

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*

范宏瑞^{1,2,3} 李兴辉^{1,2} 左亚彬^{1,2} 陈蕾⁴ 刘尚^{1,2} 胡芳芳^{1,2,3} 冯凯^{1,2}

FAN HongRui^{1,2,3}, LI XingHui^{1,2}, ZUO YaBin^{1,2}, CHEN Lei⁴, LIU Shang^{1,2}, HU FangFang^{1,2,3} and FENG Kai^{1,2}

1. 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

3. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029

4. 岩石圈演化国家重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

1. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Institutions of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

4. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2018-02-05 收稿, 2018-07-10 改回.

Fan HR, Li XH, Zuo YB, Chen L, Liu S, Hu FF and Feng K. 2018. In-situ LA-(MC)-ICPMS and (Nano)SIMS trace elements and sulfur isotope analyses on sulfides and application to confine metallogenic process of ore deposit. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3479-3496

Abstract In-situ micro-analyses on sulfides currently include LA-ICPMS spot analysis, LA-ICPMS and (Nano)SIMS mapping of trace elements, in-situ sulfur isotope spot analysis and mapping by SIMS, NanoSIMS, as well as LA-MC-ICPMS. Those analytical methods can effectively obtain the contents and abundance maps of trace elements, sulfur isotopic ratios and distribution in sulfides at different stages, which combined with time-resolved spectra data and analysis of trace element correlations have significant implications on the research of fine metallogenic process. The analytical results are essential for the understanding of the behavior and occurrence of metallogenic elements, element substitution, source of ore-forming fluids and sulfur, chemical banding of ore mineral and genetic model of ore deposit. During in-situ trace elemental and isotopic analyses on sulfides by LA-ICPMS, LA-MC-ICPMS, SIMS and NanoSIMS, it is necessary to reduce the systematic error of instrument and analytical method, and overcome the potential matrix effect and isotope fractionation.

Key words LA-(MC)-ICPMS; (Nano)SIMS; Trace element; Sulfur isotope; Sulfide; Metallogenic process; Ore deposit

摘要 硫化物微区原位分析技术包括 LA-ICPMS 定点微量元素分析、LA-ICPMS 和(Nano)SIMS 微量元素面扫描分析, 以及 SIMS、NanoSIMS 和 LA-MC-ICPMS 原位硫同位素点分析和面扫描。这些分析方法可以有效地获取不同期次硫化物微量元素含量、丰度分布图像、硫同位素比值和分布特征。结合微区时间分辨信号谱图、微量元素相关性分析等, 在矿床学的成矿元素行为与赋存状态、成矿元素置换反应、成矿流体与硫的来源、矿石矿物的化学分带性、矿床成因模型等研究中有着重要的应用前景, 以探讨矿床的精细成矿过程。硫化物原位微量元素和同位素 LA-(MC)-ICPMS 和(Nano)SIMS 分析, 需要降低仪器和分析方法的系统误差, 克服严重的基体效应和同位素分馏效应。

关键词 LA-(MC)-ICPMS; (Nano)SIMS; 微量元素; 硫同位素; 硫化物; 成矿过程; 金属矿床

中图法分类号 P578.2; P597.2

* 本文受国家重点研发计划项目(2016YFE0203000)和国家自然科学基金项目(41672094)联合资助。

第一作者简介: 范宏瑞, 男, 1963年生, 研究员, 矿床地球化学与岩石学专业, E-mail: fanhr@mail.iggcas.ac.cn

矿石是矿床学研究的主要对象,特别是矿石矿物的结构构造、成分和同位素等研究,是揭示成矿元素迁移-富集机理及矿床成因的基础。近年来随着测试仪器的进步而兴起的矿物微区原位分析,为精细且翔实地刻画流体成矿机理和元素迁移-富集过程提供了可能(Cook *et al.*, 2009b, 2016; Maslennikov *et al.*, 2010; Large *et al.*, 2009; Sung *et al.*, 2009; Thomas *et al.*, 2011; Ye *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2011; Winderbaum *et al.*, 2012; Reich *et al.*, 2013; Peterson and Mavrogenes, 2014; Zhang *et al.*, 2014; Li and Li, 2016; Zhu *et al.*, 2016; Gourcerol *et al.*, 2018a)。

硫化物普遍存在于各类金属矿床中,通常是有用金属元素(Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Mo、Fe、Ni、Co和PGE等)的重要载体。通过微区原位手段分析不同阶段、不同世代、不同结构构造的硫化物微量元素含量,不但可以探讨元素的迁移、富集规律(Barker *et al.*, 2009; Ciobanu *et al.*, 2009; Cook *et al.*, 2009a, 2011; Ulrich *et al.*, 2011; Deol *et al.*, 2012),还可以估算其形成温度、压力和氧逸度等物理化学条件(Maslennikov *et al.*, 2010; Reich *et al.*, 2011);元素面扫描(mapping)、线扫描分析可以直观地揭示主量、痕量和微量元素在各期硫化物中的元素组合及其空间分布规律,进而研究成矿流体演化(Tanner *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2016; Gourcerol *et al.*, 2018b)。硫化物内某些微量元素组合、含量及比值等指标性参数,可用来指示硫化物成因,区分不同期次的矿化活动,例如,黄铁矿Co、Ni、Te和Co/Ni、S/Se、Se/Tl和Se/Te比值,闪锌矿Fe、Mn、Cd、Ga、Ge、In及Fe/Zn、Zn/Cd、Ga/In、Ge/In比值等(Cook *et al.*, 2009b; Ye *et al.*, 2011; Makoundi *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2015)。

硫化物的硫同位素组成是正确分析成矿物质来源和了解成矿作用机理的重要内容,而且有助于建立金属矿床的成因模型。因此,硫同位素地球化学(如硫的来源、运移和沉淀的机制)在成矿学中的应用,已成为矿床学研究的一个基础内容。而显微尺度获得的硫化物原位硫同位素信息,是重建矿物形成过程,揭示矿物生长和重结晶特征,深入探讨成矿物质来源和成矿机理等问题的关键指标(Crowe *et al.*, 1990; Hu *et al.*, 2003; Bendal *et al.*, 2006; Barker *et al.*, 2009; Xue *et al.*, 2013; Tanner *et al.*, 2016; Yan *et al.*, 2018)。与元素微区分析类似,近年来发展的硫同位素微区分析技术,包括原位点分析和面扫描(mapping),已广泛应用到多种地质样品研究中,例如研究海底成岩/热液环境、岩浆演化和不同类型金属矿床成因(Large *et al.*, 2009; Ubide *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2016; Gourcerol *et al.*, 2018b)。

1 硫化物原位微量元素和硫同位素分析方法

1.1 原位硫化物微量元素分析

固体样品微区分析一直是分析科学领域关注的前沿。避免繁琐、耗时的湿法化学消解过程,而对固体样品直接进

行原位(*in situ*)微量元素分析,是分析化学家研究的热点(Günther *et al.*, 2000)。20世纪80年代中后期,Gray (1985)和Arrowsmith (1987)率先在无机微量分析最新成就—等离子体质谱仪的基础上,结合激光进样方法,开创了LA-ICP-MS固体分析新技术。近20年来,这一方法被引进用来对地质样品微量元素和同位素进行分析、成像,已广泛应用于氧化物、硅酸盐和碳酸盐矿物微量元素的测定,但对于硫化物矿物微量元素绝对含量的测定仍然是一个难点,从而制约着用于硫化物相关金属矿床成因研究。LA-ICPMS硫化物微量元素分析的测试精度,很大程度上受标样选择和严重的基体效应影响(Sylvester, 2008),是亟需解决的难题。

应用LA-ICPMS分析硫化物矿物的微量元素曾广泛采用的外标是NIST 600系列的硅酸盐基体标样,出于基体效应和内标元素的考虑,Wilson *et al.* (2002)提出的Fe-Cu-Zn硫化物标准样品USGS MASS-1也被广泛使用,以Fe充当内标。在Sylvester (2008)的实验中,MASS-1相较NIST 610随剥蚀时间的推移信号衰减更快,采用NIST 610充当外标校正MASS-1的分析数值,大多数元素(如Cu、Zn、Ag、Pt)的标准误差<5%,Au为10%,Co为16%,Ni为25%,S为40%。足以说明以NIST 600系列为外标校正硫化物样品时,在部分微量元素和S上的基体效应非常严重。制作硫化物标准样品取代硅酸盐标样是消除基体效应的重要途径。澳大利亚塔斯马尼亚大学国家矿产研究中心(CODES)研制出的混合硫化物标样STDGL2b-2是作为比USGS MASS-1更加优化的外标,以支持对更多金属元素和亲石元素的标定(Danyushevsky *et al.*, 2011)。STDGL2b-2是掺杂微量元素的混合硫化物基体标样,混合了质量比为1:3的闪锌矿标样CZn-1和磁黄铁矿标样RTS-4,以12:22锂硼酸盐和浓度为60.6%的硝酸锂溶液为助熔剂,在Pt-Au坩埚中逐渐升温,最终高温熔融成为可供XRF测量的硅酸盐熔片。此外,上述混合物在加入坩埚之前,预先使多微量元素溶液在坩埚中蒸干,以此为标样提供更广泛的微量元素背景。STDGL2b-2中的大多数元素含量具有良好的均匀性,但对Se、Tl、Au和Pt元素,需要对标样进行多次测量以求得平均浓度。该标样使用Fe或Pb做内标时,除了W、Zn和Cd,大多数元素无需引进校正因子。STDGL2b-2在测量硫化物时的精确度无疑优于NIST 600系列,从而解决了标样和基体效应难题(Danyushevsky *et al.*, 2011),导致该项技术在矿床领域得以更广泛地应用。

与此同时,Ding *et al.* (2011)发表了硫化物标样IMER-1的制作流程和测试结果。IMER-1是掺杂了微量元素的Fe-Cu-Zn硫化物混合标样,均匀分散在硫化物基体的硫族玻璃Ge₂₈Sb₁₂S₆₀上。鉴于微量元素的浓度<1×10⁻⁶,为降低相对标准偏差,Ding *et al.* (2011)建议激光束斑>60μm为宜。IMER-1标样的特色在于,可以使用S作为内标,而且避免了挥发性元素在标样制作过程中的流失。利用LA-ICPMS分析硫化物微量元素时,消除基体效应的另一个方法是使用飞秒

表1 澳大利亚矿床与地球科学研究中心激光剥蚀等离子质谱分析仪器部分参数(据 Large *et al.*, 2009)Table 1 Instrumental parameters of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in the Centre for Ore Deposit and Earth Sciences (CODES), Australia (after Large *et al.*, 2009)

激光剥蚀等离子质谱分析仪器部分参数		
质谱仪型号	Agilent 4500 四极杆等离子质谱仪	
激光器型号	New Wave 213-nm 固态激光器	
激光器剥蚀腔体积	~2.5 cm ³	
清洗时间	<2s	
能量密度	4~5 J·cm ⁻²	
分析	定点分析/定量分析	线扫描/半定量分析
束斑直径	标样: 100 μm; 待测样品: 25~40 μm	标样: 100 μm; 待测样品: 15 或 25 μm
激光发射频率	标样: 10Hz; 待测样品: 5Hz	标样: 10Hz; 待测样品: 10Hz
标准样品	外标: STDGL2b2; 内标: Fe	外标: STDGL2b2; 内标: Fe
采集时间	大多数元素 0.02s; 硅酸盐主量元素 Mg、Al、Si、Ca 和 S: 0.005s; 硅酸盐微量元素 Zr、Ba、La、Th、U 和 Cd: 0.01s; Se、Mo 和 Ag: 0.1s; Te: 0.2s; Au: 0.4s	大多数元素 0.002s; Se: 0.004s; Ag、Te 和 Au: 0.04s
扫描时间	~1.5s	~0.2s
剥蚀深度	~0.5 μm	~5 μm
线扫描速率	15 μm/s 或 25 μm/s (与束斑一致)	

激光器,因为飞秒激光器的基体效应比纳秒激光器更小,例如利用飞秒激光器与 MC-ICPMS 联机测量氧化物、硫化物和硅酸盐矿物的同位素比值都很少受到基体效应的影响 (Sylvester, 2008)。Velásquez *et al.* (2012) 利用飞秒 LA-ICPMS 测量黄铁矿中 Au 和 Cu 的含量,实验结果显示,采用 NIST SRM 610 作为外标,无论对磁黄铁矿标样 Po-726,还是黄铜矿标样 Cpy-RM 进行标定,硅酸盐基体标样和硫化物基体标样信号强度的偏差比纳秒激光器有了极大改善,如 Po-726 与 NIST SRM 610 的相对灵敏度差为 13%,而同为硫化物标样的 MASS-1 与 NIST SRM 610 的相对灵敏度差为 44%。这意味着即使没有足够的硫化物基体标样,以 NIST SRM 600 系列标准样品为外标也可以在飞秒 LA-ICPMS 分析中获得良好的精度。

在 LA-ICPMS 硫化物微量元素单点分析基础上, Large *et al.* (2009) 最早建立了针对硫化物,利用 LA-Q-ICPMS 面扫描(mapping)获取微量元素丰度图像的方法。这一方法建立于澳大利亚矿床与地球科学研究中心(CODES)激光剥蚀等离子质谱分析设备,采用 Agilent 4500 四极杆等离子质谱仪和 New Wave 213nm 固态激光器,仪器参数详见表 1,这里着重介绍硫化物微量元素丰度成像的过程。微量元素丰度图像由一系列平行的线扫描集成,根据待测样品的大小,线扫描激光束斑的直径为 15 μm 或 25 μm,线扫描行距与束斑直径一致。激光发射频率为 10Hz,取决于束斑直径,线扫描速率为 15 μm/s 或 25 μm/s,以此保证每个位置被剥蚀 10 次。一个像素相当于 5 μm,一个束斑直径为 25 μm 的点相当于 5 个连续的像素。线扫描的间隔时间为 13s,典型的微量元素图像分析需要 1~2h。线扫描时进行标样的定量分析。数据处理可视化的过程为,分别对每个元素的信号进行:(1) 标样校正,即减去线扫描前后两次标样中该元素的漂移值;(2) 中值滤波,去掉某元素扫描时间内信号的峰值;(3) 背景校正,

减去某元素的平均背景值;(4) 经过背景校正的信号计数若低于标准偏差,则取为标准偏差的计数;(5) 利用对数色标来指示元素丰度。为了降低误差,在实验开始之前需要对待测样品选定区域进行预剥蚀(Woodhead *et al.*, 2007)。

空间分辨率是 LA-ICPMS 微量元素面扫描分析的重要问题,其受到仪器硬件、激光参数等因素的制约。如果激光器的清洗时间很长,剥蚀腔内就容易发生样品混合作用,这将会降低线扫描、纵深扫描信号及微量元素丰度分布图像所能反映的空间分辨率 (Woodhead *et al.*, 2007); 较低的束斑直径可以增高空间分辨率,但同时会提高检测限、延长接收时间 (Ulrich *et al.*, 2009)。微量元素丰度分布图像的空间分辨率可以达到微米尺度(束斑直径 157 μm, Woodhead *et al.*, 2007),但随束斑直径而改变。束斑直径为 80 μm、40 μm 和 30 μm,在特定的扫描速率下空间分辨率可以达到 100~200 μm、50~100 μm、15~20 μm (Ulrich *et al.*, 2009),上述 Large *et al.* (2009) 的分析成像流程获得的空间分辨率为 1 像素代表 15/25 × 5 μm 样品的信息。目前发展的用于 LA-ICPMS 微量元素含量和面扫描分析的仪器普遍采用 193nm Resonetics Resolution M-50 ArF 激光剥蚀系统搭载 Thermo 四极杆等离子质谱仪 (Zhu *et al.*, 2016; Gourcerol *et al.*, 2018a),采用具有优异冲洗特性的 Laurin Technic 双体积样品池,以提供更好的空间分辨率。

LA-ICPMS 矿物微量元素面扫描有着独特的优势:(1) 动态范围较广、检测限低,可以测量的浓度从 pg/g 到 % m/m;(2) 分析迅速,制图区域可从几百微米到数十毫米,每幅图像的分析耗时通常只有 1~2h;(3) 有可能同时进行多元素丰度和同位素比例的分析,LA-Q-ICPMS 可以同时分析多达 20 种微量元素的含量 (Large *et al.*, 2009);(4) 在不标定的情况下,可以制作半定量的微量元素丰度分布图像,图像采用对数色标来指示离子计数,从而反映微量元素的相对丰度;

(5) 分析成本较低。但受其相对较低的空间分辨率限制,对于一些精细程度要求更高的研究,需要用到具有更高空间分辨率的纳米离子探针(NanoSIMS)面扫描分析技术。例如 Barker *et al.* (2009) 和 Feng *et al.* (2018) 利用 NanoSIMS 面扫描方法直接证明热液金矿床中 Au 在寄主矿物(如黄铁矿)中的存在形式为固溶体或纳米颗粒,这揭露了“不可见金”的赋存方式。NanoSIMS 面扫描分析方法主要采用 Cameca NanoSIMS 50(L) 型二次离子探针质谱仪,采用铯离子源,束斑直径为 100~250nm,在图像采集之前,用高强度的 1nA 溅射选定区域以去除涂层,并将足够的 Cs⁺ 注入到样品表面,以稳定二次离子的产率。NanoSIMS 面扫描属于半定量分析,只能揭示微量元素在单颗粒矿物中的相对丰度分布。

1.2 原位硫同位素分析

硫有四种稳定同位素,其相对丰度为,³²S=95.02%、³³S=0.75%、³⁴S=4.2% 和 ³⁶S=0.01% (Macnamara and Thode, 1950) 矿床学中通常研究³⁴S 与³²S 的比值。化合物中的硫同位素组分通常以 δ³⁴S (‰) 的值表示,定义为未知样品的³⁴S/³²S 比值相对 Cañon Diablo 铁陨石中的陨硫铁“绝对”硫同位素比值³⁴S/³²S=0.0450045 (Ault and Jensen, 1962) 的千分偏差:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{样品}} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{样品}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000$$

传统硫同位素测试基本上都是采用常规的色谱-质谱在线分析方法,将物理分选的较为纯净的硫化物单矿物或其集合体,在真空系统中与 V₂O₅ 或 CuO、Cu₂O 氧化剂加热反应生成 SO₂, 经过气相色谱分离,通过载气将待测气体导入气体质谱仪(GS-MS)进行同位素比值测定 (Glesemann *et al.*, 1994)。该技术具有优于 0.05‰ 的分析精度 (δ³⁴S), 但制样耗时、费力,一般需要 10~30mg 的单矿物 (Thode *et al.*, 1961)。显而易见,这种总体样品分析技术获得的是样品的硫同位素组成平均值,掩盖了单矿物之间可能的硫同位素组成的不均一性,以及硫化物颗粒内部可能的同位素环带特征。Beaudoin and Taylor (1994) 运用激光探针-质谱技术发现变质黄铁矿斑晶中硫同位素存在生长环带, Rumble *et al.* (1993) 在薄片上发现仅 3mm 宽的黄铁矿-方解石矿脉硫同位素分馏 (δ³⁴S) 高达 74‰, 而用离子探针技术在同一黄铁矿-方解石矿脉中也发现了 89‰ 硫同位素分馏 (McKibben and Riciputi, 1998)。

针对各类矿床中交替生长的天然硫化物难以用物理方法分选的问题,20 世纪 80 年代,欧美几个科研小组开始注重利用激光探针-质谱 (Crowe *et al.*, 1990; Kelley and Fallick, 1990; Crowe and Valley, 1992; Huston *et al.*, 1995) 和离子探针 (Pimminger *et al.*, 1984; Deloule *et al.*, 1986; Chaussidon *et al.*, 1987; McKibben and Eldridge, 1989), 对硫化物中的硫同位素进行微区原位分析。激光探针是采用激光束燃烧

样品表面,使特定微区内的样品气化并与反应剂反应,将气体纯化并收集起来,导入 Finnigan MAT 251 质谱仪测定其同位素组成 (Crowe *et al.*, 1990)。激光探针技术因其技术难度小,设备费用低,易于操作,分析精度高等优点一度受到重视。但其由于严重的基体效应,长期以来一直在被改良。离子探针是采用铯离子源发射正离子,以高斯模式聚焦几到几十微米直径束斑以轰击固体样品表面,提取所产生代表样品信息的二次离子,用多个法拉第杯在多接收模式下测试硫同位素 (McKibben and Riciputi, 1998; Whitehouse *et al.*, 2005; Kozdon *et al.*, 2010; Ushikubo *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2015; LaFlamme *et al.*, 2018)。离子探针具有更高的分析精度,也被广泛应用于地质样品的硫同位素分析。目前硫化物的原位硫同位素分析最常用 LA-MC-ICPMS 和 SIMS (Craddock *et al.*, 2008; Bekker *et al.*, 2009; Kozdon *et al.*, 2010; Böhn *et al.*, 2012; LaFlamme *et al.*, 2016; Li and Li, 2016; Selvaraja *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018)。

Craddock *et al.* (2008) 设计了新颖的 LA-MC-ICPMS 测量硫酸盐和硫化物硫同位素的方法,使得液体进样与固体样品激光剥蚀气溶胶进样,可同时通过雾化室与 Neptune 多接收杯电感耦合等离子质谱仪相连,实现了溶液分析和原位分析的随时切换;如果缺乏相应的硫化物标样,可在进行激光剥蚀的过程中,由液体进样泵入 2% 的超纯硝酸溶液与气溶胶混合雾化,使其基体与溶液标样相称,后用该液体标样标定数据。实验在原位分析和液体标样分析中切换,这虽然可以降低激光剥蚀的基体效应,但也是缺乏均匀的基体相衬的硫化物标样所致。另一方面, Craddock *et al.* (2008) 也自制重晶石标样 Sch-M-2,其外部精度/重现性估值为 ±0.45‰ (2σ)。液体标样是 Sch-M-2 在 2% HNO₃ 中溶解为 S 浓度 20×10⁻⁶ 的溶液,再加入定量的不同金属元素,如 Ca、Fe、Cu、Ni、Zn 等,就可以为相应元素的硫化物做基体相衬的标样。值得注意的是,在该方法和实验条件下线扫描的内部精度 ±0.25‰ (1σ) 远优于点分析的 ±0.5~0.6‰ (1σ) (表 2), 具备了制成硫同位素比值二维分布图像潜力。Böhn *et al.* (2012) 自制了两个硫化物标样,黄铁矿 BSB-py 和黄铜矿 BSB-cpy,他将相应的自然矿物固定到直径 6mm 的环氧树脂底座上,抛光清洗。Craddock *et al.* (2008) 与 Böhn *et al.* (2012) 采用的都是 NewWave 213nm 固态激光器,激光发射频率都为 10Hz,束斑直径分别为 125/150μm 和 60μm,激光能量为 50%~55% 和 50%~70%,能量密度为 2~3J/cm² 和 9~10J/cm²。

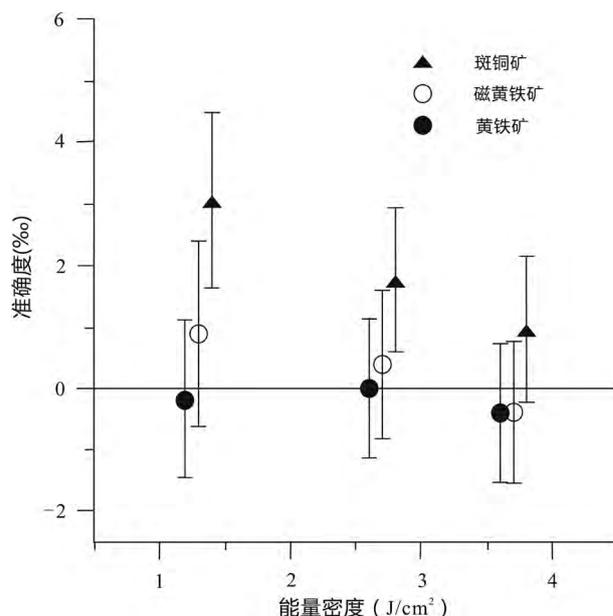
自 Pimminger *et al.* (1984) 用 SIMS 分析方铅矿的 δ³⁴S, 该方法逐渐被广泛地用于微区分析硫化物中硫同位素比值,分析过程中采用的束斑直径通常为 15~30μm,分析精度为 0.2‰~2‰ (2σ) (Deloule *et al.*, 1986; McKibben and Eldridge, 1989; Kozdon *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2015)。SIMS 分析过程可简单概括为溅射、离子化、萃取、二次离子的传输和检测 (Kozdon *et al.*, 2010)。Chen *et al.* (2015) 详

表2 硫化物硫同位素原位分析实验精度与准确度(2 σ)Table 2 Experimental precision and accuracy of in-situ sulfur isotopic analysis on sulfide (2 σ)

方法	LA-MC-ICPMS (Craddock <i>et al.</i> , 2008)	LA-MC-ICPMS (Bühn <i>et al.</i> , 2012)	SIMS (Kozdon <i>et al.</i> , 2010)
$\delta^{34}\text{S}$ 外部精度	ca. $\pm 0.45\text{‰}$	$< 0.6\text{‰}$	—
$\delta^{33}\text{S}$ 外部精度	ca. $\pm 0.45\text{‰}$	$< 0.6\text{‰}$	—
$\delta^{34}\text{S}$ 内部精度	ca. $\pm 1.0\text{‰} \sim 1.2\text{‰}$ 、 ca. $\pm 0.5\text{‰}$ (线)	0.2‰~0.3‰ (硫化物)、 0.1‰~0.3‰ (黄铁矿)、 0.4‰ (磁黄铁矿/黄铜矿)	$\pm 0.2\text{‰}$ (黄铁矿)、 $\pm 0.3\text{‰}$ (黄铜矿)、 $\pm 0.6\text{‰}$ (磁黄铁矿)
$\delta^{33}\text{S}$ 内部精度	ca. $\pm 1.0\text{‰} \sim 1.2\text{‰}$	0.8‰~1.2‰ (硫化物)、 0.2‰~0.3‰ (黄铁矿)	—
$\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{33}\text{S}$ 准确度	—	$\pm 0.4\text{‰} \sim 0.7\text{‰}$	—

介绍了应用 SIMS 测试黄铁矿硫同位素 ^{32}S 、 ^{33}S 和 ^{34}S 的方法, 实验仪器为 Cameca IMS-1280, Cs^+ 一次离子束在 10kV 下加速, 强度约为 2.5nA, 轰击硫化物表面产生负二次离子, 分析束斑为 $10 \times 15 \mu\text{m}$ 。用电子枪中和可能产生的正离子。场孔径设定为 $2000 \mu\text{m}$, 并调整传递光学放大倍率以给出 $125 \mu\text{m}$ 的视场。质量分辨率设定为 2400 以使所有的同位素具有平稳的顶峰形状。用三个沿焦平面定位的法拉第杯在多接收模式下同时测试 ^{32}S 、 ^{33}S 和 ^{34}S , 法拉第杯的入口狭缝宽度为 $60 \mu\text{m}$, 出口狭缝宽度为 $500 \mu\text{m}$ 。每次分析大约需要 4.5min, 包括 30s 的预喷射, 60s 的二次离子自动对中和 160s 的硫同位素信号积分(40 个循环 $\times 4\text{s}$)。Sonora 黄铁矿作为仪器运行时的外部标样, 该标样在每 6~8 个黄铁矿分析点之间插入 2~3 个。 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{33}\text{S}$ 的仪器偏差为实验测得的 Sonora 标样平均值与 Sonora 标样的参考值之间的差值。相应地, 黄铁矿样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{33}\text{S}$ 值可通过仪器的偏差加以校正而获得(Chen *et al.*, 2015)。

LA-MC-ICPMS 硫同位素面扫描(mapping) 分析也被成功开发, Zhu *et al.* (2016) 证实了该技术在矿床学研究中的可行性。采用的仪器是 NewWave 193nm ArF 受激准分子激光器与 Neptune Plus 多接收杯电感耦合等离子质谱仪相连, 激光发射频率都为 10Hz, 能量密度为 $3\text{J}/\text{cm}^2$, 束斑直径为 $60 \mu\text{m}$, 线扫描速率为 $50 \mu\text{m}/\text{s}$, 相邻平行线间隔距离与束斑直径相同。MC-ICPMS 被设置为中等质量分辨率模式以隔开硫同位素的同质异位素(如: $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{32}\text{S}^{1}\text{H}^+$ 、 $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ 、 $^{64}\text{Zn}^{2+}$)。由于面扫描区域可能存在多种矿物, 分析结果必然受基体效应影响。Zhu *et al.* (2016) 为了验证硫同位素面扫描分析的准确性, 同时进行了点分析, 两种方法得到的数据结果基本一致, 表明在合适的实验条件下基体效应可以降低到忽略不计。在分析过程中, 为了降低基体效应需要使用与基体相符的标准样品, 改变激光的参数也有助于改善基体效应(Gilbert *et al.*, 2014)。需要适当增加激光能量密度(图 1), 最优的能量密度依激光的波长和脉冲持续时间而改变, 需要提前用实验标定。激光器的类型也会影响基体效应的程度, 掺钕钇铝石榴石固态激光器(Nd:YAG)的基体效应

图1 斑铜矿、磁黄铁矿和黄铁矿的基体效应程度/准确度与激光能量密度的关系(据 Gilbert *et al.*, 2014)

所有分析分别在 1.3、2.7 和 3.7 J/cm^2 进行

Fig. 1 The degree of matrix effects with changing fluence for pyrite, pyrrhotite and bornite using the excimer laser (after Gilbert *et al.*, 2014)

Note that all analyses are carried out at 1.3, 2.7 and 3.7 J/cm^2

高于受激准分子激光器(图 2)(Gilbert *et al.*, 2014)。

上述几种硫同位素分析测试过程中, 消除同质异位素、背景信号的干扰和仪器信号漂移与消除基体效应同等重要(Craddock *et al.*, 2008)。 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{32}\text{S}^{1}\text{H}^+$ 、 $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ 、 $^{64}\text{Zn}^{2+}$ 都是 S 同位素主要的同质异位素, 提高质量分辨率是消除这项干扰的根本途径, 使用 Neptune 时, 可以将入口狭缝设为高分辨率, 检测 S 和同质异位素的信号高台以及无同质异位素干扰的信号低台, 将检测狭缝设为低分辨率, 使质量相对低台的粒子尽可能多得进入检测器, 以增强信号(图

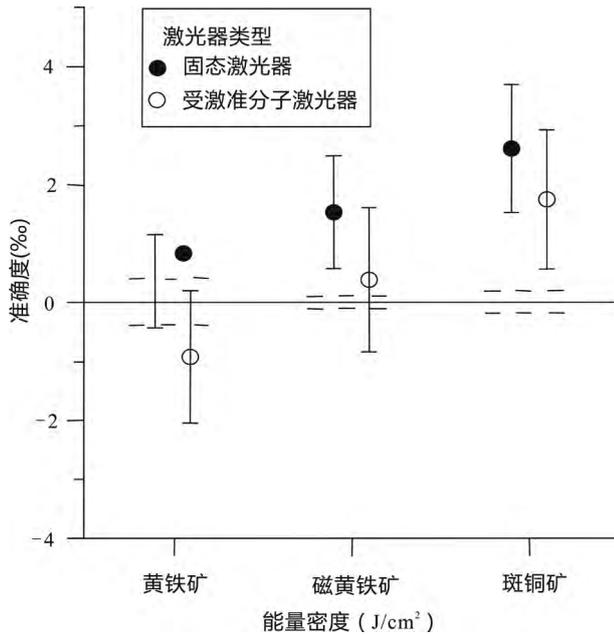


图2 钕钇铝石榴石固态激光器(Nd:YAG)与受激准分子激光器(Excimer laser)的基体效应程度(据 Gilbert *et al.*, 2014)

能量密度 2.7J/cm²

Fig.2 Matrix effects measured with the 193nm Nd:YAG (solid state) and excimer lasers (after Gilbert *et al.*, 2014)

All minerals were ablated with 2.7J/cm² fluency

2 硫化物原位微量元素分析在金属矿床研究中的应用

硫化物(特别是黄铁矿)可形成于各类地质环境中,在金属矿床的成矿早期一直延续到成矿后期。在观察原生硫化物及其在成岩后的变质作用、热液交代作用下生成的增生边、重结晶的次生硫化物时,通过光学显微镜和背散射图像,根据矿化、蚀变期次及矿物共生组合,可将不同结构的硫化物划分为不同期次的产物,再与 LA-ICPMS 硫化物原位微量元素点分析数据和面扫描图像相对应,就可知悉不同期次的硫化物各自的地球化学特征,即硫化物的地球化学分带性,这对研究沉积作用、变质作用、岩浆作用、热液交代作用如何影响硫化物中微量元素(例如 Au 元素)的富集行为至关重要。对于金矿床来说,通过研究硫化物中不同微量元素与 Au 富集行为的耦合程度,有助于探讨 Au 在硫化物中的赋存形式及 Au 在硫化物晶体中的置换反应。藉由 LA-ICPMS 点分析的时间分辨(time-resolved)信号谱图,还可以获得硫化物样品在同一位置不同深度上的元素丰度分布,进一步讨论 Au 在硫化物中的赋存状态。

2.1 微量元素在硫化物中的赋存形式

微量元素在硫化物中主要有三种赋存形式:(1)以固溶体的形式赋存在硫化物晶格中,不可见;(2)纳米级的矿物包裹体(包裹体直径 < 0.1 μm,如自然金或硫化物 Fe-As-Sb-Pb-Ni-Au-S)不可见;(3)微米级的矿物包裹体,可见(Thomas *et al.*, 2011)。值得注意的是,这里的“可见”与“不可见”是相

3a)。当 S 同位素³²S 信号偏低时,同位素比值³⁴S/³²S 的背景信号会放大(图 3b)。因此推荐调整进样量使最小的信号强度达到 10V,仪器的信号漂移依靠样检测。

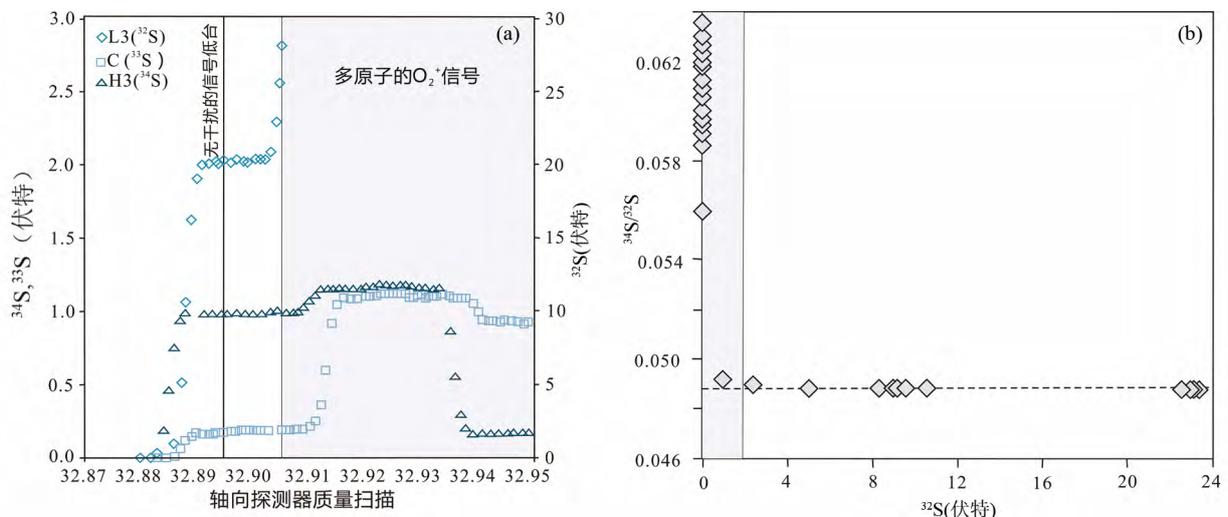


图3 硫同位素的信号强度(a)和³⁴S/³²S 比值与³²S 信号强度的关系图(b)(据 Craddock *et al.*, 2008)

图 3a 中,菱形: ³²S; 方形: ³³S; 三角形: ³⁴S。灰色区域为多原子 O₂⁺ 的干扰区域,黑色竖线为无干扰的信号低台的中线

Fig.3 Peak shapes for S-isotopes at masses 32 (diamond), 33 (square) and 34 (triangle) (a) and variability of measured ³⁴S/³²S isotope ratio as a function of ³²S signal intensity (b) (after Craddock *et al.*, 2008)

In Fig. 3a: significant interferences from O₂⁺ occur on all sulfur masses (light-gray bar) and must be removed using sufficient mass resolution to enable detection of S-isotopes on the interference-free plateau at lower mass (dark-gray bar)

对于 1930 年的显微镜观测水平界定的,“不可见金”这一表述最早是由 Bürg 在 1930 年使用的 (Ciobanu *et al.*, 2009)。通过高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 和高分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM), 直径数十纳米级的矿物包裹体在已经可以被直接观测。若微量元素以固溶体形式赋存在硫化物晶格中, 原来硫化物的晶格将被扭曲变形, 通过特定区域的电子衍射谱图 (SAED) 可以直接观测晶格是否发生扭曲 (Deditius *et al.*, 2011; Ciobanu *et al.*, 2012)。

在 LA-ICPMS 的时间分辨信号谱图上, 若某微量元素的信号强度随剥蚀时间的增加而保持平缓或近似平缓, 显示束斑剥蚀的纵深线上成分保持均匀性, 一般认为该元素可能以固溶体的形式赋存在晶格中; 抑或以微米级的硫化物包裹体存在, 包裹体中该元素总量少于 LA-ICPMS 的检测限, 信号也不会随时间发生大的波动。若某微量元素的信号强度随剥蚀时间的增加而出现峰值, 则指示着富含该元素的微米级矿物包裹体的存在。Large *et al.* (2007) 采用这种方法确定了微米级的富含 Bi-Ag-Au-Te 的方铅矿包裹体 (图 4a) 和富含 Au-Te-Ag 矿物包裹体 (Au-Te-Ag mineral inclusions, 图 4b) 的存在。这种方法的缺点是不能区分微量元素在硫化物中上述第 (1) 和第 (2) 种赋存方式。尽管如此, 该方法现被广泛应用于 Au 在硫化物中的赋存形式的判断 (Ciobanu *et al.*, 2009; Cook *et al.*, 2009a; Agangi *et al.*, 2013)。

2.2 硫化物的结构和成分环带

LA-ICPMS 和 NanoSIMS 硫化物微量元素丰度分布图像已被广泛应用于含有经历过成岩、变质、热液交代等多期硫化物生长的金矿床研究中 (Barker *et al.*, 2009; Large *et al.*, 2009; Thomas *et al.*, 2011; Ulrich *et al.*, 2011; Tanner *et al.*, 2016; Gourcerol *et al.*, 2018b)。Au 在这些矿床里主要赋存在硫化物中, 或在硫化物-石英脉体中以自然金的形式产出。含 Au 硫化物在成岩作用之后, 往往经历了后期的变质作用或热液交代作用, 在这些作用过程中 Au 伴随着其它微量元素在硫化物中发生再富集, 或者外来热液中的 Au 和微量元素在新生硫化物中发生富集沉淀。因此通过结构的分带性, 可识别不同成岩、成矿期次的硫化物, 再探究其对应的化学成分的分带性, 这是研究微量元素富集演化过程的重要手段 (Li *et al.*, 2018; Yan *et al.*, 2018)。

现以澳大利亚 Bendigo 金矿中黄铁矿的结构和成分研究为例, 展示 LA-ICPMS 硫化物微量元素丰度分布图像的作用。Bendigo 金矿主要赋存在一套发生褶曲的泥盆纪的浊积岩层中, Large *et al.* (2009) 根据结构将这一岩层中的黄铁矿分为三类: (1) Py1: 细粒黄铁矿, 呈圆形或结核状的集合体 (直径 0.2~1mm), 成岩过程中生成; (2) Py3: 粗粒自形的黄铁矿或增生在 Py1 边缘, 是同成岩或后期的变质变形作用或热液交代作用生成; (3) Py2: 有时出现在 Py1 和 Py3 之间, 可能是成岩晚期或变质作用早期生成。Thomas *et al.* (2011) 也将该

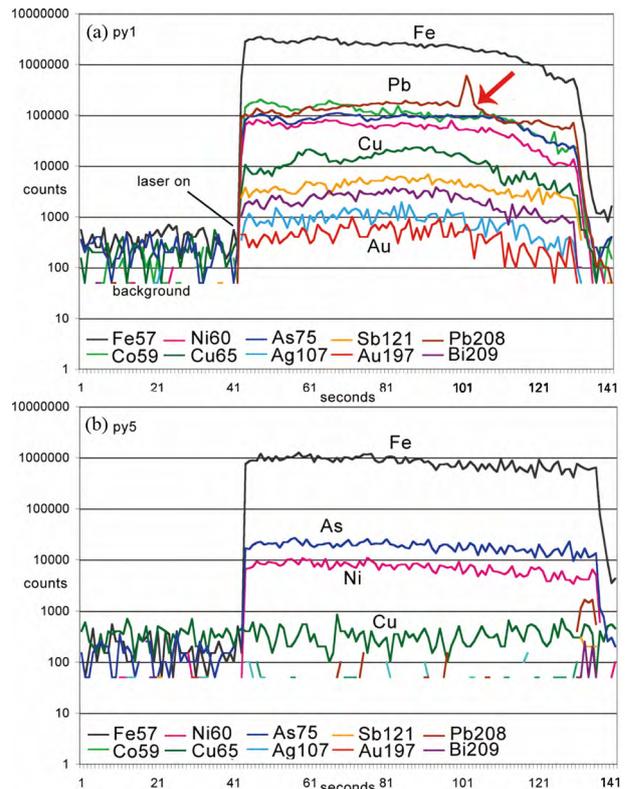


图 4 俄罗斯 Giant Sukhoi Log 金矿层状黄铁矿-石英脉中赋存的黄铁矿核部 LA-ICPMS 时间分辨输出信号谱图 (据 Large *et al.*, 2007)

Fig. 4 LA-ICPMS output for analyses of pyrite cores in the bedding-parallel pyrite-quartz veinlets in the Giant Sukhoi Log deposit, Russia (after Large *et al.*, 2007)

矿床中的黄铁矿分为三类: (1) 成岩过程中生成的细粒黄铁矿; (2) 热液交代作用中生成的黄铁矿, 呈 (1) 期的增生边或者自形的独立单矿物; (3) 层状石英脉中的黄铁矿, 这是 Large *et al.* (2009) 没有提到的。在图 5 中可以看到 Large *et al.* (2009) 划分的 Py1 至 Py3 各自富集不同的微量元素, Py1 核部比 Py2 富含 Au、Ag、As、Bi、Te、Cu、Pb、Mo、V 和 Zn 等微量元素; Py3 边缘富含 Au 和 As; Py2 和 Py3 边界富含 Ti 和 V 指示着金红石包裹体的存在。这说明早期的 Au 富集伴随着 Au、Ag、As、Bi、Te、Cu、Pb、Mo、V 和 Zn 的富集 (Py1), 成岩晚期和变质作用或热液交代作用早期的热液只含少量的 Au、As、Bi 和 Te, 富含 Ni 和 Co (Py2), 在变质作用或热液交代作用晚期, Au 与 As 发生一次强烈的富集, 然而相对 Py1 并没有发生 Ag、Co、Pb、Bi、Te、Mo 和 Cu 的富集。说明至少存在两期含金热液作用, 第一期热液作用将沉积岩中的 Au 等微量元素富集沉淀在 Py1 等硫化物中, 最后一期热液仅仅将 Au 和 As 富集, 若仅根据这些信息 Py3 边缘的 Au 和 As 可能是热液携带来的, 也可能是从 Py1 和 Py2 淋滤出来的 Au 和 As 再富集于 Py3 (Thomas *et al.*, 2011)。

表 3 列举了六处金矿中多期黄铁矿的结构和成分分带

表 3 代表性金矿床中具有不同期次黄铁矿的结构和成分特征

Table 3 Structural and compositional characteristics of different stages of pyrite in representative gold deposits

地质作用与结构成分带	澳大利亚 Bendigo 金矿 (Large et al., 2007, 2009; Thomas et al., 2011)	俄罗斯伊尔库茨克 Sukhio Log 金矿 (Large et al., 2009)	加拿大不列颠哥伦比亚西班牙山金矿 (Large et al., 2009)	内华达卡林金矿 (Large et al., 2009)	南非 Witwatersrand 盆地 Venterdrop Contact 矿脉 (Agangi et al., 2013)	加拿大安大略湖 Prado 镇砂金矿 (Ulrich et al., 2011)
成岩过程及沉积过程生成/同生的硫化物	py1: 细粒 (< 10 μm) 黄铁矿, 呈圆形或结核状的集合体, 平行于层理排列 (0.2 ~ 1 mm) py1: 富集 Au (至 1.73 × 10 ⁻⁶)、As (至 6500 × 10 ⁻⁶)、Ag、Zn、Pb、Cu、Ba、Mn、V、Bi、Mo、Cd、Tl、Co、Ni	Py1: 细粒 (< 3 μm) 黄铁矿集合体, 平行于层理排列; Py2: 稍粗粒自形的黄铁矿 (20 ~ 50 μm) Py1: 富集 Au (至 12.5 × 10 ⁻⁶)、As (至 15900 × 10 ⁻⁶)、Ni (至 2900 × 10 ⁻⁶)、Ag、Zn、Pb、Cu、Mo、Te	Py1: 他形圆形或伸长的集合体, 富含 Au-As-Ni 包裹体 Py1: 富集 Au (至 19570 × 10 ⁻⁹)、As (至 15900 × 10 ⁻⁶)、Ni (至 2900 × 10 ⁻⁶)、Ag、Zn、Pb、Cu、Pb、Se、Ti	Py1: 同生 As-黄铁矿; Py2: 细粒集合体, 平行于层理排列 Py2: 较沉积围岩富集 Ni、Cu、As、Se、Mo、Ag、Te、Au (10 × 10 ⁻⁶ ~ 322 × 10 ⁻⁶)、Pb	世代 1-1: 粗粒圆形致密的黄铁矿 (< 数毫米); 世代 1-2: 更粗粒圆形多孔或层状黄铁矿 (< 数厘米) 世代 1-1: 微量元素亏损, 部分富集 Co-Ni; 世代 1-2: 富集 Au (平均 6.4 × 10 ⁻⁶)、Sb、Pb、Mn、Cu、Tl、Hg、As	Group 1: 粗粒圆形多孔的碎屑黄铁矿 (5 ~ 10 mm), 含丰富包裹体 Group 1: 富集 Au、Te、Bi、Sb、Pb、Ag
结构	Py2: 结核状黄铁矿, 呈椭圆状集合体 Py3: 粗粒自形-半自形块状黄铁矿 (2 ~ 5 mm), 含包裹体	Py2: 半自形黄铁矿, 含丰富的暗色包裹体 Py3: 粗粒自形-半自形块状黄铁矿 (2 ~ 5 mm), 含包裹体	Py2: 半自形黄铁矿, 含丰富的暗色包裹体 Py3: 自形黄铁矿, 包裹体少	— —	世代 2: 他形增生边 (数微米到数百微米厚), 或脉状浸染世代 1 世代 3: 自形增生边 (数百微米厚); 世代 4: 脉状重结晶黄铁矿, 包裹体丰富	Group 2: 半自形-自形细粒-中粒 (0.5 ~ 2 mm) 黄铁矿 Group 2: 边缘富集 Co 或 As-Au, 核部富集 Co、Ni 或 Se。Au、Bi、Te、Ag、Sb 较 group 1 亏损
成分	Py2: 富集 Ni, 缺乏 Co 和 As; 与 py1 有相似的 As/Au、Au/Ag、Au、Ag、Se、Pb	Py3: 出现自然金颗粒等包裹体 Py4: 富集 As、Co、Ni、Se; 缺乏 Au (至 0.25 × 10 ⁻⁶)、Ni (至 670 × 10 ⁻⁶)、Co、Se, 缺乏 Au (至 6670 × 10 ⁻⁹)	Py3: 富集 As (至 5570 × 10 ⁻⁶)、Ni (至 670 × 10 ⁻⁶)、Cu、Pb、Ag, 亏损 Ni、Zn、Se、Mo、W	Py3: 增生的他形细粒或针状黄铁矿, 先存黄铁矿的增生边或者海绵状的黄铁矿 Py3: 增生边部强烈富集 Au (至 2000 × 10 ⁻⁶)、As (至 7.4%)、Cu、Pb、Ag, 亏损 Ni、Zn、Se、Mo、W	世代 3: 与 Group 2 相比富集 Cu、Ni、Ag, 缺乏 As、Sb、Te 和 Au; 世代 2 较为亏损; 世代 4: 微量元素亏损; 可见 Au 以银金矿包裹体存在	Group 3a: 与 Group 2 相比富集 Cu、Ni、Ag, 缺乏 As、Sb、Te 和 Au; Group 3b: 与 Group 2 相比缺乏 Pb、Ag、Cu、Zn、As; Group 3c: 富集 Ag、Hg、Ni、Pb、Zn, 亏损 As
变质变形作用/热液交代作用峰期-晚期生成的硫化物	Py3: 粗粒自形的黄铁矿 (0.5 ~ 5 mm), 内部分带, 内部构造与周围沉积岩变形构造相似 Py3: 富集 As、Co、Ni、Pb、Sb, py3 边缘强烈富集 As (至 8500 × 10 ⁻⁶) 和 Au (至 6670 × 10 ⁻⁹)	Py3: 粗粒自形黄铁矿, 包裹体少 Py4: 粗粒自形块状黄铁矿 (3 ~ 40 mm) Py3: 富集 As、Co、Ni、Se; 缺乏 Au (至 0.25 × 10 ⁻⁶)、Ni (至 670 × 10 ⁻⁶)、Co、Se, 缺乏 Au (至 6670 × 10 ⁻⁹)	Py3: 富集 As (至 5570 × 10 ⁻⁶)、Ni (至 670 × 10 ⁻⁶)、Cu、Pb、Ag, 亏损 Ni、Zn、Se、Mo、W	—	—	—

注: 内华达卡林金矿 Py1 属同生黄铁矿; 加拿大安大略湖 Prado 镇砂金矿 Group 1 是碎屑黄铁矿, 生成于沉积作用

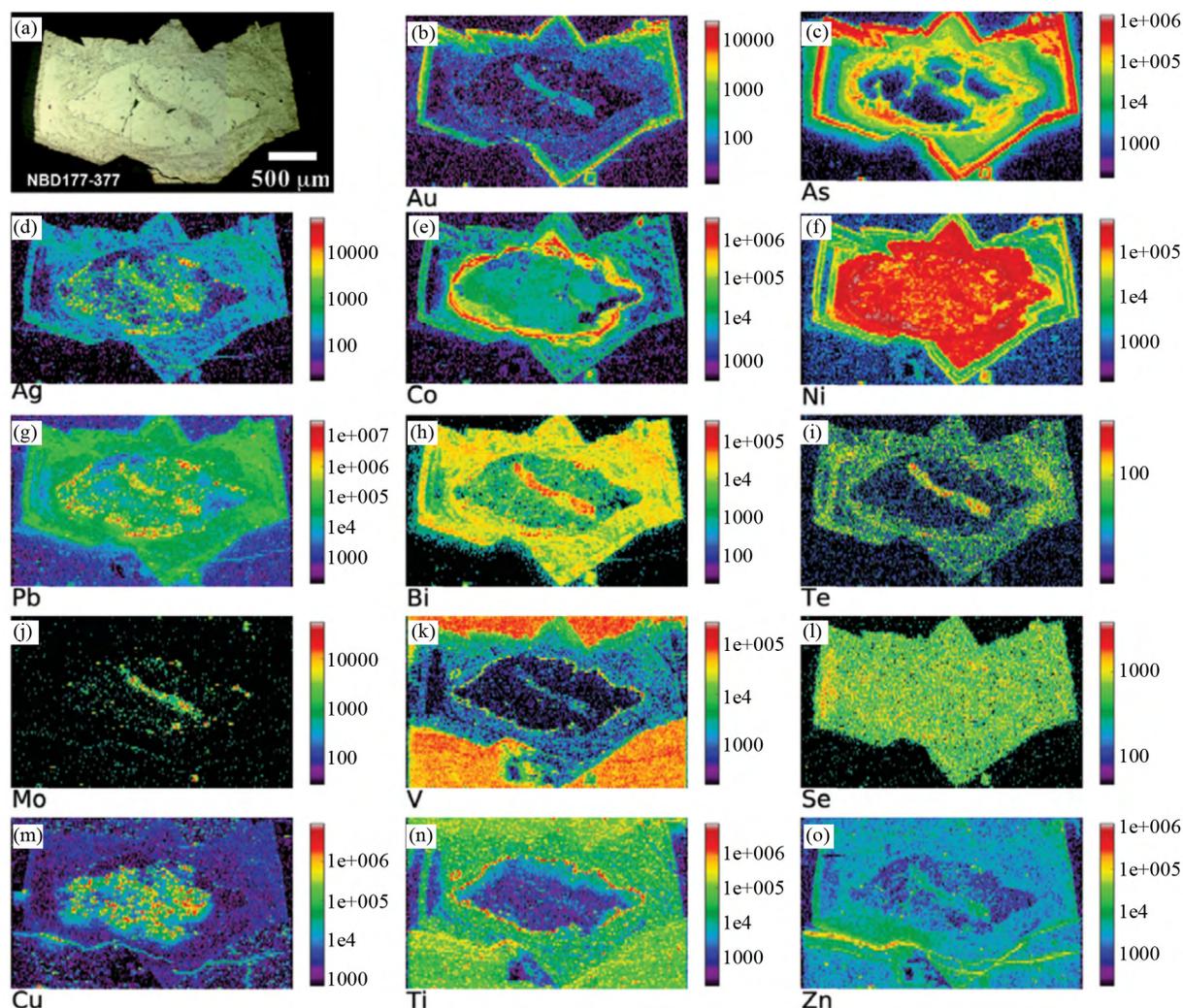


图5 澳大利亚 Bendigo 金矿床黄铁矿的 LA-ICP-MS 微量元素丰度分布图像(据 Large *et al.*, 2009)

Py1 核部比 Py2 富含 Au、Ag、As、Bi、Te、Cu、Pb、Mo、V、Zn 等微量元素; Py3 外边富含 Au、As; Py2 和 Py3 边界富含 Ti、V 指示着金红石包裹体的存在

Fig. 5 LA-ICPMS images of trace elements in Bendigo pyrite, Australia (after Large *et al.*, 2009)

The Py1 core is enriched in Au, As, Ag, Pb, Bi, Te, Mo, V, and Zn compared with the surrounding Py2 zone. The outermost euhedral Py3 zone has a rim enriched in Au and As. Note Ti and V are concentrated in a narrow zone of rutile inclusions developed between Py2 and Py3

性 其中包括内华达的卡林金矿、南非 Witwatersrand 盆地和加拿大安大略湖 Prado 镇的砂金矿, 这些黄铁矿的化学分带性主要是采用 LA-ICPMS 微量元素丰度分布图像半定量分析和原位、定量分析相结合的方式获得的。需要指出的是, Agangi *et al.* (2013) 对南非 Witwatersrand 盆地边缘金矿的研究采用了电子探针波长色散光谱仪、能量色散光谱仪制作 X 射线元素分布图像, 空间分辨率较前述的 LA-ICPMS 表现得更加优异。

根据这些金矿中黄铁矿的结构和成分分带性, 可以获得以下认识:

(1) 同生或成岩早期形成的黄铁矿结构不尽相同, 同生黄铁矿粒径较粗, 成岩早期的黄铁矿细粒他形, 常呈集合体; 无论与沉积岩围岩还是后期生成的黄铁矿相比, 该期的黄铁

矿的大部分微量元素更为富集, Au 都以“不可见金”的形式存在, 但不能判断是通过置换反应进入黄铁矿晶格, 还是以纳米级包裹体的形式赋存。Au、Mn、Ag、Cu 等元素的富集可能与沉积物中的有机质有关(Thomas *et al.*, 2011);

(2) 变质变形作用或热液交代作用峰期-晚期形成的黄铁矿在结构上是以自形的先存黄铁矿的增生边、沉积物中或者石英脉中的独立矿物为主。随着成矿流体成分上的变化, 黄铁矿会呈现微量元素环带。大部分微量元素相对同生或成岩早期的黄铁矿是亏损的, 而 Co、Ni、As 等化学性质不活跃不易于随热液运移的元素很可能被富集, 在丰度上与早期的黄铁矿不相上下。甚至在 Bendigo、卡林金矿出现强烈富集的 As-Au 边缘环带, 在 Sukhoi Log、西班牙山金矿出现富集的 Co-Ni 边缘环带(Large *et al.*, 2009);

(3) 在成岩作用和变质作用之间形成的黄铁矿呈自形-半自形, 粒径较粗, 常含有丰富的包裹体, 因此形态上多孔不致密。在成岩作用和变质作用中黄铁矿会发生重结晶, 随着变质重结晶程度的增加, 硫化物(黄铁矿、砷黄铁矿/毒砂)中 Pb、Bi、Ag、Te、Au、Cu、Mn、Ba、V、Mo 和 Sb 等元素逐渐被释放到晶格外, 成为离散的微米级硫化物包裹体, 如碲化物、方铅矿、自然金等, 而 As、Ni、Co 和 Se 等元素依然保留在晶格中, 所以在重结晶的硫化物中逐渐被富集 (Large *et al.*, 2007; Wagner *et al.*, 2007; Cook *et al.*, 2009a)。

LA-ICPMS 微量元素丰度分布图像也被应用于磁黄铁矿和毒砂单矿物化学分带性的观察 (Deol *et al.*, 2012; Steadman *et al.*, 2014)。来自澳大利亚 Yilgarn 克拉通 Randalls 矿区 Cock-eyed bob 铁建造控制的矿床的磁黄铁矿元素分布图像显示, 边部比核部更加富集 Zn、Sb、Ag、Tl、Pb、Bi 和 U, 而 Ni、Co 和 Se 在整个单矿物中均匀分布 (Steadman *et al.*, 2014)。磁黄铁矿晶格中没有 Au, 也未观察到与磁黄铁矿伴生的自然金。缺乏共生/成岩早期形成的黄铁矿, 可能是黄铁矿转变为磁黄铁矿的反应造成的, 除了 Ni、Co 和 Se 残留在磁黄铁矿的晶格中, 包括 Au 在内大量的微量元素向晶格外释放, 相对富集于矿物边部。对毒砂的单矿物观察发现 Sb、Te 和 Se 富集于核部, 亏损于边部, Co 与 Ni 亏损于核部, 富集于边部, Pb 和 Bi 在晶格中亏损, 裂隙中富集, 显示从晶格中释出的特征。不可见金含量低, 说明 Au 与 As 的相关性并不总是存在的。Deol *et al.* (2012) 通过岩相学和 LA-ICPMS 微量元素分布图像, 将印度拉贾斯坦邦 Bhukia-Jagpura 金矿床的毒砂分为两期 (Aspy I 和 Aspy II)。I 期毒砂富集 Co、Ni、As、Bi、Te 和 Au, II 期毒砂的 Co、Ni、Te、Au 骤降。通过 LA-ICP-MS 定点定量分析、时间分辨信号谱图, 发现斜方砷铁矿比伴生的 I 期毒砂更为富 Au, 且 Au 的信号保持平缓, 该斜方砷铁矿是 I 期毒砂在进变质过程中分解生成的, 在这一过程中毒砂的不可见 Au 变为斜方砷铁矿的不可见 Au。通过 LA-ICPMS 定点定量分析、线扫描定量分析, 观察到与斜方砷铁矿伴生的 II 期毒砂相对贫 Au, 两种矿物的交界面 Bi、Te 与 Au 的信号出现耦合的波动, II 期毒砂是退变质过程中斜方砷铁矿与磁黄铁矿反应的, Au 可能从 I 期毒砂不可见 Au 转变为 Au-Bi 合金、Au 的碲化物包裹体。

近年来也有学者采用 NanoSIMS 面扫描分析不同期次黄铁矿微量元素分布, 直观揭示“不可见金”的存在, 研究金矿成因。Barker *et al.* (2009) 通过 NanoSIMS 面扫描成功分析了北内华达 West Banshee 和 Turquoise Ridge 卡林型金矿中含金黄铁矿的 Au、Cu、As、Sb、S 和 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 在单颗粒中的相对分布, 在此仅以 West Banshee 作为示例 (图 6)。图 6 中黄铁矿颗粒记录了四个生长期次, 整体具有 Au 和 As 系统分带, 并且 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 的变化可与微量元素的变化相对比。颗粒核部代表第一期生长, 低 Au 和 As, 高 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, 具有平直的颗粒边界, 被解释为形成于金矿化之前; 向外为第二期黄铁矿, Au

含量没有明显变化, As 含量升高, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 值降低, 边界不规则; 第三期黄铁矿 Au 和 As 含量显著升高, 有两条不规则的富金窄边, 代表主成矿期存在两种时间和化学上不同的成矿流体脉冲; 最外边为第四期黄铁矿, Au 和 As 含量相较第三期降低, 比第一期和第二期高, 边界较规则, 显示主成矿期之后仍有黄铁矿沉淀。Au 和其它微量元素在单个黄铁矿颗粒上的环带差异被认为代表不同流体的加入和演化。Barker *et al.* (2009) 推断富金黄铁矿环带指示富含外来金和微量元素的流体周期性加入到热液系统中, 最终形成所研究的金矿床。

我们将 NanoSIMS 面扫描分析应用于胶东金矿集区金与黄铁矿的成因关系研究中, 并系统解剖其精细的成矿过程, 探讨成矿元素的来源与可能的沉淀机制。研究发现, 产于矿集区中部黑岚沟金矿主成矿阶段石英-多金属硫化物脉中的黄铁矿, 在背散射图像下显示出较为复杂的内部结构, 大多由较暗的核部 (core) 和较亮的边部 (rim) 所组成 (图 7), 并在黄铁矿边部发育有方铅矿、闪锌矿、毒砂、砷黝铜矿等细小矿物包裹体。电子探针 (EMPA) 成分分析和 NanoSIMS 微量元素面扫描分析结果表明, 核部贫 As 和 Au, 边部富 As 和 Au 两者之间的元素分布界线较为平直, 并未显示出明显的溶蚀和蚀变结构。在后期流体作用下 Au 等成矿元素从早期黄铁矿活化再迁移的沉淀机制虽然在造山型金矿的金迁移富集过程中起着重要作用 (Morey *et al.*, 2008; Sung *et al.*, 2009; Cook *et al.*, 2013; Fougereuse *et al.*, 2016), 但其明显并不适用于胶东金矿。我们认为这种富 As 和 Au 的边部黄铁矿及多金属矿物相包裹体是一同从较晚期成矿热液中直接结晶沉淀形成, 叠加在早期沉淀贫 As 和 Au 的黄铁矿之上。这期富 As-Au-Pb-Cu-Zn 成矿流体在成矿晚期的加入, 对于具有高品位矿石的形成及今后的找矿勘探具有重要指示意义。

2.3 微量元素相关性分析与 Au 的置换反应

LA-ICPMS 微量元素点分析、线扫描和面扫描获得的数据为检测不同阶段、不同生长期次硫化物中的元素相关性, 进而判断硫化物沉淀的物理化学环境提供了基础。某两种元素或元素比值的二元图被用来经验性地区分不同成因的硫化物 (原生与重结晶), 确定硫化物中元素来源与组合, 以及评估成矿事件的地球化学性质 (Genna and Gaboury, 2015; Gourcerol *et al.*, 2018b)。例如, Genna and Gaboury (2015) 用微量元素二元图区分加拿大 Bracemac-McLeod VMS 矿床中不同类型的黄铁矿 (图 8), 该矿床矿化区域可以分为富 Zn 区、富 Cu 区和局部富磁铁矿区。图 8 所示的分类图中 Se/Tl vs. As 图 (图 8e) 最具代表性, 将黄铁矿分为 5 种。Py I 和 Py II 产于富 Zn 区, 代表形成于热液系统早期低温条件 (250°C), 两者 Se/Tl 值最低 (<10), 微量元素特征类似, 表明相似的物理化学环境; Py III 的 Se/Tl 值明显升高 (10 < Se/Tl < 10000), 在富铜区形成, 沉淀温度升高 (300°C); Py IV 的 Se/Tl 值更高 (>10000), 产于贫矿区域 (富磁铁矿区), 在高

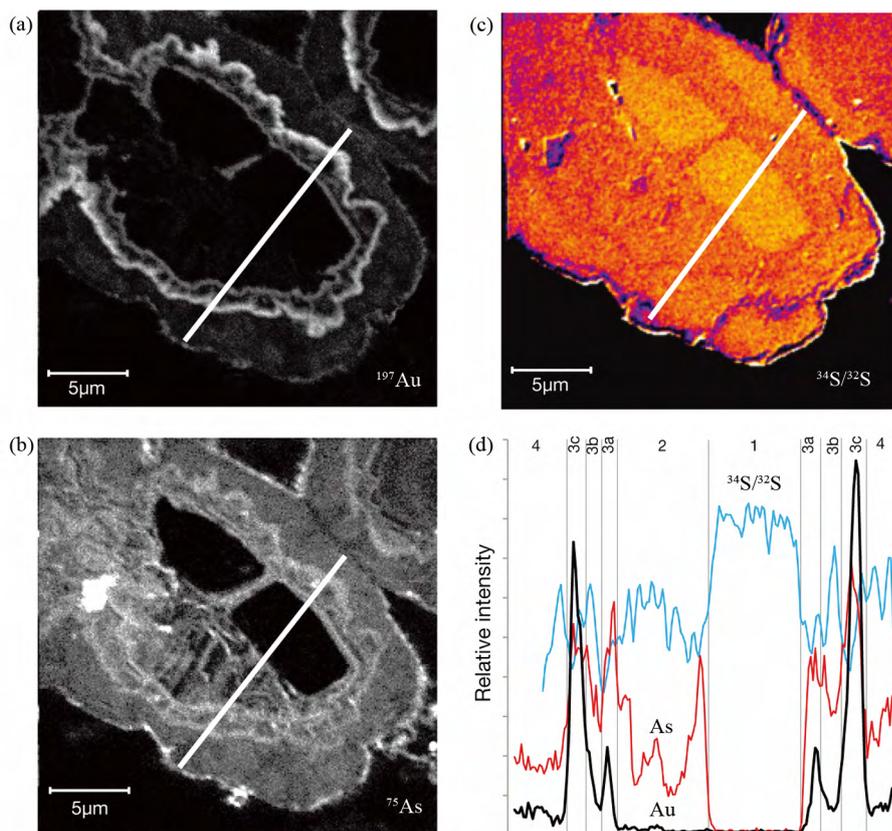


图6 内华达 West Banshee 金矿床黄铁矿 NanoSIMS 分析图(据 Barker *et al.* , 2009)

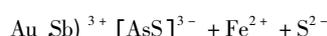
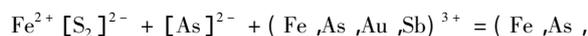
Au (a) 、As (b) 和³⁴S/³²S (c) 分布图像; (d) Au、As 和³⁴S/³²S 相对强度谱线, 分区沿(a) - (c) 所示直线

Fig. 6 NanoSIMS maps of ore-stage pyrite from the West Banshee deposit , Nevada (after Barker *et al.* , 2009)

Distributions of gold (a) , arsenic (b) and sulfur isotope ratios (³⁴S/³²S) (c) ; (d) relative intensity profiles of Au , As , and ³⁴S/³²S along lines in maps shown in (a) to (c)

温条件下被磁铁矿替换(>300℃); Py V 是在变质条件下形成, 微量元素特征与 Py IV 类似, 两者都属于高温重结晶黄铁矿。因此, 这些分类图可以用来区分热液与变质黄铁矿, 富矿区与贫矿区黄铁矿。

另外, Au 与 As 元素相关性分析常应用在金矿研究中, 判断“不可见金”是以固溶体或纳米颗粒形式存在。进一步研究 Au 元素是如何通过置换反应进入硫化物晶格中的。我们同样采用 NanoSIMS 面扫描方法研究了胶东金矿集区庄子金矿中的黄铁矿, 该矿床属于石英脉型金矿, 矿体顺层理产于古元古代变质岩中。庄子金矿成矿期黄铁矿具有典型的震荡环带结构, NanoSIMS 面扫描结果显示黄铁矿中 As-Au-Cu 一致变化, 具有很好的正相关性(图9)。并且各个环带中 Au 分布均匀, 表明 Au 是以固溶体形式与 As 一同进入黄铁矿晶格。周期性变化的微量元素环带极可能与成矿流体压力周期性波动有关。Cook and Chryssoulis (1990) 描述了黄铁矿中当 As 含量高于特定值, Au 与 As 相关度良好的现象, 他推测只有 As 的浓度达到特定值, Au 才可以大量进入黄铁矿晶格。对应的置换反应为:



然而, 关于 As 和 Au 以固溶体形式进入黄铁矿中的机制目前仍存在争议, 流行的几种观点包括: (1) 黄铁矿晶格中 AsS³⁻ 对 S₂²⁻ 的非化学计量取代, 导致 Au⁺ 离子进入扭曲的 Fe²⁺ 位点或缺陷(Simon *et al.* , 1999); (2) 黄铁矿富 As 环带促进在表面与 Au 发生电化学反应(Maddox *et al.* , 1998); (3) 富 As 且 Fe 缺陷的黄铁矿表面化学吸附金络合物, Au(HS)⁰ 或 Au(HS)₂⁻ (Fleet and Mumin , 1997)。无论如何, NanoSIMS 面扫描和 LA-ICPMS 微量元素分析方法可以为解决 Au 置换机制提供有力工具。

3 硫化物原位硫同位素分析在金属矿床中的应用

Chang *et al.* (2008) 利用激光探针-质谱分析了俄罗斯地区赋存于沉积岩中的 Sukhoi Log 造山型金矿床中不同成矿期次和阶段的黄铁矿硫同位素组成, 表明该区造山型金矿床中的硫来源于同时期海水硫酸盐的还原(Chang *et al.* ,

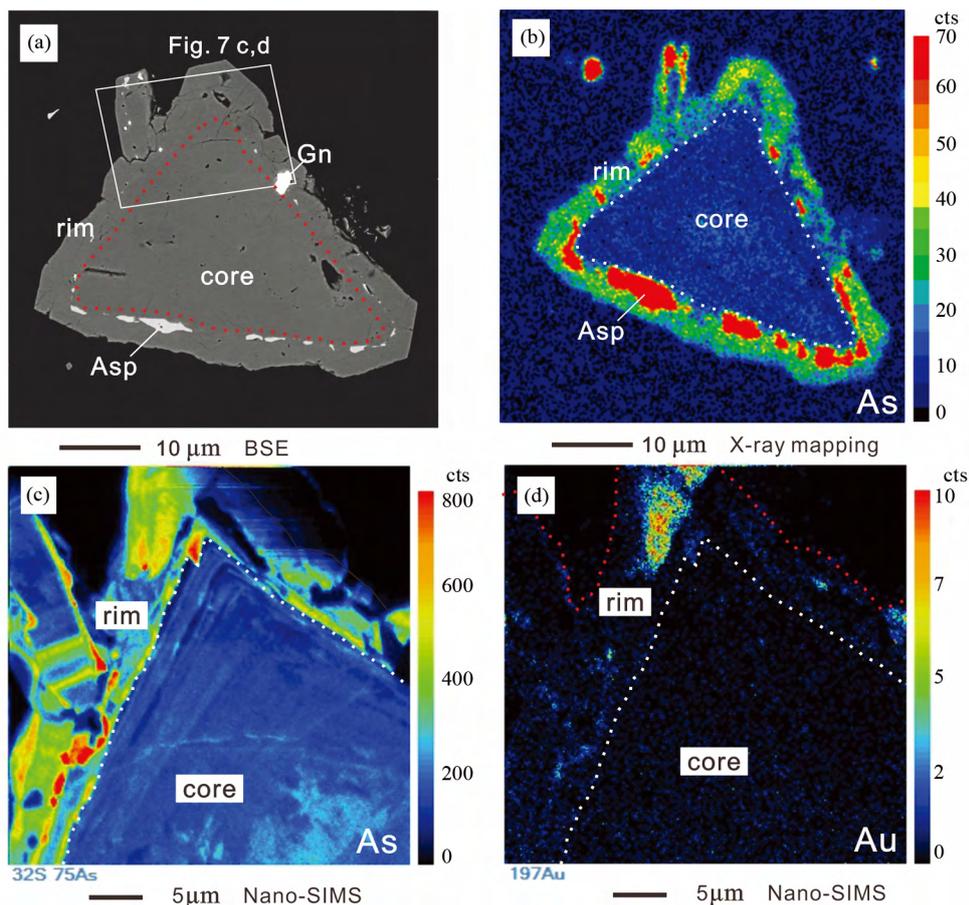


图7 胶东黑岚沟金矿多金属硫化物脉中含毒砂(Asp)和方铅矿(Gn)包裹体的黄铁矿

(a) 背散射图像; (b) EMPA 元素 As 面扫描图; NanoSIMS 元素 As (c) 和 Au (d) 面扫描图

Fig. 7 Back-scattered electron (BSE) image (a), EMPA X-ray elemental map (b), and selected area of NanoSIMS elemental maps of the representative pyrite with arsenopyrite (c) and galena inclusion (d) in the Heilangou gold deposit, Jiaodong

2008)。然而,激光探针的空间分辨率无法达到测试金属矿床中颗粒细小(25 μm)且增生环带发育的硫化物精度要求。离子探针是利用离子束轰击样品表面,收集并分析所生成的二次离子,而获得表面物质的同位素组成。与激光探针相比,离子探针最大的优点是空间分辨率高达亚微米级、深度分辨率可达纳米级,可以测定单个矿物内部、矿物增生部分和连生部分的同位素组成的不均一性。尽管早期离子探针在测试过程中各种散射的离子互相干扰(基体效应)造成稳定同位素分析精度较低,然而近年来国际上对离子探针的发展和运用极为重视,Cameca IMS-1280和NanoSIMS 50L离子探针已被广泛应用于高精度分析黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿和闪锌矿等的硫同位素组成(Whitehouse *et al.*, 2005; Kozdon *et al.*, 2010; Ushikubo *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2015; Hauri *et al.*, 2016; Rielli *et al.*, 2018)。

Kesler *et al.* (2005)利用SIMS对Betz-Post-Scremer金矿中的黄铁矿进行了硫同位素原位分析,分别获得核部(成岩期黄铁矿)和增生边(成矿期黄铁矿)的硫同位素组成,发现后者的 $\delta^{34}\text{S}$ 值聚集在零值附近,反映成矿流体主要是岩浆

热液。这种岩浆热液与古生代地层发生水/岩相互作用使得部分地层硫加入到热液,导致晚期黄铁矿中的硫既有岩浆硫也有地层硫(Kesler *et al.*, 2005)。Barker *et al.* (2009)利用NanoSIMS研究了内华达Turquoise Ridge和West Banshee两个卡林型金矿的黄铁矿硫同位素分布,在扫描的微区图像中发现Au-As-Sb-Hg-Cu-Te等金属元素含量高的区域对应着低的 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 值,认为金的富集可能与富岩浆组分且富金的流体周期性注入有关(Barker *et al.*, 2009)。可见,微区原位硫同位素分析可为判断赋存于沉积岩中的卡林型和造山型金矿床成矿物质与成矿流体来源提供更加准确的信息。

最新的研究结果表明,LA-MC-ICPMS方法也可成功分析硫化物中硫同位素面分布图像。Zhu *et al.* (2016)进行了LA-MC-ICPMS黄铁矿硫同位素面扫描分析,讨论了在成矿过程研究中的实用性。面扫描得到了一个面积为 $6 \times 6 \text{mm}^2$ 的硫同位素图谱,成功区分两期黄铁矿,早期黄铁矿(Py-a和Py-e)显示出比晚期黄铁矿(Py-l)明显更轻的硫同位素特征,Py-e和Py-l的平均S同位素 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值分别为 $\sim -4.0\text{‰}$ 和 $\sim 0.2\text{‰}$,Py-e和Py-a的S同位素特征没有明

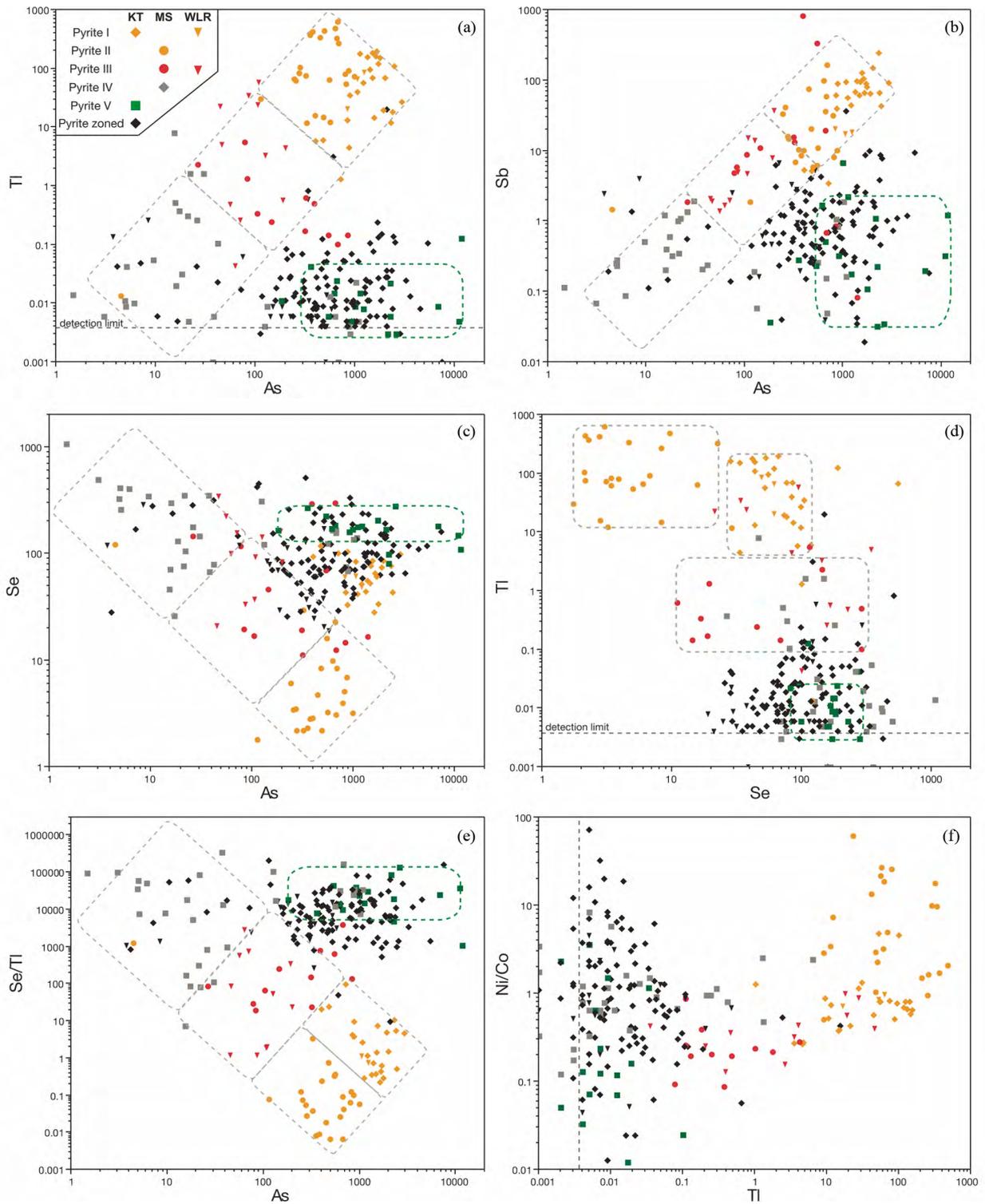


图 8 Bracemac-McLeod VMS 矿床中不同类型黄铁矿区分图(据 Genna and Gaboury ,2015)

(a) Tl vs. As; (b) Sb vs. As; (c) Se vs. As; (d) Tl vs. Se; (e) Se/Tl vs. As; (f) Ni/Co vs. Tl

Fig. 8 Discrimination binary diagrams of the different pyrite types identified in the Bracemac-McLeod mine (after Genna and Gaboury ,2015)

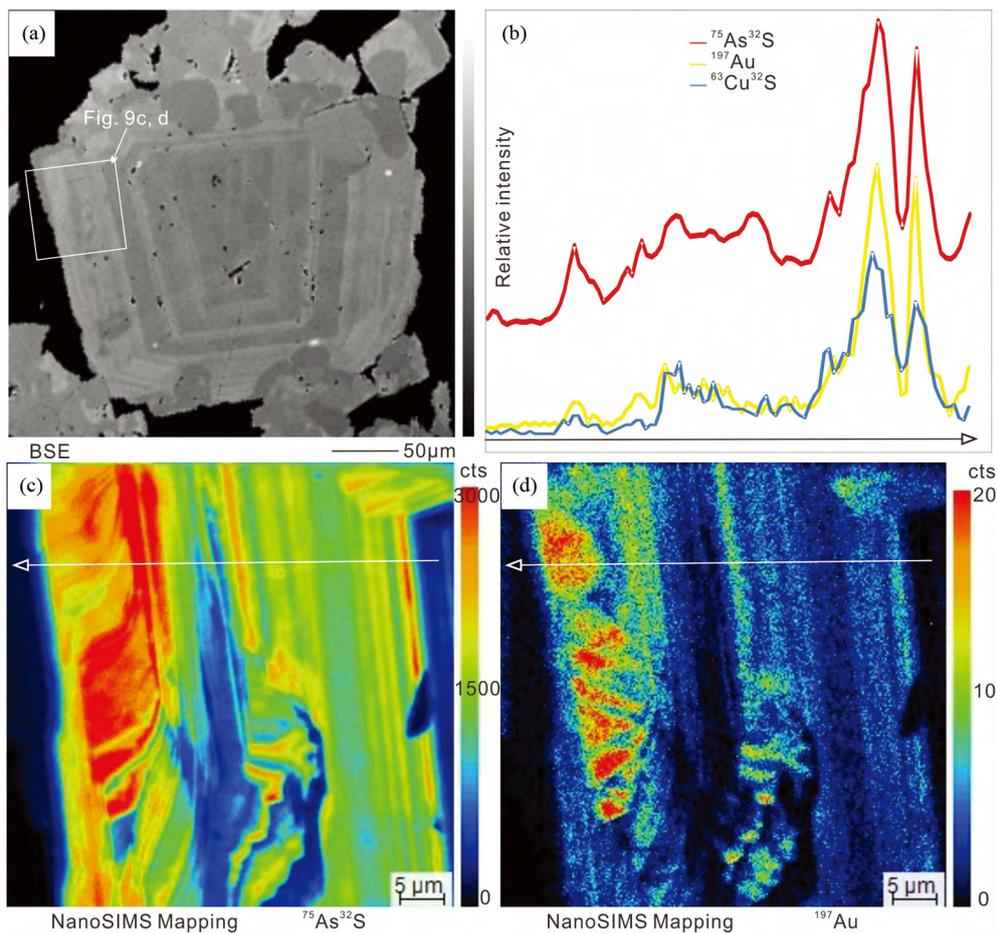


图9 胶东庄子金矿黄铁矿 NanoSIMS 分析图

(a) 成矿期黄铁矿背散射图像; (b) NanoSIMS 面扫描计数信号沿 (c), (d) 中直线变化图; (c) 和 (d) NanoSIMS 面扫描图 $^{75}\text{As}^{32}\text{S}$ 和 ^{197}Au 分布

Fig. 9 NanoSIMS maps of ore-stage pyrite from the Zhuangzi gold deposit, Jiaodong

(a) back-scattered electron images; (b) variation of counting signals for $^{75}\text{As}^{32}\text{S}$, ^{197}Au , and $^{63}\text{Cu}^{32}\text{S}$ by NanoSIMS mapping along lines in maps (c) and (d); (c) and (d) $^{75}\text{As}^{32}\text{S}$ and ^{197}Au variations revealed by NanoSIMS maps of the pyrite

显的差异(图10、图11)。当用黄铁矿作为标样时,黄铁矿硫同位素面扫描分析与原位点分析得到的数据基本一致,说明面扫描分析过程中不同矿物(磁铁矿和菱铁矿)所产生的基体效应可忽略不计,该方法可以实现可靠的定量分析。

硫有 ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 和 ^{36}S 四种同位素,然而,硫同位素在矿床学的广泛应用主要是借助 ^{32}S 和 ^{34}S 研究成矿机制以及成矿流体源区。 ^{33}S 和 ^{36}S 之所以没有得到应用,主要是因为研究者一直以来认为硫同位素之间的分馏是跟质量有关的(Mass dependent fractionation, MDF),亦即: $\delta^{33}\text{S} = 0.515 \times \delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S} = 1.9 \times \delta^{34}\text{S}$ 。然而 Farquhar *et al.* (2000) 及之后的一系列文章都表明在大于25亿年的沉积岩样品中,硫化物和硫酸盐矿物的 $\delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{36}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 之间并没有线性关系,而是在 $\delta^{33}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ 图解中随机分布的,说明这些样品的硫同位素之间的分馏是跟质量无关的(Mass independent fractionation, MIF)。硫同位素 MIF 的另外一个

表达方式就是: $\Delta^{33}\text{S} \neq 0$ ($\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 \times (1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{0.515}$); $\Delta^{36}\text{S} \neq 0$ ($\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1000 \times (1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{1.9}$)。对于硫同位素的 MIF 分馏,目前普遍接受的解释是跟火山喷发出来的 SO_2 等含硫气体在大气圈中经历的紫外线照射有关。经过紫外线的照射,这些含硫的气体形成 SO_4^{2-} ($\Delta^{33}\text{S} < 0$)以及 H_2S 或者 S 单质 ($\Delta^{33}\text{S} > 0$),最终形成硫化物或者硫酸盐矿物,能够指示硫同位素 MIF 特征的 $\Delta^{33}\text{S}$ 在沉积成岩之后会一直保存下来。而在25亿年之后,由于大气圈中氧气含量上升,紫外线照射形成的 H_2S 或者 S 单质会氧化形成 SO_4^{2-} ,从而使正负 $\Delta^{33}\text{S}$ 值混合在一起,不能够得以保存,在此之后一切地质过程的硫同位素分馏都是 MDF (Xue *et al.*, 2013)。

$\Delta^{33}\text{S}$ 所指示的非质量相关分馏效应,既可以用于恢复太古宙大气圈与岩石圈的硫循环等表生过程 (Farquhar *et al.*, 2000, 2010; Whitehouse, 2013),也可以用于研究硫化物的

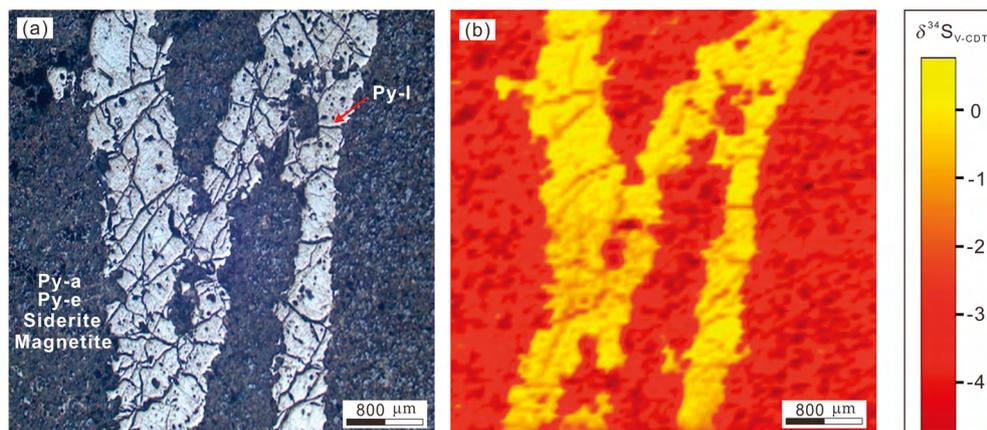


图 10 城门山铜矿床中不同类型黄铁矿硫同位素图(据 Zhu *et al.*, 2016)

(a) 扫描区域反射光图像; (b) LA-MC-ICPMS 硫同位素分布图像. 图中明亮的脉是 Py-I, 较暗的区域是由菱铁矿和磁铁矿组成的基质, 但也含有间质 Py-e 和 Py-a

Fig. 10 Sulfur isotope maps of different types of pyrite in Chengmenshan Cu deposit (after Zhu *et al.*, 2016)

(a) reflected-light image of mapped area and (b) LA-MC-ICP-MS S isotope map. The vein appearing bright on both the image and the map is Py-I, whereas the darker areas are the matrix dominated by siderite and magnetite but also containing interstitial Py-e and Py-a

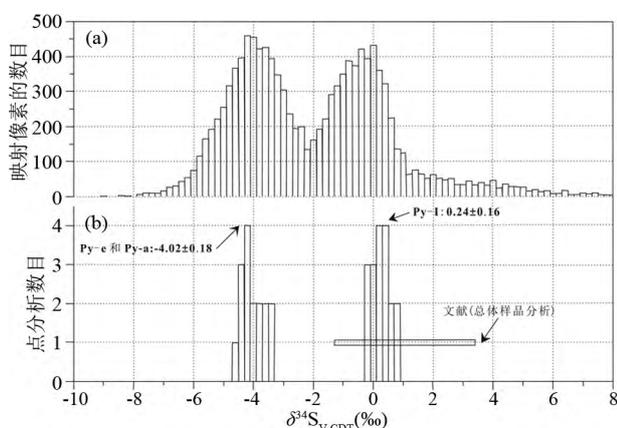


图 11 黄铁矿硫同位素面扫描和点分析数据对比图(据 Zhu *et al.*, 2016)

(a) 图 10 中面扫描统计结果; (b) 对应的点分析结果. 两种方法的结果之间没有系统偏差

Fig. 11 Comparison of S-isotope data from mapping and spot analysis (after Zhu *et al.*, 2016)

(a) statistic results of mapping analysis in the Fig. 10; (b) spot analysis results. There is no systematic drift between the statistical results from the two methods

物源等成岩、成矿过程 (Bekker *et al.*, 2009; Fiorentini *et al.*, 2012; LaFlamme *et al.*, 2018)。西澳大利亚 Agnew-Wiluna 和 Norseman-Wiluna 绿岩带科马提岩中赋存有 Fe-Ni 硫化物, 幔源的科马提岩浆 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 均接近 0, 经过太古宙大气光化学反应后, 硫发生非质量相关分馏 MIF, 氧化的可溶硫酸盐的 $\Delta^{33}\text{S}$ 为负值, 还原硫 (如 S^0) 为正值, 硫酸盐易于被成矿热液吸收, 再沉淀为硫化物 (如 VMS、BIF、SEDEX、黑色页岩成岩早期的黄铁矿结核等), 还原硫容易进入沉积岩 (如黑色

页岩) 中的浸染型硫化物。两个绿岩带的 $\Delta^{33}\text{S}$ 分别为 $-1.0\text{‰} \sim -0.4\text{‰}$ 和 $+0.3\text{‰} \sim -0.6\text{‰}$, 可以解释为壳源物质与幔源岩浆共同提供硫 (Bekker *et al.*, 2009)。一直以来, 太古代绿岩带金矿的成矿物质来源都是未能解决的问题, 尤其是对于那些与岩体有紧密关系的金矿。提出的众多模型中, 有的认为成矿物质来源于太古代岩石, 还有些学者认为有地幔物质的加入。在太古代绿岩带岩石组合中, 除了玄武岩等火山岩之外, 沉积岩也是一个重要组成部分, 例如在西澳大利亚 Yilgarn 克拉通 Eastern Goldfields 成矿带绿岩带中的黑色页岩。如果成矿物质来源于太古代岩石, 那么必然有硫元素来源于其中的沉积岩 (Yilgarn 克拉通中黑色页岩的硫含量可高达 6%), 进而在成矿流体结晶形成的硫化物中发现硫元素的 MIF。Xue *et al.* (2013) 利用澳大利亚国立大学的 SHRIMP SI 原位测定了 Eastern Goldfields 成矿带中三个 (St Ives 的 Bellerophon、Victory 和 Leonera 的 Wallaby) 金矿主成矿期黄铁矿的硫同位素 (^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S), 同时还测试了黑色页岩中沉积成因黄铁矿的硫同位素。结果表明, 沉积成因的黄铁矿都具有明显的 MIF 特征, 而三个矿床中黄铁矿的硫同位素都是以 MDF 为主, 只有很少量的 MIF。表明, 成矿流体中的硫元素没有沉积岩来源, 因为绿岩带中的沉积岩跟玄武岩都是互层分布的, 因此太古代绿岩带提供成矿物质的可能性很小, 结合稀有气体、地震波观测和煌斑岩等证据, 地幔流体的贡献更为突出, 进一步推测同期的岩浆作用是成矿物质的潜在源区 (Xue *et al.*, 2013)。

4 结论

(1) LA-ICPMS 硫化物原位微量元素分析已广泛应用于

硫化物相关金属矿床的成因研究,主要分析不同期次硫化物各自的地球化学特征,研究沉积、变质、岩浆和热液交代作用对硫化物中微量元素富集行为的影响。硫化物定点定量分析还可用于研究微量元素在硫化物晶格中的置换反应。原位时间域分辨信号谱图有助于了解硫化物中 Au 的赋存形式。为了减轻硫化物微量元素分析过程中的基体效应,采用与基体相符的硫化物标样和使用飞秒 LA-ICPMS 是两个重要途径。

(2) 硫化物原位面扫描获得微量元素丰度分布图像,是了解硫化物化学成分空间分布的重要方法,通过与岩相学观察相结合,可刻画不同期次硫化物的结构和化学成分带性,揭示不同期次硫化物形成过程中 Au 和其他微量元素的地球化学行为。目前主要采用 LA-MC-ICPMS 和 NanoSIMS 两种分析方法。其中 LA-MC-ICPMS 面扫描分析具有分析速度快、多元素同时分析、低检测限等不可取代的优点, NanoSIMS 面扫描分析在空间分辨率方面具有明显优势。

(3) 硫化物原位分析获取硫同位素比值可与微量元素分析在同一样品上进行,使得该方法成为成矿物质与成矿流体来源以及矿床成因研究有力手段。为获取精确的硫同位素比值,消除同质异位素、背景信号的干扰和仪器信号漂移与消除基底效应同样重要。硫化物 LA-MC-ICPMS 和 NanoSIMS 硫同位素面扫描分析被逐渐开发完善,具有良好的矿床地球化学应用前景。

致谢 黄铁矿 NanoSIMS 面扫描分析得到中国科学院地质与地球物理研究所纳米离子探针实验室张建超博士的帮助,特此致谢。李献华研究员和苏文超研究员对初稿提出了有益的意见和修改建议,在此表示诚挚的感谢。

References

- Agangi A, Hofmann A and Wohlgemuth-Ueberwasser CC. 2013. Pyrite zoning as a record of mineralization in the Ventersdorp Contact Reef, Witwatersrand Basin, South Africa. *Economic Geology*, 108: 1243–1272
- Arrowsmith P. 1987. Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 59(10): 1437–1444
- Ault WV and Jensen ML. 1962. Summary of sulfur isotope standards. In: Jensen ML (ed.). *Biogeochemistry of Sulfur Isotopes: National Science Foundation Symposium Proceedings*. New Haven: Yale University, 16–29
- Barker SLL, Hickey KA, Cline JS, Dipple GM, Kilburn MR, Vaughan JR and Longo AA. 2009. Uncovering invisible gold: Use of NanoSIMS to evaluate gold, trace elements, and sulfur isotopes in pyrite from Carlin-type gold deposits. *Economic Geology*, 104(7): 897–904
- Beaudoin G and Taylor BE. 1994. High precision and spatial resolution sulfur isotope analysis using MILES laser microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22): 5055–5063
- Bekker A, Barley ME, Fiorentini ML, Rouxel OJ, Rumble D and Beresford SW. 2009. Atmospheric sulfur in Archean komatiite-hosted nickel deposits. *Science*, 326(5956): 1086–1089
- Bendall C, Lahaye Y, Fiebig J, Weyer S and Brey GP. 2006. In situ sulfur isotope analysis by laser ablation MC-ICPMS. *Applied Geochemistry*, 21(5): 782–787
- Bühn B, Santos RV, Dardenne MA and de Oliveira CG. 2012. Mass-dependent and mass-independent sulfur isotope fractionation ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$) from Brazilian Archean and Proterozoic sulfide deposits by laser ablation multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 312–313: 163–176
- Chang ZS, Large RR and Maslennikov V. 2008. Sulfur isotopes in sediment-hosted orogenic gold deposits: Evidence for an early timing and a seawater sulfur source. *Geology*, 36(12): 971–974
- Chaussidon M, Albarède F and Sheppard SMF. 1987. Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds. *Nature*, 330(6145): 242–244
- Chen L, Li XH, Li JW, Hofstra AH, Liu Y and Koenig AE. 2015. Extreme variation of sulfur isotopic compositions in pyrite from the Qiuling sediment-hosted gold deposit, West Qinling orogen, central China: An in situ SIMS study with implications for the source of sulfur. *Mineralium Deposita*, 50(6): 643–656
- Ciobanu CL, Cook NJ, Pring A, Brugger J, Danyushevsky LV and Shimizu M. 2009. 'Invisible gold' in bismuth chalcogenides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(7): 1970–1999
- Ciobanu CL, Cook NJ, Utsunomiya S, Kogawa M, Green L, Gilbert S and Wade B. 2012. Gold-telluride nanoparticles revealed in arsenic-free pyrite. *American Mineralogist*, 97(8–9): 1515–1518
- Cook NJ and Chryssoulis SL. 1990. Concentrations of invisible gold in the common sulfides. *Canadian Mineralogist*, 28(1): 1–16
- Cook NJ, Ciobanu CL and Mao JW. 2009a. Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China). *Chemical Geology*, 264(1–4): 101–121
- Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eldukat B and Melcher F. 2009b. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761–4791
- Cook NJ, Ciobanu CL, Danyushevsky LV and Gilbert S. 2011. Minor and trace elements in bornite and associated Cu-(Fe)-sulfides: A LA-ICP-MS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21): 6473–6496
- Cook NJ, Ciobanu CL, Meria D, Silcock D and Wade B. 2013. Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore: Tracing mineralization history from textures and trace elements. *Economic Geology*, 108(6): 1273–1283
- Cook NJ, Ciobanu CL, George L, Zhu ZY, 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. *Minerals*, 6(4): 111
- Craddock PR, Rouxel OJ, Ball LA and Bach W. 2008. Sulfur isotope measurement of sulfate and sulfide by high-resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 253(3–4): 102–113
- Crowe DE, Valley JW and Baker KL. 1990. Micro-analysis of sulfur-isotope ratios and zonation by laser microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(7): 2075–2092
- Crowe DE and Valley JW. 1992. Laser microprobe study of sulfur isotope variation in a sea-floor hydrothermal spire, axial seamount, Juan de Fuca Ridge, eastern Pacific. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 101(1–2): 63–70
- 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. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11(1): 51–60
- Deditius AP, Utsunomiya S, Reich M, Kesler SE, Ewing RC, Hough R and Walshe J. 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 32–46
- Deloule E, Allegre CJ and Doe BR. 1986. Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits. *Economic Geology*, 81(6): 1307–1321

- Deol S, Deb M, Large RR 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. *Chemical Geology*, 326–327: 72–87
- Ding LH, Yang G, Xia F, Lenehan CE, Qian GJ, McFadden A, Brugger J, Zhang XH, Chen GR and Pring A. 2011. A LA-ICP-MS sulphide calibration standard based on a chalcogenide glass. *Mineralogical Magazine*, 75(2): 279–287
- Farquhar J, Bao HM and Thiemens M. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 289(5480): 756–758
- Farquhar J, Wu NP, Canfield DE and Oduro H. 2010. Connections between sulfur cycle evolution, sulfur isotopes, sediments, and base metal sulfide deposits. *Economic Geology*, 105(3): 509–533
- Feng K, Fan HR, Hu FF, Yang KF, Liu X, Shangguan YN, Cai YC and Jiang P. 2018. Involvement of anomalously As–Au-rich fluids in the mineralization of the Heilan'gou gold deposit, Jiaodong, China: Evidence from trace element mapping and in-situ sulfur isotope composition. *Journal of Asian Earth Sciences*, 160: 304–321
- Fiorentini ML, Bekker A, Rouxel O, Wing BA, Maier W and Rumble D. 2012. Multiple sulfur and iron isotope composition of magmatic Ni–Cu–(PGE) sulfide mineralization from eastern Botswana. *Economic Geology*, 107(1): 105–116
- Fleet ME and Mumin AH. 1997. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis. *American Mineralogist*, 82(1–2): 182–193
- Fougerouse D, Micklethwaite S, Tomkins AG, Mei Y, Kilburn M, Guagliardo P, Fisher LA, Halfpenny A, Gee M, Paterson D and Howard DL. 2016. Gold remobilisation and formation of high grade ore shoots driven by dissolution-reprecipitation replacement and Ni substitution into auriferous arsenopyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178: 143–159
- Genna D and Gaboury D. 2015. Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: An example from the Bracemac-Mcleod deposits, Abitibi, Canada, and implications for exploration. *Economic Geology*, 110(8): 2087–2108
- Gilbert SE, Danyushevsky LV, Rodemann T, Shimizu N, Gurenko A, Meffre S, Thomas H, Large RR and Death D. 2014. Optimisation of laser parameters for the analysis of sulphur isotopes in sulphide minerals by laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(6): 1042–1051
- Glesemann A, Jaeger HJ, Norman AL, Krouse HR and Brand WA. 1994. Online sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 66(18): 2816–2819
- Gourcerol B, Kontak DJ, Thurston PC and Petrus JA. 2018a. Application of LA-ICP-MS sulfide analysis and methodology for deciphering elemental paragenesis and associations in addition to multi-stage processes in metamorphic gold settings. *Canadian Mineralogist*, 56(1): 39–64
- Gourcerol B, Kontak DJ, Thurston PC and Petrus JA. 2018b. Results of LA-ICP-MS sulfide mapping from Algoma-type BIF gold systems with implications for the nature of mineralizing fluids, metal sources, and deposit models. *Mineralium Deposita*, 53(6): 871–894
- Gray AL. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110(5): 551–556
- Günther D, Horn I and Hattendorf B. 2000. Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 368(1): 4–14
- Hauri EH, Papineau D, Wang JH and Hillion F. 2016. High-precision analysis of multiple sulfur isotopes using NanoSIMS. *Chemical Geology*, 420: 148–161
- Hu GX, Rumble D and Wang PL. 2003. An ultraviolet laser microprobe for the in situ analysis of multisulfur isotopes and its use in measuring Archean sulfur isotope mass-independent anomalies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(17): 3101–3118
- Huston DL, Sie SH, Sauter GF, Cook DR and Both RA. 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 $\delta^{34}\text{S}$ values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Economic Geology*, 90(5): 1167–1196
- Kelley SP and Fallick AE. 1990. High precision spatially resolved analysis of (^{34}S) in sulphides using a laser extraction technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3): 883–888
- Kesler SE, Riciputi LC and Ye ZJ. 2005. Evidence for a magmatic origin for Carlin-type gold deposits: Isotopic composition of sulfur in the Betze-Post-Screamer deposit, Nevada, USA. *Mineralium Deposita*, 40(2): 127–136
- Kozdon R, Kita NT, Huberty JM, Fournelle JH, Johnson CA and Valley JW. 2010. In situ sulfur isotope analysis of sulfide minerals by SIMS: Precision and accuracy, with application to thermometry of ~3.5 Ga Pilbara cherts. *Chemical Geology*, 275(3–4): 243–253
- LaFlamme C, Martin L, Jeon H, Reddy SM, Selvaraja V, Caruso S, Bui TH, Roberts MP, Voute F, Hagemann S, Wacey D, Littman S, Wing B, Fiorentini M and Kilburn MR. 2016. In situ multiple sulfur isotope analysis by SIMS of pyrite, chalcopyrite, pyrrothite, and pentlandite to refine magmatic ore genetic models. *Chemical Geology*, 444: 1–15
- LaFlamme C, Jamieson JW, Fiorentini ML, Thébaud N, Caruso S and Selvaraja V. 2018. Investigating sulfur pathways through the lithosphere by tracing mass independent fractionation of sulfur to the Lathy Bountiful orogenic gold deposit, Yilgarn Craton. *Gondwana Research*, 58: 27–38
- Large RR, Maslennikov VV, Robert F, Danyushevsky LV and Chang ZS. 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena Gold Province, Russia. *Economic Geology*, 102(7): 1233–1267
- Large RR, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov V, Meffre S, Gilbert S, Bull S, Scott R, Emsbo P, Thomas H, Singh B and Foster JF. 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. *Economic Geology*, 104(5): 635–668
- Li XH and Li QL. 2016. Major advances in microbeam analytical techniques and their applications in Earth Science. *Science Bulletin*, 61(23): 1785–1787
- Li XH, Fan HR, Yang KF, Hollings P, Liu X, Hu FF and Cai YC. 2018. Pyrite textures and compositions from the Zhuangzi Au deposit, southeastern North China Craton: Implication for ore-forming processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173: 73
- Macnamara J and Thode HG. 1950. Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulfur. *Physical Review*, 78(3): 307–308
- Maddox LM, Bancroft GM, Scaini MJ and Lorimer JW. 1998. Invisible gold: Comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite. *American Mineralogist*, 83(11–12): 1240–1245
- Makouidi C, Zaw K, Large RR, Meffre S, Lai CK and Hoe TG. 2014. Geology, geochemistry and metallogenesis of the Selinsing gold deposit, central Malaysia. *Gondwana Research*, 26(1): 241–261
- Maslennikov VV, Maslennikova SP, Large RR and Danyushevsky LV. 2010. Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). *Economic Geology*, 104(8): 1111–1141
- McKibben MA and Eldridge CS. 1989. Sulfur isotopic variations among minerals and aqueous species in the Salton Sea geothermal system: A SHRIMP ion microprobe and conventional study of active ore genesis in a sediment-hosted environment. *American Journal of Science*, 289(6): 661–707
- McKibben MA and Riciputi LR. 1998. Sulfur isotopes by ion

- microprobe. In: McKibben MA, Shanks WC and Ridley WI (eds.). Application of Microanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes. Littleton, CO: Society of Economic Geologists, 7: 121–139
- Morey AA, Tomkins AG, Bierlein FP, Weinberg RF and Davidson GJ. 2008. Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: Examples from the Archean Boorara and Bardoc shear systems, Yilgarn craton, Western Australia. *Economic Geology*, 103(3): 599–614
- Peterson EC and Mavrogenes JA. 2014. Linking high-grade gold mineralization to earthquake-induced fault-valve processes in the Porgera gold deposit, Papua New Guinea. *Geology*, 42(5): 383–386
- Pimminger M, Grasserbauer M, Schroll E and Cerny I. 1984. Microanalysis in galena by secondary ion mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 56(3): 407–411
- Reich M, Hough RM, Deditius A, Utsunomiya S, Ciobanu CL and Cook NJ. 2011. Nanogeoscience in ore systems research: Principles, methods, and applications. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 1–5
- Reich M, Deditius A, Chrysosoulis S, Li JW, Ma CQ, Parada MA, Barra F and Mittermayr F. 2013. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104: 42–62
- Rielli A, Tomkins AG, Nebel O, Raveggi M, Jeon H, Martin L and Ávila JN. 2018. Sulfur isotope and PGE systematics of metasomatized mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 497: 181–192
- Rumble D, Hoering TC and Palin JM. 1993. Preparation of SF₆ for sulfur isotope analysis by laser heating sulfide minerals in the presence of F₂ gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(18): 4499–4512
- Selvaraja V, Caruso S, Fiorentini ML, LaFlamme CK and Bui TH. 2017. Atmospheric sulfur in the orogenic gold deposits of the Archean Yilgarn Craton, Australia. *Geology*, 45(8): 691–694
- Simon G, Huang H, Penner-Hahn JE, Kesler SE and Kao LS. 1999. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *American Mineralogist*, 84(7–8): 1071–1079
- Steadman JA, Large RR, Davidson GJ, Bull SW, Thompson J, Ireland TR and Holden P. 2014. Paragenesis and composition of ore minerals in the Randalls BIF-hosted gold deposits, Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for the timing of deposit formation and constraints on gold sources. *Precambrian Research*, 243: 110–132
- Sung YH, Brugger J, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W and Nugus M. 2009. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archean gold deposit: Sunrise Dam, eastern goldfields province, Western Australia. *Mineralium Deposita*, 44: 765–791
- Sylvester PJ. 2008. Matrix effects in laser ablation-ICP-MS. In: *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Vancouver, BC: Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 40: 67–78
- Tanner D, Henley RW, Mavrogenes JA and Holden P. 2016. Sulfur isotope and trace element systematics of zoned pyrite crystals from the El Indio Au-Cu-Ag deposit, Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171: 33
- Thode HG, Monster J and Dunford HB. 1961. Sulphur isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 25(3): 159–174
- Thomas HV, Large RR, Bull SW, Maslennikov V, Berry RF, Fraser R, Froud S and Moye R. 2011. Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia: Insights for ore genesis. *Economic Geology*, 106(1): 1–31
- Ubide T, McKenna CA, Chew DM and Kamber BS. 2015. High-resolution LA-ICP-MS trace element mapping of igneous minerals: In search of magma histories. *Chemical Geology*, 409: 157–168
- Ulrich T, Kamber BS, Jugo PJ and Tinkham DK. 2009. Imaging element-distribution patterns in minerals by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Canadian Mineralogist*, 47(5): 1001–1012
- Ulrich T, Long DGF, Kamber BS and Whitehouse MJ. 2011. In Situ trace element and sulfur isotope analysis of pyrite in a Paleoproterozoic gold placer deposit, Pardo and Clement Townships, Ontario, Canada. *Economic Geology*, 106(4): 667–686
- Ushikubo T, Williford KH, Farquhar J, Johnston DT, Van Kranendonk MJ and Valley JW. 2014. Development of in situ sulfur four-isotope analysis with multiple Faraday cup detectors by SIMS and application to pyrite grains in a Paleoproterozoic glaciogenic sandstone. *Chemical Geology*, 383: 86–99
- Velásquez G, Borisova AY, Salvi S and Béziat D. 2012. In situ determination of Au and Cu in natural pyrite by near infrared femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry: No evidence for matrix effects. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(3): 315–324
- Wagner T, Klemm R, Wenzel T and Mattsson B. 2007. Gold upgrading in metamorphosed massive sulfide ore deposits: Direct evidence from laser-ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of invisible gold. *Geology*, 35(9): 775–778
- Whitehouse MJ, Kamber BS, Fedo CM and Lepland A. 2005. Integrated Pb- and S-isotope investigation of sulphide minerals from the Early Archean of Southwest Greenland. *Chemical Geology*, 222(1–2): 112–131
- Whitehouse MJ. 2013. Multiple sulfur isotope determination by SIMS: Evaluation of reference sulfides for $\Delta^{33}\text{S}$ with observations and a case study on the determination of $\Delta^{36}\text{S}$. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(1): 19–33
- Wilson SA, Ridley WI and Koenig AE. 2002. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(4): 406–409
- Winderbaum L, Ciobanu CL, Cook NJ, Paul M, Metcalfe A and Gilbert S. 2012. Multivariate analysis of an LA-ICP-MS trace element dataset for pyrite. *Mathematical Geosciences*, 44(7): 823–842
- Woodhead JD, Hellstrom J, Hergt JM, Greig A and Maas R. 2007. Isotopic and elemental imaging of geological materials by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31(4): 331–343
- Xue YM, Campbell I, Ireland TR, Holden P and Armstrong R. 2013. No mass-independent sulfur isotope fractionation in auriferous fluids supports a magmatic origin for Archean gold deposits. *Geology*, 41(7): 791–794
- Yan J, Hu RZ, Liu S, Lin YT, Zhang JC and Fu SL. 2018. NanoSIMS element mapping and sulfur isotope analysis of Au-bearing pyrite from Lannigou Carlin-type Au deposit in SW China: New insights into the origin and evolution of Au-bearing fluids. *Ore Geology Reviews*, 92: 29–41
- Ye L, Cook NJ, Ciobanu CL, Liu YP, Zhang Q, Liu TG, Gao W, Yang YL and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188–217
- Zhang J, Deng J, Chen HY, Yang LQ, Cooke D, Danyushevsky L and Gong QJ. 2014. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Chang'an gold deposit, Sanjiang region, China: Implication for ore-forming process. *Gondwana Research*, 26(2): 557–575
- Zhao HX, Frimmel HE, Jiang SY and Dai BZ. 2011. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Xiaqingling gold district, China: Implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 142–153
- Zhu ZY, Cook NJ, Yang T, Ciobanu CL, Zhao KD and Jiang SY. 2016. Mapping of sulfur isotopes and trace elements in sulfides by LA-(MC)-ICP-MS: Potential analytical problems, improvements and implications. *Minerals*, 6(4): 110