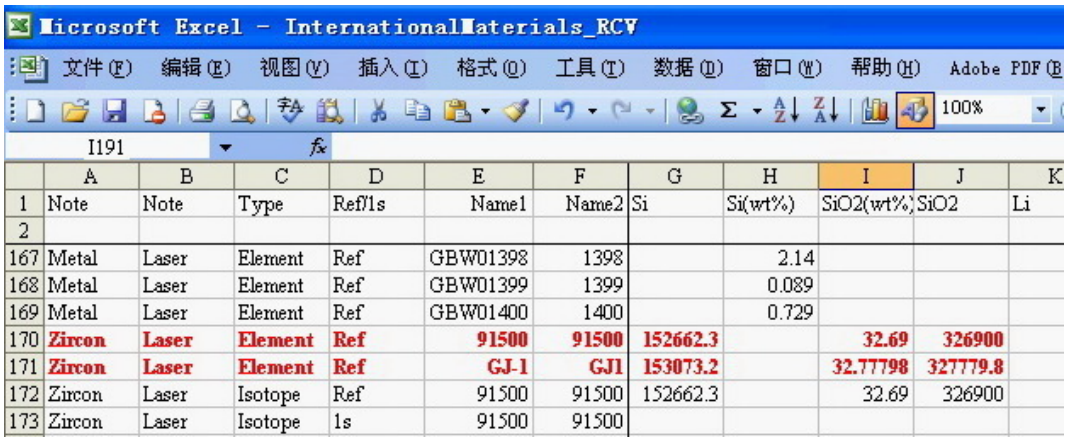
有关本软件 Lu-Hf 同位素分馏校正的描述可引用文献 Liu et al. (2009, JP).

本软件 Hf 同位素数据处理采用的分馏因子计算方式及同位素比值如下：

$$R_{true} = R_{measured} * \left(\frac{M2}{M1}\right)^{f} \Rightarrow \log\left(\frac{R_{true}}{R_{measured}}\right) = f * \log\left(\frac{M2}{M1}\right) \Rightarrow f = \frac{\log\left(\frac{R_{true}}{R_{measured}}\right)}{\log\left(\frac{M2}{M1}\right)}$$

- $^{179}Hf/^{177}Hf = 0.7325$ (Blichert-Toft et al., 1997, CMP)
- $^{176}Lu/^{175}Lu = 0.02656$ (Blichert-Toft et al., 1997, CMP)
- $^{172}Yb/^{171}Yb = 1.5264$ (Blichert-Toft et al., 1997, CMP)
- $^{173}Yb/^{171}Yb = 1.12346$ (Thirlwall and Anczkiewicz, 2004)
- $^{176}Yb/^{173}Yb = 0.78696$ (Thirlwall and Anczkiewicz, 2004).

如果需要简单估算锆石中Yb、Lu和Hf的含量，对锆石Hf同位素数据处理时应在标样库文件InternationalMaterials_RCV.txt中将91500和GJ-1设置为元素含量校正外标(见下图)。


Microsoft Excel - InternationalMaterials_RCV

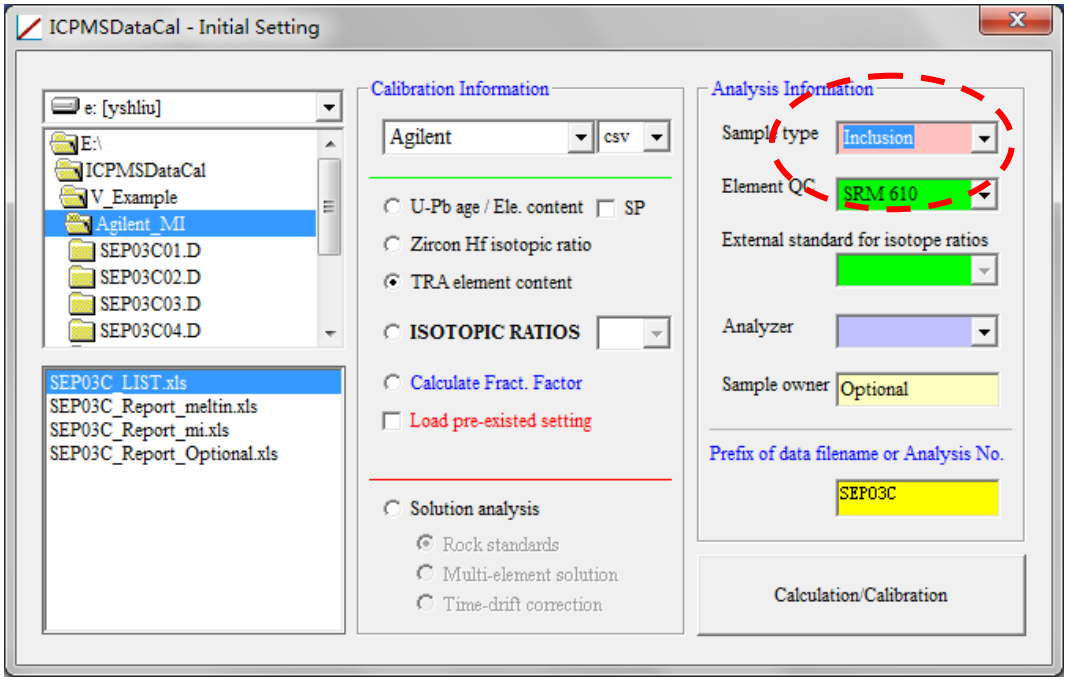
文件(F) 编辑(E) 视图(V) 插入(I) 格式(O) 工具(T) 数据(D) 窗口(W) 帮助(H) Adobe PDF(B

I191

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Note	Note	Type	Ref/1s	Name1	Name2	Si	Si(wt%)	SiO2(wt%)	SiO2	Li
2											
167	Metal	Laser	Element	Ref	GBW01398	1398		2.14			
168	Metal	Laser	Element	Ref	GBW01399	1399		0.089			
169	Metal	Laser	Element	Ref	GBW01400	1400		0.729			
170	**Zircon**	**Laser**	**Element**	**Ref**	**91500**	**91500**	**152662.3**		**32.69**	**326900**	
171	**Zircon**	**Laser**	**Element**	**Ref**	**GJ-1**	**GJ1**	**153073.2**		**32.77798**	**327779.8**	
172	Zircon	Laser	Isotope	Ref	91500	91500	152662.3		32.69	326900	
173	Zircon	Laser	Isotope	1s	91500	91500					

2.6. 熔融、流体和矿物包裹体 LA-ICP-MS 分析数据处理

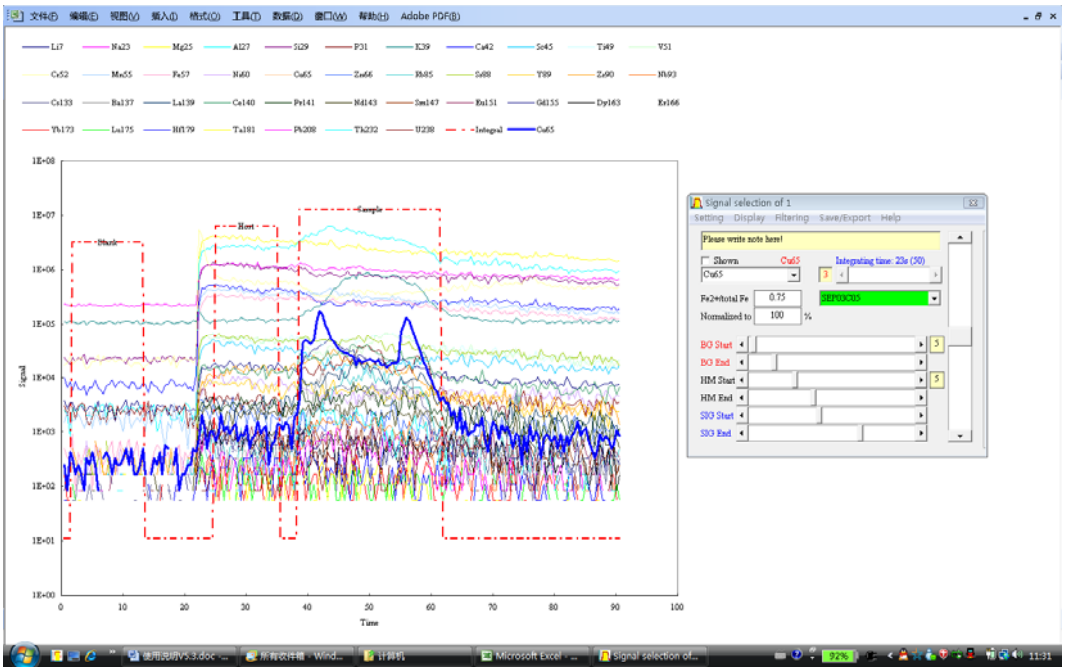
处理单个包裹体分析数据时必须将样品类型设置为“Inclusion”。



2.6.1. 单个包裹体 LA-ICP-MS 分析信号选择

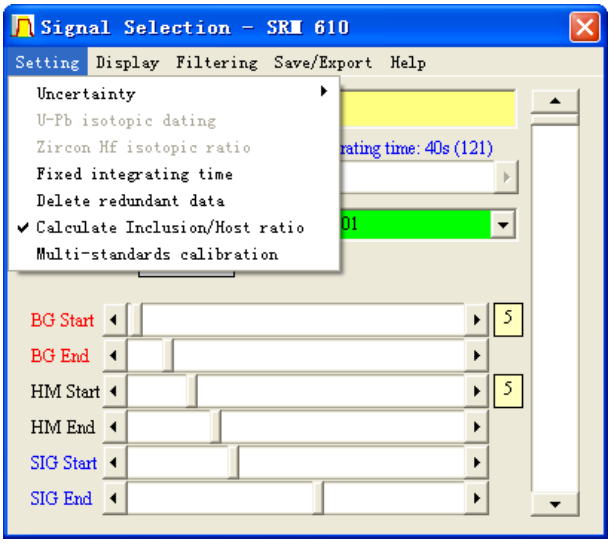
包裹体分析信号选择对话框增加了对寄主矿物(Host)信号积分区间的选择。“Setting”菜单栏下的 “Delete redundant data”用来删除多余数据。

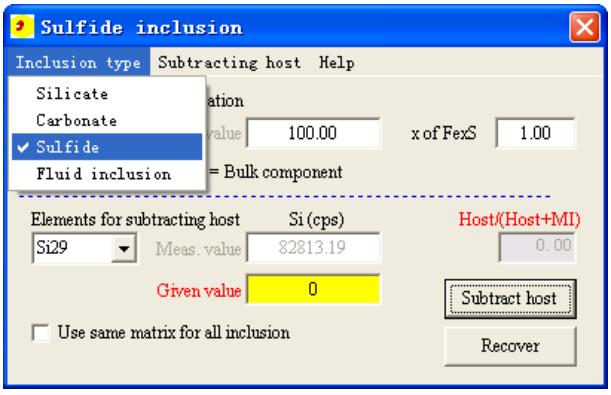
对于用于含量校正的外部标准样品，采用“Host”部分的信号进行校正计算，“Sample”部分的信号。



完成信号积分区间选择后，可通过点击“Setting”菜单栏下的“Calculate Inclusion/Host ratio”进入计算包裹体元素含量界面。

2.6.2. 单个包裹体元素含量定量计算

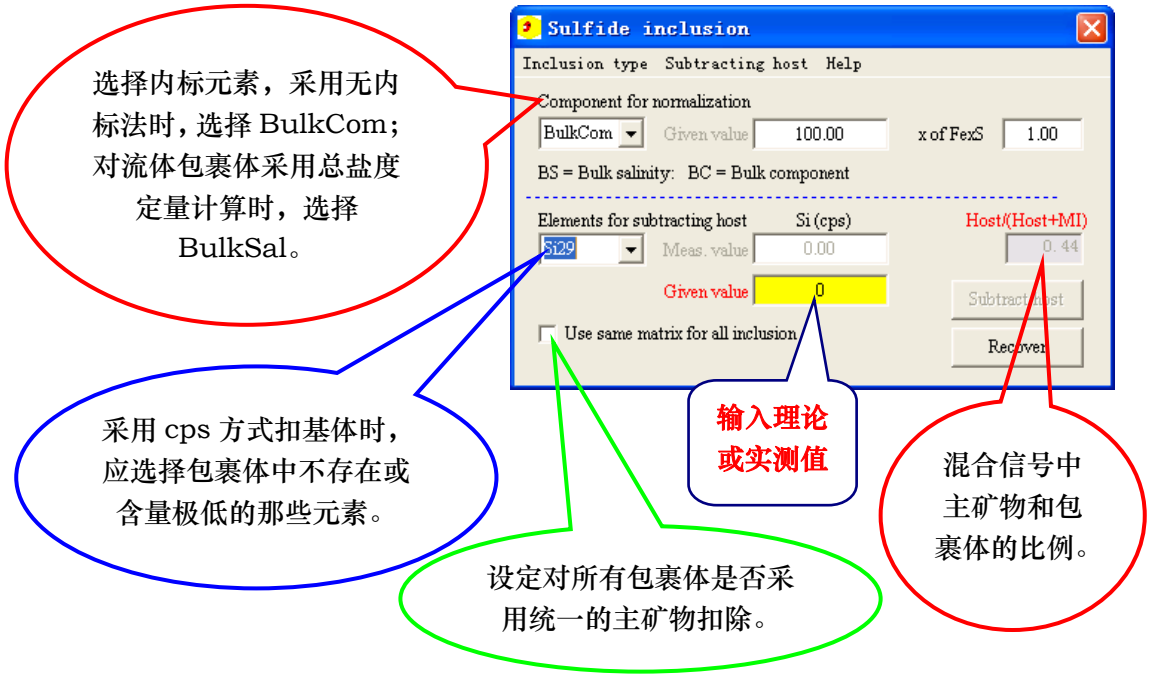




在“计算包裹体元素含量界面”，需要选择（1）包裹体成分类型和（2）扣除基体的方式。对寄主矿物的扣除可选择不同的方式，包括单个同位素的计数、单个元素含量、元素比值、元素分配系数及 $Kd_{Fe/Mg}$。寄主矿物扣除既可以采用单个包裹体对应的寄主矿物，也可

以采用所有包裹体对应某一次分析的寄主矿物。

- 利用单个元素含量扣除基体时，必须首先设定采用无内标法（即选择 BulkCom 进行归一化）进行定量计算。该方法主要适用于矿物和熔体包裹体。
- 如已知所测包裹体中不含某元素，则可将该元素同位素的理论 cps 值或元素含量值设为 0 来扣除基体。该方法对各种包裹体都适用。



- 利用元素比值和元素 Kd 法扣除基体适用于各种类型包裹体。
- 利用 $Kd_{Fe/Mg}$ 扣除基体的方法仅适用于玄武质熔体包裹体，$Kd_{Fe/Mg}$ 值一般为 0.3 ± 0.03。

对扣除基体后的熔体和矿物包裹体元素含量定量计算，可以通过内标法（选择某一元素作内标进行归一化处理）或无内标法进行（选择 BulkCom）（Liu et al., 2008）。如采用无内标法还需要输入 Fe^{2+}/TFe 的比值（对于硫化物则需要输入 Fe_xS 中 x 的值）。对流体包裹体分析数据的定量计算只能采用内标法，“内标”既可以

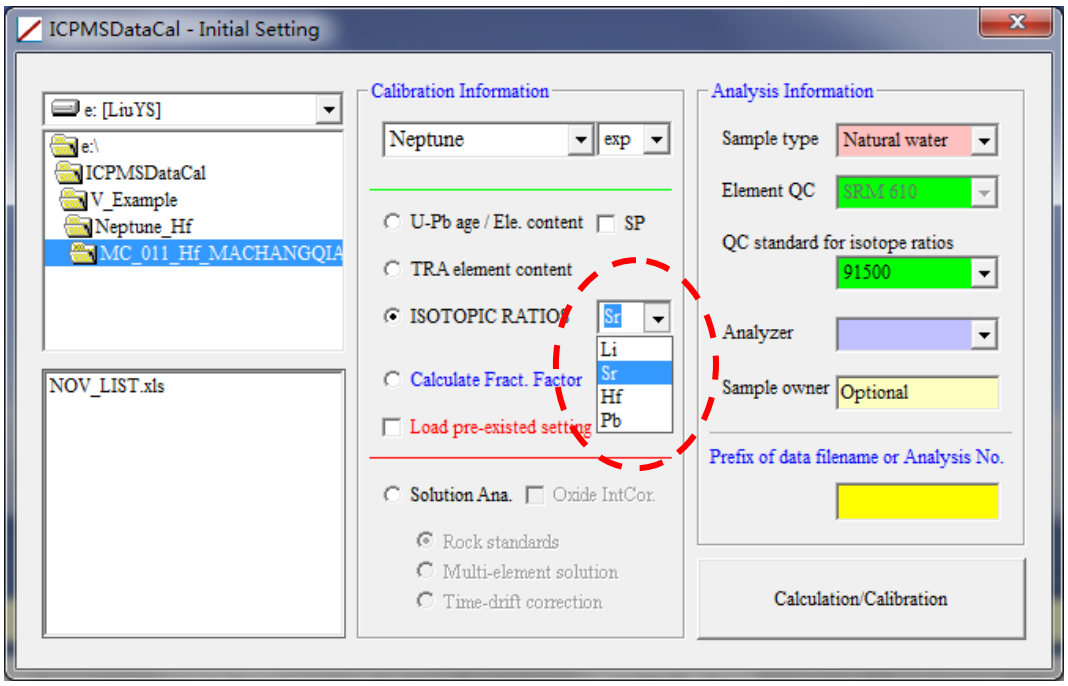
是单个元素，也可以是“总盐度”（BulkSal）。

完成积分区间选择、寄主矿物扣除后，即可进入多外标校正界面，以选择数据校正方式，检查单个元素的校正曲线，并获得最终报告（详见 2.3.1）。

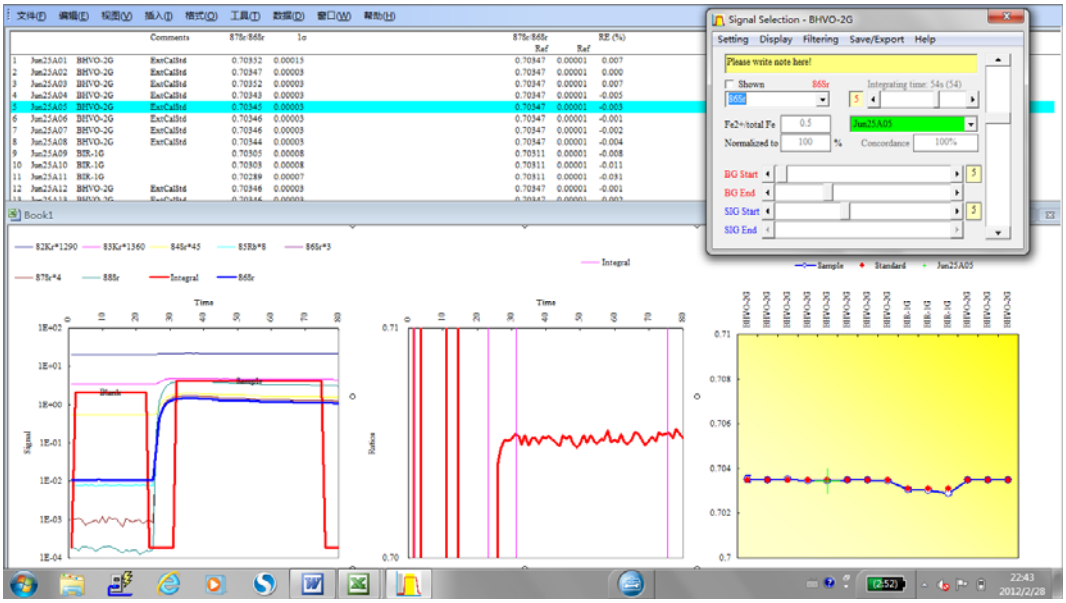
注意：在处理流体包裹体数据时，本软件采用Heinrich et al.(2003)的方法，根据总盐度对流体包裹体元素组成进行定量计算。本软件默认总盐度为所有金属元素氯化物的总和。等效总盐度计算公式如下：NaCl equivalent wt.% = C_{NaCl} + 0.5 * [C_{KCl} + C_{FeCl2} + C_{CaCl2} + ……] (Heinrich *et al.*, 1992)。分析方法检出限为空白分析信号3倍标准偏差所对应的元素含量值。

2.7. Li、Sr 同位素数据处理

处理 Li、Sr 同位素数据时，同样需要在初始对话框进行正确的设置（见下图）。

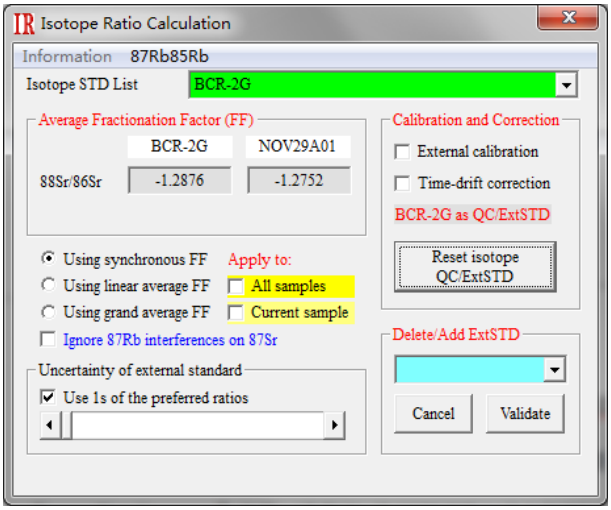


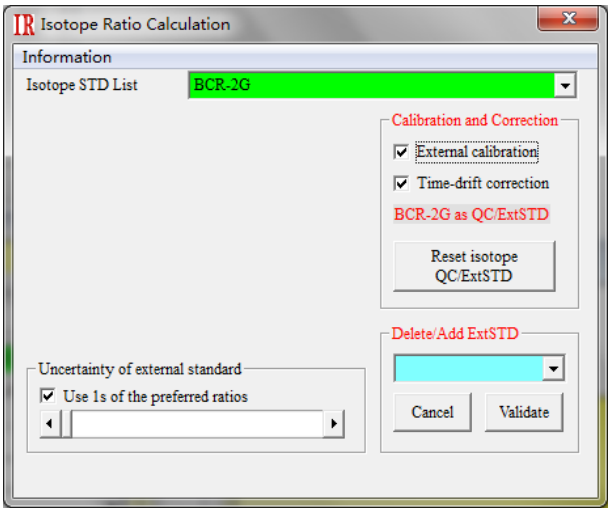
点击 Calculation/Calibration 计算玩抽，出现如下界面：



信号选择等操作和 Hf 同位素数据处理完全相同。

Sr 同位素和 Hf 同位素的分馏效应校正方法相似。利用 Isotope Ratio Calculation 对话框可以选择同位素分馏效应校正方式、是否进行外标校正（校正非质量分馏）和采用哪个外标校正（利用 Remove 或 Recover 按钮进行删除或恢复个别外标校正标准）。



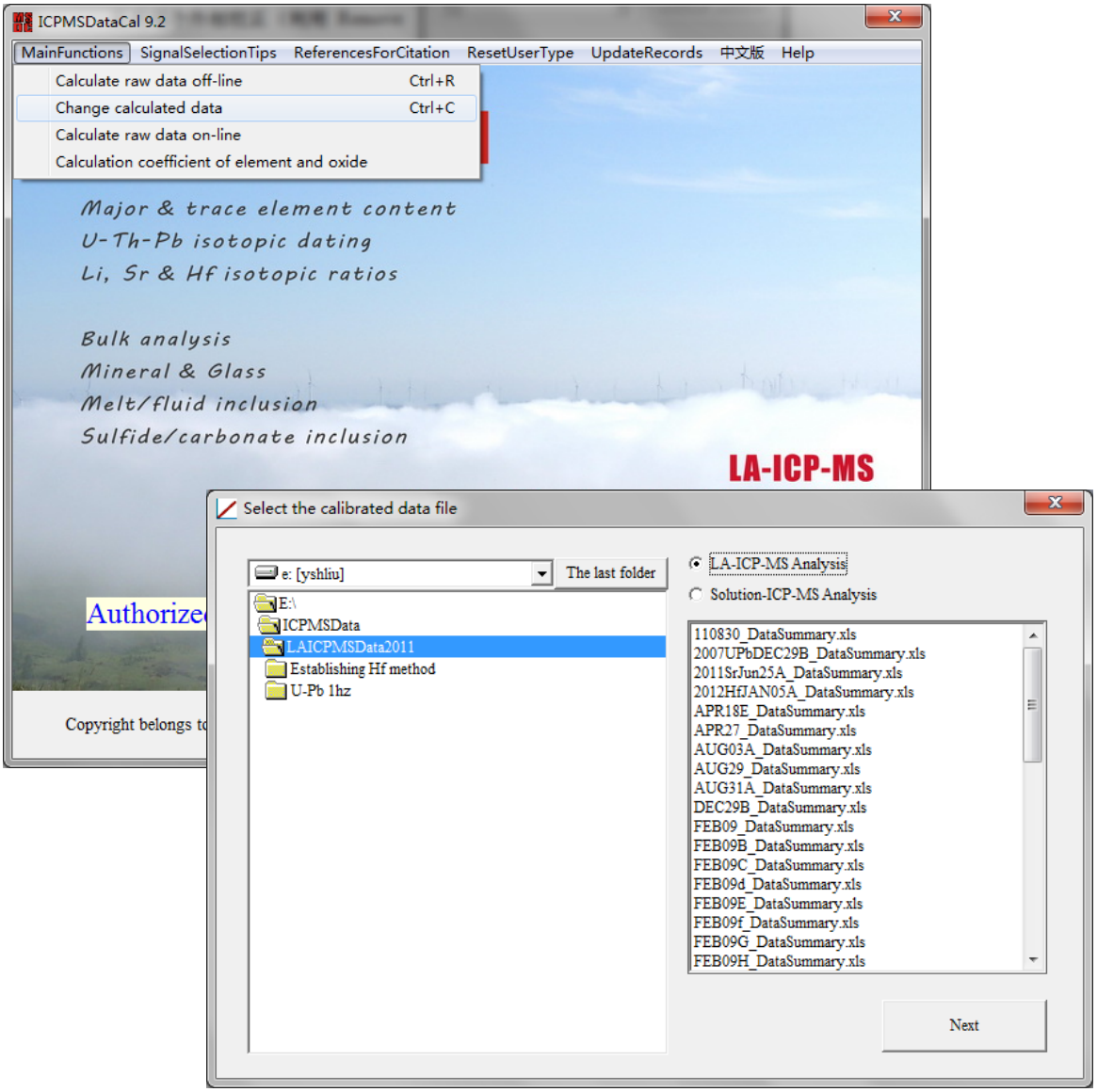


Sr 同位素分析中的 Rb 干扰校正可以通过两种选择 $^{87}Rb/^{85}Rb$ 比值的方法进行（具体见 Tong et al., 2013）。

Li 同位素分馏效应只能通过外标校正。

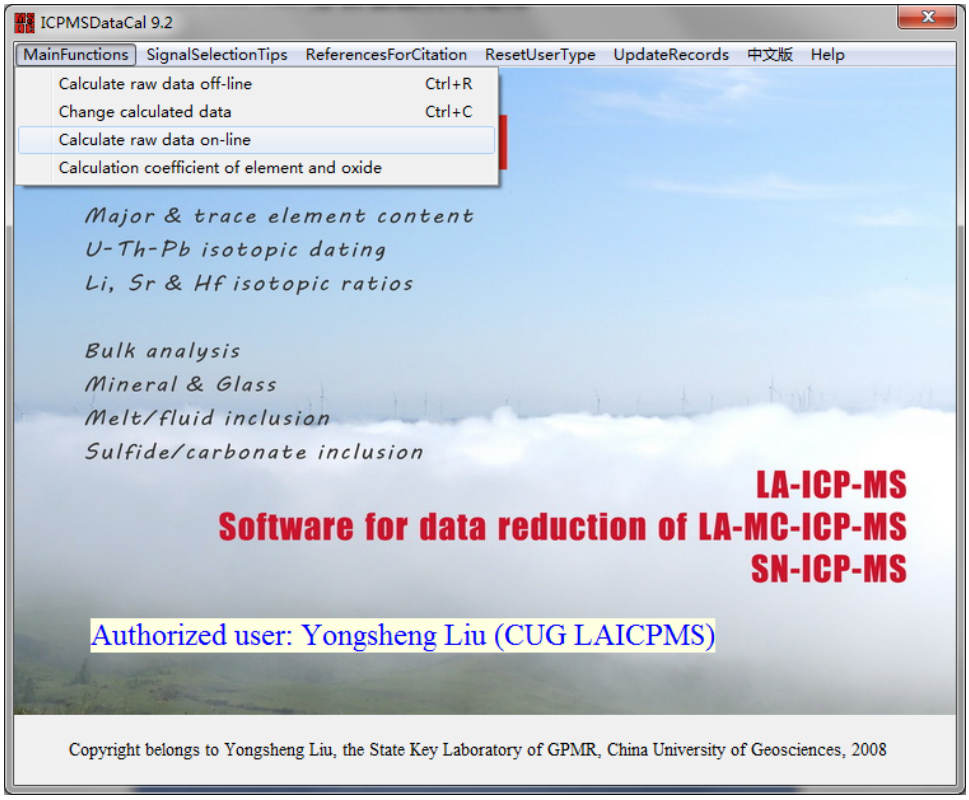
2.8. 修改已处理的存盘数据

对已处理数据的修改可通过两种方式进行：(1) 在 ICPMSDataCal 中“Main Functions”菜单下点击 “Change calculated data”（见下图），然后选择“……_DataSummary”文件；或者(2) 在 ICPMSDataCal 中“Main Functions”菜单下选择“Calculate raw data”后，利用“文件头_Setting.xls”文件导入已有设置（已有的滤峰操作失效）。



2.9. LA-ICP-MS 分析数据实时处理

在 ICPMSDataCal 主界面中的“Main functions”菜单下选择“Calculate raw data on-line”即可在 LA-ICP-MS 对单个样品点分析完成后及时进行数据处理计算。其他设置和常规“LA-ICP-MS 数据处理初始设置”相同（详见 2.1.）。在“LA-ICP-MS 分析数据及时处理模式”下，“Signal selection”对话框下方出现“Load data”按钮。该按钮用以导入 LA-ICP-MS 对单个样品点分析完成的原始数据。点击“Load data”按钮后，该分析点的年龄结果将立刻显示在对应位置，然后可以根据信号变化对积分区间进行调整，以获得最佳结果。

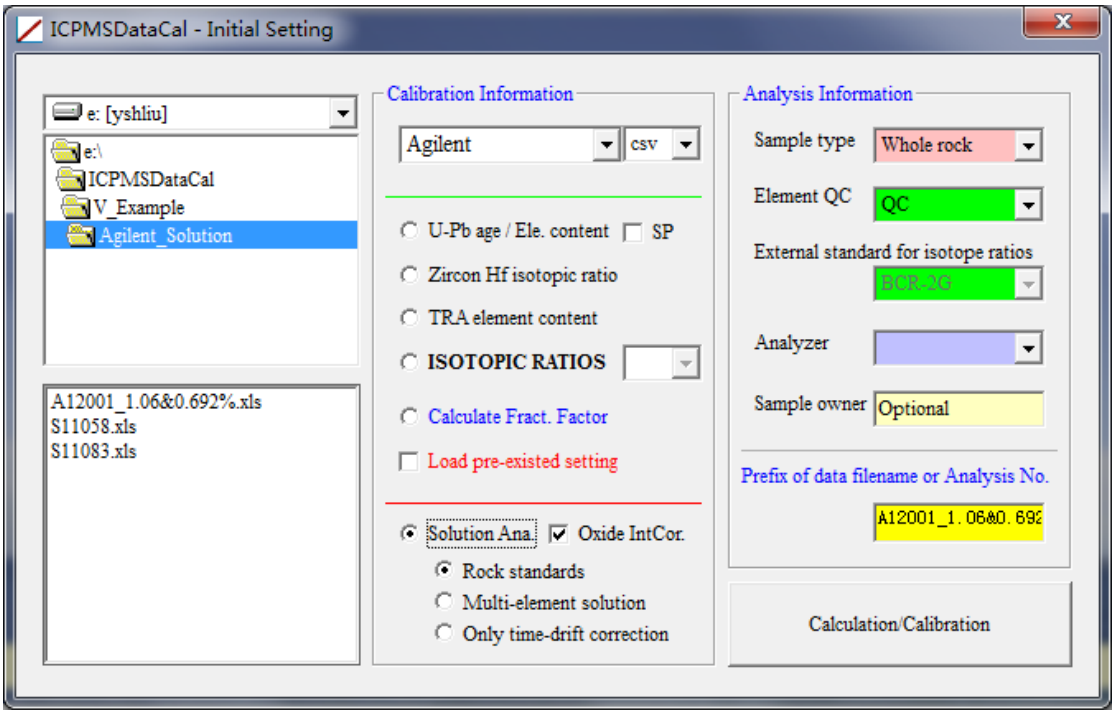


注意：要实现在线数据处理功能，分析人员须首先建立完整的分析序列!!

3. ICP-MS 溶液分析数据处理

3.1. ICP-MS 溶液分析数据处理初始设置

在主程序界面选择“Calculate raw data”后出现<Major setting for calculation>对话框。选择“Solution Analysis”后，根据需要选择外标校正类型“Rock Standard”（岩石标准样品）或者“Multi-element Solution”（多元素混合标准溶液）。“Time-drift correction”为仅进行灵敏度随时间漂移校正计算。



- 选择拟处理的原始溶液分析数据文件；
- 填写分析信息以便于存档和打印报告（其中样品批号为必填项）；
- 输入监控样品的样品名（默认为 QC），用以进行时间漂移校正，如不正确输入监控样品名称，则默认为无监控样品；

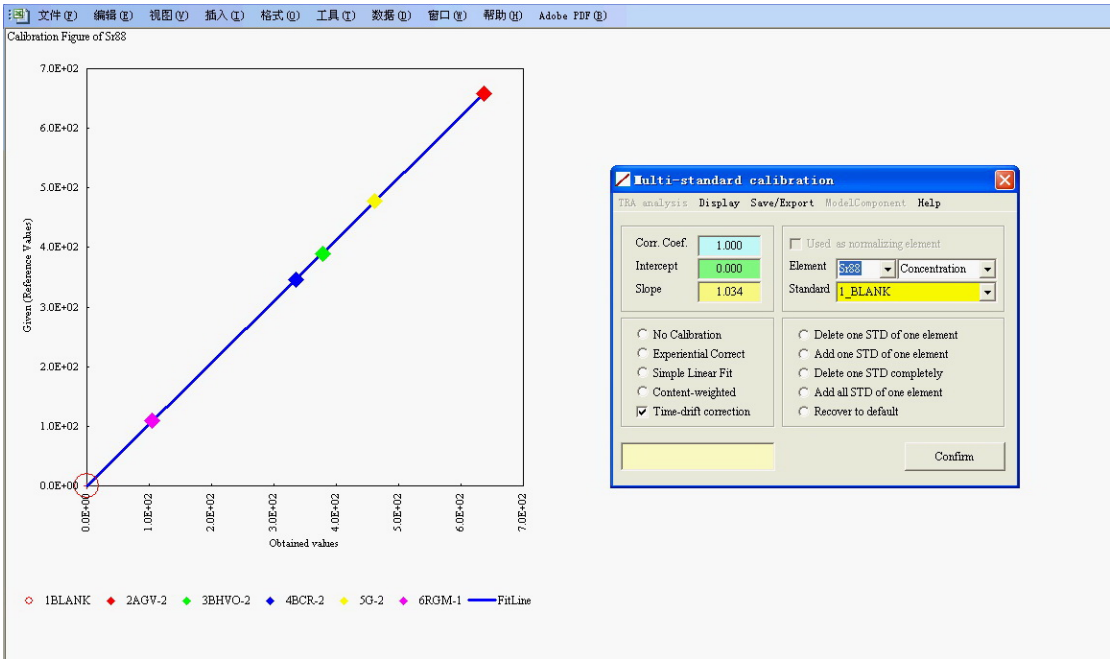
- 选择是否进行氧化物干扰校正(默认为进行校正)(氧化物校正方法见 Zhao et al., in preparation)。

3.2. 灵敏度时间漂移校正

点击“**Calculation/Calibration**”按钮后，自动进行时间漂移校正计算。

3.3. 分析数据质量检查

时间漂移校正计算完成后，出现如下操作界面：



- 外标校正有五个选项：
  - ✓ No Calibration: 只针对根据含量处理的数据；
  - ✓ Experimental Correct: 根据经验对数据进行适当调整；
  - ✓ Simple Linear Fit: 根据外标进行简单线性拟合校正；

- ✓ Content-weighted: 以含量为权重进行线性拟合校正；
- ✓ Time-drift correction: 对特定元素设置是否进行灵敏度时间漂移校正。

- 对外标数据可执行五种操作：
  - ✓ Delete one STD of one element: 剔除某个标样中明显异常的一个元素；
  - ✓ Add one STD of one element: 上述操作的逆操作；
  - ✓ Delete one STD completely: 彻底剔除某个标样；
  - ✓ Add all all STD of one element: 恢复指定元素的所有标样结果；
  - ✓ Recover to default: 恢复至默认计算状态，即所有标样参与校正计算。
- “Display”菜单下的“Show results of standards”可隐藏/显示标样分析结果；
- “Display”菜单下的“Calibration Figure / REE Patterns / Report”可以在外标校正工作曲线/REE 曲线/分析报告之间任意切换，以便检查分析数据、监控分析结果。“REE Patterns”下的 Hide/Show Analysis 可以隐藏/显示指定样品。
- <Use Element as IS/normalizing element>只针对根据计数进行的数据处理，以选择内标元素。
- “Element”最右面的列表框对溶液数据和激光数据的用途不同：
  - ✓ 溶液数据：用以选择采用“计数方式”或“含量方式”进行计算；
  - ✓ 激光数据：用以设置报告中的数据类型和单位（即主量元素% 或微量元素 ppm）
- 在左下角文本输入框中可输入对指定元素的备注；

3.4. 格式化数据、定制分析报告

对数据检查确证无误后，即可通过“Save/Export”菜单输出最终报告（详见2.3.4.）。

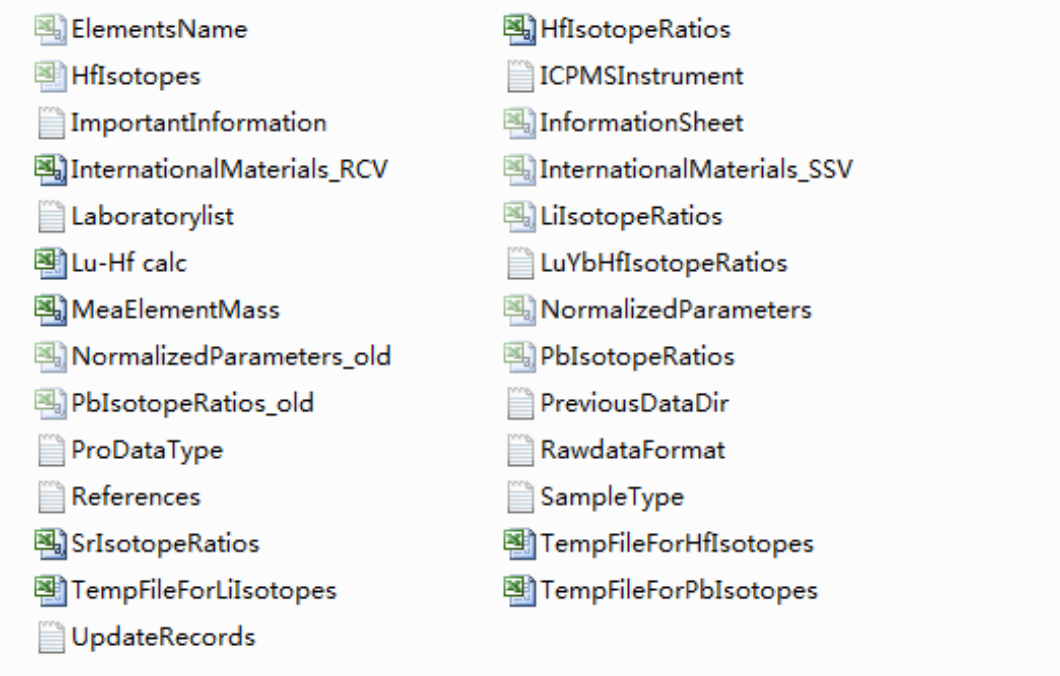
注意：对于Agilent7500a分析数据的Offline处理，在Offline程序界面上首先须打开一个拟处理数据文件作为活动（当前）文件（否则可能会在Edit Custom Report出现列数限制、或报告中无元素符号的错误）。在新建DataBase时Date Acquired和Data File Name为默认数据列，因此不需要重复选择。如果利用Sequence作样，应选择Sample Name 和Misc Inf以便后续数据处理。

如果选择了氧化物干扰校正，则必须在“MixedMultiEleSTD.txt”文件中准确给出多元素混标的名称（和“OxideInterferenceCorrection.xls”中的名称一致）。

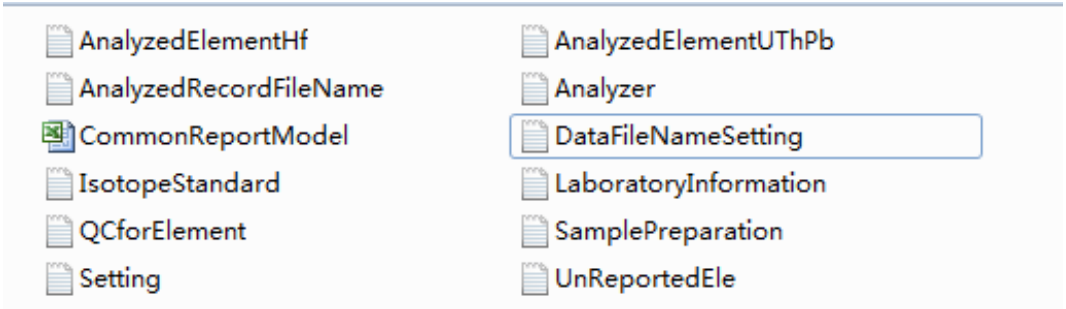
4. 维护和个性化设置

4.1. 相关文件列表

“\ICPMSDataCal\CommonParameters”文件夹包含如下设置文件，为程序运行和相关计算所必要的参数和设置。



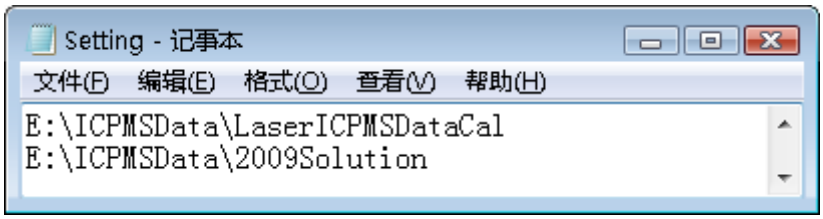
“\ICPMSDataCal\PersonalizedSetting” 文件夹包含中的文件内容为使用者可以根据需要自己改动的文件。



4.2. 个性化设置

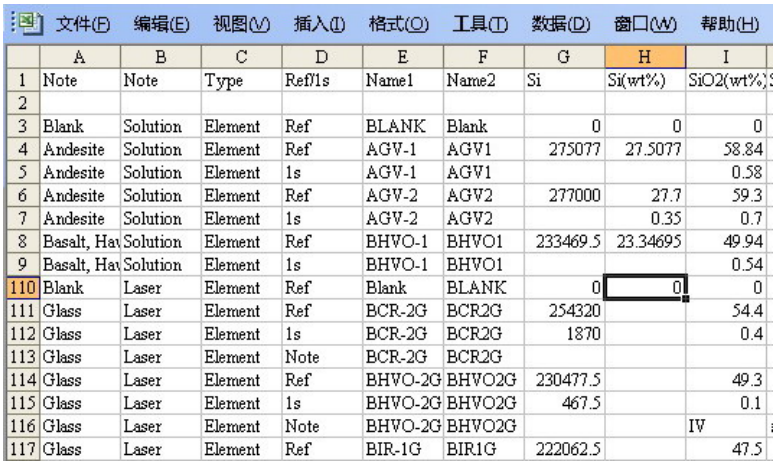
如果需要增加更多的样品类型、分析人员和数据处理人员姓名以及同位素比值监控样品名称，则需要分别修改文件夹“……\ICPMSDataCal\PersonalizedSetting”中的文本文件 SampleType.txt、Analyzer.txt、DataCalculation.txt 和 IsotopeStandard.txt 中的相应内容.

数据处理的过程数据文件的默认保存位置可在“……\ICPMSDataCal\PersonalizedSetting\Setting.txt”文件中进行修改。该文件中第一、第二行分别为激光数据和溶液数据默认的过程数据保存位置，可根据个人喜好进行修改。



如果增加其他元素含量标准物质，那么在标样库文件“……\ICPMSDataCal\CommonParameters\InternationalMaterials_RCV.csv”里面按照给定格式输入标样数据即可(输入主量元素时只要元素数据即可，氧化物数据可不输入。)(见下图)。同时，必须在 B 列注明该标准物质的类型（“Solution”为溶液样品分析标准物质，“Laser”为固体微区分析的标准物质），在 C 列注明该标准物质的作用（“Element”表示该标准物质用来校正元素含量，“Isotope”表示该标准用来校正同位素分馏)。如果同一个样品（如 91500）既作为元素含量校正标准，又作为同位素比值校正标准，则应分别和元素含量校正标准、同位素比值校

正标准分类放置，而不可放在连续的两行。



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Note	Note	Type	Ref/1s	Name1	Name2	Si	Si(wt%)	SiO2(wt%)
2									
3	Blank	Solution	Element	Ref	BLANK	Blank	0	0	0
4	Andesite	Solution	Element	Ref	AGV-1	AGV1	275077	27.5077	58.84
5	Andesite	Solution	Element	1s	AGV-1	AGV1			0.58
6	Andesite	Solution	Element	Ref	AGV-2	AGV2	277000	27.7	59.3
7	Andesite	Solution	Element	1s	AGV-2	AGV2		0.35	0.7
8	Basalt, Hav	Solution	Element	Ref	BHVO-1	BHVO1	233469.5	23.34695	49.94
9	Basalt, Hav	Solution	Element	1s	BHVO-1	BHVO1			0.54
110	Blank	Laser	Element	Ref	Blank	BLANK	0	0	0
111	Glass	Laser	Element	Ref	BCR-2G	BCR2G	254320		54.4
112	Glass	Laser	Element	1s	BCR-2G	BCR2G	1870		0.4
113	Glass	Laser	Element	Note	BCR-2G	BCR2G			
114	Glass	Laser	Element	Ref	BHVO-2G	BHVO2G	230477.5		49.3
115	Glass	Laser	Element	1s	BHVO-2G	BHVO2G	467.5		0.1
116	Glass	Laser	Element	Note	BHVO-2G	BHVO2G			IV
117	Glass	Laser	Element	Ref	BIR-1G	BIR1G	222062.5		47.5

如果增加同位素比值标准，则应同时修改“……\ICPMSDataCal\CommonParameters\PbIsotopeRatios.csv”或者“……\ICPMSDataCal\CommonParameters\HfIsotopeRatios.csv”或者“……\ICPMSDataCal\CommonParameters\LiIsotopeRatios.csv”里面 Pb、Hf、Li 等同位素比值。

如果需要根据不同实验室要求定制报告，则修改“……\ICPMSDataCal\PersonalizedSetting\LaboratoryInformation.txt”文件中对应文字（如单位、实验室名称、银行帐号等）即可。特殊的报告格式需要和作者联系进行特定设置。

参考文献

Chen, L., Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Zong, K. and Chen, H., 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. Chemical Geology, 284(3-4): 283-295.

Liu, Y.S., Hu, Z.C., Gao, S., Günther, D., Xu, J., Gao, C.G. & Chen, H.H., 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology* **257**, 34-43.

Liu, Y.S., Gao, S., Hu, Z.C., Gao, C.G., Zong, K.Q. and Wang, D.B., 2009. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. Journal of Petrology, 51(1&2): 537-571.

Liu, Y.S., Hu, Z.C., Zong, K.Q., Gao, C.G., Gao, S., Xu, J., and Chen, H.H., 2010. Reappraisement and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS. *Chinese Sci. Bull.*, 55(15): 1535−1546.

Heinrich, C. A., Pettke, T., Halter, W. E., Aigner-Torres, M., Audetat, A., Günther, D., Hattendorf, B., Bleiner, D., Guillong, M. & 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**, 3473-3497.

Heinrich, C. A., Ryan, C. G., Mernagh, T. P. & Eadington, P. J. (1992). Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor-A fluid inclusion study using pixe microanalysis. *Econ. Geol.* **87**, 1566-1583.

Zajacz, Z. & Halter, W. (2007). LA-ICPMS analyses of silicate melt inclusions in co-precipitated minerals: Quantification, data analysis and mineral/melt partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1021-1040.

有关 ICPMSDataCal 使用的常见问题

1. 安装时“Laboratory name”应该选什么？该软件的使用权限是多少？

答复：实验室集体用户的“Laboratory name”选择该实验室的名称缩写，其它个人用户选择“CUG User”。本软件提供有限次数的免费使用，可保证个人使用者工作的顺利进行，但需要在发表论文时对我们的软件和论文予以引用。本软件默认的使用权限为 50 次或 1 年，以先到者为准。如果**大批量**或者**盈利性**使用则需要交一定的软件使用费。

2. 获得注册后，为什么运行程序时仍旧出现要求注册的提示信息？

答复：这种情况大多是由于在“Setting ICPMSDataCal”界面的实验室名称对话框输入不正确造成。本软件要求所有个人用户在 Laboratory name 列表框选择“CUG User”。

3. 为什么我下载的最新版本不能保存过程文件？为什么我在 ICPMSDataCal 主界面 Main functions 菜单下，选择 Change calculated data 时出现未找到路径的错误信息？为什么处理完数据后不能输出报告或显示路径出错提示？



答复：这些错误大多是由于重新下载升级软件时，覆盖了安装早期版本时用以保存过程文件存放目录的 Setting.txt 文件。解决方法是检查“\ICPMSDataCal\PersonalizedSetting\Setting.txt”文件中设置的两个文件目录在 ICPMSDataCal 软件所在计算机中是否已经存在或者正确。如果不存在则改变

这两个文件目录或者新建这两个目录。

4. 在运行至“Correction time-dependent sensitivity drift”时出现如下错误信息?



答复：该错误大多数情况下是由于样品信号起始位置太偏后（或者说空白时间太长）造成的。V6.8 及以上版本已解决该问题，如出现该问题请升级至最新版。

5. 在我们所得到得锆石数据中，有一些标样点（如 91500）可能是错误的，Giltter 软件中如果发现这种错误，其年龄值会偏离 1062Ma 较大，从而可以基本确定该标样点可用与否。但是在 ICPMSDataCal 中，标样 91500 的年龄都是所给的推荐值，从而使一些可能错误的标样点也参与了校正，这样势必会影响到数据的校正结果，请问在 ICPMSDataCal 中我们如何确定标样点是否真确可用?

答复：ICPMSDataCal 采用了线性漂移校正，因此用来进行线性漂移校正的外标样品本身（如 91500）必须是正确的。ICPMSDataCal 5.8 及以上版本增加了对可疑锆石标准的自动识别和提醒功能。对于可疑的锆石外标样品，可通过“U-Pb Isotopic Dating”窗口简单地切换至另一外标（如 GJ-1）进行校正，以相互检查。另外，建议在分析外标样品（如 91500）时，连续分析 2 次或以上。

- 另外，如果标样出现人为分析错误（如将 GJ-1 当作了 91500），此时监控标样会出现系统偏差（如 GJ-1 得出接近 1064Ma 的年龄）。此时，可让实验室管理员根据同位素信号强度相对大小找出错误的标样，然后将 List 文件中标

样名称改成实际分析的标样名称即可。

6. 在我们调整好数据后，点击 Export report 后，会出现一个提示，点击：“Yes”时会提示我们做一些修改，请问我们应该如何修改设置？还是点击“No”不做调整，直接输出报告？

答复：输出报告过程中的提示信息，仅仅是让数据处理者确认一些操作是否完成或确认一些已完成的操作。如需要修改或没有完成这些操作则选择“No”。

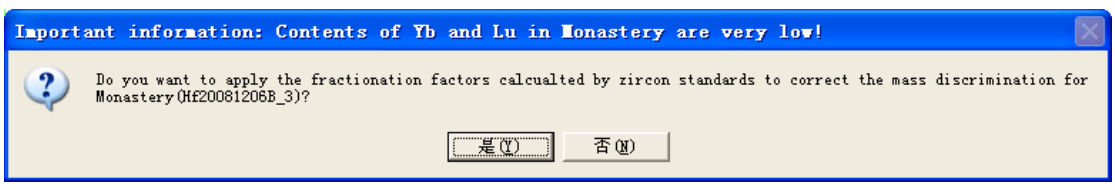
7. 如何进行普通 Pb 校正？

答复：普通铅校正是一个很复杂的问题，本软件仅仅提供了一种简单的利用 ^{204}Pb 校正方式，这种方式对于高普通 Pb 样品（比如对榍石）是比较有效的。使用者也可以采用 Andersen (2002)提供的软件进行普通 Pb 校正。另外，在校正普通 Pb 时需要甄别 ^{204}Pb 和 ^{204}Hg 对 204 的贡献。有些锆石中 ^{204}Hg 非常高（可利用 ^{202}Hg 或 ^{201}Hg 予以识别）。

8. 处理 Hf 同位素数据时如何导入年龄以便计算εHf(t)？

答复：点击 Display 菜单下面的“Results”即可进入年龄录入界面，在黄色区域录入或黏贴（不可剪切、拷贝）对应分析点的年龄值。

9. 在处理 Hf 同位素数据换分析点，为什么总出现如下提示信息？



答复：这种现象出现在 9.0 以前版本。如果每个点都出现该提示信息，可能是由

于没有分析对 Lu、Yb 含量校正的外标样品，解决的办法是在“\CommonParameters\InternationalMaterials_RCV.csv”中将 91500、GJ-1 等锆石标准（如果分析了这些锆石）设置为元素含量外标，以粗略计算锆石样品中的 Lu、Yb 含量。

如果仅个别分析点出现上述信息，则该提示是提醒数据处理者当前分析点的 Yb、Lu 含量太低，可能不能正确计算校正 Lu、Hf 同位素的分馏因子。如果属于这种情况则可点击“是”。

10. 加入新的同位素外标后，数据显示为“Error”：

答复：出现这一问题的情况主要有两种：

i. 是没有在“\CommonParameters\InternationalMaterials_RCV.csv”文件中正确输入同位素标样的名称和类型（Laser、Isotope）；

ii. 是在“……\ICPMSDataCal\CommonParameters\PbIsotopeRatios.csv”或者“……\ICPMSDataCal\CommonParameters\HfIsotopeRatios.csv”或者“……\ICPMSDataCal\CommonParameters\LiIsotopeRatios.csv”文件中修改了同位素比值，但没有按照规定格式正确输入标样名称（正确格式应该是“名称_Ref”和“名称_1s”）。

11. 如果是 Nu Plasma 仪器：

- 对于使用 Nu Plasma 仪器分析 U-Pb 年龄或者 Hf 同位素时，首先必须根据各自实验室 MC-ICP-MS 杯的设定情况编辑“…\ICPMSDataCal\PersonalizedSetting\AnalyzedElementUThPb.txt” 和

“…\ICPMSDataCal\PersonalizedSetting\AnalyzedElementHf.txt”文件。

12. 是否可以在 Office2007 或更高版本下下运行?

- 软件设计是基于 Excel2003 的，在运算过程中使用了 Excel2003 内置的一些函数。Office2007 中的内置函数和 Excel2003 不完全相同，因此不能保证在 Excel2007 中能够进行完全正确的计算（有待进行验证!）。另外，使用 Office2007 可能会导致产生一些图标异常。

13. LA-ICP-MS 测锆石年龄应注意的问题：

- 仪器管理人员对仪器的调试要使 ICP-MS 有足够高的灵敏度，特殊情况下可采用一些增敏技术；
- 采用合适的激光脉冲频率。高频率在提高灵敏度的同时提高了剥蚀速率，因此分馏效应也会增加；
- 采用合适的激光能量，高能量同样在提高灵敏度的同时会使分馏效应变的更严重；
- 采用合适的激光束斑。由于采用大激光束斑会提高灵敏度、降低分馏效应，因此仪器管理人员希望尽可能采用大的激光束斑。但应用研究人员则希望采用最小的激光束斑，以便获的最佳的空间分辨率。目前本实验室分析锆石采用的激光束斑为 16-32 微米。采用 16 微米时，需要采用 N_2 增敏技术；
- 建议连续测定两次外部标准(即,2 次 91500 + 5 个样品点 + 2 次 91500……)，以减小偶然因素的影响；
- 在数据处理上，应尽可能使样品分析点和外部标准（如 91500）的信号积分区间的位置和长度一致。

中国地质大学（武汉）GPMR 国家重点实验室
LA-ICP-MS 分析方法描述（中英文）

为了方便大家写论文时对本实验室分析方法及仪器的正确描述，对中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室(GPMR)的元素和同位素 LA-ICP-MS/LA-MC-ICP-MS 分析方法描述如下，以供参考(2013.6.20)（可在 QQ 群（40230239）下载）

1. U-Pb dating and trace element analyses of zircon by LA-ICP-MS....54
2. Trace element analyses by LA-ICP-MS....55
3. In situ Hf isotope ratio analysis of zircon by LA-MC-ICP-MS....56
4. Trace element analyses of whole rock....57
5. 锆石 U-Pb 同位素定年和微量元素含量分析....57
6. 矿物微区元素含量 LA-ICP-MS 分析....58
7. 熔体包裹体微量元素含量分析....58
8. 全岩微量元素含量分析....59
References....59

1. U-Pb dating and trace element analyses of zircon by LA-ICP-MS

U-Pb dating and trace element analyses of zircon were conducted synchronously by LA-ICP-MS at the State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan. Detailed operating conditions for the laser ablation system and the ICP-MS instrument and data reduction are the same as description by Liu *et al.* (2008a; 2010a; 2010b). Laser sampling was performed using a GeoLas 2005. An Agilent 7500a ICP-MS instrument was used to acquire ion-signal intensities. A “wire” signal smoothing device is included in this laser ablation system, by which smooth signals are produced even at very low laser repetition rates down to 1 Hz (Hu et al., 2012b). Helium was applied as a carrier gas. Argon was used as the make-up gas and mixed with the carrier gas via a T-connector before entering the ICP. Nitrogen was added into the central gas flow (Ar+He) of the Ar plasma to decrease the detection limit and improve precision (Hu et al., 2008a; Liu

et al., 2010b). Each analysis incorporated a background acquisition of approximately 20-30 s (gas blank) followed by 50 s of data acquisition from the sample. The Agilent Chemstation was utilized for the acquisition of each individual analysis. Off-line selection and integration of background and analyte signals, and time-drift correction and quantitative calibration for trace element analyses and U-Pb dating were performed by *ICPMSDataCal* (Liu et al., 2008a; Liu et al., 2010a).

Zircon 91500 was used as external standard for U-Pb dating, and was analyzed twice every 5 analyses. Time-dependent drifts of U-Th-Pb isotopic ratios were corrected using a linear interpolation (with time) for every five analyses according to the variations of 91500 (i.e., 2 zircon 91500 + 5 samples + 2 zircon 91500)(Liu et al., 2010a). Preferred U-Th-Pb isotopic ratios used for 91500 are from Wiedenbeck *et al.* (1995). Uncertainty of preferred values for the external standard 91500 was propagated to the ultimate results of the samples. Concordia diagrams and weighted mean calculations were made using Isoplot/Ex_ver3 (Ludwig, 2003). Trace element compositions of zircons were calibrated against multiple-reference materials (BCR-2G and BIR-1G) combined with internal standardization (Liu et al., 2010a) (或者 without applying internal standardization (Liu et al., 2008a)，**具体分析采用的方法会因个人处理数据的方式不同而有变化，如不清楚可咨询实验室管理员**）. The preferred values of element concentrations for the USGS reference glasses are from the GeoReM database (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/).

如果采用对薄片中锆石直接分析的方法，则请同时引用如下论文：

*Zong KQ, Liu YS, Gao CG, Hu ZC, Gao S, Gong HJ, 2010. In situ U-Pb dating and trace element analysis of zircons in thin sections of eclogite: Refining constraints on the ultra-high pressure metamorphism of the Sulu terrane, China. Chem. Geol. 269: 237-251. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.09.021.

2. Trace element analyses by LA-ICP-MS

Major and trace element analyses were conducted by LA-ICP-MS at the State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan. Detailed operating conditions for the laser ablation system and the ICP-MS instrument and data reduction are the same as description by Liu *et al.* (2008a). Laser sampling was performed using a GeoLas 2005. An Agilent 7500a ICP-MS instrument was used to acquire ion-signal intensities. A “wire” signal smoothing device is included in this laser ablation system, by which smooth signals are produced even at very low laser repetition rates down to 1 Hz (Hu et al., 2012b). Helium was applied as a carrier gas. Argon was used as the make-up gas and mixed with the carrier gas via a T-connector before entering the ICP. Nitrogen was added into the central gas flow (Ar+He) of the Ar plasma to decrease the detection limit and improve precision (Hu et al., 2008a). Each analysis incorporated a background acquisition of approximately 20-30 s (gas blank) followed by 50 s of data acquisition from the sample. The Agilent Chemstation was utilized for the acquisition of each individual analysis. Element contents were calibrated against multiple-reference

materials (BCR-2G, BIR-1G and BHVO-2G) without applying internal standardization (Liu et al., 2008a). The preferred values of element concentrations for the USGS reference glasses are from the GeoReM database (**http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/**). Off-line selection and integration of background and analyte signals, and time-drift correction and quantitative calibration were performed by *ICPMSDataCal* (Liu et al., 2008a; Liu et al., 2010a).

3. In situ Hf isotope ratio analysis of zircon by LA-MC-ICP-MS

Experiments were conducted using a Neptune Plus MC-ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, Germany) in combination with a Geolas 2005 excimer ArF laser ablation system (Lambda Physik, Göttingen, Germany) that was hosted at the state Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences in Wuhan. The energy density of laser ablation that was used in this study was 5.3 J cm^{-2}. A "wire" signal smoothing device is included in this laser ablation system, by which smooth signals are produced even at very low laser repetition rates down to 1 Hz (Hu et al., 2012b). Helium was used as the carrier gas within the ablation cell and was merged with argon (makeup gas) after the ablation cell. As demonstrated by our previous study, for the 193 nm laser a consistent 2-fold signal enhancement was achieved in helium than in argon gas (Hu et al., 2008b). We used a simple Y junction downstream from the sample cell to add small amounts of nitrogen (4 ml min^{-1}) to the argon makeup gas flow (Hu et al., 2008a). Compared to the standard arrangement, the addition of nitrogen in combination with the use of the newly designed X skimmer cone and Jet sample cone in Neptune Plus improved the signal intensity of Hf, Yb and Lu by a factor of 5.3, 4.0 and 2.4, respectively. All data were acquired on zircon in single spot ablation mode at a spot size of 44 μm in this study. Each measurement consisted of 20 s of acquisition of the background signal followed by 50 s of ablation signal acquisition. Detailed operating conditions for the laser ablation system and the MC-ICP-MS instrument and analytical method are the same as description by Hu et al. (2012a).

The major limitation to accurate *in situ* zircon Hf isotope determination by LA-MC-ICP-MS is the very large isobaric interference from ^{176}Yb and, to a much lesser extent ^{176}Lu on ^{176}Hf (Woodhead et al., 2004). The under- or over-estimation of the β_{Yb} value would undoubtedly affect the accurate correction of ^{176}Yb and thus the determined $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratio. We applied the directly obtained β_{Yb} value from the zircon sample itself in real-time (Liu et al., 2010a). The $^{179}Hf/^{177}Hf$ and $^{173}Yb/^{171}Yb$ ratios were used to calculate the mass bias of Hf (β_{Hf}) and Yb (β_{Yb}), which were normalized to $^{179}Hf/^{177}Hf$ =0.7325 and $^{173}Yb/^{171}Yb$=1.1248 (Blichert-Toft et al., 1997) using an exponential correction for mass bias. Interference of ^{176}Yb on ^{176}Hf was corrected by measuring the interference-free ^{173}Yb isotope and using $^{176}Yb/^{173}Yb$ =0.7876 (McCulloch et al., 1977) to calculate $^{176}Yb/^{177}Hf$. Similarly, the relatively minor interference of ^{176}Lu on ^{176}Hf was corrected by measuring the intensity of the interference-free ^{175}Lu isotope and using the recommended $^{176}Lu/^{175}Lu$ =0.02656

(Blichert-Toft et al., 1997) to calculate $^{176}Lu/^{177}Hf$. We used the mass bias of Yb (β_{Yb}) to calculate the mass fractionation of Lu because of their similar physicochemical properties. Off-line selection and integration of analyte signals, and mass bias calibrations were performed using ICPMSDataCal (Liu et al., 2010a).

4. Trace element analyses of whole rock

Whole rock samples were crushed in a corundum jaw crusher (to 60 mesh). About 60 g was powdered in an agate ring mill to less than 200 mesh. The samples were then digested by HF + HNO3 in Teflon bombs and analyzed with an Agilent 7500a ICP-MS at the State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan. The detailed sample-digesting procedure for ICP-MS analyses and analytical precision and accuracy for trace elements are the same as description by Liu et al. (2008b).

如果采用全岩熔融玻璃 LA-ICP-MS 分析测定全岩主微量元素，具体方法可参考文献 Zhu et al. (2013)。

5. 锆石 U-Pb 同位素定年和微量元素含量分析

锆石微量元素含量和U-Pb同位素定年在中国地质大学（武汉）地质过程与矿产资源国家重点实验室（GPMR）利用LA-ICP-MS同时分析完成。激光剥蚀系统为GeoLas 2005，ICP-MS为Agilent 7500a。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度，二者在进入ICP之前通过一个T型接头混合。在等离子体中心气流（Ar+He）中加入了少量氮气，以提高仪器灵敏度、降低检出限和改善分析精密度(Hu et al., 2008a)。另外，激光剥蚀系统配置了一个信号平滑装置，即使激光脉冲频率低达1 Hz，采用该装置后也能获得光滑的分析信号(Hu et al., 2012b)。每个时间分辨分析数据包括大约20-30s的空白信号和50s的样品信号。对分析数据的离线处理（包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量及U-Th-Pb同位素比值和年龄计算）采用软件ICPMSDataCal(Liu et al., 2008a; Liu et al., 2010a)完成。详细的仪器操作条件和数据处理方法同Liu et al. (2008a; 2010a; 2010b)。

锆石微量元素含量利用多个 USGS 参考玻璃（BCR-2G, BIR-1G）作为多外标、Si 作内标的方法进行定量计算(Liu et al., 2010a). 这些 USGS 玻璃中元素含量的推荐值据 GeoReM 数据库 (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/)。U-Pb 同位素定年中采用锆石标准 91500 作外标进行同位素分馏校正，每分析 5 个样品点，分析 2 次 91500。对于与分析时间有关的 U-Th-Pb 同位素比值漂移，利用 91500 的变化采用线性内插的方式进行了校正(Liu et al., 2010a). 锆石标准 91500 的 U-Th-Pb 同位素比值推荐值据 Wiedenbeck *et al.* (1995)。锆石样品的 U-Pb 年龄谐和图绘制和年龄权重平均计算均采用 Isoplot/Ex_ver3 (Ludwig, 2003)完成。

如果采用对薄片中锆石直接分析的方法，则请同时引用如下论文：

*Zong KQ, Liu YS, Gao CG, Hu ZC, Gao S, Gong HJ, 2010. In situ U-Pb dating and trace element analysis of zircons in thin sections of eclogite: Refining constraints on

the ultra-high pressure metamorphism of the Sulu terrane, China. Chem. Geol. 269: 237-251.

6. 矿物微区元素含量 LA-ICP-MS 分析

微区元素含量分析在中国地质大学（武汉）地质过程与矿产资源国家重点实验室（GPMR）利用 LA-ICP-MS 完成。激光剥蚀系统为 GeoLas 2005，ICP-MS 为 Agilent 7500a。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度，二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合。在等离子体中心气流（Ar+He）中加入了少量氮气，以提高仪器灵敏度、降低检出限和改善分析精密度(Hu et al., 2008a)。另外，激光剥蚀系统配置了一个信号平滑装置，即使激光脉冲频率低达 1 Hz，采用该装置后也能获得光滑的分析信号(Hu et al., 2012b)。每个时间分辨分析数据包括大约 20-30s 的空白信号和 50s 的样品信号。详细的仪器操作条件同 Liu et al. (2008a)。以 USGS 参考玻璃(如 BCR-2G, BIR-1G 和 BHVO-2G) 为校正标准，采用多外标、无内标法(Liu et al., 2008a)或多外标、内标法(Liu et al., 2010a)对元素含量进行定量计算（**具体分析采用何种方法会因个人处理数据方式不同而有变化，如不清楚请咨询实验室管理员**）。这些 USGS 玻璃中元素含量的推荐值据 GeoReM 数据库 (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/)。对分析数据的离线处理（包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算）采用软件 ICPMSDataCal (Liu et al., 2008a; Liu et al., 2010a)完成。

7. 熔体包裹体微量元素含量分析

单个熔体包裹体主、微量元素的含量分析在中国地质大学（武汉）地质过程与矿产资源国家重点实验室（GPMR）利用 LA-ICP-MS 完成。激光剥蚀系统为 GeoLas 2005，ICP-MS 为 Agilent 7500a。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度，二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合。在等离子体中心气流（Ar+He）中加入了少量氮气，以提高仪器灵敏度、降低检出限和改善分析精密度(Hu et al., 2008a)。利用改进的 VOLM 剥蚀池(Liu et al., 2007)，以降低记忆效应，获得瞬时信号。为取得包裹体整体组成，避免选择性取样，激光斑束略大于熔体包裹体直径而能够将整个包裹体完全包裹。每个时间分辨分析数据包括大约 20-30s 的空白信号和 50-200s 的样品信号（视包裹体大小不同而变化）。元素含量校正计算以 USGS 参考玻璃(BCR-2G, BIR-1G 和 BHVO-2G) 为校正标准，基于金属元素氧化物总量（100%-挥发分）归一化(Liu et al., 2008a)和内标法（或分配系数法，**具体分析采用何种方法会因个人处理数据方式和样品不同而有变化，如不清楚请咨询实验室管理员**）相结合的方法进行主矿物基体扣除和元素含量定量计算，具体计算方法见(张春来 et al., 2011)。这些 USGS 玻璃中元素含量的推荐值据 GeoReM 数据库 (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/)。对分析数据的离线处理（包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算）采用软件 ICPMSDataCal (Liu et al., 2008a; Liu et al., 2010a)完成。

8. 全岩微量元素含量分析

全岩微量元素含量在中国地质大学（武汉）地质过程与矿产资源国家重点实验室（GPMR）利用 Agilent 7500a ICP-MS 分析完成。用于 ICP-MS 分析的样品处理如下：（1）称取粉碎至大约 200 目的岩石粉末 50mg 于 Teflon 溶样器中；（2）采用 Teflon 溶样弹将样品用 HF + HNO_3 在 195ºC 条件下消解 48 小时；（3）将在 120ºC 条件下蒸干除 Si 后的样品用 2%HNO_3 稀释 2000 倍，定容于干净的聚酯瓶。详细的样品消解处理过程、分析精密度和准确度同 Liu et al. (2008b).

如果采用全岩熔融玻璃 LA-ICP-MS 分析测定全岩主微量元素，具体方法可参考文献 Zhu et al. (2013)。

References

Blichert-Toft, J., Chauvel, C. and Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. Contributions to Mineralogy and Petrology, 127(3): 248-260.

Chen, L., Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Zong, K. and Chen, H., 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. Chemical Geology, 284(3-4): 283-295.

Gao, C., Liu, Y., Zong, K., Hu, Z. and Gao, S., 2010. Microgeochemistry of rutile and zircon in eclogites from the CCSD main hole: Implications for the fluid activity and thermo-history of the UHP metamorphism. Lithos, 115(1-4): 51-64.

Hu, Z., Liu, Y., Gao, S., Liu, W., Yang, L., Zhang, W., Tong, X., Lin, L., Zong, K., Li, M., Chen, H. and Zhou, L., 2012a. Improved in situ Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and Jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27: 1391–1399.

Hu, Z., Liu, Y., Gao, S., Xiao, S., Zhao, L., Günther, D., Li, M., Zhang, W. and Zong, K., 2012b. A “wire” signal smoothing device for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 78(0): 50-57.

Hu, Z.C., Gao, S., Liu, Y.S., Hu, S.H., Chen, H.H. and Yuan, H.L., 2008a. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 23: 1093–1101.

Hu, Z.C., Liu, Y.S., Gao, S., Hu, S.H., Dietikerc, R. and Günther, D., 2008b. A local aerosol extraction strategy for the determination of the aerosol composition in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 23: 1192–1203.

Liu, Y.S., Hu, Z.C., Yuan, H.L., Hu, S.H. and Cheng, H.H., 2007. Volume-optional and low-memory (VOLM) chamber for laser ablation-ICP-MS: application to the analyses of fiber. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 22: 582-585.

Liu, Y.S., Hu, Z.C., Gao, S., Günther, D., Xu, J., Gao, C.G. and Chen, H.H., 2008a. 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, Y.S., Zong, K.Q., Kelemen, P.B. and Gao, S., 2008b. Geochemistry and magmatic history of eclogites and ultramafic rocks from the Chinese continental scientific drill hole: Subduction and ultrahigh-pressure metamorphism of lower crustal cumulates. Chemical Geology, 247(1-2): 133-153.

Liu, Y.S., Gao, S., Hu, Z.C., Gao, C.G., Zong, K.Q. and Wang, D.B., 2010a. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons of mantle xenoliths. Journal of Petrology, 51(1&2): 537-571.

Liu, Y.S., Hu, Z.C., Zong, K.Q., Gao, C.G., Gao, S., Xu, J. and Chen, H.H., 2010b. Reappraisement and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS. Chinese Science Bulletin, 55(15): 1535-1546.

Ludwig, K.R., 2000. Decay constant errors in U–Pb concordia-intercept ages. Chemical Geology, 166(3–4): 315-318.

Ludwig, K.R., 2003. ISOPLOT 3.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, California, Berkeley, 39 pp.

McCulloch, M.T., Rosman, K.J.R. and De Laeter, J.R., 1977. The isotopic and elemental abundance of ytterbium in meteorites and terrestrial samples. Geochimica et Cosmochimica Acta, 41(12): 1703-1707.

Wiedenbeck, M., Alle, P., Corfu, F., Griffin, W.L., Meier, M., Oberli, F., Quadt, A.V., Roddick, J.C. and Spiegel, W., 1995. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. Geostandards and Geoanalytical Research, 19(1): 1-23.

Woodhead, J., Hergt, J., Shelley, M., Eggins, S. and Kemp, R., 2004. Zircon Hf-isotope analysis with an excimer laser, depth profiling, ablation of complex geometries, and concomitant age estimation. Chemical Geology, 209(1-2): 121-135.

Zhu, L., Liu, Y., Hu, Z., Hu, Q., Deng, L. and Gao, S., 2013. Simultaneous analysis of major and trace elements in fused volcanic rock powders by using a hermetic vessel heater and LA-ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research, 37(2): 207–229.

张春来, 刘勇胜, 高山, ZAJACZ, Z., 胡兆初 and 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.