

文章编号: 1000-4734(2013)03-0351-12

# 硫化物矿物的主微(痕)量元素分析进展

陈娟<sup>1,2</sup>, 李和平<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 金属或半金属元素(Fe、Mo、As、Cu、Co、Ni、Zn、Pb等)、贵金属元素(Au、Ag)和铂族元素(PGE)、稀有分散元素(Re、Ga、In等)以高浓度富集或微量赋存于硫化物矿物中, 常形成具有工业意义和经济价值的大型矿床, 对研究矿床成因、经济地质、环境地球化学具有重要意义。因此, 对硫化物组成的精确分析是了解上述方向的重要途径。硫化物矿物的主微(痕)量元素的快速、精确定量分析一直以来备受关注, 本文就近几年来对硫化物矿物的定量分析进展作了详细介绍, 重点评述了电子探针(EPMA)、X射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS和LA-ICPMS)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)在硫化物矿物主微(痕)量分析中的应用。

**关键词:** 硫化物矿物; 主量; 微量(痕量); 电子探针; X射线荧光光谱; LA-ICPMS; ICP-AES

**中图分类号:** P578.1; P617.9

**文献标识码:** A

**作者简介:** 陈娟, 女, 1984年生, 博士在读, 主要从事硫化物矿物的高温高压实验研究. E-mail: chenjuan504@mails.gyig.ac.cn

作为常见的一类矿物, 硫化物的组成复杂、含硫量高、矿物自身稳定性差、标准物质匮乏, 虽然这些特征使得硫化物的定量分析具有相当的难度, 但分析技术的发展促进了硫化物矿的定量分析: 从最早的少部分元素逐个分析到目前的多元素同时测定。本文将评述常见的几种分析手段在硫化物矿物的主微(痕)量分析中的特点和应用进展, 包括电子探针(EPMA)、X射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS和LA-ICPMS)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES), 目的在于为硫化物研究者提供较为全面的硫化物矿物的分析测试信息, 并对该方向研究进行了小结。

## 1 硫化物矿物简介和主微(痕)量元素分析意义

硫化物矿物(sulfide minerals)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, 与硫组成化合物的最主要的元素为铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、钼(Mo)、铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、银(Ag)、汞(Hg)、镉(Cd)、铋(Bi)、锑(Sb)、砷(As)等, 以及镓(Ga)、铟(In)、

铼(Re)等, 其中的微量元素主要以类质同像形式存在硫化物中<sup>[1]</sup>。自然界中已发现的硫化物有200多种, 仅次于硅酸盐矿物, 重量为地壳的0.15%。典型矿物有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、辉钼矿、辰砂等, 其中又以Fe的硫化物为主。按照阴离子类型硫化物矿物可分为3类<sup>[2]</sup>: ①简单硫化物类: 如ZnS, PbS, FeS; ②对硫化物类: 如MoS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>; ③含硫盐类: 如黝铜矿Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>。金属硫化物通常被认为是污染物或有害物质, 硫化物与具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, 后者可造成硫化物向环境中释放有毒痕量金属, 从而对人类的生活环境和有机体造成危害<sup>[3]</sup>。

硫化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等元素主要存在于硫化物中, 而岩浆硫化物更是Ni、Cu元素的重要来源; 铂族元素通常高度富集于岩浆硫化物中; 海底热液硫化物富含Cu、Zn、Fe、Mn、Pb、Ba、Ag、Au、Co、Mo等金属和稀有金属元素, 是一种新型金属矿物资源<sup>[4]</sup>。大多数硫化物矿物都有一定的导电性, 具有半导体的性质。当具有不同

收稿日期: 2012-11-08

电极电位的矿物在溶液中接触在一起, 就会形成原电池, 发生电化学腐蚀。自然界中许多地球化学过程都与硫化物矿物发生的原电池反应有关, 如原生金矿床、金属硫化物矿床的形成消亡和次生富集作用、重金属离子的污染、酸性矿山的排水过程<sup>[5-7]</sup>。辉钼矿和铜镍硫化物的Re-Os定年不仅对探讨矿床成因、总结区域成矿规律和研究区域成矿地质背景具有重要的理论意义, 而且对指导矿产普查、勘探、进行区域成矿预测, 扩大找矿远景都具有十分重要的实践意义<sup>[8-11]</sup>。金、银、贵金属元素在热液硫化物中富集, 了解它们的赋存状态、含量等特征可以为矿产开采提供重要线索, 尤其是指导贵金属元素的提取<sup>[4,12,13]</sup>。铂族元素在岩浆硫化物矿床中的含量或比值对岩浆的形成条件和熔体分异特征具有指示意义, 因而PGE的地球化学研究具有潜在的应用价值。因此, 不论是单矿物硫化物和大型矿床含硫化物, 还是硫化物矿物的主量或微量(痕量), 一直是硫化物研究的热点。

硫化物矿物的定性分析已经研究得比较成熟, 如扫描电镜或电子探针能谱、快速无损的拉曼光谱、激光诱导等离子体光谱等对硫化物矿物的分析<sup>[14-20]</sup>。通过定性分析可以知道元素组成, 定量分析了解元素含量。但是硫化物矿物由于其极易氧化、基体组成变化大、缺乏标样等导致对于这类矿物的定量测试具有一定的难度, 本文将近十几年来硫化物矿物的定量分析进展做一个详细介绍。

## 2 硫化物矿物主微(痕)量分析进展

### 2.1 电子探针(EPMA)在硫化物矿物定量分析中的应用

电子探针(Electron Probe Microanalysis-EPMA)可以对试样中微小区域(微米级)的化学组成进行定性或定量分析, 可以进行点、线扫描(得到成分线分布信息)、面扫描分析(得到成分面分布图像), 检测点、线、面的不均匀性,

还能全自动进行批量定量分析<sup>[21]</sup>。该分析方法的特点为: 检测限为100  $\mu\text{g/g}$ , 适合微区分析; 用量少, 快速简便直接; 可分析元素范围广,  ${}^4\text{B}\sim{}^{92}\text{U}$ ; 无损分析。EPMA-EDS(能谱仪)分析速度远比EPMA-WDS(波谱仪)快, 前者优点是X射线收集效率高、不必聚焦、对样品表面要求不高; 缺点是分辨率低、谱峰容易重叠、精度差、检测限高、定量精度低。因此, 对于测量精度要求不高、难以获得平整面、需要快速分析的样品可选用EPMA-EDS, 反之, 则需要使用EPMA-WDS。

电子探针分析矿物时, 标样的选择很重要。国家标准 GB/T15246-2002<sup>[22]</sup>规定了硫化物矿物的电子探针定量分析标准, 指出需要注意硫化物矿物的标样选择原则。王文瑛<sup>[23]</sup>详细地描述了硫化物矿物所用的标样种类: (1) 合成标样或一组合成标样, (2) 天然矿物标样, (3) 纯金属和合成标样组合, (4) 纯金属和天然矿物标样组合, (5) 合成标样和天然矿物标样组合。中国地质科学院矿产资源研究所微束分析开放实验室拥有硫化物矿物组合标样(15个), 具有目前国内最完备的硫化物标样品种。

表1简要列举了近几年来硫化物矿物中各个元素所选取的标样以及该元素的百分含量值。陈克樵<sup>[24]</sup>较为深入地讨论了电子探针对硫化物和硫盐(金属阳离子与硫、砷、锑或硫、铋络阴离子结合而成的一类矿物)定量分析的操作关键, 然后以广西大厂锡石硫化物矿床硫盐矿物系列样品进行了电子探针定量分析, 取得了较为满意的结果, 并指出了3个关键: 一是在测定同时含Pb和As或Cd和Ag时, 要避开特征谱线的重叠; 二是为了不减弱元素强度, 轻元素距峰位近处测量, 重元素距峰位远处测定; 三是对于大批量硫化物试样, 由于其含量变化较大, 标样的种类和数量有限, 可以先完成主要样品的测试, 再补充或改变标样来测数据差的样品, 使得每个样品测量结果都满足精度要求。

表 1 电子探针硫化物矿物所含元素的标样选取

Table 1. Element section from reference material of sulfide mineral with EPMA

元素名称	标样编号与化学式	标样元素与百分含量(%)	标样类型	来源
Se	ZJ-09 Se	Se 99.99	金属	国内
	AS4180-AB Se	Se 99.999	金属	美国
	AS0180-AB Se	Se 99.99	金属	美国
Bi	ZJ-25 Bi	Bi 99.0	金属	国内
	AS4450-AB Bi	Bi 99.99	金属	美国
	AS0490-AB Bi	Bi 99.999	金属	美国

续表 1

Au	std-Au	Au 99.9985 金属	加拿大
As	AS6140-AB GaAs	As:51.80 (T:100.0 Ga:48.20) 合成矿物	美国
	AS2100-AB GaAs	As:51.80 (T:100.0 Ga:48.20) 合成矿物	美国
	ZJ-31 GaAs	As:51.80 (T:100.0 Ga:48.20) 合成矿物	国内
	GBW07510 GaAs	As:51.95 (Ga:48.07) 合成矿物	国内
Fe	S25 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe:69.86(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :99.76;O:30.06;Mg:0.03; Al:0.1;V:0.04;SUM:100.10) 天然矿物	美国
	K18 FeS <sub>2</sub>	Fe:46.64 (S:53.19 T:99.83)	国内
Ag	AS4260-AB Ag	Ag 99.99 金属	美国
	AS0260-AB Ag	Ag 99.9985 金属	美国
	ZJ-15 Ag	Ag:99.99 金属	国内
	K32-Ag <sub>6</sub> As <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	Ag:65.41 (As:15.14 S:19.44 T:99.99) 天然矿物	国内
Co	ZJ-06 Co	Co:99.99 金属	国内
	AS4130-AB Co	Co:99.995 金属	美国
	AS0130-AB Co	Co:99.997 金属	美国
S	K51 PbS	S:13.06 (Pb:86.35 T:99.41) 天然矿物	国内
	GBW07501	S:13.44 (Pb: 86.35 T:99.79) 天然矿物	国内
	AS1170-AB	S:13.40 (Pb: 86.60 T:100.00) 天然矿物	美国
Ni	ZJ12 Ni	Ni:99.99 金属	国内
	S52 Ni <sub>2</sub> Si	Ni:80.70 (Si:19.30) 合成合金	美国
	AS0140-AB/	Ni:99.97 金属	美国
	AS4140-AB Ni	Ni:99.99 金属	美国
Mo	AS4220-ABMo	Mo 99.95 金属	美国
	AS0220-ABMo	Mo 99.97 金属	美国
	ZJ26 Mo	Mo: 99.9 金属	国内
Sb	ZJ-16 Sb	Sb,99.99 金属	国内
	AS4290-AB Sb	Sb,99.99 金属	美国
	AS0300-AB Sb	Sb,99.9999 金属	美国
Pb	ZJ-24 PbS	Pb:86.60 (S:13.29; T:99.89) 天然矿物	国内
	AS1170-AB	S:13.40 (Pb: 86.60 T:100.00) 天然矿物	美国
Cu	AS4150-AB Cu	Cu 99.99 金属	美国
	AS0150-AB Cu	Cu 99.999 金属	美国
	K60 CuFeS <sub>2</sub>	Cu:34.50 (S:34.91 T:99.76) 天然矿物	国内
Cd	ZJ-28 CdS	Cd:77.82; S:21.81 T:99.63 天然矿物	国内
	K63 CdS	Cd:77.43 (S:22.30 T:99.73) 天然矿物	国内
	AS4270-AB Cd	Cd:99.95 金属	美国
	AS0270-AB Cd	Cd:99.999 金属	美国
Zn	S42- ZnS	Zn:67.07(S:32.91;Fe:0.01;Sn:0.01; sum:100.00)合成矿物	美国
	K52-ZnS	Zn:66.96 S:32.71 T:99.67 天然矿物	国内
	GBW07502 ZnS	Zn:66.33 (S:32.76) T:99.09 天然矿物	国内
Sn	S12-SnO <sub>2</sub>	Sn:78.76(O:21.24;sum:100.00) 合成氧化物	美国
	ZJ-2 SnO <sub>2</sub>	Sn: 78.43 (O: 21.15 T: 99.58) 合成氧化物	国内
Te	ZJ-17 Te	Te:99.99 金属	国内
	AS4300-AB Te	Te:99.999 金属	美国
	AS0310-AB Te	Te :99.9998 金属	美国
Hg	S18 HgS	Hg:86.22(S:13.78;sum:100.00) 天然矿物	乌克兰
	K58 HgS	Hg:86.00 (S:13.63 T:99.63) 天然矿物	国内

电子探针能谱仪一般用来做定性或半定量分析。然而,通过软件处理和数学分析也可实现地质样品的定量检测,如张丽彦等<sup>[25]</sup>对电子探针能谱定量分析硫化物矿物做了两点改进:建立标准矿物能谱库和编制矿物检索程序,作者实现了电子探针能谱对硫化物矿的快速定量分析,分析速度比原能谱定量分析提高一倍,精度从50%提高到95%,笔者认为此方法还可借鉴到硅酸盐碳酸盐等矿物中的研究。

电子探针除了能够分析各种硫化物矿物主量元素外,还可以进行硫化物微区中的贵金属如金银的存在形式的分析<sup>[26]</sup>,因为EPMA另一优势是将所测微区的形状和物相分布对应起来进行微区成分分析。李德忍<sup>[26]</sup>使用电子探针研究金矿床中的黄铁矿,通过提高图像分辨率和检测灵敏度等,发现有四颗超微粒金,提出了微量金可能以类质同象存在于黄铁矿晶格中的观点;陈懋弘<sup>[27]</sup>等指出滇黔桂“金三角”卡林型含锗黄铁矿和毒砂的金,通过电子探针分析,说明金以“不可见”纳米级超显微、“不可见”晶格金、可见微米级金赋存黄铁矿和毒砂中,揭示了Au和As的正相关关系,从而指出了滇黔桂“金三角”的成矿过程和背景。

## 2.2 X射线荧光光谱(XRF)在硫化物矿物定量分析中的应用

X射线荧光光谱法(X-ray fluorescence-XRF)<sup>[28]</sup>分析技术的优点是适合于各类固体样品中主、次、微量多元素同时测定,检出限约在 $\times 10^{-6}$ 量级范围内。XRF分析的缺点是检出限不够低,不适于分析低原子序数( $Z < 11$ , Z代表原子序数)的元素,基体效应明显,标样依赖性强,分析液体样品程序繁冗。由于ICP-MS具有极佳的痕量、超痕量分析能力,一般利用XRF分析含量较高的元素,而用ICP-MS分析低浓度的元素。

XRF测定硫化物矿有三种方法:熔融制样法<sup>[29-32]</sup>,滤纸片薄样法<sup>[33-40]</sup>;粉末压片法<sup>[41-44]</sup>。XRF的标样制备较EPMA法容易,通常可以选取以下标样<sup>[28]</sup>:(1)用纯试剂人工模拟配制(XRF滤纸片薄样法,粉末压片法,熔融法);(2)用经过化学分析过的矿样作参考标准(滤纸片薄样法,熔融法,粉末法);(3)采用国家级(或其它级)标准物质,如GBW07267(黄铁矿)、GBW07166(铜精矿),或其中几个标准样品按不同比例混合研磨制备人工合成校准样(熔融法);(4)在成分已知的标样中加入某些成分(熔融法,粉末法)。

XRF熔融制样法是将样品和熔剂(四硼酸锂等)与脱模剂、氧化剂一起放在适当的坩埚中,在1000~1250 °C温度下熔融、混匀,快速冷却后,制成玻璃片<sup>[28]</sup>。熔融法的优点是使元素在样品中分布更加均匀,主量元素测定误差小。XRF熔融制样法最早由Claisse<sup>[29]</sup>在1956年提出,由于硫元素对铂坩埚具有强烈腐蚀性,阻碍了XRF熔融制样法在硫化物矿物分析中的应用。Norrish和Thompson<sup>[30]</sup>首次用预氧化方法[熔融前,先使硫化物样品和氧化剂均匀混合,再加入熔剂,在一定温度(如700 °C)下氧化样品,保持10~15 min使得氧化完全]解决了元素硫对铂坩埚的腐蚀问题,对于硫化物矿物的轻元素( $11 < Z < 22$ )和重元素( $Z > 22$ )均可分析。袁汉章<sup>[31]</sup>等分析硫化物中的主元素,优化了预氧化熔融条件,提出了采用混合熔剂与试样混熔的方法。赵耀<sup>[32]</sup>结合前人预氧化和熔融制样的工作,提出了在预氧化的基础上,加入SiO<sub>2</sub>玻璃化试剂的方法熔融处理试样,结果更准确,此方法已经在中科院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室得到广泛运用,说明硫化物熔融制样法已比较成熟。

XRF滤纸片薄样法首先使用纯试剂配制标准溶液,地质试样则经过化学溶样后得到待测溶液,然后将标准溶液和待测样品溶液定量点滴到过滤片(滤纸、薄膜等)制成成形的滤纸片薄样进行XRF测试。

XRF滤纸片薄样法由于可以忽略基体效应、改善检出限、试剂用量少从而受到重视<sup>[33-38]</sup>。贺慧明<sup>[39]</sup>等使用绝对量薄样法分析闪锌矿黄铜矿,较之于比例常数法,亮点是将非线性的硫工作曲线直化,数据更可靠,精密度和准确度接近于化学法。对于复杂的矿样,用XRF滤纸薄样法比较合适,因为标准样品可以人工自行配置,元素的分析含量范围广。殷秀文<sup>[40]</sup>等使用XRF滤纸片薄样法分析铅锌矿选矿流程样中的铅精矿、锌精矿、中矿和尾矿,除对锌精矿和尾矿中的低Pb元素含量(0.05%~3%)分析结果精密度低( $5\% \leq RSD \leq 6\%$ ,建议加入内标)以外,高Pb元素含量矿样(铅精矿和中矿Pb百分含量约为5%~45%)和四种矿样的Fe和Zn元素的精密度均能满足选矿样品的需求( $RSD \leq 3.5\%$ )。XRF滤纸片法的劣势在于只能测少量元素,具有一定的局限性。

粉末压片制样法主要分三步:干燥;混合和研磨;压片。XRF粉末压片法的优点是简单快速

经济也可用于痕量元素的分析<sup>[41]</sup>。李国会等<sup>[42]</sup>使用熔融压片法测定含多种价态硫的总硫量, 熔融的目的是把不同价态硫转化为硫酸盐硫, 从而消除不同价态硫的谱线位移差, 结果比单一粉末压片法准确可靠。王宝玲等<sup>[43]</sup>分析了硫精矿的硫铁铅锌钼元素, 采用硼酸垫底压边粉末压片, 同时利用帕纳科公司super Q软件进行基体和谱峰重叠校正, 分析结果与化学法一致, 各元素的相关系数在0.9968~0.9997之间。单华珍等<sup>[44]</sup>用波长色散XRF粉末压片法分析了铁矿石样品, 通过角度法和峰面积法对矿物效应进行校正, 再加上基体校正系数, 总体组分都满足分析要求, 尤其是硫的校正曲线, 但对于铁的分析还有待提高。单华珍等<sup>[44]</sup>对于铁矿石的分析, 同样适合于其它硫化物矿物。不难发现, 矿物效应和基体效应通过软件处理和谱峰解析, 可以克服粉末压片法存在的颗粒度效应。以上说明, 在实际地质工作中, 分析工作者应根据样品测试精度需求、样品本身的物理化学性质、测试成本等实际情况来合理选择分析方法, 也可以分步结合几种方法<sup>[41,45]</sup>

### 2.3 ICP-MS在硫化物矿物微量痕量分析中应用

ICP-MS全称是电感耦合等离子体质谱<sup>[46,47]</sup>具有以下特点: 多元素快速同时分析, 灵敏度高, 背景低, 检出限低(一般对固体样品可达10~100 ng/g), 极宽的线性动态范围, 干扰较少, 样品的引入和更换方便, 灵活的测定方式。ICP-MS以测量溶液样品为主, 新发展起来的LA-ICP-MS(激光剥蚀电感耦合等离子质谱), 使用激光直接剥蚀固体样品表面-溶蚀气化后进样, 更适合地质样品的原位、实时的整体分析(Macro or bulk analysis)和高分辨微区分析(Micro or local analysis或micro probe analysis)。

铂族元素(Platinum Group Element, 简称PGE)和金银的ICP-MS或LA-ICPMS分析已有大量文献报道<sup>[13,48-54]</sup>。PGE是了解部分熔融、核-幔、壳-幔相互作用以及岩浆演化有效地示踪剂。不过PGE的丰度很低, 主要以硫化物或合金的形式存在于与幔源基性、超基性岩有关的Cu-Ni-PGE矿床中。地质样品中的铂族元素丰度一般在 $10^{-12}$ ~ $10^{-9}$ 级别, 因此地质样品中PGE的通用测试方法是先消解(火试金法、酸溶法、碱熔法、酸溶结合碱熔法、Carious管和HPA-S封闭溶样法、干氯化法等)、再分离富集(Te共沉淀法、离子交换树脂法、蒸馏法、溶剂萃取法等), 最后进行测试<sup>[53,55-58]</sup>。不过针对具体问题要考虑实验周期、测

试成本、实验室条件、PGE的浓度范围、样品本身性质等来灵活搭配各种分离富集和测试手段。Jackson等<sup>[13]</sup>首次使用Ni-S火试金-Te共沉淀法提取硫化物或铬铁矿的7种贵金属元素(Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au), 然后以Cd和Tl为内标克服基体效应和仪器漂移, 用ICP-MS测定贵金属的含量, 15 g样品的检测限为 $0.07 \times 10^{-9}$  g (Ir) ~  $0.7 \times 10^{-9}$  g (Au); 添加Te共沉淀显著提高了回收率, 此法用于标样分析回收率约为90%, 不过Os回收率较低, 因为酸溶过程中会引起Os的挥发损失, 可以用同位素稀释法改善。赵正等<sup>[55]</sup>总结了地质样品中PGE测试方法, 包括样品的分离富集、测试手段、干扰的扣除, 并以作者实际实验过程中遇到的问题概括出不同类型地质样品的分析测试方法。由于Cu-Ni-PGE硫化物中的PGE含量高, Te共沉淀后Cu、Ni元素会与PGE一同富集, 因此推荐使用提纯后低空白镍试金-镍扣酸溶-分离Os-Te共沉淀-阴离子交换树脂去除Cu、Ni-等离子质谱测定的实验流程; 而对于热液硫化物, 由于硫含量高, 为了防止硫形成气体引起爆裂的危险, 采取同位素稀释-硝酸氧化S排除SO<sub>2</sub>气体-改进的Carious管-高压釜消解-蒸馏Os-Te共沉淀-P507+阳离子混合离子交换柱-等离子质谱测定。赵素利等<sup>[59]</sup>结合前人对常规地质样品的镍试金-ICPMS测定流程进行改进, 加标回收试验表明PGEs的全程回收率大于94%, 满足大多数硫铁矿中的PGEs的测试要求。当硫铁矿中硫含量在 $15\% < w(S) < 25\%$ 时, 适当减少Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>含量; 硫含量在 $25\% < w(S) < 35\%$ 时, 试金配方适当增加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>含量同时加入KNO<sub>3</sub>以便氧化过多的硫化物。在Te共沉淀之前, 加入少量SnCl<sub>2</sub>还原H<sub>2</sub>S一次性富集所有PGEs。在传统火试金配方中加入一定量Fe粉, 因硫化铁在水溶液中可很快粉化, 无需机械粉碎就能很快溶解镍扣<sup>[60]</sup>, 避免了交叉污染。LA-ICPMS在硫化物矿物PGE和Au的应用, 袁继海<sup>[4]</sup>已做了总结, 指出LA-ICPMS可直接分析镍扣中PGEs和Au, 检测限可达5 ng/g; 另外, LA-ICPMS对贵金属尤其是Au的三维形态和浓度分析可达 $\mu\text{g/g}$ 数量级的定量<sup>[61]</sup>。

Re-Os同位素技术是研究金属硫化物矿床成矿时代和成矿物质来源示踪等最直接和有效的方法, 辉钼矿等的铼钨定年, 一直是研究热点, 也是用ICP-MS(或LA-ICPMS)进行分析<sup>[9-11,62-68]</sup>。对于包含辉钼矿在内的Re-Os同位素定年的ICP-MS和LA-ICPMS的测试方法和进展, 国内已有两篇综述性文章<sup>[9,68]</sup>对样品的分解方法, Os的

分离与纯化流程以及用 ICP-MS 精确测量测试的关键技术和今后应该关注的工作方向进行了总结。

溶液法的硫化物矿物标样有：(1) 多元素标准溶液加上内标元素组成混合标样；(2) 粉末状的硫化物国标物质，如 GBW07267—GBW07270（依次代表黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿单矿物标准物质）等。以上均容易配制。然而，因为含痕量元素的硫化物固体标准物质缺乏、过渡金属含量高、剥蚀特征异于碳酸盐和成岩矿物，LA-ICP-MS 分析硫化物矿物的痕量元素一直以来是一大难题。LA-ICP-MS 分析硫化物矿物的标准制备备受关注。

袁继海<sup>[4]</sup>归纳了硫化物矿物的 LA-ICPMS 分析常用的标准物质，目前国家一级标准的物质（GBW07267—GBW0727）原则上可以用于 LA，但还未见报道，国外的代表性的标准物质见表 2<sup>[4]</sup>。

Perkins<sup>[69]</sup>尝试用两种校准方法来定量分析硫化物矿物中的痕量元素：粉末压片法，具体是把含痕量元素的溶液与粉末混合，烘干成硝酸盐或氯化物再粉末压片，最后离焦激光光斑以便增大剥蚀面积体积比来克服基体效应；标准金属参考物质，例如用黄铜来标定锌铜硫化物，这在硫化物参考物质或内标上是一大进步。

Nesbitt<sup>[70]</sup>等探讨了用传统火试金流程加入金来做 NiS 校正标样。在两种标准材料中，存在小尺度的不均匀性。这就需要大量的（如 10 个）单点分析平均或网格打点获得有代表性的样品。

Shibuya<sup>[54]</sup>报道了以 NiS 扣为捕收剂，在岩石参考物质上预富集 PGEs 和 Au 作为标准物质，用 LA-ICPMS 进行分析时，发现 NiS 扣中 Ru、Rh、Os 和 Ir 相当均匀，而 Au 不均匀，Pt 和 Pd 比 Au 的不均匀程度要小些。

Balhaus 和 Sylvester<sup>[71]</sup>用化学计量的 1C-磁黄铁矿（磁黄铁矿的化学通式为  $Fe_{1-x}S$ ，Fe 离子有两种电荷  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$ ， $Fe^{3+}$  的含量增加时，为达到电荷平衡，总铁的比例会下降，造成结构空缺，形成超晶格结构，该结构必须用较大的晶胞作为单位晶胞。当晶格大小为原本晶胞大小时，写成 1C-雌黄铁矿，用以和其它超晶格结构区分）为基体添加过量的硫来增加金属的溶解度，合成了含 PGE、Re、Au 的硫化物标准。这些标准在 70  $\mu m$  斑点采样尺度上，硫化物贵金属的检测限范围约 10~200 ng/g。

Watling<sup>[72]</sup>利用 LA-ICP-MS 分析黄铜矿、方铅矿、辉钨矿、黄铁矿、闪锌矿、毒砂，结果发现，不同的硫化物矿物在激光剥蚀下，由于基体的不一致性，使得基体、熔体、气溶胶的元素会重新分配和选择性富集，致使最终进入 ICP-MS 的物质与原始样品不一致。虽然在剥蚀过程中有复杂的硫化物-激光相互作用，但这并不意味着 LA-ICP-MS 不能获得定量的数据。进一步地，Watling 等<sup>[72]</sup>还对比了 3 种方法制样，当用矿物本身直接送到 LA-ICP-MS 分析，定量不可靠；当使用硼酸熔融片法时，精确度不行，得不到定量值；当用粉末压片法时，定量分析令人很满意。1998 年，Watling<sup>[73]</sup>引进质子传输测量（MTM—Mass Transport Measurement）样品池来改善硫化物痕量物质的 LA-ICP-MS 定量分析。直接进样引起的重复性差和精密度差原因在于，硫化物的多种类型引起激光剥蚀效率和耦合的多变性，导致进入等离子体的量不一致。另外，没有合适的基体标准物质加剧了这一结果。MTM 样品池的引入，使得进入等离子体火炬的量准确地测定，数据精密度从 25% 提高到 5%，准确度与溶液法进样一样高。该实验也表明，除非是不同的硫化物矿物，否则同一类矿物至少可以测试 50 个样品再清洗样品池。柯于球<sup>[74]</sup>参考 Watling<sup>[71]</sup>的实验成果，使用现在的紫外准分子激光（ArF， $\lambda = 193 \text{ nm}$ ）考察了元素分馏效应和不同激光参数对硫化物矿物元素的剥蚀行为，表明不同硫化物矿物由于物理化学性质差异，存在明显的元素分馏差异，应针对具体的硫化物矿物做具体校正。从 5 种天然硫化物矿物（黄铁矿、黄铜矿、雌黄铁矿、闪锌矿、辉钨矿）的激光剥蚀形貌来看，剥蚀晕的大小与矿物的熔点成反相关性，熔点低的矿物单位剥蚀量较大，剥蚀晕较大；从元素分馏效应来看，相同的激光工作条件下，黄铜矿、雌黄铁矿、闪锌矿的分馏因子（EFI）接近于 1，元素分馏效应可忽略，而黄铁矿和辉钨矿的某些元素的  $EFI \geq 1.5$ 。另外，该作者通过优化激光参数减小熔融，优化样品室的设计使剥蚀后的物质最大限度地进入 ICP-MS，并对分馏效应进行适当的校正，获得了高质量的数据。

硫化物中的微量元素含量或比值可以用来解释矿床的形成机制，周涛发<sup>[75]</sup>以安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床中的黄铁矿为研究对象，用 LA-ICP-MS 对三种类型的黄铁矿进行了微量元素分析，指出这三种类型的黄铁矿的微量元素特征和赋存状态对该矿床成因的指示和约束。袁继

表 2 国外合成的有代表性的硫化物矿物LA-ICPMS标准物质<sup>[4]</sup>  
Table 2. International synthetic reference material of sulfide mineral for LA-ICPMS

硫化物矿物标准物质	基体组成	w <sub>B</sub> /(μg/g)			参考文献
		PGEs	Au	Re	
PGE-A	Ni-S	~200	~200	无	[77] [78] [79] [80]
Fe <sub>1-x</sub> S	Fe-S	5-9	~12	~6	[71] [81]
		~60	无	~60	[82] [83]
MASS-1	Fe-Cu-Zn-S	无	~12	无	[84]
Po 41	Fe-S	~30	~30	无	[79]
Po 52	Fe-S	5-10	5-10	无	[78] [85]
(Fe,Ni) <sub>1-x</sub> S	Fe-S-Ni	~35	无	~35	[82] [83]
(Fe,Cu) <sub>1-x</sub> S	Fe-S-Cu	~40	无	~40	[82] [83]
Po 41	Fe-S	2	2	2	[78] [85]
Po 727	Fe-S	45	45	无	[85]

海<sup>[76]</sup>将玻璃标样主量痕量元素中相对于Ca的灵敏度因子转化为元素相对于S的灵敏度因子, 建立了一种新的多玻璃标样结合硫内标归一定量技术对硫化物单矿物多元素LA-ICP-MS的分析方法: 此方法除了对主量元素Cd、Zn、Sb的相对误差偏大, 其它主成分分析结果相对误差小于10%, 对被认为MASS-1 (美国地勘局合成的多金属硫化物矿物标样) 基体不匹配的方铅矿主量元素Pb和S分析结果的相对误差都小于2%, 而痕量元素与MASS-1 校准结果一致。袁继海<sup>[4]</sup>综述了LA-ICP-MS对硫化物微区分析的进展, 包括本文未涉及的硫化物矿物标准物质的合成技术等, 作者叙述得很完整, 有兴趣的读者详见参考文献[4]。

对于溶液 ICP-MS 和 LA-ICPMS 而言, 前者容易更换样品, 基体效应小, 溶液均匀; 后者可以提供比溶液法更多的微区信息, 也可以降低溶液法存在的如由水和酸引入的多原子离子干扰等问题。对于硫化物中的铂族元素和金、银的测定主要以溶液法为主, 检出限可达 0.0x ng/g; PGE 的 LA-ICPMS 测试尚属于起步阶段, 只有少数实验室能给出定量数据 (如参考文献[54]和参考文献[71]), 另外, 制成的铈镍试金扣可直接用 LA 分析, LA-ICPMS 分析 PGE 具有广阔的发展空间。硫化物中的 Re-Os 同位素研究, 溶液法和激光剥蚀法都有应用。ID (同位素稀释) -ICPMS 对于 0.2 pg 的 Re 测量精度小于 1%<sup>[86]</sup>, LA-MC (多接收器) -ICPMS 可以原位测定地幔硫化物中低含量 Os(10~100 μg/g)<sup>[63,80,87]</sup>, 以及考察辉钼矿中 Re 和 Os 的脱偶现象<sup>[64,66]</sup>。近年来, 激光剥蚀法在硫化物中主量痕量元素分析中有了进一步的起步, 合成硫化物的标准物质加上多外标结合内标归一法将有助于该方法在硫化物研究中的广泛应用。

## 2.4 ICP-AES在硫化物矿物分析中的应用

ICP-AES分析的特点<sup>[88]</sup>是多元素同时分析、检出限低(1~10 ng/g)、精密度好、动态范围宽、基体效应小, 使得ICP-AES在冶金分析<sup>[89]</sup>、化探方面<sup>[90-91]</sup>、单矿物分析和稀土元素分析<sup>[92]</sup>等方面得到了广泛的应用。

ICP-AES针对硫化物矿物的分析方法一般是对试样进行前处理, 使待测元素进入溶液再进一步上机测量。常平<sup>[93]</sup>使用ICP-AES测定了黄铁矿中的微量元素Cd、Co、Cu、Mn、Pb、Zn 和Ni, 权衡HCl-HNO<sub>3</sub>的酸度与待测元素谱线强度的反相关关系, 选择5%~10%的酸度来溶解残渣; 主量元素Fe对Cu、Pb、Zn、Ni的测定有干扰, 采用干扰系数法校正。ICP-AES测定黄铁矿中的微量元素已应用于黄铁矿标准物质 (GBW07267) 的测定。王松君<sup>[94]</sup>对黄铜矿9种元素进行了ICP-AES分析。类似地, 王松君<sup>[95]</sup>建立了一套ICP-AES分析闪锌矿9种主微量元素的方法: 在配制标准化低标溶液(即各待测元素为零)和高标溶液时均添加基体元素Zn和Fe以减少基体效应, 进行背景系数校正减少背景效应, 采用干扰系数校正降低Zn和Fe的干扰, 相对标准偏差(n=8)为3.43%~8.59%。王松君<sup>[96]</sup>针对方铅矿的高含量S和Pb易于在溶液中沉淀的特点, 选择HCl-NH<sub>4</sub>Cl-HNO<sub>3</sub>来溶矿, HCl使S以H<sub>2</sub>S形式逸出, NH<sub>4</sub>Cl用以使Pb以PbCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>形式存在, 试样得到充分溶解, 与标准物质参考值接近。其他干扰测量精密度的因素同闪锌矿的分析。温宏利<sup>[97]</sup>使用王水来溶样, 成功地分析了12种国家标准硫化物矿石, 除了铅精矿和锌精矿的Pb和Zn不能准确测定以外, 其它矿石的Cu、Pb、Zn、As、Ag、Cd、Hg和Mo均能满足地质分析的需求, 相对标准偏差<5%。

## 2.5 仪器的联用对硫化物矿物的定量分析

硫化物矿物的定量检测除了以上4种常用仪器测定方法外,还可以互相联用或与其它技术联用。如Cabri等<sup>[98]</sup>运用EPMA、SEM(扫描电子显微镜)、SIMS(二次离子质谱)、HRTEM(高分辨透射电镜)观察和分析Elmtree Deposit等地区的毒砂中的“不可见”金,由于EPMA检测限和精密度比SIMS差,前者适用于含较高浓度( $\geq 0.035\text{wt}\%\text{Au}$ )金,显示了EPMA的局限性;由SIMS检测出毒砂中金的含量在 $0.4\sim 1900\ \mu\text{g/g}$ 之间,大量的毒砂样品中并未发现粒子金的存在,而是以晶格金(也称固溶体金、不可见金、超显微金)的形式存在,并认为Au和As的含量并无明显的相关关系,这类金的冶炼使用氰化作用难以提取。陈懋弘<sup>[27]</sup>使用EPMA考察了Au和As的含量关系,结果与Cabri<sup>[98]</sup>的不一致,原因之一一是毒砂在不同地区有不同的矿床成因。所以,金银在硫化物矿中的赋存形式仍是一个颇受争议的课题,有待进一步研究。夏月莲和温宏利<sup>[99]</sup>综合采用ICP-AES、AAS或ICP-MS、分光光度法、容量法、催化极谱法完成了辉砷铋矿中11种主次微量元素测定。Norman等<sup>[100]</sup>使用硼酸锂熔融-LA-ICP-MS和XRF快速分析了硫化物矿床中的主微量元素,建立了国际标准参考物质,指出了点扫描和线扫描都不影响分析结果,克服了基体效应。Wincott和Vaughan<sup>[101]</sup>按照光谱能量由低向高的逻辑顺序依次介绍了:近红外-可见-紫外光谱的吸收和反射;红外和拉曼光谱;X射线发射和吸收光谱;穆斯堡尔谱中 $\gamma$ 射线的吸收谱;核磁共振、电子自旋、卢瑟福背散射、二次离子质谱等光谱学在矿物学和地球化学体系中硫化物的电子结构、晶体结构、晶体化学、溶液化学、化学物种、固体表面溶液的元素分析等信息,指出在光谱学上硫化物的定性和定量分析都需要建立电子结构(化学键)理论模型(如从头计算)来解析。

## 3 结语和展望

EPMA是一种微区分析技术,分析样品表面的成分,可以检测样品点、线、面的不均匀性。电子探针分析只要是能找到或购买到合适的硫化物标样或者预先建立好能谱谱图库,对样品不需要进行化学预处理,快速无损,主微量同时测试。但硫化物矿物标样的合成还需要进一步发展。

XRF分析涉及到样品的预处理(滤纸薄膜、粉末压片、熔融),因此比较耗时,特别是熔融法,要经过“与熔剂混合-预氧化-熔融-冷却-脱膜”的过程。可以看出,XRF分析样品时具有代表性和全面性,分析面积和深度较EPMA大。在硫化物的XRF熔融制样法分析中,可以通过将硫转化为 $\text{S}^{6+}$ 然后降低熔融温度降低硫的挥发损失,但仍然存在损失,所以此方法硫的测试精度不会很高。XRF对硫化物中硫的定量分析还有待进一步提高。

ICP-MS在对硫化物中普通痕量元素、铼钨定年、铂族元素、微量元素的赋存状态等测定应用广泛。不过,对硫化物矿物主元素的测定ICP-MS表现出无能为力,因为高浓度的基体会污染仪器,轻元素(如Ca、Fe、K、S)的多原子离子在ICP-MS测定中会严重干扰其他相应的微量元素测定,使得实际检出限很差,与ICP-AES、GF-AAS相比,ICP-MS需要更高的稀释倍数。因此,如果一个实验室配备有ICP-MS,则最好还有一台ICP-AES,这一配置可以满足一般实验室对于主、次、痕量成分分析的需要。LA-ICP-MS直接用激光烧蚀固体试样,突破了ICP-MS溶液进样的局限性,主要进行微束微区分析,还可以进行微米范围内的深度分析,广泛应用于主量、微量、痕量分析<sup>[102-103]</sup>。不过,因为测定硫化物时高含量元素对质谱仪检测器有损害,并且污染也比较严重,进行硫化物样品分析后,需进行彻底清洗,所以建议分析硫化物中微量元素时采用专门的一台ICP-MS。

ICP-AES可以很好地满足实验室主、次、微量元素常规分析的需要。相对于ICP-MS,测定高含量的时候AES系统不容易被污染,分析物质不进入仪器,对检测器影响不大,能够容忍总溶解固体量(TDS)10%的溶液。在测定硫化物矿物时,应注意避免谱线干扰。

上述分析技术在硫化物矿物的测试中得到了广泛的应用,由于硫化物矿物种类较多,所以这四种技术不能完全满足需求。比如辰砂,目前还没有找到合适EMPMA的标样,XRF侧重于该矿物主量或定性分析<sup>[104-107]</sup>,ICP-MS侧重于该矿物中的Pb同位素<sup>[108]</sup>或Hg同位素比值<sup>[109]</sup>的分析。辰砂的主微量元素分析,可以用氢化物-原子荧光法<sup>[110]</sup>,此法需要先用化学法测定Hg和S,再用氢化物-原子荧光来分析As、Te、Se、Bi、Sb,十分耗时。因此,有必要对辰砂建立一种新的快速多元素同时测定的方法。



不难发现, ICP-AES和ICP-MS由于其检出限很低、溶液的均匀和稳定性好、标样溶液获取容易, 所以在硫化物矿物主微(痕)量元素分析中应用广泛; XRF主要应用于硫化物矿物的主微量

元素分析; EPMA和LA-ICPMS在硫化物矿物微区元素含量分析中具有优势, 当然LA-ICPMS对技术人员要求较高, 费用也最高, 尚不能像XRF和ICP-AES那样普及。

## 参 考 文 献:

- [1] 赵建刚. 结晶学与矿物学基础[M]. 武汉: 中国地质大学出版社. 2009: 133-134.
- [2] 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社. 2004: 265-267.
- [3] 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.
- [4] 袁继海, 詹秀春, 樊兴涛, 胡明月. 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.
- [5] 李和平. 天然原电池地球化学[D]. 贵阳: 中科院地化所, 1995: 4-5.
- [6] 刘庆友, 李和平, 周丽. 硫化矿原电池效应研究现状[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(3): 284-289.
- [7] 周丽, 李和平, 刘庆友. 硫化物矿物原电池反应的实验研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26: 531-532.
- [8] 杨红梅, 蔡红, 段瑞春, 等. 硫化物 Rb-Sr 同位素定年研究进展[J]. 地球科学进展, 2012, 27(4): 379-385.
- [9] 杨红梅, 凌文黎. Re-Os 同位素组成测试方法及其应用进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(10): 1014-1024.
- [10] 屈文俊, 杜安道. 铜镍硫化物的 Re-Os 同位素定年方法及应用实例[J]. 地球学报, 2005, 26(B09): 140-142.
- [11] Huang D, Wu C, Du A, et al. Re-Os isotope ages of molybdenum deposits in East Qinling and their significance [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1995, 14(4): 313-322.
- [12] 唐冬梅, 秦克章, 刘秉光, 孙赫, 李金祥. 铂族元素矿床的主要类型, 成矿作用及研究展望 [J]. 岩石学报, 2008, 24(3): 569-588.
- [13] Jackson S, Fryer B, Gosse W, et al. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide fire-assay collection and tellurium coprecipitation [J]. *Chemical geology*, 1990, 83(1): 119-132.
- [14] Hope G A, Woods R, Munce CG. Raman microprobe mineral identification [J]. *Minerals engineering*, 2001, 14(12): 1565-1577.
- [15] Mernagh T P, Trudu A G. A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals [J]. *Chemical geology*, 1993, 103(1): 113-127.
- [16] Kharbush S. A Raman spectroscopic investigation of Fe-rich sphalerite: effect of Fe-substitution [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2007, 34(8): 551-558.
- [17] McGuire M M, Jallad K N, Ben-Amotz D, et al. Chemical mapping of elemental sulfur on pyrite and arsenopyrite surfaces using near-infrared Raman imaging microscopy [J]. *Applied surface science*, 2001, 178(1): 105-115.
- [18] Smith G D, Firth S, Clark R J H, et al. First-and second-order Raman spectra of galena (PbS) [J]. *Journal of applied physics*, 2002, 92(8): 4375-4380.
- [19] Batonneau Y, Brémard C, Laureyns J, et al. Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo - oxidation products [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000, 31(12): 1113-1119.
- [20] Kaski S, Häkkinen H, Korppi-Tommola J. Sulfide mineral identification using laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Minerals engineering*, 2003, 16(11): 1239-1243.
- [21] 曾毅, 吴伟, 高建华. 扫描电镜和电子探针的基础及应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社. 2009: 32-33.
- [22] GB 15246-2002-T, 硫化物矿物的电子探针定量分析方法[S].
- [23] 王文瑛. 电子探针定量分析地质样品所用标样[J]. 电子显微学报, 1984, (1): 69-73.
- [24] 陈克樵. 硫化物和硫酸盐矿物的电子探针定量分析方法研究[J]. 中国地质科学院矿床地质研究所文集 (22), 1989.
- [25] 张丽彦, 陈克樵. 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(004): 21-27.
- [26] 李德忍. 黄铁矿中金赋存状态的电子探针研究和超微粒金的发现[J]. 矿物学报, 1992, 12(3): 284-287.
- [27] 陈懋弘, 毛景文, 陈振宇等. 滇黔桂“金三角”卡林型金矿含砷黄铁矿和毒砂的矿物学研究[J]. 矿床地质, 2009,(5): 539-557.
- [28] 罗立强, 詹秀春, 李国会. X 射线荧光光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社. 2008, 1-2: 121.
- [29] Claisse F. Accurate X-ray fluorescence analysis without internal standard [R], 1956, 327: 25.
- [30] Norrish K, Thompson G. XRS analysis of sulphides by fusion methods [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1990, 19(2): 67-71.
- [31] 袁汉章, 刘洋. X 射线荧光光谱法测定硫化物矿中的主元素[J]. 有色金属分析通讯, 1992,(4): 25-29.
- [32] 赵耀. XRF 法分析硫化物矿的试样制备[J]. 冶金分析, 2001, 21(5): 67-68.
- [33] Harris A, Baines D. Determination of copper concentration in aqueous and organic phases from solvent extraction processes by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1976, 5(3): 129-133.
- [34] Hall S H, Harbison L. X-ray spectrochemical matrix correction in the analysis of copper ores [J]. *X - Ray Spectrometry*, 1977, 6(2): 86-88.

- [35] 吴长存, 郝贡章, 李铭健等. X 射线荧光光谱滤纸片法在合金分析中的应用——Nb-Ti 和 Ni-Re-Ta 等合金成份的测定[J]. 分析试验室, 1983, (5): 28-30.
- [36] 王子尧, 贺春福, 林景祥, 李培欣. 用 X 射线荧光光谱法中的滤纸片法测定混合稀土中十五个稀土元素[J]. 1985, (2):105-108.
- [37] 陈远盘. X 射线荧光光谱分析中的薄样法[J]. 分析试验室, 1986, 5(3) :36-42.984
- [38] 郝贡章, 陆少兰, 刘洋, 许佩珍. Dy-Ho-Er-Y-Tm 稀土分离流程液的 X 荧光光谱点滴滤纸片薄样测定[J]. 稀有金属, 1989, 5.
- [39] 贺慧明, 陈远盘. XRFS—绝对量薄样法分析闪锌矿, 黄铜矿单矿[J]. 光谱学与光谱分析, 1992, 12(6): 93-98.
- [40] 殷秀文, 郝贡章. X 荧光滤纸片薄样法测定铅锌矿选矿流程样中 Pb, Zn, Cu, Fe[J]. 分析试验室, 1996, 15(1): 80-83.
- [41] 刘尚华, 陶光仪. X 射线荧光光谱分析中的粉末压片制样法[J]. 光谱实验室, 1998, 15(006): 9-15.
- [42] 李国会, 马光祖. X 射线荧光光谱分析中不同价态硫对测定硫的影响及地质试样中全硫 [J]. 岩矿测试, 1994, 13(4): 264-268.
- [43] 王宝玲. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定硫精矿中硫铁铅锌矿[J]. 2012,32(7): 75-78.
- [44] 单华珍, 卓尚军, 盛成, 申如香. 粉末压片法波长色散 X 射线荧光光谱分析铁矿石样品的矿物效应校正初探[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(7): 1661-1664.
- [45] 张爱芬, 马慧侠, 李国会. X 射线荧光光谱法测定铝矿石中主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 2006, 24(4): 307-310.
- [46] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社. 2005, 1-2.
- [47] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社. 2005, 2-6.
- [48] Jarvis I, Totland M M, Jarvis K E. Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography [J] , 1997, 143(1): 27-42.
- [49] Plessen H G, Erzinger J. Determination of the Platinum-Group Elements and Gold in Twenty Rock Reference Materials by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) after Pre - Concentration by Nickel Sulfide Fire Assay [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998, 22(2): 187-194.
- [50] Pearson D, Woodland S. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of P GEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS [J]. *Chemical geology*, 2000, 165(1): 87-107.
- [51] Rauch S, Motelica-Heino M, Morrison G M, et al. Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15(4): 329-334.
- [52] Juvonen R, Lakomaa T, Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples [J]. *Talanta*, 2002, 58(3): 595-603.
- [53] 袁倬斌, 吕元琦, 张裕平, 尹明. 电感耦合等离子体质谱在铂族元素分析中的应用[J]. 冶金分析, 2003, 23(2): 24-30.
- [54] Shibuya EK, Sarkis JES, Enzweiler J, et al. Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique [J]. *J Anal At Spectrom*, 1998, 13(9): 941-944.
- [55] 赵正, 漆亮, 黄智龙, 许成. 地质样品中铂族元素的分析测定方法[J]. 地学前缘, 2009. 16(1): 181-193.
- [56] 王敏芳. 铂族元素分析的研究现状与展望[J]. 稀有金属材料与工程, 2010,39(12): 2255-2261.
- [57] 邱士东, 徐九华, 谢玉玲. 铂族元素分析新进展[J]. 冶金分析, 2006, 26(3): 34-39.
- [58] 刘小荣, 董守安. 铂族元素和金的硫化镍试金预富集在现代仪器分析方法中的应用[J]. 贵金属, 2002, 23(1): 45-52.
- [59] 赵素利, 张欣, 李曼, 温宏利, 屈文俊, 曹亚萍, 李超. 铈镍试金-电感耦合等离子体质谱法测定硫铁矿中铂族元素[J]. 岩矿测试, 2011. 30(4): 412-415.
- [60] Sun Y, Sun M. Nickel sulfide fire assay improved for pre-concentration of platinum group elements in geological samples: a practical means of ultra-trace analysis combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Analyst*, 2005, 130(5): 664-669.
- [61] 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 (LAMP-ICP-MS) [J]. *Chemical Geology*, 1995,124(1): 55-65.
- [62] Jingwen M, Zhaochong Z, Zuoheng Z, et al. Re-Os isotopic dating of molybdenites in the Xiaoliugou W (Mo) deposit in the northern Qilian Mountains and its geological significance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11): 1815-1818.
- [63] Pearson N J, Alard O, Griffin W L, et al. In situ measurement of Re-Os isotopes in mantle sulfides by laser ablation multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: analytical methods and preliminary results [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(6): 1037-1050.
- [64] Stein H, Scherstén A, Hannah J, et al. Subgrain-scale decoupling of Re and <sup>187</sup>Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(19): 3673-3686.
- [65] Du A, Wu S, Sun D, et al. Preparation and Certification of Re-Os Dating Reference Materials: Molybdenites HLP and JDC [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1): 41-52.
- [66] Selby D, Creaser R A. Macroscale NTIMS and microscale LA-MC-ICP-MS Re-Os isotopic analysis of molybdenite: Testing spatial restrictions for reliable Re-Os age determinations, and implications for the decoupling of Re and Os within molybdenite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(19): 3897-3908.
- [67] 李晶, 孙亚莉, 何克等. 辉钼矿 Re-Os 同位素定年方法的改进与应用[J]. 岩石学报, 2009, 26(2): 642-648.
- [68] 靳新娣, 李文君, 吴华英等. Re-Os 同位素定年方法进展及 ICP-MS 精确定年测试关键技术[J]. 岩石学报, 2010, 26(5): 1617-1624.
- [69] 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(2): 175-190.

- [70] Nesbitt R W, et al.. UV Laser Ablation ICP-MS: Some Applications in the Earth Sciences [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21(2): 231-243.
- [71] Ballhaus C and Sylvester P. Noble metal enrichment processes in the Merensky Reef, Bushveld Complex [J]. *Journal of Petrology*, 2000, 41(4): 545-561.
- [72] Watling R J, Herbert H K, Abell I. 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(1): 67-81.
- [73] 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(9): 927-934.
- [74] 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.
- [75] 周涛发, 张路骏, 袁峰, 范裕等. 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, (2): 306-319.
- [76] 袁继海, 詹秀春, 范晨子等. 玻璃标样结合硫内标归一定量技术在激光剥蚀-等离子体质谱分析硫化物矿物中的应用[J]. 分析化学, 2012, 40(2): 201-207.
- [77] Alard O, Griffin W L, Lorand J P, Jackson S.E, O'Reilly S Y. Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulphides [J]. *Nature*, 2000, 407(6806): 891-894.
- [78] Barnes S J, Cox R, Zientek M. 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(2): 187-200.
- [79] Sylvester P. et al. Synthesis and evaluation of a fused pyrrhotite standard reference material for platinum group element and gold analysis by laser ablation-ICPMS[A]. 10th International Platinum Symposium, Oulu [C]. *Geological Survey of Finland*, 2005, Extended Abstracts, 16-20.
- [80] Aulbach S. et al. 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(1): 61-88.
- [81] Cabri, L.J., Sylvester, P.J., Tubrett, M.N., Peregoedova, A., Laflamme, J.G. Comparison of LAM-ICP-MS and Micro-PIXE results for palladium and rhodium in selected samples of Noril'sk and Talnakh sulfides [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2003, 41(2): 321-329.
- [82] Wohlgenuth-Ueberwasser C C, Ballhaus C, Berndt J, Stotter née Paliulionyte V, Meisel T. PGE-sulfide standard synthesis for LA-ICP-MS [R]. *Goldschmidt Conference Abstracts*, 2006:A706
- [83] Wohlgenuth-Ueberwasser C C, Ballhaus C, Berndt J, Stotter née Paliulionyte V, Meisel T. Synthesis of PGE sulfide standards for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 154(5): 607-617.
- [84] Wilson S, Ridley W, Koenig A. 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.
- [85] Godel B, Barnes S.J. Platinum-group elements in sulfide minerals and the whole rocks of the JM Reef (Stillwater Complex): Implication for the formation of the reef [J]. *Chemical Geology*, 2008,248(3):272-294.
- [86] Schoenberg R, Nögler T F, Kramers J D. Precise Os isotope ratio and Re-Os isotope dilution measurements down to the picogram level using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 197(1): 85-94.
- [87] Hirata T, Hattori M, Tanaka T. In-situ osmium isotope ratio analyses of iridosmines by laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*,1998,144(3-4): 269-280.
- [88] 郑国经. 原子发射光谱分析技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社. 2010,5-6.
- [89] 郑国经. ICP-AES 分析技术的发展及其在冶金分析中的应用[J]. 冶金分析, 2001, 21(1): 36-43.
- [90] 艾军, 汤志勇. 流动注射在线液-液萃取-ICP-AES 测定土壤和化探样品中痕量铈和钼[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(5): 658-660.
- [91] 任希棠, 白英彬. 采用 ICP-AES 法同时测定化探样品中 13 种元素[J]. 科技情报开发与经济, 1999, 9(4): 26-27.
- [92] 王汝成. 地球科学现代测试技术[M]. 南京: 南京大学出版社. 1999, 72-73.
- [93] 常平, 王松君, 孙春华等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定黄铁矿中微量元素[J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 304-306.
- [94] 王松君, 常平, 王璞琚. 电感耦合等离子体发射光谱法直接测定黄铜矿中多元素[J]. 岩矿测试, 2004, 23(3): 228-230.
- [95] 王松君, 常平, 王璞琚, 侯天平. ICP-AES 测定闪锌矿中 9 种元素的方法[J]. 吉林大学学报: 理学版, 2006, 44(6): 993-996.
- [96] 王松君, 常平, 王璞琚 等. ICP-AES 法测定方铅矿中多元素的方法研究[J]. 分析实验室, 2007, 26(3): 39-42.
- [97] 温宏利, 马生凤, 马新荣等. 水溶样-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铁铜铅锌硫化物矿石中 8 个元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 566-571.
- [98] Cabri L.J, Chryssoulis S.L, de Villiers J.P.R, et al. The nature of "invisible" gold in arsenopyrite [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1989, 27(3): 353-362.
- [99] 夏月莲, 温宏利. 辉砷铋矿单矿物的主次痕量元素分析[J]. 岩矿测试, 1995, 14(4): 245-249.
- [100] 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 reference materials [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2003, 41(2): 293-305.
- [101] Wincott P L, Vaughan D J. Spectroscopic studies of sulfides [J]. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2006, 61(1): 181-229.
- [102] 柳小明, 高山, 袁洪林, Detlef G N THER, 陈亮, 胡圣红. 193nm LA-ICPMS 对国际地质标准参考物质中 42 种主量和微量元素的分析[J]. 岩石学报, 2002.
- [103] Günther D, Hattendorf B. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *TrAC Trends in Analytical*

- Chemistry*, 2005, 24(3): 255-265.
- [104] Filippakis S, Perdikatsis B, Assimenos K. X-ray analysis of pigments from Vergina, Greece (second tomb) [J]. *Studies in Conservation*, 1979: 54-58.
- [105] Cotte M, Susini J, Metrich N, et al. Blackening of Pompeian cinnabar paintings: X-ray microspectroscopy analysis [J]. *Analytical chemistry*, 2006, 78(21): 7484-7492.
- [106] Cotte M, Susini J, Solé VA, et al. Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings [J]. *J Anal At Spectrom*, 2008, 23(6): 820-828.
- [107] Sawczak M, Kamińska A, Rabczuk G, et al. Complementary use of the Raman and XRF techniques for non-destructive analysis of historical paint layers [J]. *Applied surface science*, 2009, 255(10): 5542-5545.
- [108] Mazzocchin G, Baraldi P, Barbante C. Isotopic analysis of lead present in the cinnabar of Roman wall paintings from the Xth Regio "(Venetia et Histria)" by ICP-MS [J]. *Talanta*, 2008, 74(4): 690-693.
- [109] Hintelmann H, Lu S Y. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analyst*, 2003, 128(6): 635-639.
- [110] 周肇茹. 微量单矿物辰砂分析[J]. 岩矿测试, 1986, 5(1): 18-21.

## Progress in Major Element and Trace Element Analysis of Sulfide Minerals

CHEN Juan<sup>1,2</sup>, LI he-ping<sup>1</sup>

(1. *Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*  
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Metal or semimetal elements (Fe, Mo, As, Cu, Co, Ni, Zn, Pb and so on), precious metal elements (Au, Ag and platinum group elements (PGE)), rare and dispersed elements (Re, Ga, In and so on) are highly enriched or hosted in sulfide minerals. They often form large ore deposits of industry significance and economic value, which play a significant role in the study on ore genesis, economic geology and environment geochemistry. Therefore, exact analysis of sulfide constitutes is an important way to understand above aspects. Rapid quantitative analysis of major and micro (trace) elements from sulfide minerals continuously attracts global attention. This paper was described in detail the development in quantitative analysis of sulfide minerals in recent decades, and four ordinary techniques, electron probe microanalysis (EPMA), X-ray fluorescence (XRF), inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS and Laser Ablation ICP-MS), and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), were discussed particularly.

**Key words:** sulfide mineral; major element; trace element; EPMA; XRF; (LA)ICP-MS; ICP-AES