

文章编号: 0254-5357(2011)02-0121-10

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

袁继海, 詹秀春*, 樊兴涛, 胡明月

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 第一行过渡金属元素及痕量贵金属元素高度富集在硫化物矿物中, 常形成具有工业意义的矿床, 使得硫化物具有重大的经济价值。对天然硫化物矿物中的这些痕量金属元素丰度及其分布的研究, 在矿石成因学、经济地质学、环境地球化学等领域具有重要的应用价值。激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)微区分析技术是一种强大的痕量元素分析工具, 非常适合直接分析硫化物矿物中痕量元素的浓度及其空间分布。由于硫化物的激光剥蚀特性与硅酸盐及氧化物不同, 分析校准用的标准物质又极度缺乏, 严重阻碍了这一技术在硫化物矿物微区分析中的应用。本文评述了硫化物简介、硫化物中痕量金属元素分析的意义、LA-ICP-MS微区分析技术在硫化物矿物痕量元素分析中的优势及近年来的应用进展、硫化物分析中的干扰与校准、包含铂族元素及金的硫化物标准物质的研制进展及合成硫化物标准物质最有应用前景的方法。

关键词: 硫化物矿物; 激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱法; 微区分析; 痕量元素; 标准物质

中图分类号: P578.2; O657.63 文献标识码: A

Development of Microanalysis of Trace Elements in Sulfide Minerals by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

YUAN Ji-hai, ZHAN Xiu-chun*, FAN Xing-tao, HU Ming-yue

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: The first-row transition metals and trace noble metals are highly enriched in sulfide minerals. Commonly, sulfides are the main ore types forming large ore deposits of industrial significance, which makes sulfide minerals of great economic value. Measurement of trace metal element abundances and spatial distributions in natural sulfide minerals are highly important in the study of ore genesis, economic geology and environment geochemistry. LA-ICP-MS is a powerful tool for microanalysis of trace elements and is suitable to directly analyze trace element abundances and spatial distributions in sulfide minerals. However, development of analysis of trace metal elements in sulfide minerals by LA-ICP-MS has been hampered by different ablation characteristics of sulfides from silicates and oxides and a serious lack of reference materials of sulfides. This paper summarizes some geological background of sulfide minerals, the analysis significance of trace metals in sulfides, the advantages and recent applications of LA-ICP-MS in quantitative analysis of major and trace elements in sulfide minerals, related argide and oxide interferences and the development of four methods of synthetic sulfide reference materials for trace elements including PGEs and Au. By comparing the four synthetic methods, it was found that the method of sintering at high temperature or high pressure is the most promising method for synthetic sulfide reference materials at present.

收稿日期: 2010-10-19; 修订日期: 2010-12-12

基金项目: 科技部创新方法工作专项资助(2009IM032200)

作者简介: 袁继海(1983-), 男, 湖北黄冈人, 在读硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: yuanjh360@163.com。

通讯作者: 詹秀春(1961-), 男, 河北宣化人, 研究员, 从事激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱及X射线荧光光谱研究。

E-mail: zhanxuchun@yahoo.com.cn。

Key words: sulfide mineral; laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry; microanalysis; trace elements; reference materials

硫化物矿物是矿物学上的一大类。由于过渡金属元素中的 Cu、Co、Ni、Zn、Pb 等及贵金属元素(铂族元素 PGEs 和 Au、Ag)高度富集在硫化物中,尤其是富集在岩浆硫化物中,并且常形成具有工业开采价值的矿床,因而硫化物矿物具有重大的经济价值。对硫化物矿物中痕量金属元素的含量及其分布的研究,在地质学、环境地球化学等领域还具有重要的应用价值。电子探针(EPMA)是传统的微区分析技术,在硫化物矿物主量及次量元素分析中发挥了重要作用^[1-2];但 EPMA 由于检出限较高,不适合分析硫化物矿物中的痕量及超痕量元素。20世纪80年代中期开始发展起来的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术是一种新型的原位微区痕量元素分析技术^[3],是分析硫化物矿物中痕量金属元素最有应用前景的技术之一。国外利用 LA-ICP-MS 技术在硫化物矿物痕量元素分析方面开展了很多工作,而我国在这领域相关文献报道很少,尚在起步阶段。由于硫化物的剥蚀行为与硅酸盐、氧化物不同,又缺乏校准硫化物分析用的标准物质,阻碍了 LA-ICP-MS 微区分析技术在硫化物矿物痕量元素分析中的广泛应用。本文就 LA-ICP-MS 技术在硫化物矿物痕量元素分析中的应用作一个比较系统的总结,旨在为国内开展这方面的研究提供一些基本信息。

1 硫化物简介

硫化物(Sulfide)是指金属元素或半金属元素与硫化合而形成的天然化合物。金属元素主要是亲铜元素(也称亲硫元素)Ag、Cd、In、Sn、Au、Hg、Tl、Pb、Bi 等,以及过渡金属元素,如 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等 30 余种;半金属元素,如 As、Sb 等。自然界中已发现的硫化物有 200 多种,典型矿物有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等,其中又以 Fe 的硫化物占多数^[4-5]。

硫化物成矿地质作用有热液作用、岩浆作用、沉积作用等;但硫化物主要是热液成矿作用的产物,形成的温度范围很大。各种成矿作用中,低的氧化还原电位是硫化物形成的基本条件^[4-6]。

硫化物矿物是极其重要的一类矿物,是许多重要金属的主要来源,常形成具有工业意义和经济价值的大型矿床。有色金属中的 Cu、Pb、Zn、Hg、Sb、Bi、Mo、Ni、Co 等主要存在于硫化物中,而岩浆硫化物更是 Ni、

Cu 的重要来源^[7];贵金属及 Re 通常高度富集在硫化物中,尤其是存在于岩浆硫化物中^[8];海底热液硫化物富含 Cu、Zn、Fe、Mn、Pb、Ba、Ag、Au、Co、Mo 等金属和稀有金属,是一种新型金属矿物资源^[9]。

天然硫化物在 25~1200℃ 范围内处于亚稳定或稳定状态^[6]。硫化物矿物在地表氧化环境中很不稳定,易被氧化。几乎所有的硫化物矿物在地表均被氧化、分解,形成易溶于水的硫酸盐,然后形成氧化物(如赤铁矿)、氢氧化物(如针铁矿)、碳酸盐(如孔雀石)和其他含氧盐矿物,组成了硫化物矿床氧化带的矿物成分^[4]。

硫化物也是造成环境污染的主要来源之一。金属硫化物通常被认为是污染物或者有害物质^[10]。硫化物与氧化性的地下水反应能产生硫化氢气体和硫磺酸,前者是一种对人体神经中枢有刺激作用的有毒气体,后者能造成硫化物向环境中释放有毒痕量金属,最终危害人类^[6,11-12]。

2 硫化物矿物中痕量金属元素分析的意义

天然硫化物矿物中痕量金属元素的含量及其分布在矿石成因、矿物开采、经济地质学和环境地球化学研究领域中具有重要意义,其含量测定和分布研究也是分析化学的一个重要任务^[6,13]。

硫化物矿物中痕量金属元素具有不可估量的经济价值,尤其是贵金属。贵金属具有高度亲硫性,同时也具有高度亲铁性(HSE)。PGEs(包括 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)常以单质或者合金的形式存在,或与同族元素及邻族副族元素(Sn、Cu、Pb、Fe、Hg、Ag、Au 等)构成金属互化物,还可与非金属性强的元素(O、S、Se、Te 等)及两性元素(As、Sb、Bi 等)组成简单或复杂的化合物。PGEs 主要富集在地核,少量分布于地幔,通常以 Cu-Ni-PGEs 硫化物矿的形式富集于超基性岩石中^[14]。地壳中贵金属的丰度极低,含量仅为 1~10 ng/g^[15-16]。然而贵金属高度富集在硫化物中,使硫化物具有重大的经济价值。同时,对硫化物中痕量贵金属元素含量、分布等的研究,还可以为矿床采掘策略提供重要信息^[6]。

硫化物中痕量金属元素含量及其变化在硫化物矿石及矿床形成过程中具有指示剂的作用,可以为成矿预测和找矿勘探提供有关的科学信息。如黄铁矿中

Co、Ni 的含量被用来作为判别黄铁矿形成环境的指示剂^[17];天然闪锌矿中 Fe 的含量被广泛用作地质指示剂,常用来确定变质成因矿床的形成条件^[18];天然和实验体系中硫化物矿物痕量元素的丰度被用来指示硫化物沉积作用的过程^[19-20]。在热液成矿硫化物形成过程中,痕量元素含量的变化是成矿溶液化学变化及矿物沉积热力学条件变化的灵敏指示剂^[6,21]。

对硫化物中痕量元素分布的研究也具有重要的地学意义。硫化物矿物中痕量元素的分布可以提供贱金属和贵金属的分布特征,辨别金属的来源以及控制矿石矿床沉积作用的物理化学条件(如 pH、温度、氧化还原作用)^[22-23]。Bralia 等^[24] 和 Loftus - Hills 等^[19] 分别根据黄铁矿中的痕量元素来判别矿床中的金属是火山、沉积还是热液的来源。而 Houghton 等^[23] 通过详细地分析两个硫化物矿床中痕量金属元素的分布,指出物理化学条件的重大变化是造成硫化物矿床中痕量元素变化的原因。

岩浆硫化物中 PGEs、Au 和 Re 的绝对和相对含量,可以帮助了解矿物和主岩的形成过程^[8];而铂族元素作为地球化学示踪剂,可以帮助了解上地幔的成因、地幔的演化及早期地球分异过程中地核-地幔的均衡^[25-26]。

3 LA-ICP-MS 在硫化物矿物分析中的优势

LA-ICP-MS 是 20 世纪 80 年代中期发展起来的一种新型分析技术^[3]。它将激光剥蚀进样技术与 ICP-MS 联用,突破了常规溶液进样 ICP-MS 分析应用的局限性。LA-ICP-MS 具有原位、实时、快速的分析优势以及灵敏度高、检出限低(可低于 ng/g 的水平)、空间分辨率高、谱线相对简单、多元素同时测定及可提供同位素比值信息的检测能力,使其广泛应用于主量、微量、痕量、超痕量元素的分析^[27-29],是稀土元素(REEs)、PGEs、同位素分析强有力的工具^[30-31],还可以进行元素或同位素的深度分析。LA-ICP-MS 的空间分辨率最高可达 5~10 μm^[32],精密度高且准确度好,是原位微区分析最有应用前景的方法之一,已经成功并且广泛地应用于单颗粒锆石 U-Pb 定年的研究^[33-34],可以达到热电离质谱(TIMS)和离子探针类似的精度^[35]。

原位微区分析的优势包括:样品制备简单,低空白,可提供样品组成特征的空间分布信息,能避开外来物质微小包裹体的干扰,对了解矿物中元素的赋存状态、成矿机理及判断矿脉走向有重要的实用价值。

值^[36-37]。LA-ICP-MS 与最常用的微区分析技术 EPMA 相比,检出限低 5~7 个数量级^[38],可实现痕量、超痕量元素的原位分析;与二次离子质谱(SIMS)和粒子诱发 X 射线荧光光谱(PIXE)等原位分析技术相比,LA-ICP-MS 的优势包括成本低、最佳条件下的低检出限、监控 3D 痕量元素分布的能力、辨别固溶体和离散天然块金中高度亲铁元素的能力^[39-40]。

由于 LA-ICP-MS 的这些技术优势,它是硫化物矿物中痕量元素分析的一种强大的工具^[41-42]。激光剥蚀是固体进样技术,用来直接分析硫化物矿物,可以获得硫化物样品中元素的空间分布信息^[43],同时减少或消除溶液进样带来的一些多原子离子干扰问题。传统的整体分析(Bulk Analysis)技术测定硫化物中贵金属含量,不仅费时,而且不能区别铂族元素是存在于硫化物的固溶体中,还是在硫化物分散相里面或者粘附在硫化物分散相上,而 LA-ICP-MS 微区分析技术是准确认识这类空间分布信息最有前景的方法^[8]。

4 LA-ICP-MS 在硫化物矿物分析中的应用

自从 LA-ICP-MS 在硅酸盐痕量、超痕量元素定量分析中取得成功,人们便试图用该技术分析硫化物矿物中的痕量元素。目前已经常见硫化物、含 PGEs 硫化物矿物的分析中取得了一些重要的进展。

4.1 常见硫化物矿物中痕量元素分析

利用 LA-ICP-MS 分析了黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉锑矿、黄铁矿及毒砂等常见硫化物矿物中的痕量元素,尤其是对黄铁矿、闪锌矿进行了比较多的研究。与其他方法相比,LA-ICP-MS 能获得令人满意的准确度及精密度,证明了 LA-ICP-MS 是一种分析硫化物中痕量元素有效的、准确的方法。

Watling 等^[44] 调查了用 LA-ICP-MS 直接分析硫化物矿物(包括黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉锑矿、黄铁矿及毒砂)的可行性,检验了用 LA-ICP-MS 评定与硫化物基体共存的痕量、超痕量元素的适用性,指出由于不同矿床中相同矿物样品基体的可变性、不同的表面结构及结晶度和退火的不同程度,采用 1064 nm Nd:YAG 激光直接分析硫化物在当时是不可行的。焙烧之后制成硼酸盐基体,再用 LA-ICP-MS 分析只能获得少量的数据,并且精密度极低。然而,用粉末压片制样法结合校准物质,所有调查的硫化物矿物都能获得令人满意的定量数据^[44]。

Norman 等^[45] 利用 LA-ICP-MS 分析了一系列不同的硫化物矿石国际标准物质中的主量及微量元素

素,结果与 XRF、ICP-MS 技术进行对比,证明了 LA-ICP-MS 技术具有非常高的准确度,对含量在 1 $\mu\text{g/g}$ 以上的元素具有 2% ~ 8% 的精密度;利用实验室合成的硫化物校准物质 STDGL-1 分析了 Pb-Zn 硫化物、Fe 硫化物、Cu-Mo 硫化物及硅酸盐中 33 种亲石元素和亲铜元素,指出基体效应不是严重的问题。LA-ICP-MS 直接分析熔融的玻璃,克服了不能溶解的相如锡石的分析。研究表明,LA-ICP-MS 是测定硫化物矿物中痕量元素的一种快速、简便的方法^[45]。

闪锌矿是一种重要的原生矿物(Host Mineral),它含有大量的微量及痕量元素,天然闪锌矿中 Cd 的含量为 0.2% ~ 1.0%。Axelsson 等^[22]以 Zn 作内标,用 LA-ICP-MS 直接分析了闪锌矿中的 8 种元素,除了微量的 Cu 与 Ag 外,其他元素的精密度(RSD)都优于 10%。LA-ICP-MS 与溶液气动雾化进样 ICP-MS 的分析结果吻合得相当好。Cook 等^[18]利用 LA-ICP-MS 分析了 26 处闪锌矿床样品中的 18 种微量及痕量元素,获得了准确的痕量元素含量的信息,确认了 Cd、Co、Ga、Ge、In、Mn、Sn、As 和 Tl 存在于固溶体(Solid Solution)中,而微细包裹体(Micro-inclusions)中则含有 Pb、Sb 和 Bi,Ag 在固溶体和微细包裹体中可能都存在^[18]。

Öhlander 等^[46]尝试用 LA-ICP-MS 分析氧化尾矿中黄铁矿表面痕量元素的分布。结果表明,As、Cd、Cu、Zn 富集在黄铁矿尾矿表面氧化层的下面,在这个层中没有 Co 和 Ni 的富集;富集最多的是 Cu,其次是 Zn 和 As。不过,LA-ICP-MS 还不是一项表面分析技术,不能给出是哪种类型的过程导致了这些元素在黄铁矿表面的富集。

国内学者周涛发等^[17]利用 LA-ICP-MS 技术研究了安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床中 3 种类型黄铁矿(Py I、Py II、Py III)的主要痕量元素组成特征,发现这 3 种类型黄铁矿彼此之间的元素含量存在较大差异。主量元素与微量元素信号谱图的差别,表明 Co、Ni、As 等痕量元素在 3 种不同类型黄铁矿中均以类质同像的形式存在。黄铁矿中痕量元素的赋存状态为揭示该地矿床成因提供了重要依据。

4.2 硫化物矿物中铂族元素及金的分析

大多数岩浆硫化物中 PGEs 的含量低于 20 $\mu\text{g/g}$ ^[47],而 ICP-MS 对 PGEs 的检出限能够低至 20 ng/g,对 Au 的检出限更是能低至 10 ng/g^[43],因此 LA-ICP-MS 在硫化物中 PGEs 及 Au 的原位分析中具有非常大的优势。

锍镍试金法(NiS-FA)富集 PGEs 及 Au、LA-ICP-MS 直接分析镍扣是国内外公认的分析 PGEs 及 Au 的最常用方法之一,此法具有制样简单、分析速度快、准确度好、灵敏度高、检出限低的特点^[43,48]。Jarvis 等^[43]早在 1995 年就以天然的地质校准物质及合成的硫化镍扣校准物质作外标,利用锍镍试金富集法结合 LA-ICP-MS 分析矿石和岩石中的 PGEs 及 Au,RSD 在 10% ~ 15%,个别元素的 RSD 优于 10%;除了 Pt 的准确度约为 30% 以外,其他贵金属元素的准确度良好;检出限在 10 ~ 90 ng/g。Jorge 等^[48]利用此法分析 PGEs 和 Au 时,获得了极高的准确度,RSD 优于 10%,检出限小于 5 ng/g,Au 的检出限达到了 1.7 ng/g。

Chenery 等^[49]利用 LA-ICP-MS 研究了硫化物矿物中贵金属三维分布的形态及浓度,尤其是 Au 的形态及浓度。他们指出,硫化物矿物中的无定形金以固溶体杂质或者离散的微小包裹体形态存在。如黄铁矿中的 Au 以微细包裹体的形式存在于富含 Mo、Sb、Tl 的相中,Ag 和 Bi 存在于一个微相中,Co 和 Te 存在于另一个微相中,而 Au 的分布不均匀。LA-ICP-MS 可以穿过矿物表面,对硫化物矿物中的 Au 实行三维分析,对 $\mu\text{g/g}$ 数量级的 Au 都可以定量;EPMA 可以分析矿物表面,但不能分析元素的三维分布;离子探针可以实现 Au 的二维和三维分析,并可以获得与 LA-ICP-MS 类似的灵敏度;但费时、成本高。因而,LA-ICP-MS 是硫化物矿物中贵金属尤其是 Au 的三维分析最有前景的技术。

Barnes 等^[50]和 Godel 等^[51]利用 LA-ICP-MS 技术分析了贱金属硫化物(BMS)矿物中的 PGEs、Re、Au、Ag、Cd、Co、Zn 及 Ni、Cu,试图说明这些元素存在于主要的贱金属硫化物矿物(镍黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方黄铜矿)中。硫化物矿物样品分别取自美国蒙大纳州 Stillwater Complex J-M 矿脉和俄罗斯诺里尔斯克 Medvezky Creek 矿山,实验分析以³⁴S 作内标,外标校准物质分别采用了实验室合成的以 Fe-S 为基体的硫化物标准物质 Po 52^[50] 和 Po 727^[51]。两个不同地区的数据表明,Ni、Cu、Os、Ir、Ru、Rh、Pd 大量地存在于这些主要的硫化物矿物中。文献[50]数据还表明 Os、Ir、Ru、Rh 及 Re 主要富集在磁黄铁矿和镍黄铁矿中,Ag、Cd、Zn 高度富集在黄铜矿和方黄铜矿中,Pt 和 Au 不会优先富集在主要的硫化物矿物中;而文献[51]表明 Pt 高度富集在这些硫化物矿物中,浓度高达 166 $\mu\text{g/g}$ 。

由于包含 PGEs、Au 及 Re 在内的硫化物 LA-ICP

-MS 的定量分析需要最优化的剥蚀条件、适合的校准物质及对轻 PGEs 干扰的准确修正^[8], 其分析过程远比硅酸盐复杂, 文献报道的定量分析数据并不多, 需要开展更深入的研究。

5 硫化物分析中的干扰与校准

元素分馏效应与定量校准是制约 LA-ICP-MS 技术发展的两大难题, 而干扰校正与定量校准问题是制约 LA-ICP-MS 技术在硫化物矿物分析中的瓶颈所在, 严重阻碍了定量数据的获取。

硫化物矿物与硅酸盐、氧化物矿物的剥蚀行为不同。Walting 等^[44,52]在用激光剥蚀硫化物期间发现了硫化物大量熔融的现象, 并且有元素在固体、熔体及蒸气相中分配的趋势, 造成进入 ICP-MS 的物质与原始样品的组成不同。如黄铁矿在加热到 743 °C 以上时, 会分解成硫蒸汽与六边形磁黄铁矿, 而磁黄铁矿在 1190 °C 时熔融成液体^[52]。在激光剥蚀硅酸盐的过程中也发生熔融的现象, 但没有达到硫化物熔融的程度。

高度富集在硫化物矿物中的过渡金属 (Co、Ni、Cu、Zn 等) 在 ICP-MS 的氩等离子体中形成氧化物和氯化物 (Argides), 尤其是氯化物会对轻 PGEs 产生比较严重的干扰, 如⁴⁰Ar⁶¹Ni 对¹⁰¹Ru、⁴⁰Ar⁶³Cu 对¹⁰³Rh、⁴⁰Ar⁶⁵Cu 对¹⁰⁵Pd 的干扰^[8,53-54]。碰撞和反应池可以有效地减轻或消除这些氯化物干扰, 但对硫化物中 PGEs 的分析仍需进一步的研究^[55]。没有装备碰撞和反应池的 ICP-MS 实验室仍需要对干扰进行校正。Sylvester^[8]比较详细地描述了校正过程, 但对典型的岩浆硫化物矿物中的 Re、Os、Ir、Pt 及 Au 不要求做同量异位素以外的谱线干扰校正。

常用的 LA-ICP-MS 校准方法有外标法、外标 (固体或者液体) 结合内标法、基体归一法、同位素稀释法等^[56]。目前校准硫化物常用的方法是外标法^[41-42]及外标结合内标法^[48-49]。外标法要求有基体匹配的校准物质。

广泛用于 LA-ICP-MS 分析硅酸盐、氧化物、碳酸盐的合成硅酸盐标准玻璃 (如 NIST 610 系列、USGS 系列)^[29]不适合用来校准硫化物矿物。主要原因是: ① 硅酸盐和氧化物玻璃缺乏与硫化物在结晶上和成分上的匹配^[6,13]; ② 硅酸盐与硫化物剥蚀特性不同, 并且感兴趣的金属元素含量水平相差很大, 尤其是硅酸盐玻璃标准物质中贫 PGEs, 所受到的干扰与硫化物相比也不尽相同^[13,57-58]。

分析硫化物矿物中包含 PGEs 及 Au 在内的痕量元素, 需要有合适的硫化物标准物质来获得定量分析数据。而校准硫化物矿物标准物质的缺乏也是制约 LA-ICP-MS 定量分析硫化物矿物的重要因素。因此, 硫化物矿物标准物质的研制成了迫在眉睫的问题。近十年来, 人们将硫化物分析研究的重点放在标准物质的研制上, 已取得了一些成功。

6 硫化物矿物标准物质的研制进展

6.1 硫化物矿物标准物质概况

定量分析离不开标准物质 (Reference Material, RM)。国际标准化组织 (ISO/REMCO) 对标准物质的定义为: 标准物质是具有一种或多种足够均匀和很好确定了特定值, 用以校准设备、评价测量方法或给材料赋值的材料或物质^[59]。世界上有几千个地球化学和环境样品分析标准物质, 是进行仪器校准、分析数据质量监控和实验室间分析数据比对的重要支撑^[59]。Jochum 等^[60]总结了 LA-ICP-MS 常用的标准物质有 39 个, 其中地质玻璃标准物质 11 个、合成玻璃标准物质 17 个、天然矿物标准物质 4 个、合成的矿物标准物质 7 个; 但其中仅有 4 个合成的硫化物矿物标准物质。

分析硫化物矿物需要与硫化物相同的基体作校准物质^[6]。硫化物分析的理想标准物质应当是硫化物矿物或者是富含 S 的其他矿物, 含有所有待测元素, 含量适当, 均匀性好, 稳定性高^[56]。但是天然硫化物矿物很难满足这些条件。首先, 天然硫化物矿物有极其复杂的化学基体组成^[6], 但极少包含有地质学家感兴趣的宽范围的痕量元素; 其次是许多硫化物矿物是热液成矿的, 痕量元素的分布极其不均匀^[56]; 再加上纯天然产的矿物大晶体难寻, 采集足够数量硫化物矿物比较困难, 且天然硫化物矿物不稳定, 容易氧化变质, 按常规加工、保存样品难以达到标准物质要求的稳定性、均匀性^[61]。因此, 天然硫化物不太适合作硫化矿物的 LA-ICP-MS 分析的校准物质^[6], 国外各 LA-ICP-MS 实验室都试图合成自己的硫化物矿物校准物质^[54]。由于贵金属的重要经济价值及其在地质学上的应用, 合成包含有 PGEs 及 Au 的硫化物矿物标准物质是此类标准物质研制的重点。表 1 总结了近十年来国外合成的比较有代表性且应用于实际分析中的 LA-ICP-MS 硫化物矿物标准物质。

我国电子探针实验室已有一批硫化物矿物标准物质, 包括天然矿物和人工合成物, 既有国家一级标准物质, 也有供实验室研究的标准物质。但这些标准物质

只有主量及次量元素的定值,用于EPMA及扫描电镜微束分析主、次成分^[63],不适用于LA-ICP-MS定量分析硫化物矿物中的痕量元素。我国硫化物矿物标准物质研制小组在1995年成功研制了黄铁矿、黄铜矿、方铅矿及闪锌矿硫化物单矿物标准物质,并于当年4月被评为国家一级标准物质(GBW 07267~GBW 07270),填补了我国在硫化物矿物标准物质上的空白。这4个标准物质确定了主量元素、微量元素、痕量元素共计56个标准值、16个参考值、6个信息值^[61]。由于是粉末状标准物质,理论上可以用粉末压片法做成硫化物校准标准物质,但还未见用来校准LA-ICP-MS分析硫化物矿物的报道。这也源于我国利用LA-ICP-MS微区分析技术在硫化物矿物分析中的应用几乎还是空白,尚在起步阶段。

表1 国外合成的有代表性的硫化物矿物标准物质

Table 1 Synthetic sulfide mineral reference materials overseas

硫化物矿物 标准物质	基体组成	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			年份	参考文献
		PGEs	Au	Re		
PGE-A	Ni-S	~200	~200	无	未知[25],[50],[57],[62]	
Fe _{1-x} S	Fe-S	5-9	~12	~6	2000	[40],[53]
MASS-1	Fe-Cu-Zn-S	无	47	无	2002	[6]
Po 41	Fe-S	~30	~30	无	2005	[57]
Po 52	Fe-S	5-10	5-10	无	2006	[50],[51]
Fe _{1-x} S	Fe-S	~60	无	~60	2007	[42],[54]
(Fe,Ni) _{1-x} S	Fe-S-Ni	~35	无	~35	2007	[42],[54]
(Fe,Cu) _{1-x} S	Fe-S-Cu	~40	无	~40	2007	[42],[54]
Po 62	Fe-S	2	2	2	2008	[50],[51]
Po 727	Fe-S	45	45	无	2008	[51]

6.2 硫化物矿物标准物质的合成技术

硫化矿物标准物质的制备大致有4种方法,即粉末压片法(Pressed Powder Pellet)、锍镍试金法(NiS Fire Assay Button)、冷压法(Cold Pressing)及高温(高压)烧结法。其中,前两种是早期的制备方法,高温(高压)烧结法是现在用得最多的方法。

6.2.1 粉末压片法

添加感兴趣的痕量元素而制成的碳酸盐粉末压饼作标准物质,用LA-ICP-MS分析碳酸盐基体样品,可以获得令人满意的结果^[64]。Perkins等^[13]通过改进此方法,向硫化物矿石矿物(闪锌矿、方铅矿、黄铁矿/白铁矿)样品中加入多个元素(Ni、Zn、As、Se、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Te、Au和Bi)的溶液,烘干,经Tema磨粉碎成极细小颗粒,用乙烯醇作粘合剂制成粉末压片标准物质。用LA-ICP-MS检验其均匀性,RSD为

5%~10%。Perkins等指出,采用合适的内标元素,这些粉末压片标准物质可以用来校准基体匹配的硫化物矿物,获得痕量元素的定量数据。

6.2.2 铑镍试金法

锍镍试金可以富集所有的PGEs,镍扣也可以直接用LA-ICP-MS分析。因此,锍镍试金法也是制备硫化物矿物校准物质常用的方法。硫化镍扣的合成步骤大致为^[43,65]:按一定的试金配方加入碳酸钠、四硼酸钠等配料,镍粉及纯硫磺,加入PGEs及Au等感兴趣的元素;将混合物置于黏土坩埚中加热、熔融,再加热再熔融;冷却后,从坩埚中倒出镍扣。镍扣进行贵金属的整体分析以后,一部分还要用LA-ICP-MS检验其均匀性。此法的不足之处是,在捕获硫化物时,硫化物中的主量元素和痕量元素不能控制得非常好;相与淬火的硫化物之间也具有不确定性^[54]。也可由锍镍试金法及Te共沉淀制备镍扣,使得PGEs及Au的回收率提高到90%以上^[66]。Horn和Jackson在2000年就合成了含有约200 μg/g的PGEs和Au的硫化镍扣标准物质PGE-A,被广泛用来校准LA-ICP-MS分析PGEs和Au的硫化物矿物及评价合成含有贵金属硫化物标准物质定值的准确度^[25,50,57,62]。PGE-A也是文献报道中唯一采取锍镍试金法合成的比较成功的硫化物标准物质。

6.2.3 冷压法

Wilson等^[6]采用冷压法制备了无定形的Fe-Cu-Zn-S基体硫化物标准物质MASS-1(曾叫做PS-1)。MASS-1的简要制备过程为:含有Fe、Cu、Zn和24种痕量元素的硫酸盐溶液及硫化钠溶液去氧后密封,向容器中通入氮气加压,引起金属硫化物的共沉淀,离心黑色沉淀物,烘干后研磨保存,最后压制饼(直径13 mm)。用ICP-AES、ICP-MS、INAA技术对MASS-1进行整体分析,EPMA分析其基体组成,LA-ICP-MS评估痕量金属元素空间分布的均匀性,加拿大硫化物标准物质CCU-1b评估每种元素分析的准确性。数据显示,主量元素的RSD优于5%,痕量元素微区的均匀性在50 μm时优于10%(Hg和Au除外)。结果表明,合成的MASS-1的基体组成与天然硫化物非常相近,结合内标法可以用作LA-ICP-MS定量分析黄铁矿、黄铜矿及闪锌矿的校准物质。由于Pb不是主量元素,不适合用来定量分析方铅矿。MASS-1中唯一的贵金属元素Au的分布是最不均匀的^[6,67-68],因此MASS-1不能用作硫化物矿物中PGEs及Au分析的校准物质。

6.2.4 高温(高压)烧结法

高温(高压)烧结法是制备包含PGEs及Au的硫化物矿物标准物质最常用的方法,此方法可以获得均匀性好的痕量贵金属标准物质^[54]。表1列举的大部分标准物质都是采用这种方法合成的。制备过程大致为:金属元素与硫在加热时均质化,加入含有PGEs和Au的溶液,加热熔融混合物,高温(高压)下烧结,结晶体退火与淬火,最后对制得的样品进行均匀性检验及成分分析。Sylvester等^[57]及Wohlgemuth-Ueberwasser等^[54]指出,主量元素的组成、细致的机械均质化、合成条件及烧结容器材料是影响合成硫化物矿物标准物质均匀性的主要因素。表2列出了高温(高压)烧结法制备各个硫化物标准物质的合成条件。在高压下烧结可以确保硫化物标准物质及未知成分都能达到理论的密度,由基体效应带来的不同剥蚀行为可以减小到最低。贵金属元素应该以溶液的形式加入,这比以金属粉末的形式加入能获得更好的控制,精密性更高。而烧结容器的选择非常重要。传统的氮化硼及石墨容器与硫化物在加热时会发生反应,导致氧化物的存在,造成贵金属的分布不均匀;而SiO₂玻璃容器加热后可以避免可能的硫化物氧化,只要没有局部硫化物熔融的存在,容器泄露的危险及硫化物的丢失都是很小的。因此,烧结时宜用SiO₂玻璃容器。

表2 高温(高压)烧结法制备硫化物矿物标准物质的合成条件

Table 2 The synthesis conditions of sulfide mineral reference materials by the method of sintering at high temperature or high pressure

标准物质	基体组成	烧结控制条件			
		温度/℃	压力/GPa	容器材料	烧结炉
Fe _{1-x} S	Fe-S	950	1	SiO ₂ 玻璃	活塞-圆筒式装置
Po 41	Fe-S	1220	0.1	SiO ₂ 玻璃	直立炉
Po 52	Fe-S	1260	0.1	SiO ₂ 玻璃	直立炉
Fe _{1-x} S	Fe-S	1100	1.5~2	SiO ₂ 玻璃	活塞-圆筒式装置
(Fe,Ni) _{1-x} S	Fe-S-Ni	1100	1.5~2	SiO ₂ 玻璃	活塞-圆筒式装置
(Fe,Cu) _{1-x} S	Fe-S-Cu	1100	1.5~2	SiO ₂ 玻璃	活塞-圆筒式装置

Ballhaus等^[53]最早采取高温(高压)烧结法合成了多晶Fe_{1-x}S标准物质,该标准物质均匀性好,含有全部的PGEs及Au,且含有Re,浓度范围为3.5~11.5 μg/g,被广泛用作分析岩浆硫化物中的PGEs和Au的标准物质及校准后来合成的硫化物标准物质的成分^[40,53,67]。Po系列(Po 41、Po 52、Po 62、Po 727)标准物质基体组成相同,合成条件也相同,不同的是PGEs

及Au的含量(2~45 μg/g)。该系列标准物质均匀性较好,定值准确度较高,是LA-ICP-MS分析硫化物中的PGEs及Au的理想标准物质,并在实际中得到应用^[50~51,57]。Wohlgemuth-Ueberwasser等^[54]合成了Fe_{1-x}S、(Fe,Ni)_{1-x}S、(Fe,Cu)_{1-x}S及纯NiS标准物质,但每种标准物质里含有的PGEs及Re浓度不同。均匀性检查发现,前两者均匀性最好,是目前合成的贵金属分布最均匀的硫化物标准物质,是LA-ICP-MS分析硫化物中贵金属的理想标准物质;(Fe,Cu)_{1-x}S的均匀性较差,同时该标准物质中Cu的分布是最不均匀的;而纯NiS标准物质的均匀性极差,似乎Ni-S基体不适合作PGEs硫化物的标准物质。Wohlgemuth-Ueberwasser等同时认为,采用锍镍试金法合成激光剥蚀用的硫化物标准物质是不可取的。

在硫化物标准物质的制备方法中,高温(高压)烧结法是最有应用前景的方法,此法可以获得全部贵金属元素均匀性好的硫化物标准物质。迄今为止,采用高温(高压)烧结法制得的含有痕量PGEs、Au的硫化物标准物质是最多的,可以作为LA-ICP-MS分析硫化物主量元素Fe、Cu、Zn、Ni、S及PGEs、Au、Ag、Re等痕量元素的校准物质。由于目前合成的标准物质中基体元素仅限于Fe、Cu、Zn、Ni与S,其他基体如Pb与S等都没成功研制,因为基体不匹配,这些标样在硫化物分析中的广泛应用也受到了限制。因而,合成包含全部贵金属元素的硫化物通用校准物质仍是人们需要迫切解决的问题,还需要更多人的努力。

7 结语

过渡金属元素及贵金属元素高度富集在硫化物中,尤其是岩浆硫化物,常形成具有工业开采价值的矿床,因而硫化物具有重大的经济价值。硫化物矿物中痕量元素含量及其变化与分布特征,可以作为地质学研究的指示剂,为地质学家认识地球提供重要信息。

LA-ICP-MS是最有应用前景的原位微区分析技术之一。它具有空间分辨率高、分析速度快、样品制备简单、检出限低、分析成本低的特点,能直接分析硫化物矿物,获得元素的空间分布信息,是硫化物矿物中痕量元素分析的一种强大的工具。

LA-ICP-MS在硫化物矿物包含PGEs及Au的多种痕量元素的分析中取得了一些重要的进展,但由于硫化物的剥蚀行为与硅酸盐、氧化物不同,硫化物分析中受到的干扰也较前两者严重,缺乏合适的硫化物校准物质等因素阻碍了LA-ICP-MS在硫化物矿物

分析中的广泛应用。硫化物标准物质的研制是近十年来的研究热点之一,而合成含有适当含量的PGEs及Au的硫化物标准物质是研制的重点。

由于缺乏多种基体匹配的校准物质(如Pb-S基体),已经研制成功的硫化物标准物质在硫化物的分析中受到了很大的限制。并且目前尚不能合成像NIST 610系列能分析所有硅酸盐那样的校准物质,作为硫化物矿物分析的通用校准物质。因此,硫化物标准物质的研制还有待进一步加强。

8 参考文献

- [1] 陈克樵. 硫化物和硫盐矿物电子探针定量分析方法研究 [J]. 中国地质科学院矿床所刊, 1989(1): 167-180.
- [2] 张丽彦, 陈克樵, 於晓晋. 硫化物矿物电子探针能谱快速定量分析[J]. 地质与勘探, 1997, 33(4): 21-27.
- [3] Gray A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry [J]. *Analyst*, 1985, 110: 551-556.
- [4] 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 结晶学及矿物学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 265-266.
- [5] 李胜荣. 结晶学与矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 2008: 163-179.
- [6] Wilson S A, Ridley W I, Koenig A E. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17(4): 406-409.
- [7] Mathez E A, Peach C L. Geochemistry of platinum-group elements in mafic and ultramafic rocks [J]. *Reviews in Economic Geology*, 1989, 4: 33-43.
- [8] Sylvester P J. Laser ablation-ICPMS in the earth sciences principles and applications. A practical guide to platinum group element analysis sulphides by laser-ablation ICPMS [M]. Canada: Meneralogical Association of Canda, 2001: 203-211.
- [9] 邓希光. 大洋中脊热液硫化物矿床分布及矿物组成 [J]. 南海地质研究, 2007(1): 56-64.
- [10] 栾蕊, 韩恩山. 金属硫化物的研究及应用 [J]. 化学世界, 2005, 43(2): 105-108.
- [11] 李红阳, 牛树银. 常见硫化物的氧化作用及其环境效应 [J]. 北京地质, 2001, 13(2): 6-11.
- [12] 张效苏, 田文, 张太生, 吴忠祥, 邱争. 硫化物标准样品的稳定性和均匀性研究 [C]//第六次全国环境监测学术交流会论文集. 2001: 433-436.
- [13] Perkins W T, Pearce N J G, Westgate J A. The development of laser ablation ICP-MS and calibration strategies: examples from the analysis of trace elements in volcanic glass shards and sulfide minerals [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21: 175-190.
- [14] Borisov A, Palme H. Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(20): 4349-4357.
- [15] Barefoot R R. Determination of platinum group elements and gold in geological materials: A review of recent magnetic sector and laser ablation applications [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 509: 119-125.
- [16] Totland M M, Jarvis I, Jarvis K E. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 1995, 124: 21-36.
- [17] 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 范裕, Cook D R. 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): 306-319.
- [18] Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICP-MS study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 4761-4791.
- [19] Loftus-Hills G, Solomon M. Cobalt, nickel and selenium in sulfides as indicators of ore genesis [J]. *Mineralium Deposita*, 1976, 2(3): 228-242.
- [20] You C F, Castillo P R, Gieskes J M, Chan L H, Spivack A J. Trace element behavior in hydrothermal experiments; implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1996, 140: 41-52.
- [21] Henley R W. Chemical structure of geothermal systems: Fluid mineral equilibria in hydrothermal systems [J]. *Reviews in Economic Geology*, 1984, 1: 9-28.
- [22] Axelsson M D, Rodushkin I. Determination of major and trace elements in sphalerite using laser ablation double focusing sector field ICP-MS [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2001, 72: 81-89.
- [23] Houghton J L, Shanks W C, Seyfried W E. Massive sulfide deposition and trace element remobilization in the Middle Valley sediment-hosted hydrothermal system, northern Juan de Fuca Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(13): 2863-2873.
- [24] Bralia A, Sabatini G, Troja F. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as a geochemical tool in ore genesis problems [J]. *Mineralium Deposita*, 1979, 14: 353-374.
- [25] Alard O. Nonchondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulfides [J]. *Nature*, 2000, 407: 891-894.

- [26] Bockrath C, Ballhaus C, Holzheid A. Fractionation of the platinum-group elements during mantle melting [J]. *Science*, 2004a, 305: 1951–1953.
- [27] Flem B, Larsen R B, Grimstvedt A, Mansfeld J. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182: 237–247.
- [28] Günther D, Hattendorf B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 24(3): 255–265.
- [29] Norman M D, Pearson N J, Sharma A, Griffin W L. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: Instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses [J]. *Geostandards Newsletter*, 1996, 20(2): 247–261.
- [30] Jarvis K E, Williams J G. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): A rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples [J]. *Chemical Geology*, 1993, 106: 251–262.
- [31] 罗彦, 刘勇胜, 胡圣虹, 高山. 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.
- [32] Günther D, Jackson S E, Simon E, Longerich H P. Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 1999, 54: 381–409.
- [33] Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, Belousova E A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211: 47–69.
- [34] Košler J. Laser ablation ICP-MS: A new dating tool in earth science [J]. *Proceedings of the Geologists' Association*, 2007, 118: 19–24.
- [35] Horn I, Roberta L R, McDonough W F. Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U-Pb geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2000, 167: 405–425.
- [36] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257: 34–43.
- [37] 戴松涛, 金雷, 董国轩, 李春明, 王世亮, 田嘉禾, 陈瓞延. 微区分析新方法[J]. 稀土, 2001, 22(4): 41–44.
- [38] 王勤燕, 陈能松, 刘嵘. U-Th-Pb副矿物的原地原位测年微束分析方法比较与微区晶体化学研究[J]. 地质科技情报, 2005, 24(1): 7–13.
- [39] Ballhaus C, Ryan C G. Platinum-group elements in the Merensky reef. I. PGE in solid solution in base metal sulfides and the down-temperature equilibration history of Merensky ores [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 122: 241–251.
- [40] Cabri L J, Sylvester P J, Tubrett M N, Peregoedova A, Laflamme J H G. Comparison of LAM-ICP-MS and micro-PIXE results for palladium and rhodium in selected samples of Noril'sk and Talmakh sulfides [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2003, 41: 321–329.
- [41] Sylvester P J. Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences current practices and outstanding issues. reference materials for elemental and isotopic analysis by LA-(MC)-ICP-MS: Successes and outstanding needs [M]. Canada: Short Course delivered in association with Goldschmidt, 2008: 219–239.
- [42] Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Ballhaus C, Meisel T, Berndt J. PGE-sulfide standard synthesis for LA-ICP-MS [J]. *Goldschmidt Conference Abstracts*, 2006: A706.
- [43] Jarvis K E, Williams J G, Parry S J, Bertalan E. Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1995, 124: 37–46.
- [44] Watling R J, Herbert H K, Abell I D. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of selected sulphide minerals [J]. *Chemical Geology*, 1995, 124: 67–81.
- [45] Norman M, Robinson P, Clark D. Major- and trace-element analysis of sulfide ores by laser-ablation ICP-MS, solution ICP-MS, and XRF: New data on international materials [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2003, 41: 293–305.
- [46] Öhlander B, Müller B, Axelsson M, Alakangas L. An attempt to use LA-ICP-SMS to quantify enrichment of trace elements on pyrite surfaces in oxidizing mine tailings [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 92: 1–12.
- [47] McDonald I. Development of sulphide standards for the in-situ analysis of platinum-group elements by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry [C]// 10th International Platinum Symposium, Extended Abstracts. 2005: 468–471.
- [48] de S Jorge A P, Enzweiler J, Shibuya E K, Sarkis J E S, Figueiredo Ana Maria G. Platinum-group elements and gold determination in NiS fire assay buttons by UV laser ablation ICP-MS [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998, 22(6): 47–55.
- [49] Chenery S, Cook J M, Styles M, Cameron E M.

- Determination of the three-dimensional distributions of precious metals in sulphide minerals by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1995, 124:55–65.
- [50] Barnes S J, Cox R A, Zientek M L. Platinum-group element, gold, silver and base metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2006, 152: 187–200.
- [51] Godel B, Barnes S J. Platinum-group elements in sulfide minerals and the whole rocks of the J-M Reef (Stillwater Complex): Implication for the formation of the reef [J]. *Chemical Geology*, 2008, 248: 272–294.
- [52] Watling R J. In-line mass transport measurement cell for improving quantification in sulfide mineral analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13: 927–934.
- [53] Ballhaus C, Sylvester P. Noble metal enrichment processes in the Merensky reef, Bushveld complex [J]. *Journal of Petrology*, 2000, 41(4): 545–561.
- [54] Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Ballhaus C, Berndt J, Paliulionyte V S, Meisel. Synthesis of PGE sulfide standards for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 154: 607–617.
- [55] Mason P R D. Expanding the capabilities of laser ablation ICP-MS with collision and reaction cells [M]// Laser-Ablation-ICPMS in the earth sciences, principles and applications. Meneralogical Association of Canada, 2001: 63–82.
- [56] Jackson S E. Laser Ablation-ICP-MS in the earth sciences current practices and outstanding issues. Calibration strategies for elemental analysis by LA-ICP-MS [M]. Short course delivered in association with Goldschmidt, 2008: 169–188.
- [57] Sylvester P J, Cabri L J, Tubrett M N, McMahon G, Laflamme J H G, Peregoedova A. Synthesis and evaluation of a fused pyrrhotite standard reference material for platinum group element and gold analysis by laser ablation-ICPMS [C] // 10th International Platinum Symposium, 2005: 16–20.
- [58] Sylvester P J, Egging S M. Analysis of Re, Au, Pd, Pt and Rh in NIST glass certified reference materials and natural basalt glasses by laser ablation ICP-MS [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21: 215–229.
- [59] Jochum Klaus Peter, 王晓红. 地球化学与环境样品分析标准物质和 GeoReM 数据库 [J]. 岩矿测试, 2009, 28 (4): 311–315.
- [60] Jochum K P, Stoll B. Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences current practices and outstanding issues. Reference materials for elemental and isotopic analysis by LA-(MC)-ICP-MS: Successes and outstanding needs [M]. Short Course delivered in association with Goldschmidt, 2008: 147–168.
- [61] 硫化物矿物标准物质研制小组. 硫化物矿物标准物质的研制 [J]. 岩矿测试, 1995, 14(2): 81–113.
- [62] Aubach S, Griffina W L, Pearsona N J, O'Reillya Suzanne Y, Kivic K, Doyle B J. Mantle formation and evolution, Slave Craton: constraints from HSE abundances and Re-Os isotope systematics of sulfide inclusions in mantle xenocrysts [J]. *Chemical Geology*, 2004, 208: 61–88.
- [63] 周剑雄, 陈振宇. 扫描电镜测长问题的讨论 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2006: 261–262.
- [64] Perkins W T, Fuge R, Pearce N J G. Quantitative analysis of trace elements in carbonates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1991, 6: 445–449.
- [65] Figueiredo A M G, Enzweiler J, Sarkis J E S, Jorge A P S, Shibuya E K. NAA and UV laser ablation ICP-MS for platinum group elements and gold determination in NiS fire assay buttons: A comparison between two methods [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000, 244(3): 623–625.
- [66] Lorand J P, Alard O. Platinum-group element abundances in the upper mantle: new constraints from in-situ whole rock analyses of Massif Central xenoliths (France) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (16): 2789–2806.
- [67] Mungall J E, Andrews D R A, Cabri L J, Sylvester P J, Tubrett Michael. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(17): 4349–4360.
- [68] Yang X M, Lentz D R, Sylvester P J. Gold contents of sulfide minerals in granitoids from southwestern New Brunswick, Canada [J]. *Mineralium Deposita*, 2006, 41: 369–386.