

黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位微区分析方法及其在金矿床研究中的应用^{*}

张红雨^{1,2}, 赵青青^{1,2}, 赵刚^{1,2}, 洪晶欣^{1,2}, 刘家军^{1,2}, 翟德高^{1,2}

(1 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 2 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要 LA-ICP-MS 原位微区分析技术具有空间分辨率高、检出限低等突出优点, 可以有效地获得矿床不同成矿阶段矿物的微量元素组成信息。黄铁矿广泛分布在不同类型的金矿床中, 是认识矿床成因的一个重要载体矿物。文章总结了近些年来 LA-ICP-MS 分析技术的发展趋势和其在分析黄铁矿微量元素指示金矿床成因方面的研究进展。研究提出了在详细的岩相学工作基础之上, 利用 LA-ICP-MS 原位微区分析技术准确测定黄铁矿微量元素并结合元素面扫描可以有效限定微量元素在黄铁矿中的分布赋存状态, 探讨了元素进入黄铁矿机理和富集过程; 利用典型元素含量(组合或比值)可以有效地反演成矿流体性质、指示成矿物质来源, 进而约束金矿床的成因。此外, 文章还总结了近些年来黄铁矿微量元素在找矿勘查领域取得的系列成果, 认为其在成矿潜力评价以及指导选矿加工等领域具有巨大的应用前景。总之, LA-ICP-MS 分析技术是建立矿床学从宏观到微观研究的重要桥梁, 与 BSE、SEM、TEM 以及同位素分析等技术结合, 可以有效刻画金矿床形成的精细过程, 对于约束成矿金属来源以及金富集沉淀机制等方面研究具有重要意义。

关键词 地球化学; LA-ICP-MS; 微量元素; 黄铁矿; 金矿床成因; 找矿勘查

中图分类号:P618.51

文献标志码:A

In situ LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite and its application in study of Au deposit

ZHANG HongYu¹, ZHAO QingQing^{1,2}, ZHAO Gang^{1,2}, HONG JingXin^{1,2}, LIU JiaJun^{1,2} and ZHAI DeGao^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2 School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

In situ laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometer (LA-ICP-MS) analysis has the outstanding advantages of high spatial resolution and low detection limit, which can effectively obtain the trace element compositions of different contemporaneous minerals. Pyrite, widely distributed in different types of gold deposits, is an important tracer mineral for understanding the genesis of gold deposits. By summarizing the development of LA-ICP-MS analytical technique and its application in gold deposit research, we proposed that based on detailed petrographic work, in situ LA-ICP-MS can accurately determine the trace elements of pyrite. This combined with trace element mapping and isotope analysis is helpful to define the distribution and occurrence state of trace elements in pyrite and to understand mechanism and enrichment process of elements entering pyrite. Element con-

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:42103061)资助

第一作者简介 张红雨,女,1985年生,实验师,地球化学专业,主要研究方向为激光剥蚀电感耦合等离子质谱分析方法及地质应用。

Email: zhanghongyu@cugb.edu.cn

收稿日期 2022-05-23; 改回日期 2022-10-10。赵海杰编辑。

centrations and element ratios can effectively determine the source of ore-forming metal and fluid, and restrict the genetic model of ore deposits. In addition, the application of trace elements of pyrite has made a series of achievements in the field of ore prospecting and exploration, which can be used to evaluate the metallogenetic potential and guide mineral processing production, showing a great application prospect. Overall, the LA-ICP-MS analysis technology is an important bridge for the study of ore deposits from macroscopic to microcosmic aspects. Combined with BSE, SEM, TEM and isotope analyses, it can effectively describe the fine metallogenetic process of gold deposits, and is of great significance for restricting the source of ore-forming metals, especially for the mechanisms of gold enrichment and precipitation.

Key words: geochemistry, LA-ICP-MS, trace elements, pyrite, gold deposit genesis, ore prospecting and exploration

近年来随着微区分析技术的飞速发展,如激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析技术的广泛应用,为精细刻画矿物结构、构造和成分特征提供了可能(Gray, 1985; Cook et al., 2009; 2011; 2016; Large et al., 2009; Deditius et al., 2014; Franchini et al., 2015; 范宏瑞等, 2018; Wu Y F et al., 2019; 2021; Wang et al., 2021)。与传统分析方法(如湿化学分析、X射线荧光分析等)相比,LA-ICP-MS分析技术具有空间分辨率高和检测限低两大突出优点,利用其获得的矿物原位微量元素组成研究已成为地球科学领域,特别是矿床学的研究热点(谢玉玲等, 2010; 周涛发等, 2010; Yang L Q et al., 2016; 周伶俐等, 2019; Wu et al., 2020; Hong et al., 2021; Martin et al., 2021; Zhong et al., 2021; Zhao Q Q et al., 2022)。

黄铁矿是矿床中最发育的硫化物,可在较大的硫逸度范围内稳定存在,且具有良好的热稳定性(周伶俐等, 2019),广泛发育在斑岩型铜金矿、浅成低温热液型金矿、矽卡岩型金-铜-铁矿、卡林型金矿、造山型金矿以及VMS型金-铁-铅-锌矿等各类金矿床中(谢玉玲等, 2010; 周涛发等, 2010; Yang et al., 2022)。作为重要的载金矿物之一,黄铁矿富含多种微量元素,如Au、Ag、Pb、Zn、Cu、Mo、Co、Ni、As、Sb、Se、Te、Bi、Tl和Hg等,与金矿化作用有密切的成因联系(Huston et al., 1995; Large et al., 2011; Zhang et al., 2014),故研究黄铁矿中微量元素的含量对认识金矿床成因、指导找矿勘查等方面具有重要意义(Cook et al., 2009; Yang et al., 2022; Zhang et al., 2022)。利用黄铁矿原位微量元素的组成信息可精确指示矿物晶体的生长过程及成因,判断元素在矿物中的赋存形式,约束微量元素在不同阶段的迁移富集过程,从而反演成矿流体的演化以及相关物理化学条件、示踪成矿物质来源、约束矿床成因等

(Cook et al., 2009; 2011; Ulrich et al., 2011; Ciobanu et al., 2012; Deol et al., 2012; 范宏瑞等, 2018; 周伶俐等, 2019; Mavrogenatos et al., 2020)。文章在前人工作的基础上,总结了近年来黄铁矿的原位微区微量元素分析技术方法及其在金矿床研究中的应用,以期对相关研究提供有益参考和支撑。

1 黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 分析技术方法

1.1 LA-ICP-MS 分析方法的基本特点

自从 20 世纪 80 年代 Gary 率先将激光剥蚀系统与电感耦合等离子体质谱联用(Gray, 1985)以来,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)在地球科学、环境、生物、医学、材料等各个领域中的广泛应用已长达几十年。作为一种强大的原位微区痕量元素分析工具,该方法具备原位、微区、实时、高效快速(单点分析<3 min)、成本低、样品消耗量低、样品通量高、多元素(同位素)同时测定、可提供同位素比值以及灵敏度高($<0.1 \times 10^{-6}$)、空间分辨率高($<4 \mu\text{m}$)、检出限低、背景及氧化物/氢氧化物干扰低、线性范围宽等优势(Günther et al., 1999; Norman et al., 2003; Müller et al., 2009; Danyushhevsky et al., 2011; Chew et al., 2021; 袁继海, 2011; 刘勇胜等, 2013; 章守成等, 2016; 汪方跃等, 2017; 吴石头等, 2017)。

传统的全样品分析方法(Bulk Analysis)分析矿物微量元素组成时需要将矿物从岩石中分离出单矿物,然后进行溶解和分析测试,如湿化学分析、X射线荧光分析等。这种方法不仅费事费时,并且由于受矿物颗粒间的相互粘连、矿物包裹体的存在及后期其他矿物的叠加改造等因素的影响,所获得的分析结果往往无法代表分析样品的真实信息(袁继海等, 2011;

冷成彪, 2017)。而 LA-ICP-MS 由激光系统和等离子体质谱联机组成, 采用的是固体进样技术, 因此可对固体样品直接进行原位分析来获得样品中元素的空间分布信息, 样品制样流程简单, 不需要经历繁杂且耗时的湿法化学前处理过程, 能够减少或消除溶液进样带来的一些多原子离子干扰问题。

目前被广泛使用的具有微区元素分析能力的仪器包括电子探针(EMPA)、离子探针(SIMS)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)。每种分析仪器都存在优劣势。如 EMPA 可进行样品表面分析, 元素分析范围广(B~U), 对样品无损, 分辨率高, 但耗时、昂贵, 且检测限较高(%), 因此只适用于矿物的主量元素分析测试(周涛发等, 2010); SIMS 和 LA-ICP-MS 可以分析样品表面微量元素分布特征, 并具有较低的检出限(10^{-6}); SIMS 在精度和分辨率上都更胜一筹, 但设备昂贵, 制样要求高, 分析耗时长(Yang W et al., 2016; 汪方跃等, 2017)。虽然 LA-ICP-MS 对样品会造成一定损耗(十几 μm 到几十 μm), 但基于上述优势, 可作为其他分析手段的补充, 具有广阔的应用前景。

1.2 黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素分析

1.2.1 样品选择

形成于不同的矿床类型、物理化学条件、成矿流体成分及成矿机制下的黄铁矿往往表现出微量元素含量、赋存状态和类型的差异性; 而不同时期、不同条件下形成的黄铁矿可能表现为复杂的内部结构、形貌特征和多阶段生长现象, 记录了多期次、多阶段、多世代生长历史和成因信息(周涛发等, 2010; Deditius et al., 2014; Large et al., 2014; 叶甜等, 2015)。

因此, 在进行 LA-ICP-MS 分析之前, 必须要进行详细的野外、手标本以及显微镜下岩相学观察, 必要时辅以背散射、扫描电镜等手段进行微区形貌鉴定, 细致分析黄铁矿样品内部结构特征(如环带结构等), 并准确地划分其生长世代、阶段、期次, 合理选择测定区域。

1.2.2 基体效应和标准样品

在 LA-ICP-MS 实际测定含有复杂基体(如地质样品、生物样品)过程中, 元素分馏效应以及伴随的基体效应影响着分析结果的准确度及精密度, 甚至会使分析结果出现偏差(Sylvester, 2008; 章守成等, 2016; 罗涛, 2018), 因此需要相同化学组成、结构的标准样品作为外标对数据结果进行定量校正和数据质量监控(Norman et al., 2003; Danyushevsky et al.,

2011; 汪方跃等, 2017)。

已知的标样可以分为 4 大类: 人工合成的标准玻璃、具有天然成分的地质标准玻璃、人工合成矿物以及天然矿物(Jochum et al., 2008)。鉴于硫化物矿物原位分析标准物质较稀少, 合成微量元素及同位素组成均一的硫化物标准物质仍是该领域一大难题。目前国内常用的有美国地质调查局合成的标准物质 MASS-1(Wilson et al., 2002), Wohlgemuth-Ueberwasser 等人合成的 PGE 硫化物标样(Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2007), 澳大利亚塔斯马尼亚大学合成的 STDGL2b2(Danyushevsky et al., 2011)和华东理工大学合成的标准物质 IMER-1(Ding et al., 2011)等少数几个标准物质。张红雨等(2019)尝试使用国内外通用且含量稳定的美国国家调查局的 NIST 系列玻璃标准物质校准硫化物矿物, 并采用标样和盲样不同内标元素对的数据处理方法, 进而抵消部分基体效应对测试结果准确性的影响。此外, GSE-1G 和 GSD -1G 常用作外标来校正亲石元素, 而 STDGL3 则多用于校正亲铜元素与亲铁元素(Danyushevsky et al., 2011)。

由于黄铁矿化学成分主要为 Fe 和 S, 因此多数实验室在测定过程中使用 ^{57}Fe 作为内标元素($w(\text{Fe})$ 为 $466\,700 \times 10^{-6}$)进行校正, 而 Fe 的含量采用黄铁矿中 Fe 的化学计量数获得。

1.2.3 分析仪器条件和技术参数

黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素分析不仅受到矿物本身物理化学性质的影响(如硬度、均一性、微区结构和化学组成等), 还与分析仪器条件和技术参数密切相关, 包括激光波长、束斑直径、激光能量密度、剥蚀深度和剥蚀速率、载气类型和剥蚀模式等。

(1) 激光波长

通常紫外激光光源光子能量较大, 空间分辨率较高, 更适合微米级尺度的微区研究。目前 LA-ICP-MS 实验室中常见的纳秒紫外激光光源的波长有 193 nm、213 nm、266 nm 等。不同波长的激光对不同基体的剥蚀效果有所不同, 实验对比发现较短的激光波长剥蚀产生的气溶胶颗粒更细, 分馏效应减弱(Güllong et al., 2003)。193 nm ArF 准分子激光为目前国内外微区分析的主要激光类型。

(2) 束斑直径

一般来说, 采用较大的束斑直径不仅可以使取样更具代表性, 提高分析的准确度和精度, 而且还可以降低检测限(Liu et al., 2013), 但可能会导致基体

效应(Kroslakova et al., 2007);使用较小的束斑直径在一定程度上可以避免基体效应,但会增加仪器的检测限,并要求更高的灵敏度。然而,使用过大或者过小的束斑(如 $<24\text{ }\mu\text{m}$)都可能会增加基体效应和元素分馏效应(Hu et al., 2011)。因此需要根据样品和仪器条件设置合适的束斑直径大小,以获得更准确的分析数据。

(3) 激光能量密度

LA-ICP-MS 实验室中激光波长大小一般是不可调整的,而调节其激光能量密度、剥蚀频率、剥蚀时长等参数可以优化测试数据质量(王辉等,2019)。虽然采用高激光能量密度产生的气溶胶颗粒会更粗(Horn et al., 2003),但提高能量密度能有效减小基体效应(Gaboardi et al., 2009)。因此,将激光能量密度调整到合理范围内可以有效降低元素分馏程度,减小基体效应,提高分析信号灵敏度,产生平稳的信号谱线形态,优化测试数据质量,且有助于仪器维护(Gaboardi et al., 2009; Russo et al., 2000; 柯子球等,2010)。

(4) 剥蚀深度和剥蚀速率

研究表明,测试过程中激光对样品的剥蚀速率受到激光能量密度和部分天然矿物的莫氏硬度大小的显著影响(吴石头等,2017; 王辉等,2019)。在 LA-ICP-MS 分析过程中,随着剥蚀深度的增加,激光会发生一定程度的不聚焦,激光能量吸收率下降,进而导致剥蚀速率下降(吴石头等,2017)。不同的激光系统(包括光路和聚焦系统)可直接影响到剥蚀深度(Mank et al., 1999; Müller et al., 2009)。可以采用较低的脉冲频率提高固定剥蚀时间内剥蚀深度/束斑直径的比值,改善分馏效应;同时采取一些措施(如加入少量 N_2),从 ICP-MS 角度补偿仪器的灵敏度(Zong et al., 2010)。

(5) 载气类型

尽管载气类型对剥蚀速率没有明显影响,但当使用 193 nm 激光时,载气类型对气溶胶颗粒粒径、传输效率以及灵敏度有显著影响;而这种影响在使用 266 nm 激光时则要小得多(Eggins et al., 1998; Günther et al., 1999)。在 193 nm 激光条件下,使用 He 代替 Ar 作为载气使灵敏度增强 2~4 倍,且背景信号显著降低(Eggins et al., 1998; Günther et al., 1999)。另外,在载气中加入少量的 N_2 或/和 H_2 可以提高灵敏度,降低背景和多原子离子产率(Hu et al., 2008)。

(6) 剥蚀模式

LA-ICP-MS 分析常采用单点剥蚀和线扫描剥蚀。线扫描剥蚀相比于单点剥蚀的采样更具代表性、分析信号更稳定、分析精度更高(Zhu et al., 2013)。然而由于线扫描剥蚀过程中激光局限于样品表面,气溶胶粗颗粒会降低离子化效率,可能使某些元素测量结果产生偏差(Guillong et al., 2002)。

1.2.4 数据处理

目前对于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、元素含量等)多采用中国地质大学(武汉)刘勇胜教授编写的 ICPMS-DataCal 软件(Liu et al., 2008; 2010)、澳大利亚墨尔本大学的 iolite 软件、澳大利亚 Macquarie 大学的 Glitter 软件等进行处理。有些实验室也采用苏黎世瑞士联邦理工学院的 SILLS 软件(Longerich et al., 1996)、Norris 科技公司的 LADR 软件(<https://norsci.com/?p=ladr>; Norris et al., 2018)等进行数据的离线处理。

对于黄铁矿微量元素含量的定量计算包括内外标相结合、多外标-内标结合、多外标-无内标结合(无内标-基体归一)法等。

1.3 黄铁矿 LA-ICP-MS 分析测试的发展建议

影响 LA-ICP-MS 对地质样品元素含量准确分析的主要因素包括仪器硬件条件(如 LA 的激光波长和脉冲宽度、ICP-MS 的灵敏度和分辨率等)、定量校正策略、标准样品、基体效应和元素分馏效应、灵敏度漂移等(刘勇胜等,2013)。因此,采用优化的仪器硬件条件、合适的标准物质以及合理的数据校正策略可以最大化 LA-ICP-MS 分析的优势,大大提升其精密度和准确度。

(1) 优化仪器硬件条件

仪器硬件条件是影响 LA-ICP-MS 分析结果的最主要因素。比如,相比于早期的红外激光,紫外激光技术的使用能大大改进能量耦合效率、提高空间分辨率、增强物质吸收率、降低分馏效应、提高分析精度(刘勇胜等,2013)。采用更短波长(由准分子气体激光器产生的 193 nm 激光,Günther et al., 1997; 1999; Jackson, 2001)和更短脉冲的激光剥蚀系统(如用飞秒激光取代纳秒激光,Fernández et al., 2007)有助于降低气溶胶粒度和改善非化学计量剥蚀。飞秒激光与样品作用时间短,只有轻微的熔融热效应,且产生的气溶胶颗粒更细,剥蚀过程中的分馏作用极小,因此在 LA - ICP - MS 的发展中有广泛的应用前景(Fernández et al., 2007; Shaheen et al., 2012)。

(2) 统一实验标样和数据校正策略

硫化物实验标样的稀缺、标准物质与样品之间的基体效应差异、不同实验室的矿物原位 LA-ICP-MS 分析方法和标准不一致等导致的数据质量差异是定量校准面临的主要问题,也是限制 LA-ICP-MS 发展的重要因素(袁继海,2011)。用基体不匹配的标准物质进行标定样品时会产生基体效应,进而影响 LA-ICP-MS 分析的准确度(张红雨等,2019)。因此,可靠的标准物质是利用 LA-ICP-MS 获得准确分析数据的前提。虽然已有实验室成功获得人工合成硫化物标准物质,但仍缺少完全基质匹配的标准物质。前人研究表明,目前常用的硫化物标样 MASS-1 和 IMER-1 与天然硫化物矿物也并非完全基体匹配(袁继海等,2015)。因此亟须建立国内乃至国际统一的、公认的、可同时用于分析黄铁矿定量及准确测定同位素组成的一套硫化物标样、分析方法以及数据处理标准。

(3) 与其他仪器联用

前人研究表明,通过 LA-ICP-MS 定点微量元素分析与线扫描、面扫描、电子探针、背散射、扫描电镜、透射电镜、X 射线面扫描分析等方法联用,能够可视化黄铁矿中微量元素的含量、丰度分布特征、元素之间的耦合关系(如 Au-As、Au-Ag 等),进而确定成矿元素行为与赋存状态,探讨微量元素进入黄铁矿的机理等,从而探讨精细成矿过程并约束矿床成因,指示成矿有利靶区(Deditius et al., 2009; Ulrich et al., 2011; Gregory et al., 2015; 叶甜等,2015; 汪方跃等,2017)。比如,通过结合岩相学观察、LA-ICP-MS 点分析和面扫描分析,辅以 BSE、SEM、TEM、X 射线面扫描等分析方法,可以刻画不同期次黄铁矿的结构和化学成分分带性,鉴别黄铁矿中可见金和不可见金的赋存状态(Reich et al., 2005; Sung et al., 2009; Deditius et al., 2011; Franchini et al., 2015)。在 EMPA、LA-ICP-MS 等分析基础上,结合光谱分析等方法可以确定 Au 是以何种形式、何种价态进入黄铁矿中以及 Au 在黄铁矿中的元素替换和占位(Fleet et al., 1993; Tarnocai et al., 1997; Chouinard et al., 2005; 叶甜等,2015)。使用 LA-ICP-MS 和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)联合分析测试方法,能够从微尺度揭示胶状黄铁矿微量元素组成及微尺度形貌学特征等成因信息(肖鑫等,2016)。将 LA-ICP-MS 分析技术与原位 S、Pb、Fe 同位素分析技术联用,可以约束黄铁矿中微量元素的活化-迁移行为,反演成矿流

体演化,示踪成矿物质来源(Cook et al., 2011; Agangi et al., 2013; Liu et al., 2015)。

2 LA-ICP-MS 分析黄铁矿在金矿床成因中的应用

2.1 黄铁矿中微量元素含量与分布

黄铁矿是热液活动最常见的产物,含有大量的微量元素,包括 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、As、Sb、Se、Hg、Te、Tl、Bi 等,它们在黄铁矿中主要以①固溶体的形式;②纳米级的不可见包裹体;③微米级的可见包裹体赋存在黄铁矿晶格或是黄铁矿中(Huston et al., 1995; Cook et al., 2009; 2011; Large et al., 2011; Ciobanu et al., 2012; 周伶俐等,2019)。

利用 LA-ICP-MS 时间分辨信号谱图可以直观有效地分辨微量元素在黄铁矿中的赋存形式。一般来说,若某元素的信号强度随剥蚀时间呈现平缓的直线,则表明该元素在黄铁矿中主要以固溶体的形式存在。如果某元素在时间分辨信号谱图上出现该元素峰值,则说明该元素在黄铁矿中以微米级矿物包裹体的形式存在。除了 LA-ICP-MS 微量元素点分析,近年来 LA-ICP-MS 元素面扫技术也在矿床成因方面得到了广泛应用(Large et al., 2009; 范宏瑞等,2018; 周伶俐等,2019)。相比于点分析,利用矿物原位微区元素面扫描分析技术能够直观地刻画元素在矿物中的二维(或三维)分布状态,揭示不同元素在矿物结晶时的耦合关系,有效约束不同阶段黄铁矿流体成分和物理化学条件变化(范宏瑞等,2018; 周伶俐等,2019; Wang et al., 2021)。

2.2 黄铁矿中 Au 赋存形式与 Au-As 耦合富集机制

对大部分热液金矿床特别是卡林型、类卡林型等以沉积岩为主要容矿岩石的金矿,黄铁矿中的 Au 和 As 含量通常具有明显的正相关关系,Au 主要以固溶体金或是纳米级不可见金赋存在黄铁矿中(Fleet et al., 1997)。前人通过 Au 溶解实验以及热力学模拟等表明,热液体系中 Au 主要以金氯或是金硫络合物的形式进行迁移,除了物理化学条件改变(如沸腾、流体混合等)造成体系失稳(pH 和硫逸度等的变化),黄铁矿对金络合物的吸附是 Au 沉淀的一个重要机制(Widler et al., 2002)。这一过程中,As 含量的高低,对 Au 的沉淀以及赋存形式有着明显的影响。在低 As 体系中,黄铁矿吸附金络合物并将其还原为 Au^0 ,从而在黄铁矿中形成自然金包裹体。在富 As 贫 Fe 条件下,As 置换 S 进入黄铁矿,使得黄铁矿

晶格发生畸变,从而使 Au 更容易进入黄铁矿晶格替换 Fe。As 的加入引起的晶格畸变极大地提高了黄铁矿吸附 Au 的效率,是 Au 富集的关键控制因素,并可能决定 Au 在黄铁矿中的溶解度。Reich 等(2005)首先证实了含 As 黄铁矿中可溶 Au 的最大量(C_{Au})取决于 As 含量(C_{As}),并提出黄铁矿的 Au 饱和度线:

$$C_{\text{Au}} = 0.02 \times C_{\text{As}} + 4 \times 10^{-5}$$

在该曲线之下,Au 主要以不可见 Au 的形式存在于黄铁矿晶格中;而在曲线之上,Au 主要以自然金或是金银等矿物包裹体形式出现(图 1)。

需要注意的是,近年来的研究发现黄铁矿中 Au 和 As 存在解耦现象。例如 Wu Y F 等(2021)通过黄铁矿微量元素研究证实在大桥造山型金矿床中存在纳米尺度上 Au 和 As 的解耦,具体表现为 Au 和 As 显示出不规则的同心环带但大部分呈明显解耦模式(图 2)。黄铁矿核部和幔部具有相似的结晶取向(图 2a~d),但与幔部相比,核部具有更细和不规则的化学分区,大量的黄铁矿微晶与 FeS_2 过饱和时的快速不平衡沉淀一致(图 2e~j)。在 FeS_2 过饱和流体环境下,黄铁矿成核速率远快于生长速率,黄铁矿快速成核,此时 Au 进入黄铁矿主要受黄铁矿晶格缺陷的控制,快速沉淀的黄铁矿由于具有高体积/表面积比,可以有效吸附或还原金离子,从而可以容纳大量的 Au(Wu Y F et al., 2021)。

2.3 黄铁矿结构与组成对热液成矿过程的指示

黄铁矿结构和微量元素的分布变化能够很好地

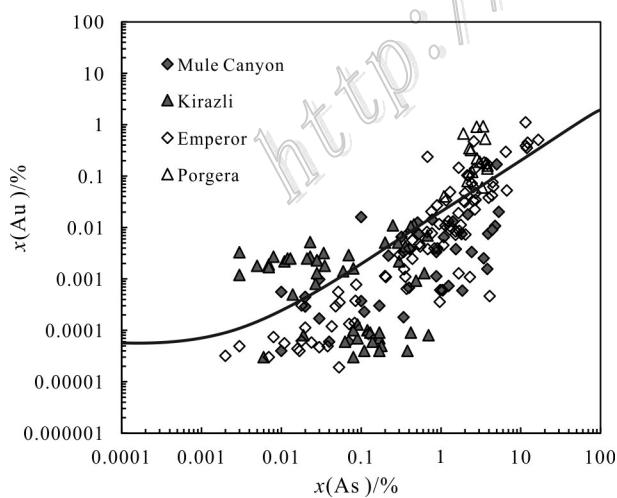


图 1 浅成低温热液型金矿黄铁矿 Au 和 As 含量的相关性
(据 Reich et al., 2005)

Fig. 1 Au-As plot of arsenian pyrite from epithermal Au deposits (after Reich et al., 2005)

反映成矿流体在不同阶段的成分以及物理化学性质(温度、盐度、 pH 、 $f(\text{S}_2)$ 、 $f(\text{O}_2)$ 等),故黄铁矿可以作为成矿流体性质的指示矿物(Cook et al., 2009; 周涛发等, 2010)。实验研究表明,流体中不同元素溶解度对温度变化敏感度存在差异,不同世代黄铁矿元素含量变化可能记录了流体温度引发的元素溶解度变化(Landtwing et al., 2005; Williams - Jones et al., 2014)。通常情况下,高温热液环境有利于黄铁矿缓慢生长,从而促使其晶体结构更有序,高温环境同时可以增加微量元素的扩散速率,使得大离子半径的元素(如 Tl、Hg)从结晶黄铁矿中出溶;而低温热液环境则能够加快黄铁矿的结晶,导致更多晶格缺陷的黄铁矿产出(Steadman et al., 2021)。盐度、 pH 、 $f(\text{S}_2)$ 、 $f(\text{O}_2)$ 等的改变也会影响某些元素的吸收。例如:Shen 等(2022)的研究表明,水体硫化条件及氧化还原条件的改变可以加速黄铁矿沉积过程中对海水汞的吸附速率,进而导致华南黑色泥岩地层中极富汞黄铁矿的产生;在中酸性-强酸性热液环境中(如 VMS、高硫浅成低温热液型)形成的黄铁矿,Co、Ni 的含量通常很低,而 Tl、Mn 含量通常可达数百 $\times 10^{-6}$ 级(Steadman et al., 2021)。

湘中地区是中国华南低温成矿域的重要组成部分,发育一系列重要的 Au-Sb 多金属矿床,如锡矿山 Sb 矿床、龙山 Au-Sb 矿床、古台山 Au-Sb 矿床、沃溪 Au-Sb-W 矿床以及玉横塘 Au 矿床等(Hu et al., 2017; Li et al., 2019)。玉横塘作为区内典型的金矿床,金以金-石英脉以及呈不可见金形式赋存在黄铁矿和毒砂中(Li et al., 2021)。玉横塘矿区发育 3 个阶段的黄铁矿,分别为成矿前沉积黄铁矿(Py1)、成矿期金-石英脉中黄铁矿(Py2a)和浸染状含不可见金黄铁矿(Py2b)以及成矿后呈他形粒状黄铁矿(Py3),其中 Py1 和 Py2a 黄铁矿显示孔洞以及环带等溶解-再沉淀特征结构。原位微量元素和硫同位素分析表明,Py1 和 Py2a 黄铁矿具有较低的金含量($<1.6 \times 10^{-6}$, $<4 \times 10^{-6}$)以及变化范围较大的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(15.6‰~25.8‰, -2.7‰~14.7‰),而 Py2b 黄铁矿显示出极高的金含量(可达 90×10^{-6})和较为均匀的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(0~5.3‰),表明金矿化可能与岩浆作用密切相关(Li et al., 2021)。Py2a 黄铁矿较低的金含量和溶解-再沉淀结构,表明流体渗透导致的溶解再沉淀过程,可能促进了硫化物晶格中不可见金的再活化。流体中富含的 CO_2 成分,可以作为缓冲剂,使得流体 pH 保持在稳定范围内,而由水-岩相

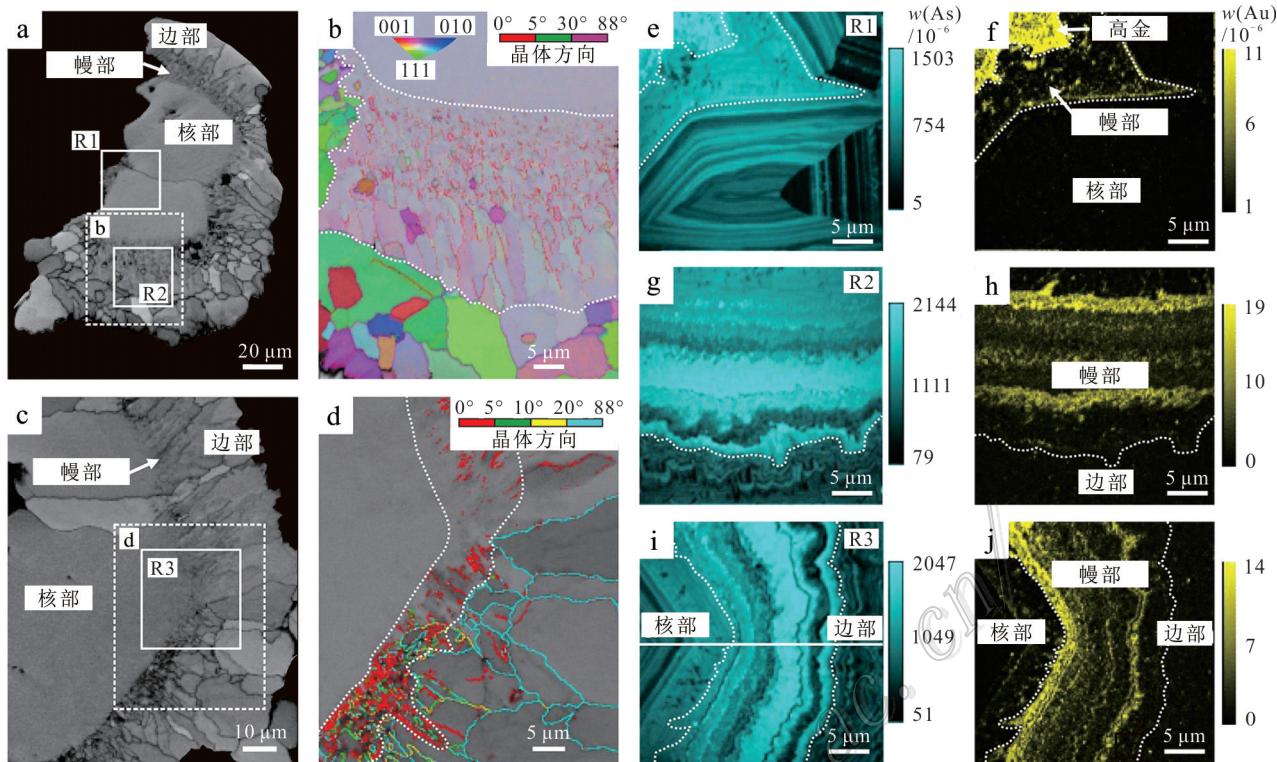


图2 大桥造山型金矿床中黄铁矿纳米尺度上Au和As的解耦

a、c. 电子背散射衍射(EBSD)对比图显示不同部位黄铁矿粒度和结构;b, 反极图显示黄铁矿不同部位晶向特征;d. 条带对比图显示幔部为低角度边界;e-j. NanoSIMS元素面扫显示不同黄铁矿区域(R1~R3)Au-As分布特征, 核部表现为韵律状和扇形环带, 幔部显示Au-As元素解耦(据 Wu Y F et al., 2021)

Fig. 2 Decoupling of Au and As at nanometer scale of pyrite in Daqiao orogenic gold deposit

a,c. Electron backscatter diffraction (EBSD) band contrast images showing grain size and texture of different pyrite zones; b. Z-direction inverse pole figure displaying similar crystallographic orientation of pyrite core and mantle; d. Band contrast image showing pyrite crystallites separated by low-angle boundaries within the mantle; e-j. Nanoscale secondary ion mass spectrometer As and Au mapping of three regions (R1~R3) shown in a and c. Note oscillations and sectors in cores, and concentric but decoupled Au-As in mantles (after Wu Y F et al., 2021)

互作用和 $f(O_2)$ 变化引起的流体成分变化可能是诱发溶解-再沉淀反应的主要因素, 这也与较大的硫同位素变化范围一致(Li et al., 2021)。Li等(2019)对古台山Au-Sb矿不同世代的黄铁矿和毒砂进行了原位微量元素研究, Zhou等(2021)对沃溪Au多金属矿床不同类型的黄铁矿进行了原位分析, 均显示在金主矿化阶段的黄铁矿中Au、Sb含量呈现出明显的正相关性, 表明硫化物中Sb的带入可以有效增强Au的富集(Li et al., 2019; Zhou et al., 2022), 为湘中地区Au-Sb多金属矿床中金的矿化提供了新证据。

此外研究表明, 黄铁矿中Co含量与温度具有正相关性(Román et al., 2019)。Wang等(2022)对中国南岭地区大坊金矿床发育的从早到晚三阶段黄铁矿LA-ICP-MS微量元素的研究表明, 金以不可见固溶体金的形式赋存在黄铁矿晶格中。黄铁矿元素面扫

也显示从核部到边部Au、Te、As、Sb等元素含量有明显的相关性, 呈现类似的振荡分带特征(图3a~e)。Co和Ni同样具有相似的分布特征(图3f~g), 并且在核部更加富集。而Pb和Bi等元素则呈不规则分布(图3h~i), 结合时间分辨信号谱图, 表明它们可能以矿物包裹体的形式存在于黄铁矿中(Wang et al., 2021)。从早到晚, 三期黄铁矿的Co含量呈不断下降趋势, 这与流体包裹体测温结果一致, 同样代表流体温度不断降低(Wang et al., 2021)。而对古台山Au-Sb矿床中不同世代黄铁矿Co含量的分析显示其具有先降低后升高的趋势, 暗示温度不是主要的影响因素, 而是可能受氧逸度控制, 这与黄铁矿中Se、Bi等元素先降低后升高的趋势一致, 共同指示了流体氧逸度先升高后降低的演化趋势(Feng et al., 2020)。

早子沟金矿位于中国秦岭地区, 金以不可见金

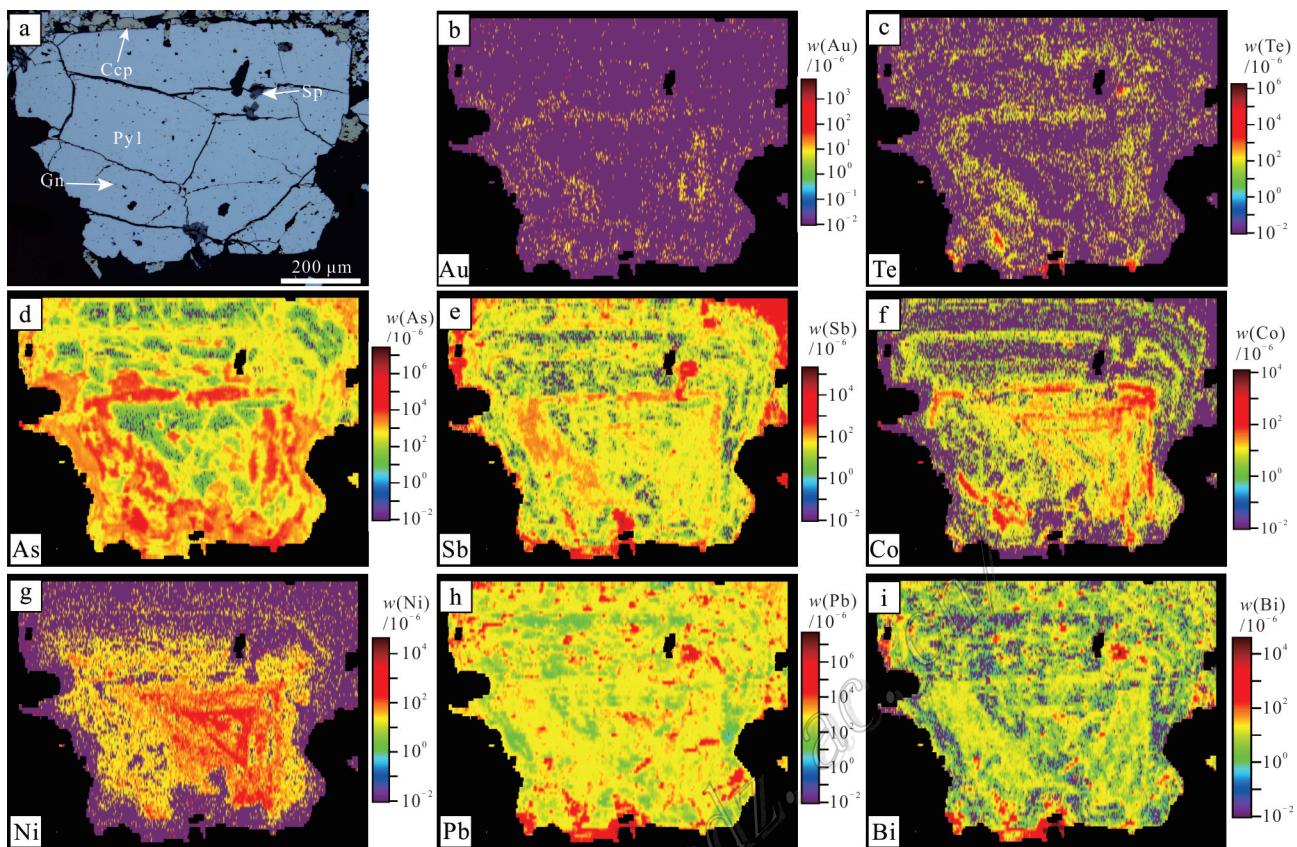


图3 大坊金矿中黄铁矿LA-ICP-MS元素面扫图(据Wang et al., 2021)

a. 大坊金矿床的黄铁矿颗粒;b~i. 大坊金矿床的黄铁矿颗粒中Au、Te、As、Sb、Co、Ni、Pb、Bi元素含量面扫图

矿物缩写:Ccp—黄铜矿;Gn—方铅矿;Py—黄铁矿;Sp—闪锌矿

Fig. 3 The LA-ICP-MS trace elements maps of pyrite from the Dafang gold deposit(after Wang et al., 2021)

a. Pyrite particles from the Dafang gold deposit; b-i. Elements contents of Au, Te, As, Sb, Co, Ni, Pb, Bi

Mineral abbreviations: Ccp—Chalcopyrite; Gn—Galena; Py—Pyrite; Sp—Sphalerite

的形式赋存在含砷黄铁矿和毒砂中,少量呈自然金赋存于石英脉中(Sui et al., 2020)。详细的岩相学研究表明,矿区发育3种类型黄铁矿:沉积岩中黄铁矿(Py-1a)、岩脉中黄铁矿(Py-1b)以及石英硫化物中黄铁矿(Py-2)。Py-1a黄铁矿为含As黄铁矿,LA-ICP-MS分析表明其明显富集Co、Ni、Cu、Sb、Au、Pb、W和Bi等元素,其Co/Ni比值小于1,Py-1b黄铁矿相对贫Co、Ni、Cu、Sb、Pb、W和Bi而更加富Au,其Co/Ni比值基本大于1。随着温度降低,热液中Co、Ni络合物从富Cl四面体络合物转变为贫Cl八面体络合物,络合物配位化学差异导致Co含量随温度下降而减少(Brugger et al., 2016)。此外,Py-2黄铁矿核部相对贫Au、As和Cu,边部富Au、As和Cu以及三者之间耦合关系指示了富成矿元素热液的多次注入(Sui et al., 2020)。

此外,胶东地区是中国重要的金矿聚集区,黄铁

矿常表现出碎裂、环带或增生结构。林祖苇等(2019)在三山岛金矿中识别出3个世代的黄铁矿,从早到晚,黄铁矿Co/Ni比值逐渐降低,与石英包裹体测温结果一致,反映出成矿温度不断下降。LA-ICP-MS分析结果显示黄铁矿中Te、Bi等元素的含量不断降低,指示了随着流体演化由早期相对富Te和Bi流体逐渐过渡到贫Te、Bi流体。而Au、Ag、Cu和Sb等元素的含量呈上升趋势,反映了晚阶段流体更加富集成矿元素。此外,不同阶段黄铁矿Pb/Bi比值差异明显,指示了可能存在多期热液活动。范宏瑞等(2018)对黑岗沟金矿中发育的黄铁矿LA-ICP-MS微量元素分析也表明,黄铁矿具有复杂的内部结构,核部贫As和Au,边部富As和Au,二者之间界线平直且截然。由此认为黄铁矿是在富As、Au热液流体中直接结晶形成,指示了矿床形成经历了两期流体的叠加作用,晚期富As、Au、Pb、Cu和Zn成矿流体对

于成矿具有重要意义。

2.4 黄铁矿微量元素示踪成矿物质来源, 约束矿床成因

黄铁矿微量元素组成可有效地反映成矿流体特征, 示踪成矿物质来源, 进而约束矿床成因。通过系统总结中国不同类型金矿床中黄铁矿微量元素组成特征, 严育通等(2012)提出不同类型金矿床黄铁矿具有不同的微量元素组成特征。一般来说岩浆热液型金矿床黄铁矿富含 Ti、Cr、Mo、Hg 等高中低温元素, 火山热液型金矿床黄铁矿富含 Mo 和 Sn 等中温元素, 变质热液型金矿床黄铁矿富含 Ti 和 Cr 等元素, 而卡林型金矿床黄铁矿则富含 Tl、Zn 和 Hg 等低溫元素。此外, Se、Te 等元素主要富含在火山、岩浆热液型金矿床中, Sb、Bi 等元素主要出现于变质热液型金矿床(严育通等, 2012)。在 Co-Ni-As 三元图解(图 4)中, 火山热液和岩浆热液金矿分布范围较为接近, 均分布在低 Ni 区域, 而卡林型金矿则分布在高 As、低 Co、Ni 区域。Keith 等(2018)研究则表明, Se 元素进入黄铁矿晶格主要受温度控制, 并利用 Se、Te 和 As 等元素区分了卡林型、造山型、斑岩型以及浅成低温热液型矿床中的黄铁矿。

以中国祁雨沟金矿床中黄铁矿微量元素成分研究为例, 阐释 LA-ICP-MS 硫化物微量元素对于矿床成因的指示意义。祁雨沟角砾岩型金矿床位于东秦岭熊耳山多金属矿集区中部, 近年来在深部 400 m 水平以下新发现了 189 号斑岩型金矿体(刘馨等,

2021)。金矿体主要赋存在花岗岩岩株内, 矿物组成以石英+黄铁矿为主, 伴有辉钼矿、黄铜矿、自然金、银金矿以及碲化物等, 其中粗粒黄铁矿是最重要的载金矿物。角砾岩型金矿化与斑岩型金矿化是否存在成因联系, 是一个重要的科学问题。通过对祁雨沟金矿不同矿体黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素的分析表明, 金均以纳米级自然金或是银金矿包裹体的形式进入黄铁矿, 少量为不可见金(Tang et al., 2021; Wu Q et al., 2021)。角砾岩筒和斑岩型金矿体中黄铁矿表现为相似的微量元素组成特征, Co/Ni 比值较高(>1), 指示二者具有密切成因联系(Tang et al., 2021)。相比角砾岩型, 斑岩型金矿化中黄铁矿具有更低的 Co、Ni 和其他相容元素含量(Ag、Pb、Zn、Te、Bi 和 Cu), 具有岩浆热液系统晚期流体的特征, 结合成岩成矿年龄、同位素和流体包裹体研究结果, 共同指示祁雨沟爆破角砾岩型和斑岩型金矿化作用同属同一岩浆热液成矿系统, 为岩浆活动早晚不同阶段的产物(Tang et al., 2021)。Sheng 等(2022)同样通过系统的黄铁矿微量元素研究, 识别出红庄-元岭金矿中黄铁矿具有典型岩浆热液特征, 表明矿床可能是石窑沟岩体出溶流体沿断裂运移形成的远端金矿化产物。此外, 对美国科罗拉多 Central City 脉状金银矿不同世代黄铁矿微量元素研究表明, 黄铁矿-石英阶段中黄铁矿明显富集 Co 和 Ni, 多金属硫化物阶段中黄铁矿含有较高的 Au、Cu、As、Pb、Ag 以及 Sb, 并且含有银金矿和方铅矿等矿物包体, Au-As、Co-Ni 等元素含量同样指示了成矿作用可能与斑岩侵入体有关(Alford et al., 2020)。

针对铜陵矿集区内新桥 Cu-Au 矿床中 Cu、Au 等金属来源以及矿床成因方面的争议, 周涛发等(2010)应用 LA-ICP-MS 矿床中不同类型黄铁矿进行了原位微量元素组成分析并识别出 3 种成因黄铁矿: 晚古生代沉积喷流成因胶状黄铁矿(Py I, 富含 Ti、Co、Ni、As、Se、Te 等元素, 贫 Cu、Pb、Zn、Au、Ag 等成矿元素)(图 5a~c)、燕山期构造变形-热液叠加改造黄铁矿(Py II, 继承胶状黄铁矿特征, 但含有少量成矿元素)和燕山期热液黄铁矿(Py III, Co、Ni、As 含量低, 而富含 Cu、Pb、Zn、Au、Ag 等成矿元素)(图 5d)。由此认为矿体形成经历了晚古生代沉积喷流期和燕山期热液期, 而成矿物质主要来自燕山期热液活动。

除此之外, 将黄铁矿原位微量元素与原位 Pb 同位素结合, 可以更加有效地约束矿床成矿物质来源

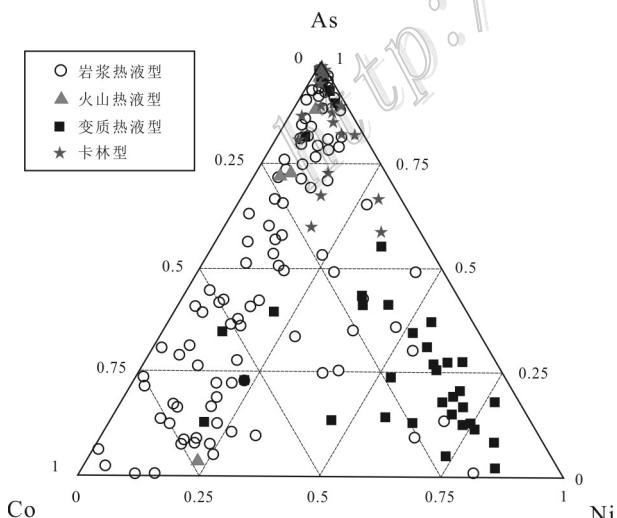


图 4 不同类型黄铁矿的 Co-Ni-As 图解(据严育通等, 2012)

Fig. 4 Co-Ni-As diagram of different genetic pyrites (after Yan et al., 2012)

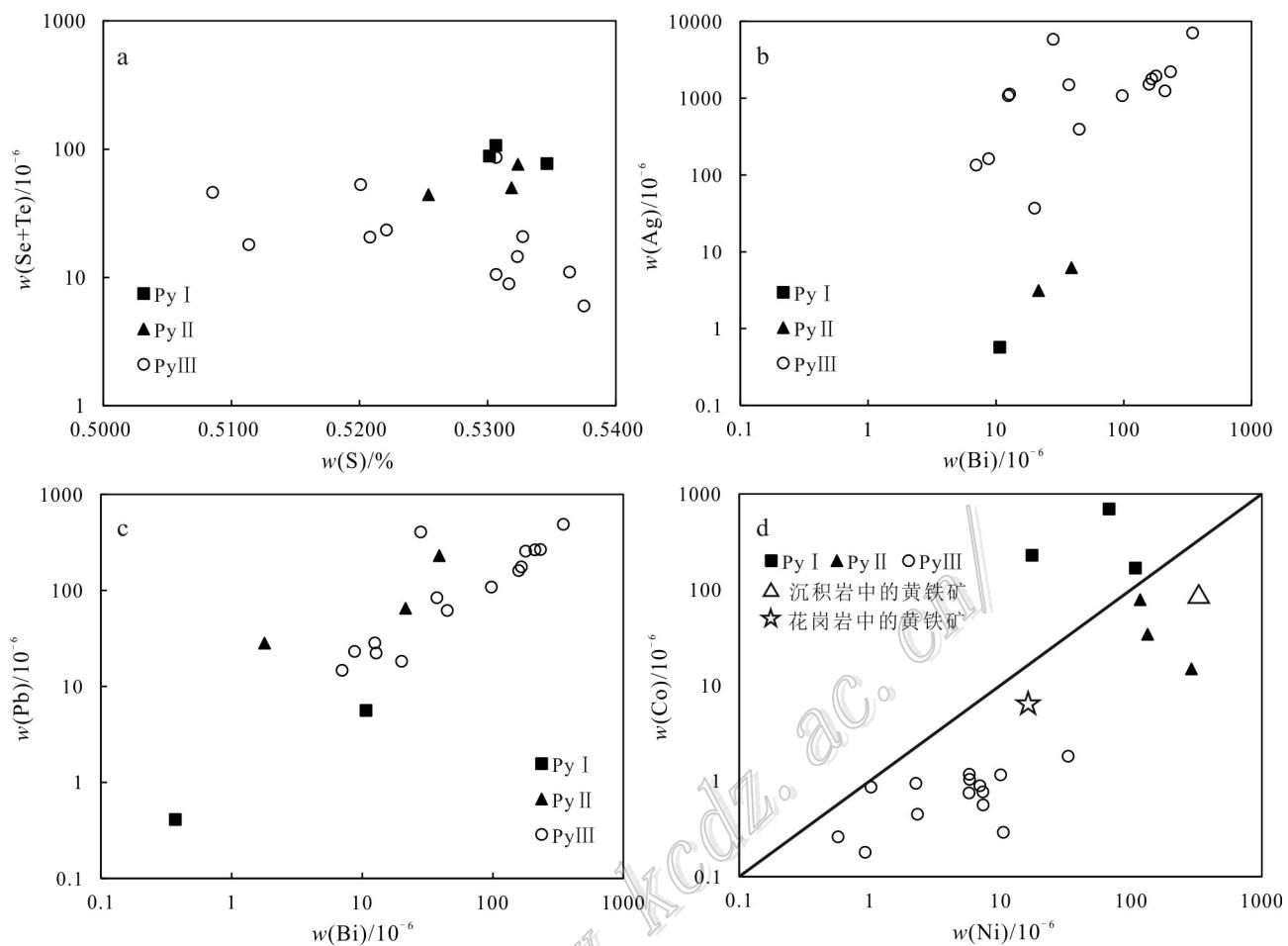


图5 安徽铜陵新桥矿床黄铁矿微量元素相关性图解(据周涛发等,2010)

Fig. 5 Correction of selected trace elements from Xinqiao deposit in Tongling, Anhui (after Zhou et al., 2010)

(Zhao Q Q et al., 2022)。枪马金矿位于中国小秦岭地区,矿床产出受太华群变质岩、岩浆岩、构造等多方面控制,关于成矿物质是来源于岩石圈地幔、古老变质基底亦或是沉积地层仍存有争议(Zhao S R et al., 2022)。与沉积黄铁矿高As含量不同,LA-ICP-MS微量元素分析发现不同阶段黄铁矿均显示低As含量。黄铁矿LA-ICP-MS原位铅同位素分析结果也显示,其组成明显有别于中元古代碎屑岩、碳酸盐岩地层以及晚中生代花岗岩,而与晚中生代岩石圈地幔成因的镁铁质岩脉大体一致,从而限定了枪马金矿可能形成于华北克拉通减薄破坏地幔物质上涌背景下(Zhao S R et al., 2022)。

3 LA-ICP-MS分析黄铁矿在金矿床勘查生产中的应用

3.1 成矿潜力评价与找矿靶区圈定

通过黄铁矿原位微量元素组成可以进行区域尺

度的金成矿潜力评价,进而实现“矿物地球化学找矿”。近年来在该方面涌现出一批重要研究成果,典型实例是评估沉积地层(黑色页岩、浊积岩、片岩等)对于造山型或卡林型金矿的成矿物质来源贡献(Large et al., 2007; 2009; 2011; 2012; Steadman et al., 2015; Gregory et al., 2015; Sack et al., 2018)。沉积成岩过程能够富集可观的金和其他微量元素,而成岩期的黄铁矿则是这些元素的最佳宿主。预先富集的成矿元素在后期热液改造、变质变形等作用影响下得以释放进入流体,随后在有利构造处沉淀成矿。因此,可以通过测定成岩黄铁矿中金和其他微量元素的含量来评估区域尺度的金成矿潜力(Large et al., 2011)。Sack等(2018)通过LA-ICP-MS与全岩分析结合的方法评估了加拿大Selwyn盆地的金成矿潜力,结果表明盆地内成岩黄铁矿具有显著异常的 $w(\text{Au}) (391 \times 10^{-9})$ 、 $w(\text{As}) (1489 \times 10^{-6})$ 、 $w(\text{Te}) (3.8 \times 10^{-6})$ 富集,与新西兰和澳大利亚造山型金矿区

的成岩黄铁矿相似,进而认为 Selwyn 盆地具备形成造山型金矿的必要条件:富金烃源岩、适宜的变质变形环境和相应的构造通道等。

合理划分矿床勘查类型、圈定找矿靶区关键在于对矿床成因类型的准确判断(赵亚辉等,2016)。Gregory 等(2019)通过黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素组成与机器学习结合,建立了矿床成因类型判别的“随机森林”模型(Random Forests)。来自 5 种不同矿床成因类型黄铁矿的 LA-ICP-MS 微量元素数据被用于“随机森林”模型的训练和创建,包括:铁氧化物铜金型(IOCG)、喷流沉积型(SEDEX)、火山成因块状硫化物型(VMS)、造山型金矿、斑岩型铜金矿等。使用来自相同成因类型矿床的附加微量元素数据对模型进行测试,“随机森林”模型的判别准确度高达 94.5% (图 6)。该“随机森林”模型有利于在矿产勘查初期更快、更准确地确定矿床成因类型,成为潜在高效的地球化学勘探工具。Belousov 等(2016)通过对西澳大利亚 Yilgarn 克拉通 30 多个造山型金矿和 5 个 VMS 型铜金矿的黄铁矿进行微量元素组成分析,提出通过利用黄铁矿微量元素组合判别金矿床成因类型,进一步确定矿床勘查类型,圈定找矿靶区。Belousov 等(2016)认为来自 VMS 型铜金矿的黄铁矿通常具有较高含量的 Sn、Se、Cu、Pb、Bi 和低含量的 Ni,且 Co>Ni、As>100×Au、Te>Au、Se>Te;而造山型金矿的黄铁矿具有较高含量的 Ni、As、Au、W、V 和 Cr。VMS 型铜金矿和造山型金矿中黄铁矿微量元素的组成差异可能与不同来源的成矿流体有关。根据 Au 与 As 或 Te 的元素组合可以将造山型金矿进一步细分为 Au-As 型和 Au-Te 型,Au-As 型和

Au-Te 型矿床中的黄铁矿具有显著不同的 Pb/Bi、Se/Te、Pb/Sb 和 Ti/Te 等比值。根据不同类型金矿中黄铁矿微量元素组成的差异,建立找矿勘查模型,已在西澳大利亚的几个钻孔成功验证。

3.2 反演流体演化、指导选矿生产

前人的研究表明,在含矿热液体系演化过程中,未发生完全重结晶的黄铁矿是记录流体化学行为的良好载体(Large et al., 2007; Hazarika et al., 2013; Wang et al., 2021)。Augustin 等(2019)通过对西非克拉通的 5 个造山型金矿进行黄铁矿和毒砂的原位微量元素研究,并对比单个矿床热液系统和区域尺度的金矿化耦合关系,进而限定区域尺度的流体演化和来源。研究表明,每个矿床都有其特定的演化特征,尽管区域尺度内造山型金矿的金属来源是多元混合的,但都强调了单一的区域尺度特定层位变质流体的重要贡献。成岩黄铁矿具有较低 As/Ag 和中等 Sb/Bi 比值,岩浆成因黄铁矿具有较低 As/Ag 和 Sb/Bi 比值,热液成因黄铁矿具有较高 As/Ag 比值和中等 Sb/Bi 比值(图 7)。As/Ag 与 Sb/Bi 的二元图(图 7)可以有效区分成岩、岩浆和热液成因的黄铁矿,并可用于造山型金矿的勘探。

位于巴布亚新几内亚的 Lihir 金矿(也称 Lado-lom 金矿)是世界上最大的低硫型浅成低温热液型金矿床,该矿床经历了复杂的热液演化过程:晚期富金、低硫浅成低温热液型矿化叠加在早期斑岩型蚀变之上。黄铁矿是该矿床最为重要的载金矿物,Sykor 等(2018)通过对该矿床不同成矿热液阶段的黄铁矿进行 LA-ICP-MS 微量元素分析,为认识成矿流体的演化提供了新证据。与浅成低温热液期的黄铁矿相比,高温岩浆热液期形成的早期粗粒黄铁矿

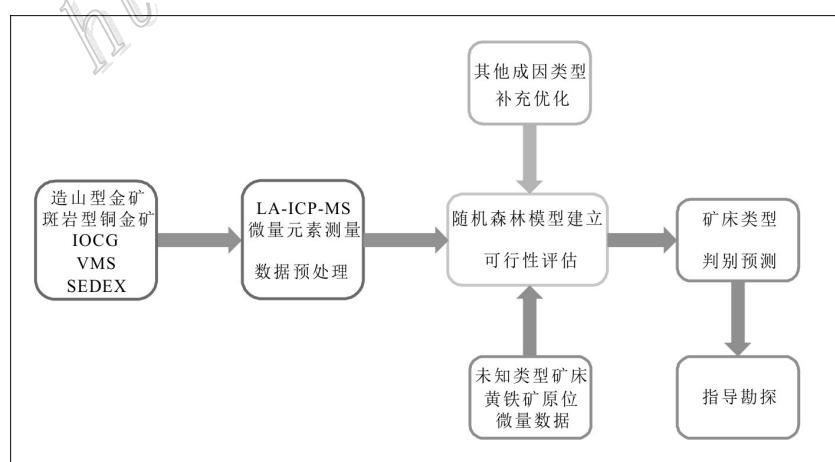


图 6 随机森林模型判别预测流程图(据 Gregory et al., 2019 修改)

Fig. 6 Flow chart of discriminant prediction of stochastic forest model (after Gregory et al., 2019)

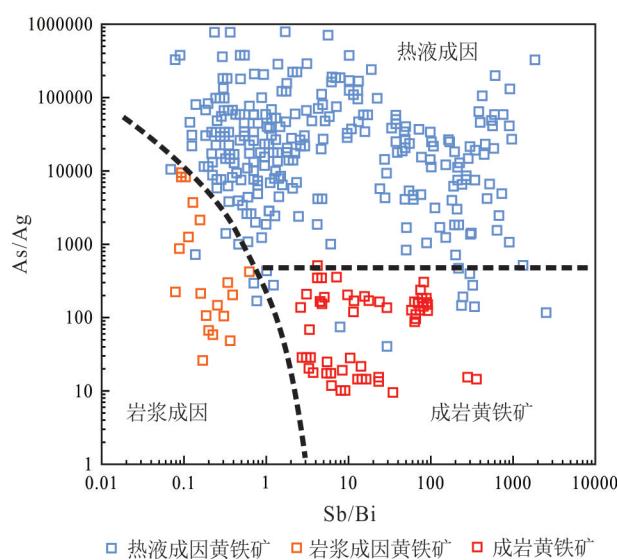


图7 不同成因类型黄铁矿As/Ag-Sb/Bi二元判别图(据Augustin et al., 2019修改)

Fig. 7 As/Ag versus Sb/Bi plot of different types of pyrite (modified after Augustin et al., 2019)

中含金(平均为 0.5×10^{-6})和微量元素较低,但Co、Ni、Se等元素除外(图8a);而浅成低温热液条件下形成的具有振荡环带状黄铁矿通常具有高含量的金(平均为 10×10^{-6})及较高含量的微量元素(As、Mo、Ag、Sb、Au、Tl)组成(图8a)。经历热液复合叠加的黄铁矿具有相对较粗的颗粒和溶解再沉淀的反应边结构, $w(\text{Au})$ 平均为 3×10^{-6} (图8b)。因此,寻找规模产出具有振荡环带状和反应边结构的黄铁矿是有利的找矿方向。不同热液阶段黄铁矿微量元素含量的

差异表明流体成分变化可能是由于流体混合、沸腾、水岩反应等过程引起。Sykora等(2018)还强调了黄铁矿微量元素分析对于Lihir金矿选矿生产的重要意义:在热液复合叠加型黄铁矿颗粒中,金和其他微量元素仅在其边缘带富集,这意味着针对该类型矿石仅需较短时间的氧化和浸出即可释放大量的金。

LA-ICP-MS微量元素分析技术在矿山尾矿所蕴关键金属的潜力评估也有一定的应用。随着矿产资源的开采利用,选矿过程产生的大量尾矿除占用国土资源、污染环境外也增加了企业的生产成本。在碳中和、碳达峰背景下,加强对尾矿资源的综合利用既是环保需要也是经济生产需要(顾晓薇等,2022)。传统“全岩湿法浸出”实验尽管能够初步查明尾矿中的金属含量,但也存在一些局限性:检测限较高,某些关键金属可能被过度稀释而不能检出;关键金属赋存状态难以表征等。如前所述,LA-ICP-MS技术具有高分辨率、低检测限、多元元素同时检测等优点。Velásquez等(2020)对智利Los Sulfatos斑岩型铜金矿床的尾矿黄铁矿进行微量元素组成测试,表明Co、La、Au、Ag、Te等关键金属以矿物包裹体的形式赋存在尾矿黄铁矿中。尾矿黄铁矿中 $w(\text{Co})$ 最高可达24 000 g/t, $w(\text{La})$ 高达4 000 g/t, $w(\text{Au})$ 最高可达4 g/t。因此,对斑岩型铜金矿而言,尾矿中的黄铁矿可以成为该类矿床今后开采中用以探索关键金属的主要目标,为关键金属潜在的供给源之一。通过高分辨率的矿物表征分析,有利于查明尾矿中关键金属的含量和赋存形式,进而实现采矿生产绿色发展。

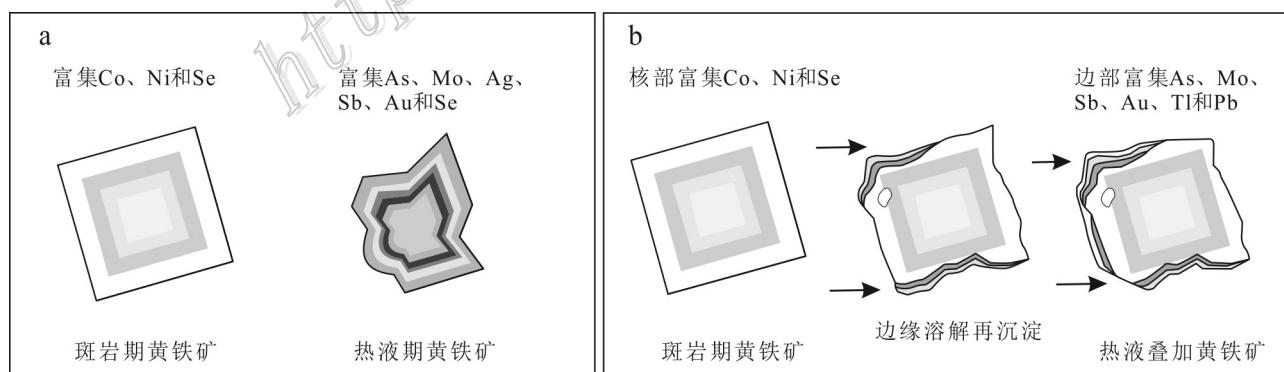


图8 Lihir金矿中黄铁矿微量元素相对富集示意图(据Sykora et al., 2018修改)

a. 斑岩期和热液黄铁矿微量元素组成与分布;b. 热液叠加黄铁矿核部与边部微量元素组成与分布

Fig. 8 Schematic summary diagram of comparative trace element enrichment in pyrite from the Lihir gold deposit (modified after Sykora et al., 2018)

a. The trace elements of porphyry pyrite grains and epithermal pyrite grains; b. The trace elements of composite pyrite grain cores and rims

4 结论与展望

如前所述,LA-ICP-MS 原位微区分析技术具有高空间分辨率、低检出限、经济高效等突出优点,且经过多年的发展如分析流程不断优化、矿物标样的研发等,显著降低了分析技术的系统误差并克服了严重的基体效应等问题,已广泛应用到包括地球科学在内的诸多领域。前人利用黄铁矿 LA-ICP-MS 原位微量元素分析在矿床成因方面取得了一系列重要的研究成果。通过直接测定黄铁矿中微量元素含量和时间分辨信号谱图可以确定微量元素在黄铁矿中的分布赋存状态、元素耦合关系(尤其是 Au-As 耦合),探讨元素进入黄铁矿机理和富集过程;对不同世代、不同结构黄铁矿的微量元素含量变化可以示踪成矿流体在不同阶段的成分变化以及物理化学性质,反演成矿流体演化规律;黄铁矿中典型元素(组合或比值)可以反映源区性质,示踪成矿物质来源,进而约束矿床成因。通过对黄铁矿中微量元素特征的研究和成矿规律的总结,可进一步应用到找矿勘查方面,指导区域成矿潜力和靶区圈定等。

未来工作在上述基础之上,有以下几个方面可供参考:① 进一步优化开发硫化物标样,降低基体效应误差,建立标样标准以便进行不同数据对比;② 多手段联合技术开发,可将 LA-ICP-MS 分析技术与 BSE、SEM、TEM 等分析技术结合,从而建立从宏观(厘米级)到微观(纳米级)不同尺度下元素含量与赋存分布状态,辅以同位素分析等其他分析方法,可以有效刻画金矿床形成的精细过程,对于约束成矿金属来源特别是金富集沉淀机制有重要意义;③ 重点关注影响黄铁矿微量元素含量的内在因素和成因机理,如生长速度等是否影响矿物的微量元素,可从实验模拟和理论计算等方面开展研究。此外,强化不同学科领域科学家的深入合作,综合利用不同领域资料数据,将地质基础与工业生产相结合,有望在成矿理论、找矿勘查以及选矿生产等方面取得创新,并为矿业绿色可持续发展提供支撑。

References

- Agangi A, Hofmann A and Wohlgemuth-Ueberwasser C C. 2013. Pyrite zoning as a record of mineralization in the Ventersdrop contact reef, Witwatersrand Basin, South Africa[J]. *Econ. Geol.*, 108 (6): 1243-1272.
- Alford L, Gysi A P, Hurtig A C, Monecke T and Pfaff K. 2020. Porphyry-related polymetallic Au-Ag vein deposit in the Central City district, Colorado: Mineral paragenesis and pyrite trace element chemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 119: 103295.
- Augustin J and Gaboury D. 2019. Multi-stage and multi-sourced fluid and gold in the formation of orogenic gold deposits in the world-class Mana district of Burkina Faso-Revealed by LA-ICP-MS analysis of pyrites and arsenopyrites[J]. *Ore Geology Reviews*, 104: 495-521.
- Belousov I, Large R R, Meffre S, Danyushevsky L V, Steadman J and Beardmore T. 2016. Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, western Australia: Implications for gold and copper exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 79: 474-499.
- Brugger, J L, Liu W, Etschmann B, Mei Y, Sherman D M and Testemale D. 2016. A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits[J]. *Chemical Geology*, 447: 219-253.
- Chew D, Drost K, Marsh J H and Petrus J A. 2021. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology[J]. *Chemical Geology*, 559: 119917.
- Chouinard A, Williams-Jones A E, Leonardson R W Hodgson C J, Silva P, Tellez C, Vega J and Rojas F. 2005. Geology and genesis of the multistage high-sulfidation epithermal Pascua Au-Ag-Cu deposit, Chile and Argentina[J]. *Econ. Geol.*, 100(3): 463-490.
- Ciobanu C L, Cook N J, Utsunomiya S, Kogagwa M, Green L, Gilbert S and Wade B. 2012. Gold-telluride nanoparticles revealed in arsenic-free pyrite[J]. *American Mineralogist*, 97(8-9): 1515-1518.
- Cook N J, Ciobanu C L and Mao J W. 2009. Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougu gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China)[J]. *Chemical Geology*, 264(1-4): 101-121.
- Cook N J, Ciobanu C L, Danyushevsky L V and Gilbert S. 2011. Minor and trace elements in bornite and associated Cu-(Fe)-sulfides: A LA-ICP-MS study bornite mineral chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21): 6473-6496.
- Cook N J, Ciobanu C L, George L, Zhu Z Y, Wade B and Ehrig K. 2016. Trace element analysis of minerals in magmatic-hydrothermal ores by laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: Approaches and opportunities[J]. *Minerals*, 6(4): 111.
- Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, Norman M, Large R, McGoldrick P and Shelley M. 2011. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by Laser Ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11(1): 51-60.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Ewing R C, Chryssoulis S L, Venter D and Kesler S E. 2009. Decoupled geochemical behavior of As and Cu in hydrothermal systems[J]. *Geology*, 37(8): 707-710.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Reich M, Kesler S E, Ewing R C, Hough R and Walshe J. 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite[J]. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 32-46.
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Chryssoulis S L,
- Agangi A, Hofmann A and Wohlgemuth-Ueberwasser C C. 2013. Pyrite zoning as a record of mineralization in the Ventersdrop contact reef, Witwatersrand Basin, South Africa[J]. *Econ. Geol.*, 108 (6): 1243-1272.
- Alford L, Gysi A P, Hurtig A C, Monecke T and Pfaff K. 2020. Porphyry-related polymetallic Au-Ag vein deposit in the Central City district, Colorado: Mineral paragenesis and pyrite trace element chemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 119: 103295.
- Augustin J and Gaboury D. 2019. Multi-stage and multi-sourced fluid and gold in the formation of orogenic gold deposits in the world-class Mana district of Burkina Faso-Revealed by LA-ICP-MS analysis of pyrites and arsenopyrites[J]. *Ore Geology Reviews*, 104: 495-521.
- Belousov I, Large R R, Meffre S, Danyushevsky L V, Steadman J and Beardmore T. 2016. Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, western Australia: Implications for gold and copper exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 79: 474-499.
- Brugger, J L, Liu W, Etschmann B, Mei Y, Sherman D M and Testemale D. 2016. A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits[J]. *Chemical Geology*, 447: 219-253.
- Chew D, Drost K, Marsh J H and Petrus J A. 2021. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology[J]. *Chemical Geology*, 559: 119917.
- Chouinard A, Williams-Jones A E, Leonardson R W Hodgson C J, Silva P, Tellez C, Vega J and Rojas F. 2005. Geology and genesis of the multistage high-sulfidation epithermal Pascua Au-Ag-Cu deposit, Chile and Argentina[J]. *Econ. Geol.*, 100(3): 463-490.
- Ciobanu C L, Cook N J, Utsunomiya S, Kogagwa M, Green L, Gilbert S and Wade B. 2012. Gold-telluride nanoparticles revealed in arsenic-free pyrite[J]. *American Mineralogist*, 97(8-9): 1515-1518.
- Cook N J, Ciobanu C L and Mao J W. 2009. Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougu gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China)[J]. *Chemical Geology*, 264(1-4): 101-121.
- Cook N J, Ciobanu C L, Danyushevsky L V and Gilbert S. 2011. Minor and trace elements in bornite and associated Cu-(Fe)-sulfides: A LA-ICP-MS study bornite mineral chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21): 6473-6496.
- Cook N J, Ciobanu C L, George L, Zhu Z Y, Wade B and Ehrig K. 2016. Trace element analysis of minerals in magmatic-hydrothermal ores by laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: Approaches and opportunities[J]. *Minerals*, 6(4): 111.
- Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, Norman M, Large R, McGoldrick P and Shelley M. 2011. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by Laser Ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11(1): 51-60.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Ewing R C, Chryssoulis S L, Venter D and Kesler S E. 2009. Decoupled geochemical behavior of As and Cu in hydrothermal systems[J]. *Geology*, 37(8): 707-710.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Reich M, Kesler S E, Ewing R C, Hough R and Walshe J. 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite[J]. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 32-46.
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Chryssoulis S L,

- Walshe J and Ewing R C. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140(1): 644-670.
- Deol S, Deb M, Large R R and Gilbert S. 2012. LA-ICPMS and EPMA studies of pyrite, arsenopyrite and loellingite from the Bhukia-Jagpura gold prospect, southern Rajasthan, India: Implications for ore genesis and gold remobilization[J]. *Chemical Geology*, 326-327: 72-87.
- Ding L H, Yang G, Xia F, Lenehan C E, Qian G J, McFadden A, Brugge J, Zhang X H, Chen G R and Pring A. 2011. A LA-ICP-MS sulfide calibration standard based on a chalcogenide glass[J]. *Mineralogical Magazine*, 75(2): 279-287.
- Eggins S M, Kinsley L P J and Shelley J M G. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS[J]. *Applied Surface Science*, 127-129(1): 278-286.
- Fan H R, Li X H, Zuo Y B, Chen L, Liu S, Hu F F and Feng K. 2018. In-situ LA-(MC)-ICPMS and (Nano) SIMS trace elements and sulfur isotope analyses on sulfides and application to confine metallogenetic process of ore deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3479-3496(in Chinese with English abstract).
- Feng Y, Zhang Y, Xie Y, Shao Y and Lai C. 2020. Pyrite geochemistry and metallogenetic implications of Gutaishan Au deposit in Jiangnan Orogen, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 117: 103298.
- Fernández B, Claverie F, Pécheyran C and Donard O F. 2007. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 26(10): 951-966.
- Fleet M E, Chryssoulis S L, MacLean P J, Davidson R and Weisener C G. 1993. Arsenian pyrite from gold deposits; Au and As distribution investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS[J]. *The Canadian Mineralogist*, 31(1): 1-17.
- Fleet M E and Mumin A H. 1997. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis[J]. *American Mineralogist*, 82(1-2): 182-193.
- Franchini M, McFarlane C, Maydagán L, Reich M, Lentz D R, Meinert L and Bouvier V. 2015. Trace metals in pyrite and marcasite from the Agua Rica porphyry-high sulfidation epithermal deposit, Catamarca, Argentina: Textural features and metal zoning at the porphyry to epithermal transition[J]. *Ore Geology Reviews*, 66: 366-387.
- Gaboardi M and Humayun M. 2009. Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: Implications for matrix-independent standardization[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(9): 1188-1197.
- Gray A L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry[J]. *Analyst*, 110(5): 551-556.
- Gregory D D, Large R R, Halpin J A, Lounejeva E, Lyons T W, Wu S, Danyushevsky L, Sack P J, Chappaz A, Maslennikov V V and Bull S W. 2015. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales[J]. *Econ. Geol.*, 110(6): 1389-1410.
- Gregory D D, Cracknell M J, Large R R, McGoldrick P, Kuhn S, Maslennikov V V, Baker M J, Fox N, Belousov I, Figueroa M C, Steadman J A, Fabris A J and Lyons T W. 2019. Distinguishing ore deposit type and barren sedimentary pyrite using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry trace element data and statistical analysis of large data sets[J]. *Econ. Geol.*, 114(4): 771-786.
- Gu X W, Ai Y Y, Zhao J Q and Sun W. 2022. Present situation of resource utilization of iron tailings [J/OL]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1-29(in Chinese with English abstract).
- Guillong M, Horn I and Günther D. 2003. A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd: YAG laser for laser ablation ICP-MS[J]. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 18(10): 1224-1230.
- Günther D, Frischknecht R, Heinrich C A and Kahlert H J. 1997. Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(9): 939-944.
- Günther D and Heinrich C A. 1999. Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd: YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(9): 1369-1374.
- Hazarika P, Mishra B, Chinnasamy S S and Bernhardt H J. 2013. Multi-stage growth and invisible gold distribution in pyrite from the Kundarkocha sediment-hosted gold deposit, eastern India[J]. *Ore Geology Reviews*, 55: 134-145.
- Hong J X, Zhang H Y, Yuan Y, Wang J C, Wang F Y, Liu J J and Zhao Q Q. 2021. Textures and trace element geochemistry of magnetite in the Beiya gold deposit, SW China[J]. *Geological Journal*, 56(8): 4366-4379.
- Horn I and Günther D. 2003. The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: Implications for LA-ICP-MS[J]. *Applied Surface Science*, 207(1): 144-157.
- Hu R Z, Fu S L, Huang Y, Zhou M-F, Fu S H, Zhao C H, Wang Y J, Bi X W and Xiao J F. 2017. The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenetic domain: Reviews and a new geodynamic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 9-34.
- Hu Z C, Gao S, Liu Y S, Hu S H, Chen H H and Yuan H L. 2008. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(8): 1093-1101.
- Hu Z C, Liu Y S, Chen L, Zhou L, Li M, Zong K Q, Zhu L Y and Gao S. 2011. Contrasting matrix induced elemental fractionation in NIST SRM and rock glasses during laser ablation ICP-MS analysis at high spatial resolution[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(2): 425-430.
- Huston D L, Sie S H, Suter G F, Cooke D R and Both R A. 1995. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta³⁴ S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal sys-

- tems[J]. *Econ. Geol.*, 90(5): 1167-1196.
- Jackson S E. 2001. The application of Nd:YAG lasers in LA-ICP-MS [A]//Laser-Ablation-ICPMS in the Earth sciences: principles and applications[C]. Mineralogical Association of Canada. 29-45.
- Jochum K P and Stoll B. 2008. Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA-(MC)-ICP-MS: Successes and outstanding needs[J]. *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*, 40: 147-168.
- Ke Y Q, Zhang L Y, Zheng H T, Chai X N and Hu S H. 2010. An investigation on laser ablation behavior of sulfide minerals in LA-ICP-MS microanalysis[J]. *Metallurgical Analysis*, 30: 417-419(in Chinese with English abstract).
- Keith M, Smith D J, Jenkin G R T, Holwell D A and Dye M D. 2018. A review of Te and Se systematics in hydrothermal pyrite from precious metal deposits: Insights into ore-forming processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 96: 269-282.
- Kroslakova I and Günther D. 2007. Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22 (1): 51-62.
- Landtwing M R, Pettke T, Halter W E, Heinrich C A, Redmond P B, Einaudi M T and Kunze K. 2005. Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids: The Bingham porphyry[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1): 229-243.
- Large R R, Maslennikov V V, Robert F, Danyushevsky L V and Chang Z. 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia[J]. *Econ. Geol.*, 102(7): 1233-1267.
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov V, Meffre S, Gilbert S, Bull S, Scott R, Emsbo P, Thomas H, Singh B and Foster J. 2009. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits[J]. *Econ. Geol.*, 104(5): 635-668.
- Large R R, Bull S W and Maslennikov V V. 2011. A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits[J]. *Econ. Geol.*, 106(3): 331-358.
- Large R R, Thomas H, Craw D, Henne A and Henderson S. 2012. Diagenetic pyrite as a source for metals in orogenic gold deposits, Otago Schist, New Zealand[J]. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 55(2): 137-149.
- Large R R, Halpin J A, Danyushevsky L V, Maslennikov V V, Bull S W, Long J A, Gregory D D, Lounejeva E, Lyons T W, Sack P J, McGoldrick P J and Calver C R. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 389(1): 209-220.
- Leng C B. 2017. Genesis of Hongshan Cu polymetallic large deposit in the Zhongdian area, NW Yunnan: Constraints from LA-ICP-MS trace elements of pyrite and pyrrhotite[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(6):162-175(in Chinese with English abstract).
- Li W, Cook N J, Xie G Q, Mao J W, Ciobanu C L, Li J W and Zhang Z Y. 2019. Textures and trace element signatures of pyrite and arsenopyrite from the Gutaishan Au-Sb deposit, South China[J]. *Mineralium Deposita*, 54(4): 591-610.
- Li W, Cook N J, Xie G Q, Mao J W, Ciobanu C L and Fu B. 2021. Complementary textural, trace element, and isotopic analyses of sulfides constrain ore-forming processes for the slate-hosted Yuhengtang Au deposit, South China[J]. *Econ. Geol.*, 116 (8): 1825-1848.
- Lin Z W, Zhao X F, Xiong L and Zhu Z X. 2019. In-situ trace element analysis characteristics of pyrite in Sanshandao gold deposit in Jiaodong Peninsula: Implications for ore genesis[J]. *Advances in Earth Science*, 34(4): 399-413(in Chinese with English abstract).
- Liu X, Yan J M, Wu S K, Wan L M and Ye H S. 2021. Wall rock alteration and trace elements of pyrite in Qiyugou No. 189 porphyry gold deposit in western Henan Province and their constraints on metallogenetic process[J]. *Geological Bulletin of China*, 40(9): 1530-1546(in Chinese with English abstract).
- Liu Y, Hu K, Han S C and Sun Z H. 2015. The nature of ore-forming fluids of the Carlin-type gold deposit in Southwest China: A case from the Zimudang gold deposit[J]. *Resource Geology*, 65(2): 136-159.
- 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[J]. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34-43.
- Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, Gao C C, Gao S, Xu J and Chen H H. 2010. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 55(15): 1535-1546.
- Liu Y S, Hu Z C, Li M and Gao S. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples[J]. *Chinese Science Bulletin*, 58(32): 3863-3878(in Chinese with English abstract).
- Longerich H P, Jackson S E and Günther D. 1996. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(9): 899-904.
- Luo T. 2018. Further investigation of elemental fractionation in LA-ICP-MS: Implication for non-matrix-matched analysis of the in situ U-Pb dating of accessory minerals(dissertation for PhD)[D]. Director: Hu Z C. Wuhan: China University of Geosciences. 1-129(in Chinese with English abstract).
- Mank A J G and Mason P R D. 1999. A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(8): 1143-1153.
- Martin A J, McDonald I, Jamieson J W, Jenkin G R, McFall K A, Piercy G, MacLeod C J and Layne G D. 2021. Mineral-scale variation in the trace metal and sulfur isotope composition of pyrite: Implications for metal and sulfur sources in mafic VMS deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 1-23.
- Mavrogonatos C, Voudouris P, Zaccarini F, Klemme S, Berndt J, Tarantola A, Melfos V and Spry P G. 2020. Multi-stage introduction of

- precious and critical metals in pyrite: A case study from the Kynos Hill and Pagoni Rachi porphyry / epithermal prospects, NE Greece[J]. *Minerals*, 10(9): 784.
- Müller W, Shelley M, Miller P and Broude S. 2009. Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(2): 209-214.
- Norman M, Robinson P and Clark D. 2003. Major-and trace-element analysis of sulfide ores by laser-ablation ICP-MS, solution ICP-MS, and XRF: New data on international reference materials[J]. *The Canadian Mineralogist*, 41(2): 293-305.
- Norris A and Danyushevsky L. 2018. Towards estimating the complete uncertainty budget of quantified results measured by LA-ICP-MS[J]. Goldschmidt: Boston, MA, USA.
- Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Palenik C S, Chrysoulis S L and Ewing R C. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11): 2781-2796.
- Román N, Reich M, Leisen M, Morata D, Barra F and Defitius A P. 2019. Geochemical and micro-textural fingerprints of boiling in pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 246: 60-85.
- Russo R E, Mao X L, Borisov O V and Liu H. 2000. Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(9): 1115-1120.
- Sack P J, Large R R and Gregory D D. 2018. Geochemistry of shale and sedimentary pyrite as a proxy for gold fertility in the Selwyn basin area, Yukon[J]. *Mineralium Deposita*, 53(7): 997-1018.
- Shaheen M E, Gagnon J E and Fryer B J. 2012. Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences[J]. *Chemical Geology*, 330: 260-273.
- Shen J, Algeo T J and Feng Q. 2022. Mercury isotope evidence for a non-volcanic origin of Hg spikes at the Ordovician-Silurian boundary, South China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 594: 117705.
- Sheng Y M, Tang L, Zhang S T, Zhao Y, Santosh M, Li J J and Hu X K. 2022. Distal gold mineralization associated with porphyry system: The case of Hongzhuang and Yuanling deposits, East Qinling, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 104701.
- Steadman J A, Large R R, Meffre S, Olin P H, Danyushevsky L V, Gregory D D, Belousov I, Lounejeva E, Ireland T R and Holden P. 2015. Synsedimentary to early diagenetic gold in black shale-hosted pyrite nodules at the Golden Mile deposit, Kalgoorlie, Western Australia[J]. *Econ. Geol.*, 110(5): 1157-1191.
- Steadman J A, Large R R, Olin P H, Danyushevsky L V, Meffre S, Huston, D, Fabris A, Lisitsin V and Wells T. 2021. Pyrite trace element behavior in magmatic-hydrothermal environments: An LA-ICPMS imaging study[J]. *Ore Geology Reviews*, 128: 103878.
- Sui J X, Li J W, Hofstra A H, O'Brien H, Lahaye Y, Yan D, Li Z K and Jin X Y. 2020. Genesis of the Zaozigou gold deposit, West Qinling orogen, China: Constraints from sulfide trace element and stable isotope geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 122: 103477.
- Sung Y H, Brugger J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, and Nugus M. 2009. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, eastern Goldfields Province, western Australia[J]. *Mineralium Deposita*, 44(7): 765-791.
- Sykora S, Cooke D R, Meffre S, Stephanov A S, Gardner K, Scott R, Selley D and Harris A C. 2018. Evolution of pyrite trace element compositions from porphyry-style and epithermal conditions at the Lihir gold deposit: Implications for ore genesis and mineral processing[J]. *Econ. Geol.*, 113(1): 193-208.
- Sylvester P J. 2008. Matrix effects in laser ablation-ICP-MS[M]/Laser ablation ICP-MS in the earth sciences: Current practices and outstanding issues. Québec, QC, Canada: Mineralogical Association of Canada. 40: 67-78.
- Tarnocai C A, Hattori K and Cabri L J. 1997. "Invisible" gold in sulfides from the Campbell mine, Red Lake greenstone belt, Ontario: Evidence for mineralization during the peak of metamorphism[J]. *Canadian Mineralogist*, 35 (4): 805-8015.
- Tang L, Zhao Y, Zhang S T, Sun L, Hu X K, Sheng Y M and Zeng T. 2021. Origin and evolution of a porphyry-breccia system: Evidence from zircon U-Pb, molybdenite Re-Os geochronology, in situ sulfur isotope and trace elements of the Qiyugou deposit, China[J]. *Gondwana Research*, 89: 88-104.
- Ulrich T, Long D G F, Kamber B S and Whitehouse M J. 2011. In situ trace element and sulfur isotope analysis of pyrite in a Paleoproterozoic gold placer deposit, Pardo and Clement Townships, Ontario, Canada[J]. *Econ. Geol.*, 106(4): 667-686.
- Velásquez G, Carrizo D, Salvi S, Vela I, Pablo M and Pérez A. 2020. Tracking cobalt, REE and gold from a porphyry-type deposit by LA-ICP-MS: A geological approach towards metal-selective mining in tailings[J]. *Minerals*, 10(2): 109.
- Wang F Y, Ge C, Ning S Y, Nie L Q, Zhong G X and White N C. 2017. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3422-3436(in Chinese with English abstract).
- Wang H, Wang F Y and Sheng Z Q. 2019. The laser ablation behavior and rate of minerals with different Mohshardnesses in LA-ICP-MS analysis[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 38(1): 113-120 (in Chinese with English abstract).
- Wang K X, Zhai D G, Liu J J and Wu H. 2021. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Dafang gold deposit, South China: Implications for ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104507.
- Widler A M and Seward T M. 2002. The adsorption of gold (I) hydro-sulphide complexes by iron sulphide surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(3): 383-402.
- Williams-Jones A E, and Migdisov A A. 2014. Experimental constraints on the transport and deposition of metals in ore-forming hydrothermal systems[J]. Society of Economic Geologists, Special Publication, 18: 77-95.
- Wilson S A, Ridley W I and Koenig A E. 2002. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(4): 406-409.
- Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Ballhaus C, Berndt J, Stotter née Pali-

- ulionyte V and Meisel T. 2007. Synthesis of PGE sulfide standards for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 154(5): 607-617.
- Wu Q, Zhao T P, Chen W T, Gao X Y, Meng L and Qiu W J. 2021. Origin of the Qiyugou gold deposit in the southern margin of the North China Craton: Insights from trace elements of pyrite and mineralogy of Bi-minerals[J]. Ore Geology Reviews, 133: 104085.
- Wu S T, Xu C X, Simon K, Xiao Y Land Wang Y P. 2017. Study on ablation behaviors and ablation rates of a 193 nm ArF excimer laser system for selected substrates in LA-ICP-MS analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 36(5): 451-459(in Chinese with English abstract).
- Wu Y F, Evans K, Hu S Y, Fougerouse D, Zhou M F, Fisher L A, Guagliardo P and Li J W. 2021. Decoupling of Au and As during rapid pyrite crystallization[J]. Geology, 49(7): 827-831.
- Wu Y F, Evans K, Fisher L A, Zhou M F, Hu S Y, Fougerouse D, Large R R and Li J W. 2020. Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 276: 345-362.
- Wu Y F, Fougerouse D, Evans K, Reddy S M, Saxe D W, Guagliardo P and Li J W. 2019. Gold, arsenic and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics[J]. Geology, 47(7): 641-644.
- Xiao X, Zhou T F, Fan Y, Xie J and Zhang L J. 2016. LA-ICP-MS in situ trace elements and FE-SEM analysis of pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S deposit in Tongling, Anhui and its constraints on the ore genesis[J]. Acta Petrologica Sinica, (2): 369-376(in Chinese with English abstract).
- Xie Y L, Chen W, Mei L L, Li Y Y, Wang H J, Wang A G, Xie X Y and Xu X X. 2010. Mineral assemblage, gold and silver occurrence and process properties of Nongruri gold deposit of Tibet[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 32(5): 543-551(in Chinese with English abstract).
- Yan Y T, Li S R, Jia B J, Zhang N and Yan L N. 2012. Composition typomorphic characteristics and statistic analysis of pyrite in gold deposits of different genetic types[J]. Earth Science Frontiers, 19 (4): 214-226(in Chinese with English abstract).
- Yang W, Lin Y, Hao J, Zhang J, Hu S and Ni H. 2016. Phosphorus-controlled trace element distribution in zircon revealed by NanoSIMS[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 171 (3): 1-16.
- Yang L Q, Deng J, Wang Z L, Guo L N, Li R H, Groves D I, Danyushevsky L V, Zhang C, Zheng X L and Zhao H. 2016. Relationships between gold and pyrite at the Xincheng gold deposit, Jiadong Peninsula, China: Implications for gold source and deposition in a brittle epizonal environment[J]. Econ. Geol., 111(1): 105-126.
- Yang L Q, Wang Q F, Large R R, Fougerouse D, Mukherjee I, Zhang Q Z and Deng J. 2022. Texture and geochemistry of pyrite from the Jinya, Nakuang and Gaolong gold deposits in the Youjiang Basin: Implications for basin-scale gold mineralization[J]. Mineralium Deposita, 1-24.
- Ye T and Li N. 2015. The application of pyrite LA-ICP-MS trace element analysis to gold deposits[J]. Chinese Journal of Geology, 50 (4): 1178-1199(in Chinese with English abstract).
- Yuan J H, Zhan X C, Hu M Y, Zhao L H and Sun D Y. 2015. Characterization of matrix effects in microanalysis of sulfide minerals by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry based on an element pair method[J]. Spectroscopy & Spectral Analysis, 35(2): 512-518(in Chinese with English abstract).
- Yuan J H. 2011. Application research of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in in-situ microanalysis of minerals(dissertation for Master degree)[D]. Supervisor: Zhan X C. Beijing: China Academy of Geological Sciences. 1-63(in Chinese with English abstract).
- Zhang H Y, Su L, Wang J, Yang L M, Wang D C, Hu X L, Song Y T and Xiong L. 2019. Study on LA-ICP-MS determination of trace elements in sulfide minerals[J]. Hans Journal of Chemical Engineering and Technology, 9(5): 401-409(in Chinese with English abstract).
- Zhang J, Deng J, Chen H Y, Yang L Q, Cooke D, Danyushevsky L and Gong Q J. 2014. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Chang'an gold deposit, Sanjiang region, China: Implication for ore-forming process[J]. Gondwana Research, 26(2): 557-575.
- Zhang S C, Wang W T, Fang D and Liu H Z. 2016. In situ analysis of pyrite with LA-ICP-MS[J]. Modern Mining, 32 (9): 195-198(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y Y, Zhen S M, Wang D Z, Liu J J, Wang J, Zha Z J and Bai H J. 2022. In situ trace elements and sulfur isotopes of sulfides in the Dabaiyang Te-Au deposit, Hebei Province, China: Implications for Au remobilization from pyrite[J]. Ore Geology Reviews, 140: 104626.
- Zhao Q Q, Zhai D G, Williams-Jones A E and Liu J J. 2022. Trace element and isotopic (S, Pb) constraints on the formation of the giant Chalukou porphyry Mo deposit, NE China[J]. American Mineralogist, <https://doi.org/10.2138/am-2022-8142>.
- Zhao S R, Li Z K, Zhao X F, Lin H T, Duan Z and Wu X J. 2022. New constraints on genesis of the Qiangma gold deposit, southern North China Craton: Evidence from rutile U-Pb dating, pyrite trace element composition and S-Pb isotopes[J]. Ore Geology Reviews, 141: 104647.
- Zhao Y H, Tang W G, Fu Q H, and Qin Y J. 2016. Simple analysis of genesis of mineral deposit in influence on dividing exploration types in Pb-Zn deposit[J]. Acta Geologica Sinica, 90(10): 2897-2907(in Chinese with English abstract).
- Zhong R C, Deng Y, Li W B, Danyushevsky L V, Cracknell M J, Belousov I, Chen Y J and Li L M. 2021. Revealing the multi-stage ore-forming history of a mineral deposit using pyrite geochemistry and machine learning-based data interpretation[J]. Ore Geology Reviews, 133: 104079.

- Zhou L L, Zeng Q D, Sun G T, Duan X X, Bonnelli C, Riegler T, Long D G F and Kamber B. 2019. Laser ablationInductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) elemental mapping and its applications in ore geology[J]. Acta Petrologica Sinica, 35(7): 1964-1978(in Chinese with English abstract).
- Zhou T F, Zhang L J, Yuan F, Fan Y and Cooke D R. 2010. LA-ICP-MS in situ trace element analysis of pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S deposit in Tongling, Anhui, and its constraints on the ore genesis[J]. Earth Science Frontiers, 17(2): 306-319(in Chinese with English abstract).
- Zhou Z, Yonezu K, Imai A, Tindell T, Li H and Gabo-Ratio J A. 2022. Trace elements mineral chemistry of sulfides from the Woxi Au-Sb-W deposit, southern China[J]. Resource Geology, 72(1): e12279.
- Zhu L Y, Liu Y S, Hu Z C, Hu Q H, Tong X R, Zong K Q, Chen H H 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[J]. Geostand & Geoanalytical Research, 37(2): 207-229.
- Zong K Q, Liu Y S, Gao C G, Hu Z C, Gao S and Gong H J. 2010. In situ U-Pb da-ting and trace element analysis of zircons in thin sections of eclogite: Refining constraints on the ultra high-pressure metamorphism of the Sulu terrane, China[J]. Chemical Geology, 269(3-4): 237-251.

附中文参考文献

- 范宏瑞,李兴辉,左亚彬,陈雷,刘尚,胡芳芳,冯凯. 2018. LA-(MC)-ICPMS和(Nano) SIMS 硫化物微量元素和硫同位素原位分析与矿床形成的精细过程[J]. 岩石学报, 34(12): 3479-3496.
- 顾晓薇,艾莹莹,赵昀奇,孙维. 2022. 铁尾矿资源化利用现状[J]. 中国有色金属学报, 1-29. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220112.1844.002.html>.
- 柯于球,张路远,郑洪涛,柴辛娜,胡圣虹. 2010. 硫化物矿物 LA-ICP-MS 微区分析激光剥蚀行为研究[J]. 冶金分析, 30(增): 417-419.
- 冷成彪. 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约[J]. 地学前缘, 24(6): 162-175.
- 林祖革,赵新福,熊乐,朱照先. 2019. 胶东三山岛金矿床黄铁矿原位微区微量元素特征及对矿床成因的指示[J]. 地球科学进展, 34(4): 399-413.
- 刘馨,闫建明,吴少魁,万利敏,叶会寿. 2021. 豫西祁雨沟189号斑岩型金矿床围岩蚀变和黄铁矿微量元素特征及其对成矿过程的约束[J]. 地质通报, 40(9): 1530-1546.
- 刘勇胜,胡兆初,李明,高山. 2013. LA-ICP-MS 在地质样品元素分析中的应用[J]. 科学通报, 58(36): 3753-3769.
- 罗涛. 2018. LA-ICP-MS 分析过程中元素分馏效应机理及其在副矿物 U-Pb 年代学中的应用研究(博士论文)[D]. 导师:胡兆初. 武汉:中国地质大学.1-129.
- 汪方跃,葛粲,宁思远,聂利青,钟国雄,Noel C. 2017. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用[J]. 岩石学报, 33(11): 3422-3436.
- 王辉,汪方跃,盛兆秋. 2019. LA-ICP-MS 分析中不同莫氏硬度矿物激光剥蚀行为及剥蚀速率研究[J]. 岩石矿物学杂志, 38(1): 113-120.
- 吴石头,许春雪, Klaus S, 肖益林, 王亚平. 2017. 193 nm ArF 准分子激光系统对 LA-ICP-MS 分析中不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率探究[J]. 岩矿测试, 36(5): 451-459.
- 肖鑫,周涛发,范裕,谢杰,张乐骏. 2016. 安徽铜陵新桥铜硫金矿床的成因: 来自两类黄铁矿微形貌学, 地球化学特征的证据[J]. 岩石学报, 32(2): 369-376.
- 谢玉玲,陈伟,李腊梅,李应栩,王化军,王爱国,谢向阳,许兴祥. 2010. 西藏弄如日金矿矿石矿物组成, 金银赋存状态及工艺特性[J]. 北京科技大学学报, 32(5): 543-551.
- 严育通,李胜荣,贾宝剑,张娜,闫丽娜. 2012. 中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J]. 地学前缘, 19(4): 214-226.
- 叶甜,李诺. 2015. 黄铁矿原位 LA-ICP-MS 微量元素分析在金矿床中应用[J]. 地质科学, 50(4): 1178-1199.
- 袁继海,詹秀春,胡明月,赵令浩,孙冬阳. 2015. 基于元素对研究激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析硫化物矿物的基体效应[J]. 光谱学与光谱分析, 35(2): 512-518.
- 袁继海. 2011. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱在矿物原位微区分析中的应用研究(硕士学位论文)[D]. 导师:詹秀春.北京:中国地质科学院.1-63.
- 张红雨,苏犁,王静,杨立明,王大川,胡小兰,宋颖潭,熊璐. 2019. LA-ICP-MS 原位测定硫化物矿物微量元素的方法研究[J]. 化学工程与技术, 9(5): 401-409.
- 章守成,王文挺,方德,刘涵子. 2016. 黄铁矿 LA-ICP-MS 原位测试与分析[J]. 现代矿业, 32(9): 195-198.
- 赵亚辉,唐卫国,傅群和,秦雅静. 2016. 矿床成因类型对铅锌矿床勘查类型划分的影响[J]. 地质学报, 90(10): 2897-2907.
- 周伶俐,曾庆栋,孙国涛,段晓侠, Bonnelli C, Riegler T, Long D G F, Kamber B. 2019. LA-ICPMS 原位微区面扫描分析技术及其矿床学应用实例[J]. 岩石学报, 35(7): 1964-1978.
- 周涛发,张乐骏,袁峰,范裕, Cooke D R. 2010. 安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的制约[J]. 地学前缘, 17(2): 306-319.