

闫巧娟, 魏小燕, 叶美芳, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 - 电子探针分析白山堂铜矿中的黄铁矿成分[J]. 岩矿测试, 2016, 35(6): 658 - 666.

YAN Qiao-juan, WEI Xiao-yan, YE Mei-fang, et al. Determination of Composition of Pyrite in the Baishantang Copper Deposit by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Electron Microprobe[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6): 658 - 666. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.06.012】

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 - 电子探针分析白山堂铜矿中的黄铁矿成分

闫巧娟, 魏小燕, 叶美芳, 赵慧博, 周宁超
(中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 通过激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)获得被测物相中痕量元素的丰度值是目前原位分析矿物物相的技术之一。黄铁矿作为斑岩铜矿中的重要矿物,其主量、微量元素的特征能为成矿过程提供重要信息。本文建立了应用LA-ICP-MS测定黄铁矿微区微量元素组成、电子探针(EMPA)测定主量元素的方法,并将该方法应用到白山堂斑岩铜矿区。LA-ICP-MS实验采用60 μm的激光束对分析样品进行斑点式剥蚀,以氦气作载气,重复频率5 Hz,激光能量约6 J/cm²;单点分析时间60 s,分析数据以Fe作内标,用MASS-1黄铁矿标样进行校正,多数元素分析精度好于10%。针对黄铁矿与毒砂光学性质相似,容易混淆的问题,可以利用二者物理性质的差异进行区分。测试结果显示:矿区黄铁矿的主量元素呈亏硫高铁的特征,指示其为热液成因;微量元素特征表明其形成深度为中部,属与火山作用有关的中低温热液型黄铁矿。此结论对白山堂铜矿的成因类型、成矿流体来源等提供了相应的证据,对矿区的勘查具有理论指导意义。

关键词: 黄铁矿; 白山堂铜矿; 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱; 电子探针; 主量和微量元素

中图分类号: P578.292; O657.63; P575.1 **文献标识码:** A

黄铁矿广泛分布于各类矿床中,不同地质条件下形成的黄铁矿其结晶学和成分方面有一定的差异,且这些标型特征可以用于探讨矿床的成因^[1-3]。研究发现,黄铁矿中的主量、微量元素含量或比值往往是成矿作用的灵敏指示,可以为成矿预测和找矿勘探研究提供有关的科学信息^[4-7]。

目前用于分析矿物微区化学组成较常用的测试技术有激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)及电子探针(EMPA)。LA-ICP-MS是使用激光直接剥蚀固体样品表面将其溶蚀气化后进样,样品制备简单、空白低、空间分辨率好(5~10 μm),且其灵敏度高、检出限低(低于10⁻⁶级),可对样品进行原位、实时、快速测定^[8-11],已成为硫化物矿物分析的一种重要手段。电子探针可以对试样中微小

区域的化学组成进行定量分析,受其检出限(约>50×10⁻⁶)较高的限制,目前主要用于分析主量元素。而黄铁矿本身由于极易氧化、基体组成变化大、缺乏标样等弊端,导致其主量、微量元素的定量测试存在一定的难度。

北山斑岩铜矿的斑岩主体为花岗斑岩(275.0±3.0 Ma)及流纹斑岩(374.9±2.3 Ma)^[12],矿床成因有两种不同的认识:一种观点认为矿化与流纹斑岩关系密切,另一种观点认为经过多期热液矿化叠加形成。前人对该斑岩铜矿的研究多从岩石学、年代学及地球化学方面进行,鲜有研究者从区内黄铁矿成分等方面对矿床进行分析。本文选取白山堂铜矿区早期绢英岩化阶段与晚期次生石英岩化阶段两个不同时期的黄铁矿进行研究,采用LA-ICP-

MS 测定微量元素、EMPA 测定主量元素的思路进行,以期建立黄铁矿等硫化物的主量、微量元素通用的测试方法,便于研究矿床中出现的典型硫化物,其测试结果可对矿区下一步的找矿勘查提供理论指导意义。

1 白山堂斑岩铜矿地质特征

白山堂铜矿是甘蒙北山成矿带中的代表性斑岩型铜矿,矿床产出于哈萨克斯坦板块马鬃山中间地块东南边缘、音凹峡—白山堂伸展断陷盆地中。

区内出露地层有蓟县系平头山群碎屑岩、上侏罗统赤金堡群和第四系。平头山群为成矿浅成侵入体的围岩。岩浆活动广泛而强烈,侵入体主要为华力西中晚期的黑云母花岗岩、花岗闪长岩、石英闪长岩、闪长岩,以及中期的流纹斑岩、英安斑岩、石英粗面岩等超浅成岩(次火山岩)。矿区位于走向 NW 的石板泉背斜北翼,区内呈一单斜构造。断裂构造以 NWW 向和 NNE 向两组平移断裂为主。矿区流纹斑岩和主矿体沿 NNE 向展布,矿体主要产于流纹斑岩岩体下盘与中元古界蓟县系平头山群沉积变质岩系的接触带,呈脉状、囊状或透镜状。铜铅矿体大都在由 NNE 向和 NWW 向断裂所构成的半环状构造带内产出,可分为四个矿(化)带(图 1)。

黄铁矿为该铜矿中较常见的金属矿物,具有分布广、含量高、贯穿不同成矿期次的特点。在绢英岩带上黄铁矿晶形较好,多呈立方体晶形,横截面多为正方形;在硅化带(次生石英岩)中,黄铁矿晶形较差,多呈集合体分布,分离出来的单矿物多以混晶形式存在。

2 实验部分

本次的全部实验工作均在西安地质调查中心完成。仪器为德国相干公司(Coherent)生产的 GeoLas Pro 型激光剥蚀系统、美国 Agilent 公司生产的 Agilent 7700x 型电感耦合等离子体质谱仪以及日本电子公司生产的 JXA-8230(4CH)电子探针分析仪。

2.1 LA-ICP-MS 分析方法

在硫化物矿物 LA-ICP-MS 分析中,选择较大的激光剥蚀斑径、较小的激光剥蚀频率与激光能量可获得理想的信号强度和准确的分析结果^[13]。实验采用 60 μm 的激光束对样品进行斑点式剥蚀,氦气作为剥蚀物质的载气,重复频率为 5 Hz,激光能量约 6 J/cm²,单个样品点的分析时间 60 s。采用 USGS 合成硫化物矿物标样 MASS-1 进行校正,Fe 元素作为内

标^[14]。对 MASS-1 的 19 次测试结果进行计算表明,除 Te、As、Se 和 Cd 外,多数元素分析精密度好于 10%,甚至好于 5%。标样分析误差见表 1。

本研究选定⁵⁹Co、⁶¹Ni、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As、⁸²Se、⁹⁵Mo、¹⁰⁹Ag、¹¹¹Cd、¹¹⁸Sn、¹²¹Sb、¹²⁸Te、¹⁸⁵Re、²⁰⁸Pb、²⁰⁹Bi、⁵⁷Fe、¹⁹⁷Au、⁴⁷Ti 等 18 种元素作为等离子体质谱的待测元素。基于⁵⁹Co、⁶¹Ni 对黄铁矿成因判别上的重要性,二者的单元素驻留时间为 0.05 s,其余元素均为 0.01 s。

表 1 MASS-1 标样分析误差

元素	推荐值 (μg/g)	19 次测定的平均值 (μg/g)	相对误差 (%)	RSD (%)
Co	66	66.2	0.31	3.84
Ni	89	89.6	0.7	5.92
Cu	134000	134000	0	3.16
Pb	73	73.6	0.79	4.48
Zn	210000	209980	0.01	7.97
Au	47	47.8	1.72	9.09
Ag	52	52	0.02	2.36
Mo	55	55.4	0.65	3.76
Bi	59	59.3	0.45	1.99
Sn	57	57.2	0.36	2.15
Sb	57	57.8	1.33	7.31
Te	18	17.7	1.7	12.43
As	56	56.6	1.03	17.8
Se	47	45.1	3.96	16.49
Cd	73	73.5	0.63	10.38

2.2 电子探针分析方法

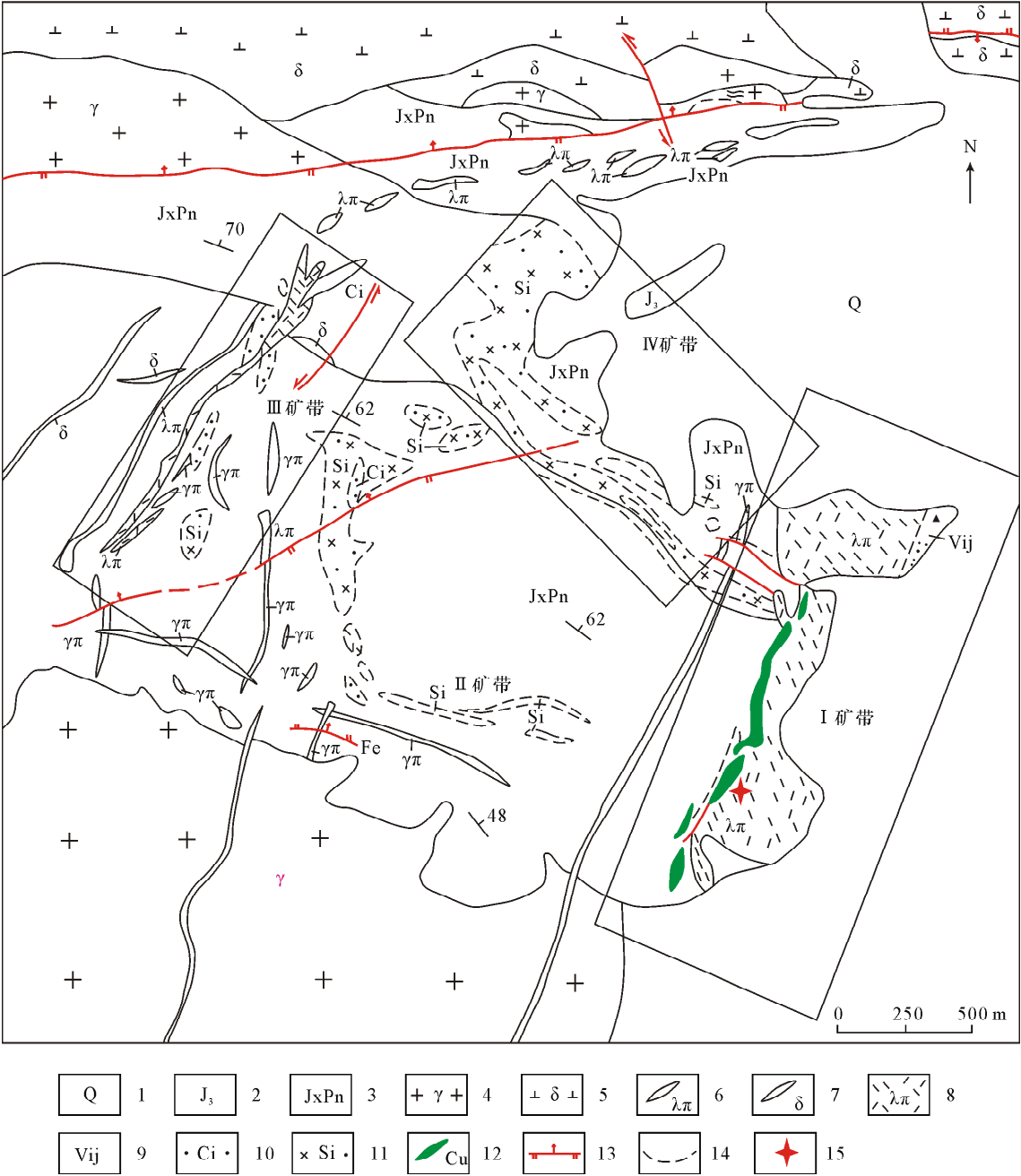
根据国家标准 GB/T15624—2002 硫化物矿物的电子探针定量分析方法,选取本次实验测试条件为:加速电压 20 kV,电子束流 1×10⁻⁸ A,束斑直径 1~5 μm,测试时环境温度为 25℃,湿度为 60%。

在进行电子探针元素选择时,首先选 LA-ICP-MS 所测定的 18 种元素进行实验,对含量较低的元素进行剔除,最终选定 As、Se、Fe、Cu、Ti、Te、S、Co、Ni 作为电子探针的待测元素。

3 结果与讨论

3.1 白山堂铜矿岩石镜下特征

本次研究采集黄铜矿化黄铁矿化绢英岩化流纹斑岩作为早期绢英岩化阶段代表样品(BST12-8),黄钾铁矾化黄铁矿化次生石英岩作为晚期次生石英岩阶段代表样品(BST12-14)。BST12-8 岩石具块状构造、片状粒状变晶结构、碎裂结构。岩石原岩为流纹斑岩,斑晶由斜长石、石英组成,基质为显微



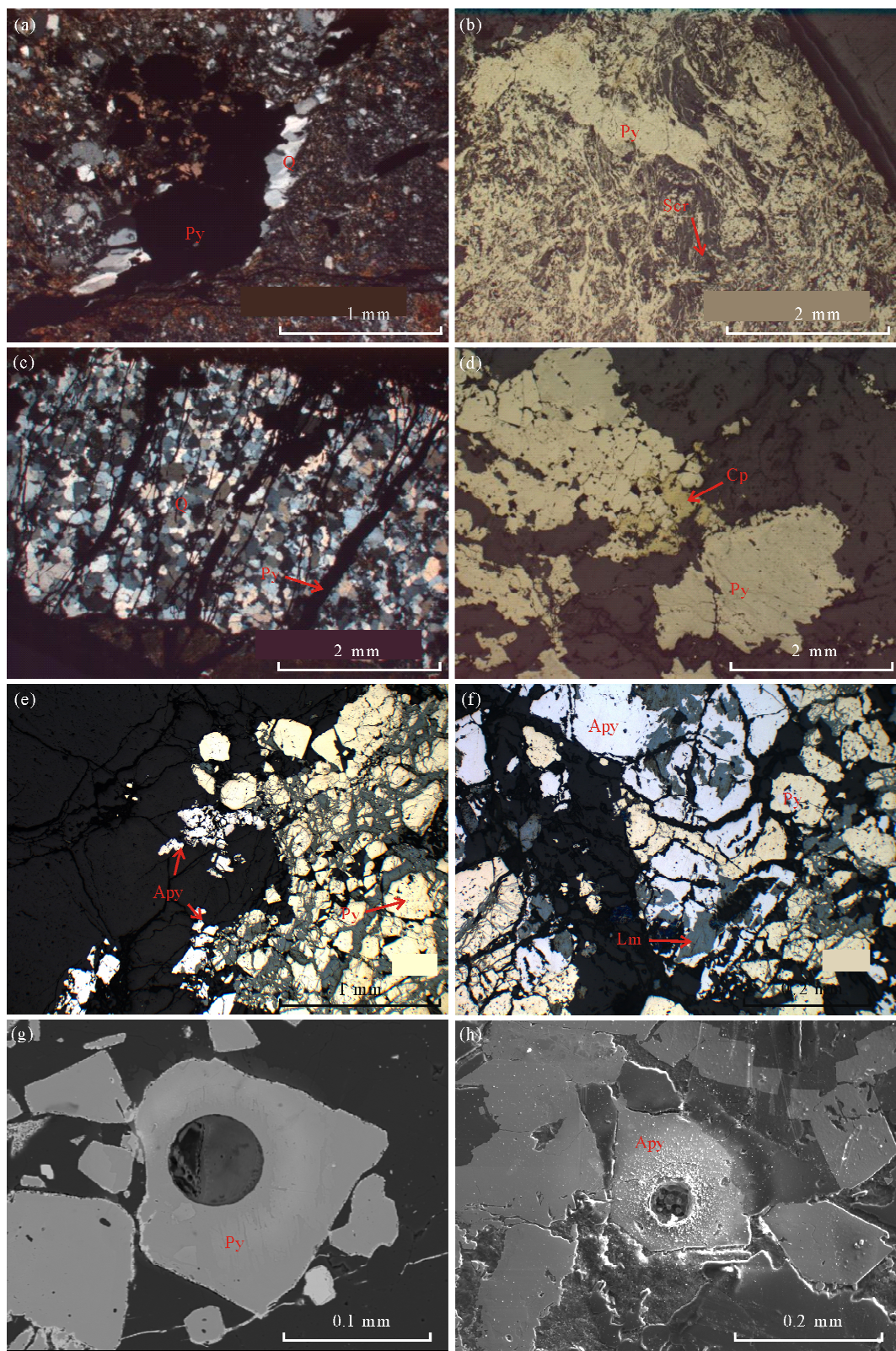
1—第四系;2—侏罗系上统砂岩;3—石英片岩;4—花岗岩;5—闪长岩;6—花岗斑岩脉;7—闪长岩脉;8—一次火山岩;9—酸性熔岩角砾岩;10—次生石英岩;11—硅化绿泥石化;12—铜矿体;13—断层;14—蚀变带边界;15—采样点。

图1 白山堂矿床地质图

Fig.1 Geological map of the Baishantang ore deposit

隐晶-晶质的斜长石、石英及黑云母。岩石后期发生明显的绢英岩化,并受到应力作用改造,产生许多微裂隙,富铁热液贯入后冷却结晶成赤铁矿、黄铁矿等,黄铁矿周围可见硅化石英的压力影(图2a)。金属矿物以黄铁矿为主,其含量约35%~45%,呈片状、脉状、浸染状分布,与绢云母关系密切,多围绕硅化石英团块及绢云母分布,局部呈弯曲细丝状,沿着

绢云母的挠曲方向(图2b)。
BST12-14 岩石具块状构造,斑状结构,强硅化,主要由石英组成,有少量的金属矿物与黄钾铁矾。金属矿物以黄铁矿为主,多呈半自形粒状,分布于次生石英岩的次生裂隙中(图2c),呈条带状、细脉状分布,岩石中含少量的黄铜矿(图2d)。



(a) 黄铁矿(Py)周围出现石英压力影;(b) 黄铁矿局部呈弯曲细丝状,沿着绢云母(Ser)的挠曲方向;(c) 岩石发生强烈硅化(Q),黄铁矿沿裂隙分布;(d) 岩石中少量的黄铜矿(Cp);(e,f) 黄铁矿与毒砂(Apy)反光镜下特征;(g,h) 黄铁矿与毒砂剥蚀坑特征。

图 2 绢英岩、次生石英岩镜下特征及黄铁矿与毒砂反光镜下与激光剥蚀坑二次电子图像差别

Fig. 2 Photomicrographs of samples in sericitization and secondary quartzite and the microscopic distinction, and SEI difference of laser ablation erosion pit of pyrite and arsenopyrite

3.2 黄铁矿激光剥蚀特征

激光剥蚀实验过程中,剥蚀导致矿物剥蚀坑周围出现剥蚀晕,它的产生是由于激光与物质相互作用产生的气溶胶在载气作用下不同粒径颗粒的再沉积,尤其是极易升华和絮凝的元素硫存在于气相中形成元素的再分配,而剥蚀晕的大小与矿物本身的熔点有关^[13]。由于毒砂与黄铁矿具有一定的相似性,容易被弄混。但是二者物理化学性质的不同,导致其剥蚀特征也有很大不同。在激光参数确定的前提下,对其剥蚀特征进行观察研究。

黄铁矿的剥蚀坑边缘平整,激光剥蚀出来的物质大部分随 He 气带走进入质谱仪,只在坑的周围出现晕圈;其剥蚀晕直径为剥蚀斑径的 10 倍,剥蚀晕主要为气相沉积作用形成的黄色区域和剥蚀坑周围小面积的淡蓝色区域组成;位于矿物颗粒边部的剥蚀点被击穿后露出载玻片,故实验时分析点要尽量选取在颗粒中心;毒砂剥蚀晕直径为剥蚀斑径的 4 倍,由于毒砂剥蚀期间发生熔融,随着剥蚀深度的增加,剥蚀孔深部的气溶胶还未被载气带出即被下个激光脉冲继续作用,如此反复使其沉积在剥蚀坑底部而始终无法顺利传输到等离子体中;导致剥蚀坑边缘粗糙,剥蚀出来的物质分散在剥蚀坑的边缘,坑底部有未剥蚀物质(图 2h)。此外,对一个黄铁矿颗粒上进行多个点的测试,可研究中心到边缘的主微量元素含量变化规律,以反映成矿流体在不同阶段的成分变化等信息。

在激光剥蚀实验后,需要在激光探针分析点的对应位置进行电子探针分析。激光剥蚀产生的晕圈,会使反射光下矿物反射率变大,突起变高,且成分可能受到影响,故实验时电子探针的分析点应与激光剥蚀点在同一矿物颗粒且远离剥蚀晕。

3.3 黄铁矿化学成分特征

3.3.1 主量元素 Fe、S 特征

黄铁矿中的 Fe/S 的理论值为 0.857,其实际值与理论值的比较具有可靠的指示意义。沉积成因黄铁矿铁、硫含量与理论值相近或硫的含量略多,内生黄铁矿型铜(多金属)矿床中的黄铁矿与理论值相比亏硫^[15-16]。根据表 2 测试结果分析,白山堂铜矿的 Fe/S 的取值范围为 0.870 ~ 0.906,平均值为 0.885,富铁亏硫特征较明显,显示了热液黄铁矿的特征,且黄铁矿的亏硫有利于金属元素的富集^[5]。

3.3.2 微量元素特征

As 是导致黄铁矿空穴的主要晶格杂质,能以类

质同象形式替代 S 存在于黄铁矿晶格中。不同成因类型的矿床,黄铁矿中 As 含量是不同的,所以 As 含量及 Fe/(S + As) 值具有很重要的标型意义。Fe/(S + As) 值与其形成的深度有较好的相关性,深部形成环境其比值为 0.846,中部形成环境比值为 0.863,而浅部形成环境比值为 0.926,白山堂铜矿黄铁矿的 Fe/(S + As) 值在 0.730 ~ 0.882 之间,平均值为 0.852,说明其形成环境为中部^[17]。白山堂铜矿黄铁矿 BST12-8 样品点的 As 含量均较低,其范围为 $9.35 \times 10^{-6} \sim 188 \times 10^{-6}$,平均值为 68.0×10^{-6} ;BST12-14 样品中 As 的含量从几十到几千 mg/g 均有分布。样品点在 $\delta\text{Fe}/\delta\text{S}$ -As 含量相关图(图 3a)中均落入岩浆热液区。

黄铁矿中的 Co、Ni 含量以及 Co/Ni 值等参数是岩浆、热液和沉积三种成因金属矿床的有效地球化学指标,常被用来作为判别黄铁矿形成环境的经验性指示器^[18-20]。据前人研究,一般高温型黄铁矿的 Co 含量高于 1000×10^{-6} ,中温型黄铁矿的 Co 含量在 $100 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$,低温型黄铁矿的 Co 含量少于 100×10^{-6} ^[16]。BST12-8 的 Co 含量平均值为 400×10^{-6} ,BST12-14 的 Co 含量平均值为 757×10^{-6} 。由此可知,该矿区黄铁矿均为中温型,绢英岩化带黄铁矿的 Co 平均值低于次生石英岩,故其形成温度较低,这与斑岩铜矿自岩体中心向外温度降低的蚀变分带相一致。

王奎仁^[21]总结了不同类型矿床中黄铁矿的 Co/Ni 值特征,指出沉积型远小于 1,变质热液型接近 1,岩浆热液型为 1 ~ 5,火山热液型为 5 以上,Co/Ni 值越大,其形成温度越高。BST12-8 样品的 Co/Ni 平均值为 4.4, BST12-14 的 Co/Ni 平均值为 7.49;As-Co-Ni 三角分布图(图 3b)可以看出,样品点多位于热液成因区,显示该区黄铁矿为火山-热液或岩浆热液成因。

徐国风等^[22]总结了部分国外资料:沉积型黄铁矿中的 Se 含量为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$, S/Se 为 $25 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4$,热液矿床中 Se 含量为 $20 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$, S/Se 为 $1 \times 10^4 \sim 2.67 \times 10^4$ 。对 Se 及 S/Se 值分析,可以进一步对其成因类型进行佐证。测试数据显示,白山堂铜矿的 Se 含量为 $4.16 \times 10^{-6} \sim 25.8 \times 10^{-6}$, S/Se 值为 $3.43 \times 10^4 \sim 5.11 \times 10^4$,更接近于热液成因型黄铁矿,说明本区黄铁矿是与火山作用有关的热液成因,且属中温热液型成因。

表 2 白山堂斑岩铜矿黄铁矿中的主要元素和微量元素分析结果

Table 2 Analytical results of major and trace elements in pyrite from Baishantang ore deposit

样品编号	探针分析的主要元素的含量(%)		LA – ICP – MS 分析的微量元素的含量(μg/g)																	
	Fe	S	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Au	Pb	Bi	S/Se	Co/Ni	
BST12 – 8 – 1	46.68	53.48	200	38.2	2.04	1.2	11.9	15.3	1.95	0.56	–	1.63	0.69	–	–	9.85	5.03	3.49	5.24	
BST12 – 8 – 2	46.29	52.85	636	147	880	1.48	161	10.1	4.52	22.6	3.36	186	23.2	–	0.15	382	6.89	5.26	4.32	
BST12 – 8 – 3	46.50	52.82	436	99.8	477	2.23	36.0	12.5	0.2	3.01	–	20.9	1.67	0.9	0.17	193	661	4.22	4.37	
BST12 – 8 – 4	46.39	53.31	245	50.3	24.3	0.9	13.6	18.0	2.03	0.16	–	0.78	1.72	0.25	–	9.17	11.4	2.96	4.88	
BST12 – 8 – 5	46.68	51.76	122	40.6	82.5	2.56	39.6	12.8	0.03	2.08	0.13	10.1	0.74	–	–	65.6	0.23	4.05	3.01	
BST12 – 8 – 6	47.23	52.23	449	210	775	0.75	78.5	14.0	0.59	41.0	1.28	94.1	15.1	–	0.36	1197	9.33	3.73	2.14	
BST12 – 8 – 7	46.95	52.96	381	89.9	207	1.08	32.8	7.45	0.48	2.33	1.57	24.9	3.26	–	0.02	250	275	7.11	4.24	
BST12 – 8 – 8	46.48	52.23	470	101	99.4	2.13	53.0	7.43	6.13	1.5	1.34	25	1.87	–	–	45.5	4.94	7.03	4.65	
BST12 – 8 – 9	46.29	52.06	516	123	118	20.9	36.2	7.51	2.29	1.48	1.82	53.9	3.47	0.37	–	75.7	9.79	6.93	4.21	
BST12 – 8 – 10	46.85	52.15	551	171	359	0.98	53.5	13.8	1.2	2.65	2.99	28.5	7.47	0.23	0.0037	70.4	158	3.79	3.22	
BST12 – 8 – 11	46.50	52.40	535	153	430	1.12	76.3	10.9	0.6	3.6	3.56	82.2	8.97	0.25	0.032	94.5	28.2	4.82	3.49	
BST12 – 8 – 12	46.30	52.80	602	121	572	2.02	174	8.62	2.17	21.1	2.54	138	16.8	–	0.3	546	27.4	6.13	4.97	
BST12 – 8 – 13	46.49	52.48	650	168	287	2.76	79.6	9.35	3.15	15.6	1.7	70.9	6.82	–	0.13	260	35.6	5.61	3.87	
BST12 – 8 – 14	46.88	52.60	475	120	791	0.97	95.9	11	0.73	6.83	2.7	96.7	12.8	–	0.11	261	40.9	4.78	3.95	
BST12 – 8 – 15	46.85	52.29	596	117	556	1.03	188	11.6	3.36	14.6	3.39	135	18.8	–	0.21	408	10.4	4.49	5.11	
BST12 – 8 – 16	47.08	52.90	121	19.7	–	1.02	9.35	30.2	–	0.14	–	3.86	6.49	–	0.0013	11.3	0.14	1.75	6.14	
BST12 – 8 – 17	46.31	53.20	1.84	0.92	14.7	0.59	13.9	–	0.33	0.43	0.065	0.83	0.26	–	–	1.58	0.02	–	2.00	
BST12 – 8 – 18	46.73	53.53	4.64	0.7	4.34	1.02	15.6	4.16	4.15	0.068	–	1.51	0.86	–	–	2.17	0.42	12.87	6.63	
BST12 – 8 – 19	46.89	53.66	492	91.2	6.94	1.01	23.0	12.5	0.76	0.85	–	1.13	0.63	–	–	23.8	12.3	4.31	5.39	
BST12 – 8 – 20	46.62	53.61	509	83.3	6.51	0.91	169	14.2	0.63	0.89	–	1.64	0.97	–	0.0087	32.3	55.1	3.79	6.11	
BST12 – 14 – 1	46.38	52.16	49.8	251	308	15.3	122	–	0.55	5.21	0.028	5.63	8.85	–	–	73.7	16.0	–	0.20	
BST12 – 14 – 2	45.69	51.92	386	211	96.9	67.5	1974	10.7	0.34	0.11	–	7.40	1.95	–	–	7.24	4.33	4.84	1.83	
BST12 – 14 – 3	46.58	51.78	427	1107	2454	4.02	557	17.8	4.79	10.5	8.36	6.94	71.1	–	0.0102	3676	2.89	2.91	0.39	
BST12 – 14 – 4	47.02	53.34	38.4	116	86.8	3.55	46.9	18.6	0.95	1.33	–	2.03	1.64	–	–	58.0	1.491	2.87	0.33	
BST12 – 14 – 5	47.45	53.14	2.57	96.5	2.71	12.2	5290	35.5	0.47	0.031	–	0.33	2.92	–	0.213	17.5	4.02	1.50	0.03	
BST12 – 14 – 6	47.18	52.86	40.8	192	173	1.96	25.8	30.5	0.25	2.03	–	0.15	2.77	–	–	27.5	0.81	1.73	0.21	
BST12 – 14 – 7	46.62	52.45	16.0	34.0	75.5	1.46	30.8	10.7	0.99	0.29	0.035	0.39	1.18	–	–	52.1	0.55	4.90	0.47	
BST12 – 14 – 8	47.23	52.14	10.6	51.1	221	15.9	66.6	3.97	1.09	2.28	0.12	1.81	3.17	–	–	42.6	15.6	13.13	0.21	
BST12 – 14 – 9	45.46	51.97	579	617	1159	1.82	2059	19.0	31.8	10.3	16.4	12.8	98.9	–	0.0047	3276	3.73	2.73	0.94	
BST12 – 14 – 10	46.94	52.37	4551	90.5	938	43.4	887	38.5	0.55	1.96	0.44	1.43	23.6	0.57	0.118	492	133	1.36	50.30	
BST12 – 14 – 11	46.59	53.67	986	48.2	3959	33.6	807	24.0	0.83	0.12	0.16	25.7	9.73	–	0.0011	13.2	7.98	2.24	20.46	
BST12 – 14 – 12	47.20	53.40	648	188	84.1	3.52	1616	57.8	0.61	39.8	1.07	0.78	7.49	0.6	0.0074	22467	180	0.92	3.45	
BST12 – 14 – 13	47.10	53.44	10.1	35.2	145	3.01	22.4	9.39	0.93	1.47	0.067	0.31	1.11	–	0.00161	44.2	1.96	5.69	0.29	
BST12 – 14 – 14	46.19	53.29	671	202	804	38.6	250	16.6	0.67	0.52	0.022	0.4	1.64	–	0.006	21.3	3.34	3.20	3.32	
BST12 – 14 – 15	47.15	53.54	197	88.4	–	0.87	3145	35.2	–	–	–	–	–	–	0.0101	0.137	0.083	1.52	2.22	
BST12 – 14 – 16	46.47	52.08	240	282	858	1.76	666	30.3	2.74	5.88	7.79	1.79	36.4	–	0.0062	1584	1.45	1.72	0.85	
BST12 – 14 – 17	46.91	52.49	116	112	382	1.29	282	9.56	1.06	2.12	3.06	3.53	18.5	–	–	679	4.15	5.49	1.03	
BST12 – 14 – 18	46.83	52.26	285	270	626	2.45	394	18.4	3.67	4.18	7.93	2.66	33.2	–	–	1509	1.71	2.84	1.05	
BST12 – 14 – 19	46.07	52.55	215	333	540	2.11	245	23.7	2.82	4.41	4.62	6.45	19.6	–	–	1014	5.37	2.22	0.65	

注:表格中的“-”代表分析值低于仪器的检出限。

3.4 白山堂斑岩铜矿黄铁矿成因研究

Fe/(S + As) 值说明黄铁矿形成深度为中部环境^[17],表明本区的铜矿体为隐伏矿体,这与本区的地质特征是一致的。陕亮等^[23]通过矿石中石英及黄铜矿包裹体的测定,认为白山堂铜矿成矿流体具有中低温、中低压力等物理化学特征,低温热液脉型矿化特征。结合 3.3 节 Co、Ni、Se 含量、Co/Ni 值、S/Se 值,以及 δFe/δS-As 含量相关图和 As-Co-Ni 三角分布图、亏硫高铁、各种主微量元素含量及图解分析可知,矿区黄铁矿形成应与成矿流体性质

类似,形成深度为中部,为中低温热液型。

4 结论

本文应用 LA-ICP-MS 与 EMPA 测定白山堂斑岩型铜矿中黄铁矿的主量、微量元素,研究表明主量元素具有亏硫高铁的特征,指示其为热液成因;微量元素特征表明其形成深度为中部,属与火山作用有关的中低温热液型黄铁矿。本次黄铁矿的研究对白山堂铜矿的成因类型、成矿流体来源等提供了相应的证据,对矿区的勘查具有理论指导意义。

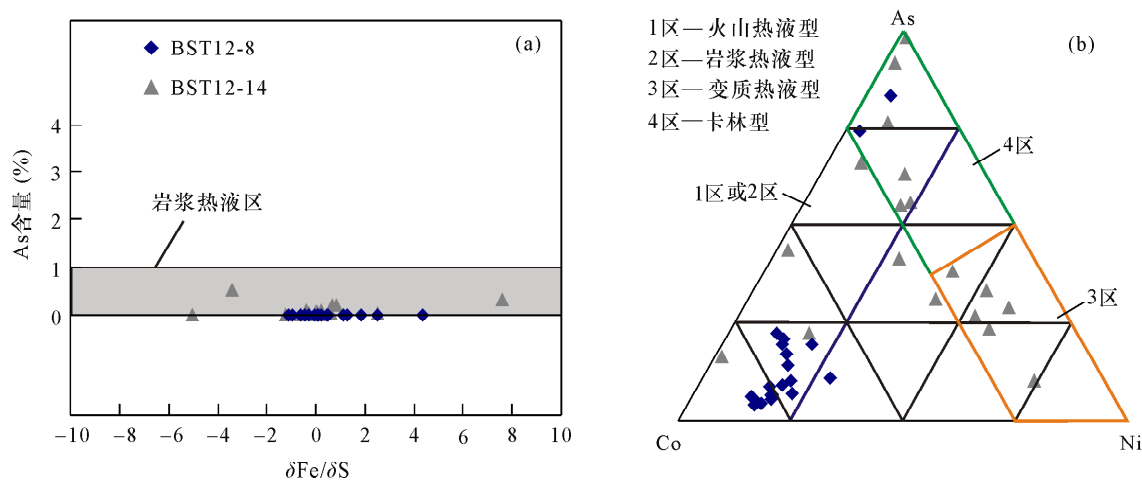


图 3 白山堂斑岩铜矿黄铁矿的 (a) $\delta\text{Fe}/\delta\text{S}$ - As 含量相关图及 (b) As - Co - Ni 三角分布图^[2]

Fig. 3 The diagrams of (a) $\delta\text{Fe}/\delta\text{S}$ -As and (b) As-Co-Ni^[2] for pyrite

在应用 LA - ICP - MS 测试黄铁矿微量元素的过程中,实验数据采用 MASS - 1 进行校正,Fe 元素作为内标,多数元素分析精度好于 10%。实验也发现,由于黄铁矿与毒砂光学性质相似,容易混淆,可以利用两者物理性质的差异性来区分。黄铁矿的剥蚀坑边缘平整,毒砂在剥蚀期间发生熔融,剥蚀出来的物质分散在剥蚀坑的边缘,导致剥蚀坑边缘粗糙。测试过程中剥蚀点要尽量选取在黄铁矿颗粒的中心,防止矿物颗粒边部被击穿而影响测试结果的准确性。此外,电子探针分析点应与激光剥蚀点在同一矿物颗粒且远离剥蚀晕。

5 参考文献

[1] Arehart G B, Eldridge C S, Chrysosoulis S L, et al. Ion Microprobe Determination of Sulfur Isotope Variations in Iron Sulfides from the Post/Betze Sediment-hosted Disseminated Gold Deposit, Nevada, USA [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1993,57:1505 - 1519.

[2] 严育通,李胜荣,贾宝剑,等. 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,2012,19(4) :214 - 226.

Yan Y T, Li S R, Jia B J, et al. Composition Typomorphic Characteristics and Statistic Analysis of Gold Deposits of Different Genetic Types [J]. Earth Science Frontiers, 2012,19(4) :214 - 226.

[3] 寇大明,黄菲,姚玉增,等. 黄铁矿晶体形貌学研究进展[J]. 矿物学报,2009,29(3) :333 - 337.

Kou D M, Huang F, Yao Y Z, et al. Progress in the Pyrite Crystal Morphology[J]. Acta Mineralogica Sinica,2009, 29(3) :333 - 337.

[4] 黄菲,寇大明,宋丹,等. 山西耿庄黄铁矿晶须形貌的

显微观测及其标型意义[J]. 地质学报,2011,85(9) : 1486 - 1492.

Huang F, Kou D M, Song D, et al. Microscopic Obvoration of the Pyrite Whisker Patterns in Gengzhuang, Shanxi Province, and Its Typomorphic Significance[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85 (9) : 1486 - 1492.

[5] 宫丽,马光. 黄铁矿的成分标型特征及其在金属矿床中的指示意义[J]. 地质找矿论丛,2011,26(2) :162 - 166.

Gong L, Ma G. The Characteristic Typomorphic Composition of Pyrite and Its Indicative Meaning to Metal Deposits[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research,2011,26(2) :162 - 166.

[6] 严育通,李胜荣,张娜,等. 不同成因类型金矿床成矿期黄铁矿成分成因标型特征[J]. 黄金,2012,33(3) :11 - 16.

Yan Y T, Li S R, Zhang N, et al. Composition Typomorphic Characteristics and Statistics Analysis of Metallogenic Pyrite in Gold Deposits of Different Genetic Types[J]. Gold,2012,33 (3) :11 - 16.

[7] 谢巧勤,陈天虎,范子良,等. 铜陵新桥疏铁矿床中胶状黄铁矿微尺度观察及其成因探讨[J]. 中国科学 (地球科学),2014,44(12) :2665 - 2674.

Xie Q Q, Chen T H, Fan Z L, et al. Morphological Characteristics and Genesis of Colloform Pyrite in Xinqiao Fe-S Deposit, Tongling, Anhui Province [J]. Scientia Sinica Terrae,2014,44(12) :2665 - 2674.

[8] 周涛发,张乐骏,袁峰,等. 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,2010,17(2) :306 - 318.

Zhou T F, Zhang L J, Yuan F, et al. LA-ICP-MS in situ Trace Elements Analysis of Pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S Deposit in Tongling, Anhui, and Its Constraints on

- the Ore Genesis [J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17 (2): 306–318.
- [9] 袁继海,詹秀春,樊兴涛,等. 硫化物矿物中痕量元素的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱微区分析进展[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(2): 121–130.
- Yuan J H, Zhan X C, Fan X T, et al. Development of Microanalysis of Trace Elements in Sulfide Minerals by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30 (2): 121–130.
- [10] 罗彦,刘勇胜,胡圣虹,等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱测定岩石样品中稀土元素[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2001, 26(5): 508–512.
- Luo Y, Liu Y S, Hu S H, et al. Rare Earth Elements Analysis of Geological Samples by LA-ICP-MS [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2001, 26(5): 508–512.
- [11] 肖志斌,柳小明,李正辉,等. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱准确测定锆石中钛的含量[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 229–233.
- Xiao Z B, Liu X M, Li Z H, et al. Accurate Determination of Ti in Zircon by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2): 229–233.
- [12] 陕亮,许荣科,郑有业,等. 北山地区白山堂铜多金属矿区岩浆岩锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年代学及其地质意义[J]. *中国地质*, 2013, 40(5): 1600–1611.
- Shan L, Xu R K, Zheng Y Y, et al. Zircon LA-ICP-MS U-Pb Chronology of Magmatic Rock in the Baishantang Copper Polymetallic Deposit of Beishan Area, Northwest China [J]. *Geology in China*, 2013, 40(5): 1600–1611.
- [13] 柯于球,张路远,柴辛娜,等. 硫化物矿物 LA-ICP-MS 激光剥蚀元素信号响应[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(2): 257–262.
- Ke Y Q, Zhang L Y, Chai X N, et al. Elemental Signal Response of Sulfide Minerals in LA-ICP-MS Microanalysis [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(2): 257–262.
- [14] 袁继海,詹秀春,胡明月,等. 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*, 2015, 35(2): 512–518.
- Yuan J H, Zhan X C, Hu M Y, et al. 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 and Spectral Analysis*, 2015, 35(2): 512–518.
- [15] 王彦斌,唐索寒,王进辉,等. 安徽铜陵新桥铜金矿床黄铁矿 Rb/Sr 同位素年龄数据——燕山晚期成矿作
- 用的证据[J]. *地质论评*, 2004, 50(5): 538–541.
- Wang Y B, Tang S H, Wang J H, et al. Rb-Sr Dating the Pyrite of the Xinqiao Cu-S-Fe-Au Deposit, Tongling, Anhui Province [J]. *Geological Review*, 2004, 50 (5): 538–541.
- [16] 梅建明. 浙江遂昌冶岭头金矿床黄铁矿的化学成分标型研究[J]. *现代地质*, 2000, 14(1): 51–55.
- Mei J M. Chemical Typomorphic Characteristic of Pyrites from Zhilington Gold Deposit, Suichang, Zhejiang [J]. *Geoscience*, 2000, 14(1): 51–55.
- [17] 周学武,李胜荣,鲁力,等. 辽宁丹东五龙矿区石英脉型金矿床的黄铁矿标型特征研究[J]. *现代地质*, 2005, 19(2): 231–238.
- Zhou X W, Li S R, Lu L, et al. Study of Pyrite Typomorphic Characteristics of Wulong Quartz-Vein-type Gold Deposit in Dandong, Liaoning Province, China [J]. *Geoscience*, 2005, 19(2): 231–238.
- [18] 王亚芬. 海相火山岩型铜矿床中黄铁矿 Co/Ni 比值特征及地质意义[J]. *地质与勘探*, 1981(8): 52–58.
- Wang Y F. Pyrite Co/Ni Ratio Characteristics and Geological Significance in Marine Volcanic Type of Copper Deposit [J]. *Geology and Exploration*, 1981(8): 52–58.
- [19] 魏明秀. 黄铁矿晶胞参数计算及某些杂质含量分布特征[J]. *矿物学报*, 1986, 6(3): 245–251.
- Wei M X. Cell Parameter Equation of Pyrite and Its Genetic Implications [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1986, 6(3): 245–251.
- [20] Clark C, Grguric B, Mumm A S. Genetic Implications of Pyrite Chemistry from the Palaroproterozoic Olary Domain and Overlying Neoproterozoic Adelaidean Sequences, Northeastern South Australia [J]. *Ore Geology Reviews*, 2004, 25: 237–257.
- [21] 王奎仁编著. 地球与宇宙成因矿物学[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1989: 100–108.
- Wang K R. Genetic Mineralogy of Earth and Universe [M]. Hefei: Anhui Geological Press, 1989: 100–108.
- [22] 徐国风,邵洁涟. 黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. *地质论评*, 1980, 26(6): 541–546.
- Xu G F, Shao J L. Typomorphic Characteristics of Pyrite and Its Significance [J]. *Geological Review*, 1980, 26 (6): 541–546.
- [23] 陕亮,郑有业,许荣科,等. 甘肃北山地区白山堂铜矿地质特征及成矿流体研究[J]. *华南地质与矿产*, 2012, 28(2): 149–159.
- Shan L, Zheng Y Y, Xu R K, et al. Geological Features and Ore-forming Fluid of Baishantang Copper Deposit in Beishan Area, Gansu Province [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2012, 28(2): 149–159.

Determination of Composition of Pyrite in the Baishantang Copper Deposit by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Electron Microprobe

YAN Qiao-juan, WEI Xiao-yan, YE Mei-fang, ZHAO Hui-bo, ZHOU Ning-chao
(Xi'an Geological Survey Center, China Geological Survey, Xi'an 710054, China)

Highlights:

- In LA-ICP-MS experiment, the laser beam being used for ablating the analysis sample is 60 μm, the carrier gas is helium, the repetition frequency is 5 Hz, the laser energy is 6 J/cm², and the analysis time of single point is 60 s.
- The pyrite in Baishantang porphyry copper deposit is lack of sulfur but rich in iron which belonging to hydrothermal genesis; It is formed in medium depth, medium-low temperature which related to volcanism.

Abstract: Determination of trace elements in analyzed mineral phase by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) is a new in situ technique for mineral phase analyses. As an important mineral in porphyry copper deposits, the major and trace elements of pyrite can provide important information for the ore-forming process. A method for determination of the trace elements in pyrite by LA-ICP-MS and major elements by Electron Microprobe was developed and has been applied to the Baishantang porphyry copper ore district. For the LA-ICP-MS experiment, the laser beam is 60 μm, the carrier gas is helium, the repetition frequency is 5 Hz, the laser energy is 6 J/cm², and the analysis time of single point is 60 s. Iron was used as an internal standard and MASS-1 was used to calibrate the data. Analysis precision of most elements is better than 10%. For the similar optical properties of pyrite and arsenopyrite, the differences of physical properties can be used to distinguish them. Pyrite in the Baishantang porphyry copper deposit is depleted in sulfur but rich in iron, indicating a hydrothermal origin. The trace element composition of pyrite indicates that pyrite was formed at a medium depth and belongs to the medium-low temperature hydrothermal type related to volcanism. This conclusion has provided important evidence for the ore genesis and the source of ore-forming fluids of the Baishantang porphyry copper deposit, which can also guide the next-step exploration.

Key words: pyrite; Baishantang copper deposit; Baishantang copper deposit; Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; Electron Microprobe; major and trace elements

