

# 磷在硅酸盐矿物与熔体之间分配系数的研究进展

叶立金<sup>1</sup>, 翟双猛<sup>2</sup>

1. 北京大学 地球与空间科学学院 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871;
2. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081

**摘要:** 硅酸盐矿物与熔体之间的磷分配系数对研究岩浆演化和结晶分异程度具有重要意义,也是了解地幔磷储库和建立地球各圈层间磷运移模式的基础。本文分析和总结了前人采用天然样品和合成实验样品研究不同硅酸盐矿物和熔体间的磷分配系数的成果,分析了不同物理化学参数对分配系数的影响,包括熔体组成(如 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量)、矿物结构(分配系数与 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 聚合度呈负相关关系)、温度、压力和氧逸度等,指出当前研究中有关更高压力条件(> 15 GPa)及有流体存在时分配系数的研究是不足的。

**关键词:** 磷; 分配系数; 硅酸盐矿物; 熔体

中图分类号: P579 文章编号: 1007-2802(2015)04-0843-06 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.04.020

## Research Progress on Phosphorus Partition Coefficient Between Silicate Mineral and Melt

YE Li-jin<sup>1</sup>, ZHAI Shuang-meng<sup>2</sup>

1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, China; School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;
2. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

**Abstract:** The partition coefficient of phosphorus between silicate mineral and melt is significant in understanding the evolution and the differentiation degrees of silicate melt, and is the foundation of estimating the phosphorus reservoir in the mantle and establishing phosphorus migration models among various spheres for the Earth as well. This article reviewed literatures on the partition coefficient of phosphorus between silicate mineral and melt in natural samples and experimental products, discussed effects of physicochemical parameters on the partition coefficient, including melt composition (e. g. MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents), mineral structure (the degree of polymerization of [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>), temperature, pressure and oxygen fugacity, and pointed out shortages of prior researches on the partition coefficient of phosphorus between silicate mineral and melt under high pressure (> 15 GPa) or with fluids.

**Key words:** phosphorus; partition coefficients; silicate mineral; melt

磷是一种重要的不相容元素,早期还原性增生演化环境使磷在地球圈层中的分布有别于太阳系其他星球。原始地球成分平均磷浓度为  $1080 \times 10^{-6} \sim 1240 \times 10^{-6}$ ; 其中地壳和地幔的磷浓度分别为  $860 \times 10^{-6}$  和  $90 \times 10^{-6}$ ,地核为  $3728 \times 10^{-6}$  (McDonough and Sun, 1995)。地球上95%的磷储存在地核之中,而火星只有53%的磷储存在火星核中,其余47%在幔和壳中,这一差异被用以推测行

星演化的信息(Sha, 2000)。

地球上主要的磷酸盐矿物是磷灰石(Sha, 2000)。高温高压实验证实磷灰石会在7.5~8 GPa分解为涂氏磷钙石(Konzett and Frost, 2009),后者在1300 K、36 GPa条件下依然稳定存在(Zhai *et al.*, 2013)。但溶解度研究表明,自然界绝大多数基性岩浆都难以达到磷灰石饱和条件(Watson, 1979),因而地球深部这些磷的存储状态引起了众

收稿日期: 2014-05-30 收到, 2014-06-30 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372040)

第一作者简介: 叶立金(1987-),男,硕士研究生,研究方向: 实验地球化学. E-mail: lijinye2022@gmail.com.

\* 通讯作者简介: 翟双猛(1975-),男,研究员,研究方向: 高温高压实验技术及其应用. E-mail: zhaishuangmeng@vip.gyig.ac.cn.

多学者的关注。火成岩橄榄石的  $P_2O_5$  可从低于检测限到 0.2% ~ 0.4% ,而部分形成于富磷交代流体中的橄榄石  $P_2O_5$  可达几个百分点 (McCanta *et al.*, 2008)。Breiter 等(2005)发现在浅色花岗质岩石中石榴子石的  $P_2O_5$  普遍在 0.15% ~ 0.55% ,少数可达 1.21%。Brunet 等(2007)通过在  $SiO_2$  中掺杂磷合成了 18 GPa、1873 K 条件下含  $P_2O_5$  约为 1% 的斯石英,说明在地幔条件下磷能够进入六次配位的硅酸盐结构。近年来关于岩浆岩中磷含量和分布的天然样品分析及高温高压模拟实验研究表明,硅酸盐矿物是理想的深部磷储库。

## 1 研究方法

### 1.1 样品

磷在硅酸盐矿物与熔体之间分配系数的研究所涉及的样品有天然和人工合成样品两类。前者选取天然岩石直接进行分析或作为初始实验物质,涉及的岩石类型包括浅色花岗质岩、榴辉岩、尖晶石二辉橄榄岩、超高压石英岩等。这类样品能很好地反映成岩过程中的磷分布信息,但有组分复杂、杂质和缺陷过多的缺陷。人工合成样品一般选用高纯度的试剂按化学计量比合成玻璃态物质,然后添加高纯度的  $P_2O_5$  或磷酸盐试剂,通过高温高压条件下的化学反应得到实验产物。Konzett 和 Frost (2009) 及 Konzett 等(2012)关于洋中脊玄武岩和橄榄岩中磷的储存状态的研究即使用了人工合成样品。

### 1.2 实验设备及分析手段

开展元素分配研究的实验设备主要有金刚石压腔和大压机两类。由于磷分配实验的对象都为岩石体系而非单矿物,所用的样品量大,所以基本采用后一设备。目前大压机能实现的压力已经超过 100 GPa,足以满足磷在下地幔储存状态和分布的实验研究。如 Konzett 等(2012)在 500 t 和 1000 t 的多顶砧压机中进行了地幔橄榄岩的磷分

配实验。其方法是在人工合成的地幔橄榄岩中分别添加 3% 和 5% 的磷灰石,以 18/11 的组装方式将样品封装入压机中加压至所需条件。实验结束后将样品进行淬火处理,然后用 JEOL 8600 型电子探针分析确定矿物相及元素分布,并用激光拉曼光谱分析确定  $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、磷酸盐及橄榄石的多型。

## 2 硅酸盐矿物中的磷含量及分配系数

Koritnig(1965)测定了 45 种主要成岩矿物中的磷含量,认为硅酸盐矿物中储存的磷占该元素在火成岩和变质岩中总量的 25% ~ 30%。Anderson 和 Greenland(1969)首次测量了磷在各硅酸盐矿物和熔体之间的分配系数,此后大量的实验确认磷分配系数与硅酸盐矿物中  $[SiO_4]^{4-}$  的聚合度呈负相关关系(表 1)。

### 2.1 橄榄石(Ol)

Fabbrizio 等(2010)发现在 1959 年峰期喷发形成的 Kilauea Iki 岩浆湖橄榄玄武岩中橄榄石的  $P_2O_5$  含量从低于检测限到 0.3% 之间变化。Buseck (1977)根据在橄榄陨铁中发现的一个超过 3% 的  $[SiO_4]^{4-}$  四面体硅被磷(相当于  $P_2O_5$  为 1%)替代的稀有相,提出了磷橄榄石(phosphoran olivine)的概念。Boesenberg 和 Hewins(2010)在动态结晶实验中合成了 2 种磷橄榄石:分带的单晶和在正常无磷橄榄石周围增生的磷橄榄石, $P_2O_5$  最高可达 27% (即 69% 的四面体硅被磷替代)。这种相发现于多种环境(格林兰岛硅酸盐包体、陨石、献祭场所、矿渣),是形成于富磷熔体中的一种亚稳定结构。实验显示在与熔体保持恒温接触 300 h 后磷会移出,最终的分配系数和自然界观察到的基本一致。

目前已认识到磷橄榄石和正常橄榄石的接触并非渐次,而是突变的,这种物相可能不含严格的橄榄石结构,仅作为一种术语上的延续(Buseck, 1977)。但橄榄石结构容纳磷的能力毋庸置疑。磷进入橄榄石主要通过 2 个四次配位的磷和 3 个六次

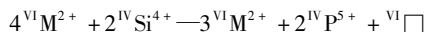
表 1 不同岩石类型和实验体系中的磷分配系数统计

Table 1 Summary of partition coefficients of phosphorus in different types of rocks and experimental systems

岩石类型或实验体系及条件(GPa/°C)	$D^{Grt/melt}$	$D^{Ol/melt}$	$D^{Cpx/melt}$	$D^{Opx/melt}$	$D^{Pl/melt}$	数据来源
玄武岩 <sup>a</sup>		0.02 ~ 0.04	0.02		0.02	Anderson 和 Greenland, 1969
拉斑玄武岩 <sup>b</sup> (3.0/1400)	0.15					Thompson, 1975
富铁玄武岩 <sup>b</sup> (0.0001/1072)		0.093	0.076		0.014 ~ 0.028	Libourel 等, 1994
尖晶石二辉橄榄岩 <sup>a</sup>		0.1	0.05			Brunet 和 Chazot, 2001
MORB 成分榴辉岩 <sup>b</sup> (4 ~ 15/850 ~ 1800)	0.05 ~ 0.11					Konzett 和 Frost, 2009
橄榄岩 <sup>b</sup> (6/1300)	0.08	0.02	0.01	0.006		Konzett 等, 2012

注: a 天然样品, b 人工合成样品。

配位的二价阳离子替代 2 个四次配位的硅和 4 个六次配位的二价阳离子完成,并产生 1 个六次配位的空隙:



Brunet 和 Chazot(2001) 分析了也门 Ataq 火山岩中的二辉橄榄岩捕掳体,其中磷在橄榄石和熔体间的分配系数为 0.1。而 Konzett 等(2012) 在上地幔条件的橄榄岩磷分布实验中得到的  $D^{Ol/melt}$  值为 0.02。进一步增加实验温压条件的研究表明,当橄榄石和高压相瓦兹利石共存时两者含  $P_2O_5$  分别为  $143 \times 10^{-6}$  和  $125 \times 10^{-6}$ ,完全转变为瓦兹利石时的  $P_2O_5$  浓度为  $181 \times 10^{-6}$ ,当瓦兹利石和更高压相林伍德石共存时两者的  $P_2O_5$  浓度分别为  $70 \times 10^{-6}$  和  $181 \times 10^{-6}$ 。即橄榄石和瓦兹利石共存时磷对两种结构有同等偏好,而瓦兹利石和林伍德石共存时磷更倾向于进入林伍德石结构。

### 2.2 石榴子石(Grt)

在已报道的超基性岩和基性岩实验中,石榴子石是容纳磷能力最强的固相硅酸盐矿物(表 1)。上地幔条件(3.0 GPa,1400°C)的拉斑玄武岩熔融实验合成的含钠石榴子石中  $P_2O_5$  高达 0.6%,分配系数  $D^{Grt/melt}$  为 0.15(Thompson,1975)。Irving 和 Frey(1976) 用英安岩在 3.0 GPa 压力下得到了  $w(P_2O_5)$  为 0.27% 的石榴子石。Breiter 等(2005) 发现浅色花岗质岩中石榴子石的  $P_2O_5$  最高达 1.21%,不同起源和分异度的浅色花岗质岩中石榴子石普遍含 0.15% ~ 0.55% 的  $P_2O_5$ ,且磷浓度与  $Mn^{2+} / (Mn^{2+} + Fe^{2+})$  和石榴子石类型(自形、半自形、脉状等)并无关系。这些岩石中,磷进入石榴子石的机制主要有  $R^{2+} + 2Si^{4+} - \square + 2P^{5+}$  和  $2R^{2+} + 3Si^{4+} - Na^+ + \square + 3P^{5+}$  两种。Konzett 等(2012) 在地幔橄榄岩高温高压实验中得到的石榴子石和熔体间的磷分配系数  $D^{Grt/melt}$  为 0.08,洋中脊玄武岩中为 0.05 ~ 0.11。这些实验中磷进入石榴子石结构主要通过协同替代的方式完成:  $^{VIII}M^{2+} + ^{IV}Si^{4+} - ^{VIII}Na^+ + ^{IV}P^{5+}, ^{VI}Cr^{3+} + ^{VI}Si^{4+} - ^{VI}M^{2+} + ^{IV}P^{5+}$ 。石榴子石结构中四面体硅位置对磷有很强的亲和力,Brunet 等(2006) 关于  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3 - Na_3Al_2(PO_4)_3$  体系的实验证明镁铝榴石和磷酸盐成分  $Na_3Al_2P_3O_{12}$  之间能形成完全固溶体,在大于 8 GPa 时  $Na_3Al_2(PO_4)_3$  端元的石榴子石的稳定存在表明具有石榴子石结构的矿物是地幔中磷的理想储体。

### 2.3 辉石(Cpx、Opx)

在也门 Ataq 火山岩的尖晶石二辉橄榄岩包体

中,单斜辉石具有仅次于橄榄石的容磷能力,分配系数  $D^{Cpx/melt}$  为 0.05 (Brunet and Chazot,2001)。Boesenberg 和 Hewins(2010) 的动态结晶和等温实验也合成了  $P_2O_5$  为 0.015% ~ 0.06% 的单斜辉石。类似磷橄榄石的概念,以辉石和 FeP 或  $Mg_2P_2O_7$  为初始物质的动态结晶实验合成了亚稳定的极端富磷相( $P_2O_5$  高达 31.5%)—磷辉石(phosphoran pyroxene),磷通过替代四面体硅进入辉石结构:  $8^{VI}Si^{4+} - 3^{VI}Si^{4+} + 4^{IV}P^{5+} + ^{IV}\square, 2^{VI}Si^{4+} - ^{IV}Al^{3+} + ^{IV}P^{5+}$ 。Konzett 等(2012) 在地幔橄榄岩实验中得到了  $P_2O_5$  浓度为  $352 \times 10^{-6}$  ~  $522 \times 10^{-6}$  的单斜辉石,分配系数  $D^{Cpx/melt}$  为 0.01;斜方辉石中稍低,为  $56 \times 10^{-6}$  ~  $212 \times 10^{-6}$ ,分配系数  $D^{Opx/melt}$  为 0.006。

### 2.4 斜长石(Pl)

Libourel 等(1994) 以富铁玄武岩为初始实验物质,以  $P_2O_5$  含量和氧逸度为变量,证明斜长石和熔体间的磷分配系数  $D^{Pl/melt}$  主要受后者影响。在氧逸度为 FMQ-2 和 FMQ(FMQ 为铁橄榄石-磁铁矿-石英缓冲对)时  $D^{Pl/melt}$  分别是  $0.0142 \pm 0.0012$  和  $0.0282 \pm 0.0043$ ,这一结果表明在斜长石中磷和  $Fe^{3+}$  之间有很强的亲和力。

### 2.5 斯石英(St)

许多学者注意到斯石英含磷的现象。Brunet 等(2007) 通过  $SiO_2$  中掺杂  $P_2O_5$  在 18 GPa、1873 K 条件下合成了  $P_2O_5$  为 1% 的斯石英,说明在下地幔条件下磷能够进入六次配位的硅酸盐结构。Stebbins 等(2009) 通过  $^{31}P$  和  $^{27}Al$  核磁共振谱研究发现,在 18 GPa 压力下合成的斯石英含 1% 的  $P_2O_5$  和  $Al_2O_3$ ,形成高压下的  $SiO_4-(Al,P)O_4$  固溶体。

## 3 影响因素

磷在硅酸盐矿物与熔体之间的分配系数受熔体成分、矿物组成和结构、温度、压力、氧逸度等诸多因素影响。

### 3.1 熔体组成

在不同岩石体系中硅酸盐矿物与熔体间的磷分配系数有明显差别。Thompson(1975) 认为拉斑玄武岩中的  $D^{Grt/melt}$  普遍大于橄榄岩中的值。图 1 统计了部分体系的磷分配系数,除尖晶石二辉橄榄岩外都有玄武岩大于橄榄岩的特征,这一结果可能部分与岩浆中的 MgO 含量有关。

Bédard(2005) 总结了天然岩石与实验研究中橄榄石与熔体间的磷分配系数,发现  $D^{Ol/melt}$  随熔体的 MgO 含量增加而减小(图 2)。MgO 在很窄的范围

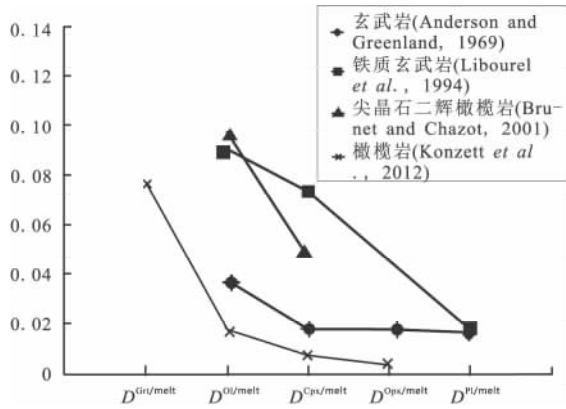


图1 不同岩石体系中硅酸盐矿物与熔体间的磷分配系数  
Fig. 1 Partition coefficients of phosphorus between silicate minerals and melts in different types of rocks

内(2.1%~3.6%)控制了  $D^{Ol/melt}$  的回归曲线,磷分配系数随 MgO 增加急剧变小;当 MgO > 3.5% 时,  $D^{Ol/melt}$  斜率类似于锆的变化,随 MgO 增加缓慢变小;当 MgO < 2% 时, Bédard (2005) 根据在富铁橄榄石中从未发现高磷含量特征的事实认为  $D^{Ol/melt}$  基本不变。而熔体中铁含量的变化对  $D^{Ol/melt}$  影响很小 (Tollari et al., 2006)。

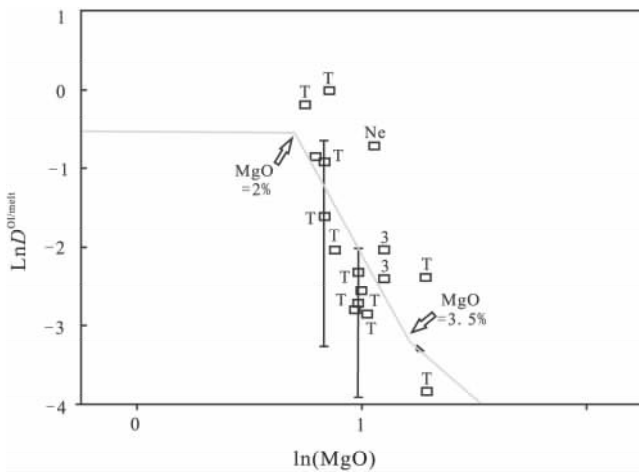


图2 橄榄石与熔体间的磷分配系数  $D^{Ol/melt}$  与熔体 MgO 含量关系(据 Bédard 2005)

Fig. 2 Partition coefficients of phosphorus between olivine and melts  $D^{Ol/melt}$  as a function of MgO contents in the melts (after Bédard, 2005)

花岗质岩的  $Al_2O_3$  含量对长石和熔体间的磷分配系数有显著影响。Simpson (1977) 发现碱性长石 (Af) 可以通过  $2Si^{4+} - Al^{3+} + P^{5+}$  的替换形成成分为  $NaAl_2PSiO_8$  和  $KAl_2PSiO_8$  的端元。London 等 (1993) 对此类岩石中碱性长石和熔体间的磷分配系数和熔体成分的研究发现,  $D^{Af/melt}$  与铝饱和度 ASI [ $ASI = Al_2O_3 / (CaO + K_2O + Na_2O)$ ] 呈正相关关系 (图3)。

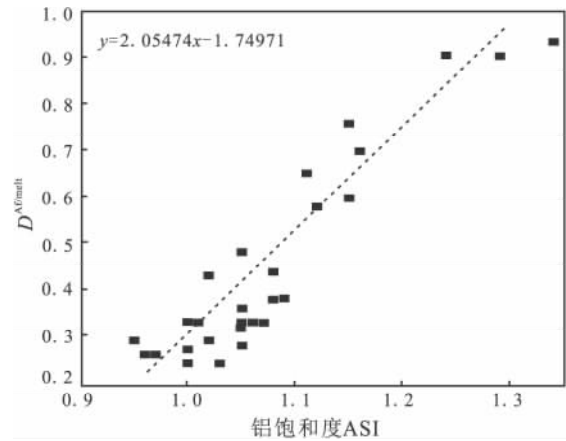


图3 花岗质岩中磷在碱性长石 (Af) 和熔体间的分配系数与熔体铝饱和度的关系(据 London et al., 1993),左上角为虚线的线性回归方程

Fig. 3 Partition coefficients of phosphorus between alkali feldspar and melts in granitic rocks as a function of aluminum saturation in the melts (after London et al., 1993). The regression equation of the dashed line is shown in the top left corner

此外熔体中的挥发分对磷的分配系数也有不同的影响。Douce 等 (2011) 认为 F 对磷灰石等含水矿物有重要的稳定效应,而 Sha (2000) 的白磷钙石溶解实验也表明决定磷酸盐沉淀的主要因素是熔体中的 F、Cl 含量而不是  $P_2O_5$  含量,所以 F、Cl 等挥发分会促进磷酸盐矿物的形成从而抑制磷进入硅酸盐矿物。Parat 和 Holtz (2004) 的实验显示少量硫的存在会增加磷在熔体中溶解度,从而提高磷在硅酸盐矿物中的浓度。

### 3.2 矿物组成与结构

上世纪 60 年代, Koritnig (1965) 就已发现  $[SiO_4]^{4-}$  四面体聚合度越高,硅酸盐矿物中的磷含量越低。此后的研究 (表 1, 图 1) 证明同一岩石体系中磷在不同硅酸盐矿物和熔体间的分配系数有如下关系:  $D^{Grt/melt} > D^{Ol/melt} > D^{Cpx/melt} > D^{Opx/melt} > D^{Pl/melt}$  (Libourel et al., 1994; Konzett et al., 2012)。

### 3.3 温度、压力、氧逸度 ( $f_{O_2}$ ) 等

Bédard (2005) 的统计结果表明,磷在橄榄石与熔体之间的分配系数与温度呈负相关。Konzett 等 (2012) 在 6 GPa 时发现在橄榄岩中石榴子石和熔体间的磷分配系数随温度升高略微下降,分别为 0.103 (1100°C) 和 0.081 (1500°C)。

Thompson (1975) 发现磷进入石榴子石结构的替代  $R^{2+} + Si^{4+} - Na^+ + P^{5+}$  与压力正相关, Brunet 等 (2006) 也发现升高压力有利于石榴子石向  $Na_3Al_2P_3O_{12}$  成分端元移动。而在橄榄岩高温高压实

验中,固定温度升高压力时的  $D^{\text{Grt}/\text{melt}}$  值变化(当  $p = 4$  GPa 时,  $D^{\text{Grt}/\text{melt}} = 0.05$ ; 当  $p = 15$  GPa 时,  $D^{\text{Grt}/\text{melt}} = 0.11$ ) 也证实了压力的影响(Konzett *et al.* 2012)。

目前我们对氧逸度影响的认知都来源于斜长石。Libourel 等(1994)发现富铁玄武岩中  $D^{\text{Pl}/\text{melt}}$  随体系氧逸度升高而增大(当  $f_{\text{O}_2} = \text{FMQ} - 2$  时,  $D^{\text{Pl}/\text{melt}} = 0.0142 \pm 0.0012$ ; 当  $f_{\text{O}_2} = \text{FMQ}$  时,  $D^{\text{Pl}/\text{melt}} = 0.0282 \pm 0.0043$ ) 表明斜长石中  $\text{Fe}^{3+}$  和 P 有很强的亲和力。

然而并非所有天然岩石的磷分配系数都和以上结果一致,如榴辉岩中共存的石榴子石、橄榄石和单斜辉石之间存在磷分配系数的异常( $D^{\text{Grt}/\text{Cpx}} < 1$ ,  $D^{\text{Cpx}/\text{Ol}} > 1$ )。Brunet 等(2006)认为在陆壳抬升和剥离过程中的再平衡导致了自然界的石榴子石很少能保存其高温高压时的成分特征。

## 4 展望

影响磷在硅酸盐矿物与熔体之间的分配系数的因素很多,目前所获得的数据和认识还非常有限,尚有诸多问题需要解决:

(1) 需要进行单变量影响的研究以便建立分配系数的定量模型,这有利于研究岩浆的演化过程和岩浆结晶分异程度,还可以从地球与其他星体之间磷分布的差异获得行星演化的信息。

(2) 磷在地幔岩与交代流体之间的分配行为。目前已知的地幔交代流体端元有  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  热液、富挥发分的岩浆和碳酸盐碱性熔体等(Hunter and McKenzie 1989),研究磷在这些成分中的分配行为有助于了解地幔交代岩石的地球化学特征。

(3) 更高压力下( $> 15$  GPa)磷的分配行为的研究尚未展开,例如磷在钙钛矿、后钙钛矿等矿物和熔体间的分配。解决这一问题对了解下地幔磷储库和建立各圈层之间的磷迁移模式具有重要意义。

### 参考文献 (References):

Anderson A T, Greenland L P. 1969. Phosphorus fractionation diagram as a quantitative indicator of crystallization differentiation of basaltic liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 49–505

Bédard J H. 2005. Partition coefficients between olivine and silicate melts. *Lithos*, 83: 394–419

Boesenberg J S, Hewins R H. 2010. An experimental investigation into the metastable formation of phosphoran olivine and pyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 1923–1941

Breiter K, Novák M, Koller F, Cempírek J. 2005. Phosphorus—an omnipresent minor element in garnet of diverse textural types from leucocratic granitic rocks. *Mineralogy and Petrology*, 85: 205–221

Brunet F, Chazot G. 2001. Partition of phosphorus between olivine, cli-

nopyroxene and silicate glass in a spinel lherzolite xenolith from Yemen. *Chemical Geology*, 176: 51–72

Brunet F, Bonneau V, Irifune T. 2006. Complete solid-solution between  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  garnets at high pressure. *American Mineralogist*, 91: 211–215

Brunet F, Flank A M, Itié J P, Irifune T, Lagarde P. 2007. Experimental evidence of sixfold oxygen coordination for phosphorus. *American Mineralogist*, 92: 989–993

Buseck P R. 1977. Pallasite meteorites—mineralogy, petrology and geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: 711–740

Douce A P, Roden M F, Chaumba J, Fleisher C, Yogodzinski G. 2011. Compositional variability of terrestrial mantle apatites, thermodynamic modeling of apatite volatile contents, and the halogen and water budgets of planetary mantles. *Chemical Geology*, 288: 14–31

Fabbrizio A, Beckett J R, Baker M B, Edward M S. 2010. Phosphorus zoning in olivine of Kilauea Iki lava lake, Hawaii. Mackwell S. Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts. Texas: Houston, 1418

Hunter R H, McKenzie D. 1989. The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 92: 347–356

Irving A J, Frey F A. 1976. Effect of composition on the partition of rare earth elements, Hf, Sc and Co between garnet and liquid: Experimental and natural evidence. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 57: 339

Konzett J, Frost D J. 2009. The high  $p$ - $t$  stability of hydroxyl-apatite in natural and simplified MORB: An experimental study to 15 GPa with implications for transport and storage of phosphorus and halogens in subduction zones. *Journal of Petrology*, 50: 2043–2062

Konzett J, Rhede D, Frost D J. 2012. The high  $PT$  stability of apatite and Cl partition between apatite and hydrous potassic phases in peridotite: An experimental study to 19 GPa with implications for the transport of P, Cl and K in the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 163: 277–296

Koritnig S. 1965. Geochemistry of phosphorus – I. The replacement of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{P}^{5+}$  in rock-forming silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29: 361–371

Libourel G, Deloué E, Toplis M J. 1994. Phosphorus partition in basalts: An experimental and ion probe study. *Mineralogical Magazine A*, 58: 527–528

London D, Mrogan G B VI, Babb H A, Loomis J L. 1993. Behavior and effects of phosphorus in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  at 200 MPa ( $\text{H}_2\text{O}$ ). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113: 450–465

McCanta M C, Beckett J R, Stolper E M. 2008. Zonation of phosphorus in olivine: Dynamic crystallization experiments and a study of chondrule olivine in unequilibrated ordinary chondrites. Mackwell S. Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts. Texas: Houston, 1807

McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120: 223–253

Parat F, Holtz F. 2004. Sulfur partitioning between apatite and melt and

- effect of sulfur on apatite solubility at oxidizing conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147: 201–212
- Sha L K. 2000. Whitlockite solubility in silicate melts: Some insights into lunar and planetary evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 3217–3236
- Simpson D R. 1977. Aluminum phosphate variants of feldspar. *American Mineralogist*, 62: 351–355
- Stebbins J F, Kim N, Brunet F, Brunet F, Irifune T. 2009. Confirmation of octahedrally coordinated phosphorus in  $\text{AlPO}_4$ -containing stishovite by  $^{31}\text{P}$  NMR. *European Journal of Mineralogy*, 21: 667–671
- Thompson R N. 1975. Is upper-mantle phosphorus contained in sodic garnet? *Earth and Planetary Science Letters*, 26: 417–424
- Tollari N, Toplis M J, Barnes S J. 2006. Predicting phosphate saturation in silicate magmas: An experimental study of the effects of melt composition and temperature. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70: 1518–1536
- Watson E B. 1979. Apatite saturation in basic to intermediate magmas. *Geophysical research letters*, 6: 937–940
- Zhai S, Yamazaki D, Xue W, Ye L, Xu C, Shan S, Ito E, Yoneda A, Yoshino T, Guo X, Shimoyuku A, Tsujino N, Funakoshi K. 2013.  $P$ - $T$  relations of  $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  tuite determined by in situ X-ray diffraction in a large-volume high-pressure apparatus. *American Mineralogist*, 98: 1811–1816

(本文责任编辑: 刘莹)

## • 亮点速读 •

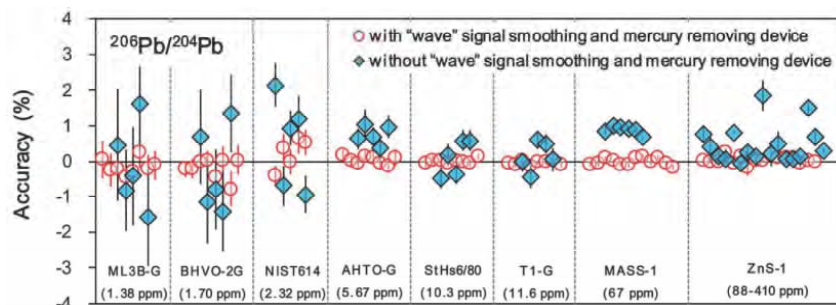
## 激光剥蚀信号在线平滑和去汞装置: 原位微区铅同位素准确分析利器

激光原位微区分析可在微观尺度上完成样品的元素定量分析或同位素组成测定, 为研究成岩、成矿物质来源和追踪地壳与地幔演化历史提供了独特的观察视野。但是, 激光剥蚀等离子体质谱的一些缺陷阻碍了地质样品的高精度、高空间分辨率分析, 比如: 剥蚀池的位置效应、低剥蚀速率下信号波动影响、激光剥蚀脉动式信号导致的光谱螺紋效应、高频激光剥蚀造成的元素分馏效应等。为此, 一些学者设计了不同规格和样式的激光剥蚀信号平滑装置来克服这些问题。但是, 这些信号平滑装置普遍还存在气体吹扫时间过长和降低激光剥蚀信号

灵敏度等问题。因此, 研制新型的信号平滑装置对改善 LA-ICP-MS 的数据质量具有重要的意义。

中国地质大学(武汉)的胡兆初教授及其团队最近研制了一款“波形”信号平滑和去汞装置。该装置在 1 Hz 的激光剥蚀频率条件下, 可使信号稳定性提高约一个数量级, 气体吹扫时间仅延长了 1~2 s, 绝大部分元素信号灵敏度保持不变。这些优点使得该平滑器得到了许多 LA-ICP-MS 用户的认可, 目前已被中科院地质与地球物理研究所、西北大学、南京大学、台湾大学等 10 多家单位使用。此外, “波形”信号平滑装置内部镀金, 可以非常有

效地吸附 Hg 元素。该特殊功能对于微区硫化物 Pb 同位素比值分析和副矿物 U-Pb 定年分析具有非常重要的意义。因为低丰度的  $^{204}\text{Pb}$  同位素会受到  $^{204}\text{Hg}$  的干扰, 特别是样品自身 Hg 含量偏高时 (Hg/Pb 比偏高), 很难通过计算方式将  $^{204}\text{Hg}$  准确扣除, 从而导致 Pb 同位素测定不准确或精度太差。“波形”信号平滑装置可高效地移除载气和激光剥蚀产生样品气溶胶中的 Hg (去除率达 99.7%) 较好解决了 Hg 同位素对 Pb 同位素的干扰问题。该装置已被成功用于低 Pb 含量样品和高 Hg/Pb 值样品的 Pb 同位素准确测定。



利用“波形”信号平滑装置准确测定低 Pb 含量玻璃和高 Hg 硫化物中的  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值(引自 Hu *et al.*, 2015 的图 6)

[上述成果发表于国际知名刊物《分析化学》上: Hu Z, Zhang W, Liu Y, Gao S, Li M, Zong K, Chen H, Hu S. 2015. “Wave” Signal-Smoothing and Mercury-Removing Device for Laser Ablation Quadrupole and Multiple Collector ICPMS Analysis: Application to Lead Isotope Analysis. *Analytical Chemistry*, 87: 1152–1157]

(刘勇胜 摘编)