

原位观测与微区分析技术在矿床研究中的进展与展望

刘鹏^{1*}, 江丞曜², 赵凤上¹

1. 西北大学 地质学系, 大陆演化与早期生命全国重点实验室, 西安 710069; 2. 长安大学 地球科学与资源学院, 西安 710054

摘要: 近年来, 原位观测与微区分析技术在矿床学研究中的应用取得了显著进展, 极大地推动了对成矿作用与矿物微观结构的深入理解。本文就这些进展进行了归纳和总结, 并指出了存在的问题和今后的发展方向。透射电子显微镜、纳米离子探针、原子探针和原位金属稳定同位素等高空间分辨率观测与分析技术, 在新矿物发现、矿物晶体结构、矿物生长历史、成矿元素赋存状态、成矿流体演化以及成矿元素溯源等方面展现出独特的优势。随着这些原位观测与微区分析技术的不断发展, 未来这些技术的综合运用将为矿床学研究提供新的手段和思路。通过多技术联用, 研究人员将能够获得更为全面的微观尺度数据, 从而更深入地解析成矿元素的迁移富集、同位素分布及其微观结构对成矿机制的影响。这种跨领域联用的分析手段可聚焦分析元素或者物质本身的性质与行为, 有望推动矿物学与矿床学向物质科学发展迈进, 不仅会对成矿理论及找矿勘查提供创新与突破带来新的机遇, 而且将加速推进矿物材料、选矿与冶炼技术工艺等方面的高效发展, 为矿产资源安全绿色利用提供重要支撑。

关键词: 原位观测; 微区分析; 矿床学; 研究进展

中图分类号: P571; P611 文章编号: 1007-2802(2025)05-0947-13 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240154

The progress and prospect of *in-situ* observation and microanalysis techniques applied in the ore deposit research

LIU Peng^{1*}, JIANG Cheng-yao², ZHAO Feng-shang¹

1. State Key Laboratory of Continental Evolution and Early Life, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China

Abstract: In recent years, significant progresses of researches on ore deposits have been achieved through the application of *in-situ* observation and microanalytical approaches. They have greatly enhanced our deep understanding of mineralization processes and mineral microstructures. High spatial-resolution techniques, such as transmission electron microscopy, nanoscale secondary ion mass spectrometry, atomic probe tomography and *in-situ* analyzers of metal stable isotopes, applied in researches of ore deposits have unique advantages in discovering new minerals, revealing mineral crystal structures, studying mineral growth histories and occurrence states of ore-forming elements, exploring the evolution of ore-forming fluids, and tracing the source of ore-forming elements. The continuous development and comprehensive application of *in-situ* observation and microanalysis techniques are expected to provide innovative approaches and methodologies for future researches of ore deposits. The combined application of various microanalytical techniques allows researchers to acquire comprehensive microscale data which will provide deeper insights into the migration and enrichment of ore-forming elements, the influences of isotope distribution characteristics and microstructures on ore-forming mechanisms. This kind of cross-domain analytical approaches can be used to focus on studying the nature and behavior of elements or substances themselves, which is expected to promote the development of mineralogy and ore deposit geology to material science. As such, it will not only bring new opportunities for innovation and breakthrough in the metallogenic theory researches and prospecting exploration of mineral resources, but also accelerate the efficient development of techniques and

收稿编号: 2024-0200, 2024-11-29 收到, 2025-01-09 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42272070)

第一及通信作者简介: 刘鹏(1988—), 男, 博士, 教授, 获第20届侯德封奖, 研究方向: 矿床学. email: pengliu@nwu.edu.cn

引用此文:

刘鹏, 江丞曜, 赵凤上. 2025. 原位观测与微区分析技术在矿床研究中的进展与展望. 矿物岩石地球化学通报, 44(5): 947-958

Liu P, Jiang C Y, Zhao F S. 2025. The progress and prospect of *in-situ* observation and microanalysis techniques applied in the ore deposit research. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 44(5): 947-958

technologies in fields of mineral materials, mineral processing and smelting, providing important support for the safe and green utilization of mineral resources.

Key words: *in-situ* observation; microanalysis; ore deposits; research progress

0 引言

原位观测与微区分析技术在矿床学中的应用极大地推动了对矿物微观结构、成分与矿床成因的深入理解。随着分析仪器的迅猛发展,同位素原位微区分析技术逐渐成为矿床学研究的重要工具。传统的溶液法同位素分析尽管具有测试结果稳定、分析精度较高的优点,但需通过大量繁琐的前处理流程才能对样品进行同位素组成的测定,且所获取的是样品整体的混合信息,难以对复杂的成矿过程进行精细化识别。此外,部分珍稀样品的数量很难支持整体分析的溶样需求。因此,原位微区分析技术应运而生,其不但具有高空间分辨率,实现对微米级尺度上同位素组成的准确测定,而且避免了冗长的化学前处理,大大提升了分析效率。随着这些原位微区技术的不断发展,我们能够更深入地理解矿床成因,并有望在更高精度的微区成分分析及成矿元素的迁移机制探讨上获得新进展。

近年来,以透射电镜(TEM)、纳米离子探针(NanoSIMS)和原子探针层析(Atom Probe Tomography, APT)为代表的原位微区分析技术,因其卓越的空间分辨率和元素探测灵敏度,被广泛应用于矿床学研究。透射电镜因其能够观测纳米至微米尺度的样品微结构,而成为研究矿物微区变化及纳米金属颗粒的有力工具。在金矿床研究中,透射电镜揭示了金的纳米颗粒在黄铁矿等矿物中的存在方式及其形貌,为理解金的超常富集机制提供了直接证据(Bakken et al., 1989; Pals et al., 2003; Large et al., 2009)。而纳米离子探针因具有高空间分辨率和高精度质谱分析能力,能够同时细致描绘出矿物中微量元素的分布特征和同位素组成,已被广泛用于金矿中黄铁矿和石英等微量元素分析和同位素研究,成功揭示了成矿流体的精细动态演化(Wu et al., 2021; Holley et al., 2024)。而原子探针层析则是通过三维原子成像技术,实现了对矿物元素赋存状态的原子级超高分辨分析,进一步揭示出矿物晶格结构对元素富集的控制作用机制(Gopon et al., 2019; Fougereuse et al., 2021)。结合使用这些技术,可以实现从微米和纳米尺度矿物的结构对原子尺度同位素及元素协变控制机理的揭示,从而在本质上查明成矿元素的赋存状态、迁移路径、流体演化的精细过程,并最终揭示成矿元素的超常富集过程和机制,不仅

丰富和创新了成矿理论,也可总结成矿规律和指导找矿勘查提供重要科学依据。

1 透射电子显微镜

1.1 透射电子显微镜基本原理

透射电子显微镜(TEM)是一种利用高能电子束穿透样品,并通过电子与样品内部原子相互作用来生成高分辨率、高放大倍数图像的电子光学仪器。它可直接提供纳米尺度的形貌、成分及结构信息,已成为微观结构研究的重要工具。其核心工作流程是由电子枪发射高能电子束,电子束在真空中沿镜体光轴穿过聚光镜,被汇聚成一束均匀、集中的光斑,并投射到极薄样品上。在样品内,电子束与原子发生碰撞,导致入射电子束的方向和能量发生改变,从而产生电子散射(图1)。各种探测器通过收集这些能量信号获取样品的结构和化学成分信息(李金华和潘永信, 2015)。

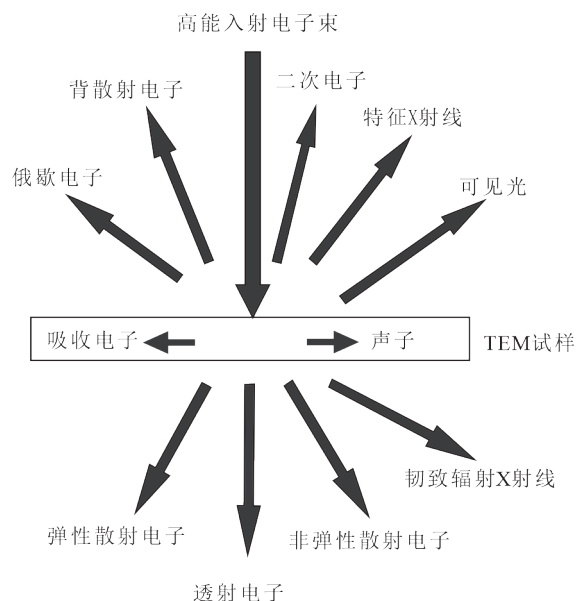


图1 电子束穿过薄样品产生的各种信息(修改自李金华和潘永信, 2015)

Fig. 1 A variety of information generated by an electron beam passing through a thin sample (modified from Li and Pan, 2015)

现代TEM具有多种微区分析功能,例如形貌和结构的观察、矿物相及晶体取向的识别、晶体结构分析、化学成分确定以及磁性纳米矿物的微磁学研究(李金华和潘永信, 2015)。TEM在材料科学与生命科学领域已有近90年的广泛应用,但在地学领域的应用显

著进展则始于近20年,这主要得益于聚焦离子束(focused ion beam, FIB)技术的引入。FIB结合扫描电镜的电子束成像与镱离子束的精确剥蚀功能,可在可视化条件下对复杂地学样品进行精密微切割,快速制备适合TEM分析的微米级和纳米级样品,从而极大推动了TEM在地学领域的广泛应用(Giannuzzi and Stevie, 1999; Wirth, 2004; 李金华和潘永信, 2015)。近年来,随着球差校正器(Cs-corrector)的应用和TEM制造技术的进步,TEM的空间分辨率和分析能力进一步提高,对样品的分析能力和原位观察能力也有大幅度的提升(Pennycook et al., 2009; MacLaren and Ramasse, 2014)。高分辨透射电镜(HRTEM)的分辨率达到0.05 nm(Sawada et al., 2014),而当前的球差校正透射电镜分辨率已从0.08 nm提升至0.063 nm(Ricolleau et al., 2012)。近年来,冷冻透射电镜(cryo-EM)、环境透射电镜(E-TEM)和原位透射电镜(*in-situ* TEM)等新技术的发展,进一步扩大了TEM在生命科学、材料科学和地球科学领域的应用范围。

1.2 透射电子显微镜在矿床研究中的应用与进展

黄铁矿是最重要的载金矿物,其高金含量引发了对金赋存形态的深入探究。前人研究推测,金可能以游离态金和晶格金的形式存在于富砷黄铁矿中(Pals et al., 2003; Large et al., 2009),TEM技术的应用为这一研究提供了新的视角。前人利用高分辨透射电镜观察发现,卡林型矿石中金可以以纳米级颗粒的形式存在于黄铁矿中,是直径约为5~20 nm的分散颗粒,也可少量出现在朱砂和石英中(Bakken et al., 1989)。通过HRTEM和高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)的进一步研究,发现金以5~10 nm的颗粒形式存在于富含砷的黄铁矿中,推测为母体热液中的金直接沉淀或从亚稳黄铁矿中脱溶沉淀形成(Palenik et al., 2004)。对这些颗粒的原位HRTEM加热实验发现,较小的金纳米颗粒在加热时更容易熔化,而较大颗粒则表现出逐步增大的趋势(Reich et al., 2006)。这一纳米尺度观察结果证实了金颗粒的熔点随尺寸的变化,并为通过TEM技术分析矿床成矿热液温度提供了新思路。近年来,对金矿中不可见金的赋存状态研究更加深入。前人采用透射电镜对加拿大Brucejack矿区的富金方解石-石英脉进行了研究,发现金颗粒主要以1~5 nm的胶体状或30~150 nm的絮凝状颗粒形式出现,这一发现首次直观证明了金可以胶体形式迁移并聚集成矿(McLeish et al., 2021)。另外,对中国河南上宫金矿的砷黄铁矿的Z-衬度透射电镜(HAADF-STEM)分析表明,Au原子位于Fe和S原子的位置,这为解释低金、低砷成矿流体中金的富集机制提

供了重要线索(Meng et al., 2022)。

除内生矿床外,TEM在外生矿床成因研究中也发挥着关键作用。前人对希腊Parnassos-Ghiona矿区的铝土矿进行了深入分析,发现 Fe^{3+} 不仅能够替代矿物结构中的 Al^{3+} ,还以含 Fe^{3+} 的纳米矿物形态存在,尺寸约为25~45 nm。此外, Cr^{3+} 也可在水铝石的八面体结构中替代 Al^{3+} (Gamaletsos et al., 2017)。此项研究首次揭示了铝土矿中的独特铁、钛纳米矿物的存在,为深入理解全球铝土矿的成因及矿物演化提供了新的视角。最近,Shi等(2022)在对我国华南风化壳型稀土矿成因进行研究时,利用TEM技术在江西寨背地区的花岗岩母岩中发现了低铈、富钕-铈的氟碳铈矿纳米颗粒。这些颗粒包括亚微米和纳米尺度,亚微米颗粒的晶格排列较为有序,而纳米颗粒则呈无序或显著的定向差异。而且这些亚微米和纳米颗粒的排列方式和生长符合颗粒附着结晶模式,这一模式带来的晶体缺陷加速了风化,且亚微米和纳米颗粒更易溶解,进一步促进了富稀土花岗岩的风化,最终形成离子吸附型矿床。

此外,其他TEM技术在矿床学未来研究中也初步显现潜力。冷冻电镜(cryo-EM)能够揭示生物矿化过程中发挥作用的有机结构和分子,例如,Miot等(2011)在酸杆菌属菌株BoFeN1中发现了位于40 nm厚的含铁矿物层内的肽聚糖和蛋白质,而且无论是重组还是天然猪胰质蛋白,均能够稳定磷酸钙前核聚集体(Fang et al., 2011),表明生物矿化中有机成分的关键作用。与常规透射电子显微镜相比,cryo-EM具有更高的空间分辨率和时间分辨率,能够在二维或三维中直接观察生物矿化不同阶段矿物前驱体的形态演化。液体池透射电镜(LC TEM)则可以在液体中直接观察样品的动态变化,例如,Zhang等(2017)发现,在液体池中电子剂量率、前驱物浓度和液体静态与动态的差异等因素都会影响金纳米颗粒的生长速率与结构,为直观观察矿化过程提供了新思路。而环境透射电镜(ETEM)则主要研究气相环境中的物质颗粒,但最近也有研究人员利用该技术对水与白云岩、石灰岩和砂岩样品之间的相互作用进行了原位动态成像,发现除了溶解和再结晶,吸附诱导的应变也显著影响风化过程(Barsotti et al., 2021)。这些发现凸显了环境透射电镜在成矿过程中的水岩反应研究中的应用潜力。

2 纳米离子探针

2.1 纳米离子探针基本原理

离子探针(二次离子质谱仪, SIMS)是一种用于原位分析固体物质表面化学成分的质谱设备。其原理是通过离子源生成一次离子,这些离子被加速后轰击固

体样品表面,进而导致二次离子的溅射。通过测量这些二次离子信号,可以确定样品表面的同位素比值或元素含量(李秋立等,2013)。现代离子探针几乎能分析所有元素和同位素(稀有气体除外)。而纳米离子探针(NanoSIMS)则可以使一次离子束入射与二次离子抽取同时进行,从而显著缩短了离子透镜与样品之间的距离,减小了束斑尺寸(图2)。纳米离子探针具有高精度、优良的质量分辨率和灵敏度,许多传统离子探针的分析方法同样适用于该设备,比如高精度同位素点分析,且纳米离子探针具备超高空间分辨功能,能够对微纳米尺度矿物或样品进行元素分布的图像分析。

2.2 纳米离子探针在矿床研究中的应用与进展

在非平衡条件下,金如何被纳入黄铁矿的机制仍然不够明确。前人综合运用扫描电子显微镜(SEM)、X射线荧光显微分析(SXRF)、电子背散射衍射(EBSD)、NanoSIMS和LA-MC-ICP-MS多个分析方法对含金黄铁矿进行了研究(Wu et al., 2021),结果发现黄铁矿中具有均一硫同位素组成的幔部是由被低角度边界所分隔出的黄铁矿微晶组成,这被归因于快速不平衡沉淀,并且表现出Au与As的异常解耦,而快速结晶过程中的晶格缺陷会促进金被纳入黄铁矿幔部。这些发现表明,以NanoSIMS为代表的微区分析技术能够识别矿物内部精细分层所记录的化学变化,并可以为非平衡物质转移和成矿元素富集过程提供深刻的认识。最近,Holley等(2024)采用NanoSIMS、电子探针(EPMA)和TEM技术对多个卡林型金矿床中具有复杂微量元素分带的黄铁矿样品进行了分析,结果发现部分样品呈现出明显的同心分带,表明有多阶段的流体活动。而另一部分样品则显示出斑块状分布,可能与流体化学不均匀或晶体生长速率相关。NanoSIMS与

TEM联用,发现黄铁矿中金的存在形式复杂,既有 Au^+ 离子,也有纳米级金颗粒,而这些纳米尺度的金富集并非持续的,而是通过多次流体脉冲赋存在黄铁矿中,且每次脉冲逐步增加了黄铁矿中的金含量,最终形成富金矿石。

另外,NanoSIMS的应用使得精细测定矿化的有效时间成为可能。Li等(2022)在对西藏知不拉铜钼矿床的研究中,通过高空间分辨率的SIMS对石英进行氧同位素分析和NanoSIMS测量铝,利用铝扩散计时法估算流体脉冲的时间尺度。结果表明,石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 在不同生长阶段显著不同,反映出两次岩浆流体补给和一次大气水渗入事件;铝扩散计时法研究进一步表明,岩浆-热液系统的脉冲发生在760~1510 yr内。此外,利用NanoSIMS测定脉状锡矿化中石英的铝扩散年代,测算出锡矿化持续时间约为2~10 ka,远低于热液系统整体寿命(约50 ka),对矿化效率提出了新的见解(Li et al., 2023)。以上研究表明,NanoSIMS在纳米尺度上有进行元素扩散计时的潜力,有望成为深入理解矿化过程的新工具。

NanoSIMS也被广泛运用于矿床稳定同位素的研究。Barker等(2009)首次利用NanoSIMS技术揭示了黄铁矿中硫同位素($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)及Au、As、Cu、Sb、Te等微量元素的分区现象。Barker等(2009)研究发现,美国内华达州的West Banshee矿床中的黄铁矿经历了四个生长阶段,通过微米级和纳米级空间分辨率展示了含金黄铁矿内部元素分布和硫同位素的变化,证实了卡林型金矿床的成矿过程为多阶段,金由多次富金流体脉冲沉淀而来,且流体来源多样。由于传统NanoSIMS分析可能会忽略矿物在Z方向上的成分不均一性,并会在整个分析过程中对NanoSIMS数据进行平

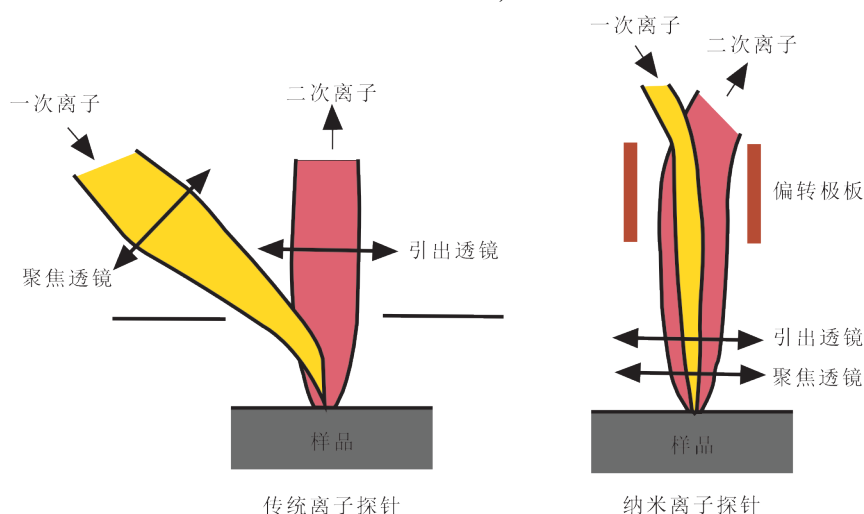


图2 纳米离子探针NanoSIMS 50L共轴设计示意图(修改自李秋立等,2013)

Fig. 2 Schematic diagram of coaxial design of NanoSIMS 50L ion probe (modified from Li et al., 2013)

均,近年来一些研究人员对NanoSIMS分析方法进行了改进。改进后的方法通过在分析位置构建包含多达数千个数据点的深度剖面,并使每个数据点对应的深度区间小于1 nm,从而让离子束在Z方向逐层穿透成分不均一的矿物晶粒(Holley et al., 2022)。研究人员使用此方法对美国大盆地的Carlin、Getchell和Turquoise Ridge矿床的含金黄铁矿进行了分析,发现其形成涉及两类流体:(1)贫金硫源,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近沉积黄铁矿核心,可能来自区域沉积物或大气淋滤;(2)富金硫源,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值与晚始新世岩浆-热液流体相似(Holley et al., 2022)。这些研究表明,NanoSIMS在纳米级分辨率下能够揭示矿物内同位素的空间分布特征,精确解析矿物的生长过程和成矿流体的多阶段变化。

3 原子探针

3.1 原子探针基本原理及样品制备

原子探针层析技术(APT)是一种先进的地球化学分析工具,能够在纳米尺度上提供三维元素成像。其空间分辨率极高(横向约0.4 nm,深度约0.02 nm)和低检出限(约10 $\mu\text{mol/mol}$),能够分析体积小于0.0007 μm^3 的矿物成分(Fougerouse et al., 2020; Reddy et al., 2020)。起初,这项技术仅适用于导电材料,但随着20世纪末激光脉冲模式的引入,APT可用于半导体及绝缘材料的分析(Perea et al., 2006; Larson et al., 2008)。进入21世纪后,局部电极原子探针(LEAP)的应用进一步提升了数据采集速度和分辨率,极大地拓展了其在地质研究中的应用(Ulfig et al., 2014),目前,APT技术主要在激光辅助模式和LEAP设备上完成地质样品的分析(Reddy et al., 2020)。APT结合了场蒸发、飞行时间质谱和位敏探测器技术,其配

置通常如图3所示。实验在超高真空(10^{-11} Pa)和20~80 K低温下进行。样品尖端放置在局部电极前,通过连接1~15 kV的高压形成强电场,使样品处于待电离状态(Gault et al., 2021)。在高压或激光脉冲的作用下,样品尖端的原子逐层发生场蒸发,并被加速通过局部电极,最终到达位敏探测器。而后通过测量原子的飞行时间,确定其质荷比,生成各元素的质谱图。接着,统计每种元素的计数比例,以计算原子的百分组成。最终,根据原子撞击的位置重构其三维分布,生成包含详细元素组成信息的三维原子点云图。

原子探针样品的制备需精确定位目标区域,通常位于样品尖端的顶点附近,因此制备过程对实验质量至关重要。样品的几何形状直接影响重构数据的质量,符合要求的样品应具备合适的曲率半径(50~100 nm)、圆形截面、足够的长度、适当的锥角以及光滑的表面(王碧雯和李秋立, 2020)。对于非导电样品,通常需借助聚焦离子束(FIB)系统进行切割和成型(Miller et al., 2007)。由于APT针尖样品的制备复杂且单次测试耗时较长,该技术适用于对特定区域的深入分析。因此,制备针尖样品之前,往往需对样品特性进行充分了解,通常使用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)确定矿物组成和显微结构,也可进一步使用电子探针(EPMA)、NanoSIMS、电子背散射衍射(EBSD)和TEM进行深入分析。此外,通过透射菊池衍射(TKD)技术可进一步表征FIB制备的针尖样品,以确定晶界或位错位置,确保样品满足APT分析的要求。

3.2 原子探针在矿床学研究中的应用与进展

黄铁矿和毒砂是“不可见金”的主要载体,对于金在硫化物中的赋存状态主要有两种观点,即结构金

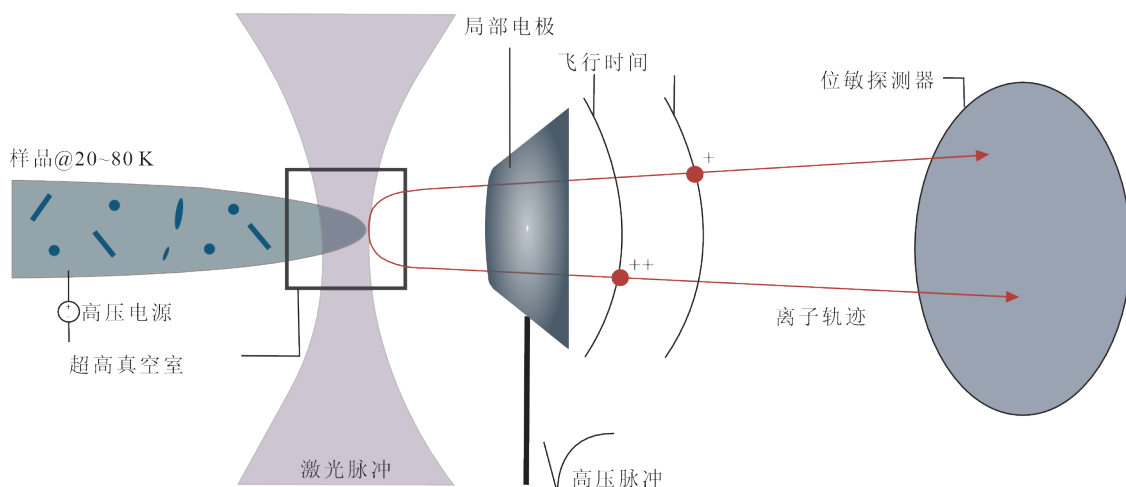


图3 原子探针层析的实验设置示意图(修改自Gault et al., 2021)

Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup of atomic probe tomography (modified from Gault et al., 2021)

(Cabri et al., 1989)和微纳米金颗粒(Palenik et al., 2004)。Fougerouse等(2016)首次通过APT分析毒砂中金分布,识别出约70个金纳米团簇,研究发现这种分布与毒砂的生长速率相关:缓慢生长有助于纳米团簇的形成,而快速生长则导致金的均匀分布,反映了不同生长速率下元素迁移能力的差异。Gopon等(2019)使用APT结合电子探针显微分析(EPMA),研究了卡林型金矿中的黄铁矿,发现Au在富砷的边缘区域以晶格金的形式存在,而非纳米团簇状。这是As的掺入导致黄铁矿的晶格点缺陷,从而增加了Au的扩散能力,提升了黄铁矿对Au的容纳效能。除上述赋存形式外,研究人员在对江南造山带黄金洞金矿的APT研究中还发现了Au在黄铁矿低角度晶界处富集(Fougerouse et al., 2021)。对富Au区域的低角度晶界分析表明,该晶界由平行条带组成,含有Ni、Cu、As、Pb、Sb、Bi和Au等微量元素,条带间隔为10~15 nm,其中位错的微量元素浓度为4.5%,显著高于基体中的1.3%,Au原子未形成明显团簇,暗示其并非以纳米颗粒形式存在。剖面分析还显示,位错处As浓度显著高于基体,而周边区域有所下降。As在低角度晶界处的富集符合缺陷-杂质双扩散模型(Dislocation-impurity Pair Model),推测Au的富集可能也受此机制影响(Fougerouse et al., 2021)。另外,APT技术还揭示了晶体表面结构对成矿元素分布的影响。结合NanoSIMS和APT技术,研究人员对西秦岭造山带的大桥金矿中的热液含金黄铁矿进行了显微结构和微量元素分析(Wu et al., 2019),结果表明Au、As和Cu在黄铁矿的幔层中呈现出不同的分布形态,包括直径为1~2 μm 的不规则斑块和宽度为1~5 μm 的扇形分带,指示元素的分配受晶体表面结构的影响。扇形分带的形成与晶体生长过程中不同晶面的化学成分分布差异密切相关,特别是{111}和{110}晶面在生长过程中更易富集微量元素(如Au、As和Cu)。APT分析还揭示了在黄铁矿幔部中存在Au、As和Cu的纳米尺度振荡分带,这种现象可归因于晶体-流体界面的元素自组织分配,并受到低温条件下晶体生长界面离子扩散速率的限制(Wu et al., 2019)。

除金矿外,近几年APT技术也开始应用于其他类型矿床的研究。例如,在南非布什维尔的Vergenoeg F-Fe-REE矿床中,研究人员对富重稀土的铁橄榄石进行了APT分析,结果显示重稀土元素进入了铁橄榄石晶格,而Li作为主要电荷平衡剂发挥了重要作用,这一结果表明铁橄榄石有作为重稀土主要载体的潜力(Brandt et al., 2021)。

4 原位金属稳定同位素在矿床学研究中的应用与进展

4.1 锡同位素

锡(Sn)是第五周期,IVA族元素,原子序数为50。Sn是一种中度亲铁、亲铜及具有挥发性的元素(McNaughton and Rosman, 1991; Creech et al., 2017)。在壳幔分异过程中,Sn作为中等不相容的亲石元素,倾向于在地壳中富集(~1.7 μg),而在地幔中则处于亏损状态(0.12~0.17 μg)(Sun and McDonough, 1989; Jochum et al., 1993)。锡有 ^{112}Sn 、 ^{114}Sn 、 ^{115}Sn 、 ^{116}Sn 、 ^{117}Sn 、 ^{118}Sn 、 ^{119}Sn 、 ^{120}Sn 、 ^{122}Sn 和 ^{124}Sn 十个天然稳定同位素,其对应的自然丰度分别为0.97%、0.65%、0.36%、14.70%、7.70%、24.30%、8.60%、32.40%、4.60%和5.60%(Meija et al., 2016; Creech et al., 2017)。相比于溶液法,原位锡同位素分析的主要优势在于既可以避免样品制备过程中可能产生的锡同位素分馏效应以及避免使用剧毒的氰化钾,又可以高效快速地对样品进行分析,同时减少了样品的损耗,得到高空间分辨率下单颗粒锡石中不同区域的同位素比值(Zhang et al., 2023)。Schulze等(2017)最早采用飞秒激光剥蚀系统与多接收器电感耦合等离子体质谱仪(fs-LA-MC-ICP-MS)对锡石开展原位锡同位素分析测试,并从元素干扰和基质效应等角度对方法进行了评估,结果发现多原子干扰和基质效应不会对测试产生显著影响,而锡石中的Sb、Te则会对锡同位素比值产生干扰,但仍可以进行校正,其分析精度为 $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ (0.03‰, 2SE)、 $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ (0.06‰, 2SE)。考虑到飞秒激光剥蚀系统价格昂贵且难以普及,She等(2023)开发了基于纳秒激光烧蚀系统和多接收器电感耦合等离子体质谱仪(ns-LA-MC-ICP-MS),通过Sb元素掺杂和样品-标样交叉法进行质量偏差校正,其 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 分析中间精度优于 $\pm 0.12\text{‰}$ 。原位锡同位素分析需要基体匹配的标准物质进行校正,而具有均一锡同位素组成的锡石标样是获得准确锡同位素比值的重要条件。最近有学者报道了采用天然锡石粉末在600 $^{\circ}\text{C}$ 和1 GPa条件下高温烧结合成锡石标样的方法,通过该方法获得锡石标样其信号强度不但与天然锡石一致,而且分析精度显著提升, $\delta^{124/120}\text{Sn}$ 分析精度从0.64‰提高到0.10‰(2SD),外部重现性为0.07‰(2SD)(Zhang et al., 2023)。目前锡石等相关含锡矿物的锡同位素分析手段日趋成熟,为矿床学研究中锡同位素分馏机制及利用其判断矿床成因类型、示踪成矿过程和鉴别物质来源提供了重要依据。

通过分析锡石的锡同位素组成,能够对岩浆热液系

统中复杂的演化历史进行监测,追踪矿化中心和流体路径,并确定金属沉淀机制(Yao et al., 2018; Wu et al., 2023)。Liu等(2021)通过飞秒激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱,分析了华南西岭脉状锡矿床中2颗不同成矿阶段的锡石,以探究锡同位素地球化学对锡矿床流体演化的重建作用。结果显示,早期的锡石颗粒从核部到边部的锡同位素组成变化以及Ta含量的变化,表明有两批次流体参与了早期锡石的形成,原位锡同位素分析技术为描述多阶段锡矿化的发生提供了新的技术手段。随后,有学者对大兴安岭南部的维拉斯托、白音查干和毛登3个矿床中的锡石开展了锡同位素和微量元素分析,结果表明,从早阶段到晚阶段,毛登和白音查干矿床的锡同位素组成逐渐降低,可能是锡石从热液流体中渐进沉淀的动力学分馏的结果,而维拉斯托晚期锡石中较重的同位素组成,可能是不平衡的水岩反应所致(Zhou et al., 2022)。上述研究不仅反演了不同矿床的成矿过程与成矿环境,还进一步加深了我们对于岩浆热液矿床中锡同位素分馏机制的理解。

4.2 铜同位素

铜(Cu)是第四周期、第IB副族的金属元素,原子序数为29。Cu属于氧化还原敏感性元素,在自然界中以 Cu^0 、 Cu^+ 和 Cu^{2+} 形式赋存于各类岩石、矿物、流体和生物体中,广泛参与多种地球化学和生物化学过程。Cu是一种亲铁且高度亲硫的元素,因此,它不仅是矿床学研究中重点关注的元素,也是生命活动必不可少的元素之一(Maksymiec, 1998; Maréchal et al., 1999)。对铜同位素组成开展研究,有望为揭示地质与成矿过程、生物作用过程提供新的线索和证据(Mathur et al., 2009; Weinstein et al., 2011)。铜有 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 两个天然稳定同位素,其丰度分别为69.174%和30.826%。Jackson和Günthe(2003)首次采用266 nm Nd:YAG和193 nm ArF激光器对原位铜同位素进行测量,结果发现激光剥蚀产生的颗粒大小不一,致使ICP无法完全将所有粒子汽化电离,这是导致铜同位素分馏的重要原因,基于该问题,他们提出在高能量密度下剥蚀样品,使用能产生小颗粒的激光系统,并借助筛板去除大颗粒气溶胶,进而提高分析精度。同年,有学者提出将LA-MC-ICP-MS与时间分辨分析(TRA)数据采集技术相结合,通过校正法拉第杯前置放大器滞后响应带来的同位素分馏问题,使铜同位素测量精度可达0.7‰~1‰(Hirata et al., 2003)。此后,有学者先后采用近红外(NIR)和深紫外飞秒激光剥蚀系统与MC-ICP-MS系统联用,对纯铜和天然富铜样品开展原位微区铜同位素测试,结果发现,使用深紫外飞秒激光能够明显提高分析精度(<0.10‰),同时利用纯铜标样无法

校正天然黄铜矿中产生的明显的基体效应,而采用基体匹配的黄铜矿标样进行校正则能够获得准确的铜同位素数据(Ikehata et al., 2008; Ikehata and Hirate, 2013)。而Lazarov和Horn(2015)利用深紫外194 nm fsLA-MC-ICP-MS系统对纯铜和富铜样品进行原位铜同位素测试时发现,在低能量密度、湿等离子体、较短的波长和脉冲宽度等条件下,即使无基质匹配,仍可达到与其他研究中使用基体匹配校正的分析精度(0.1‰, 2SD)。对于使用fs-LA-ICP-MS分析富铜硫化物的铜同位素比值时,需要基体匹配的标准物质参与校正,Bao等(2021)提供了一种天然黄铜矿(TC1725)样品,并评估了其作为标准物质的潜力,结果表明TC1725的铜同位素组成均一,长期精度优于0.04‰(2SD),是原位铜同位素分析的理想物质,国内学者使用206 nm fs-LA-ICP-MS构建了在湿等离子体条件下利用纯铜标样非基体匹配校正多种富铜矿物的铜同位素组成的分析方法,其长期重现性低于0.1‰(2SD),进一步拓展了原位铜同位素的应用前景(吕楠等, 2022)。

铜同位素在矿床学研究中具有重要意义,尤其是在示踪成矿物质来源和界定矿床成因方面潜力巨大。Graham等(2004)对Grasberg矿床中的黄铜矿和斑铜矿的铜同位素组成展开了研究,结果显示侵入体中的黄铜矿具有双峰式特征,而且伴随着侵入体的演化,黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值逐渐增大,表明铜同位素组成的变化可反映多个热液系统的演化情况,可作为追踪矿床成因和演化的关键手段。此外,Li等(2010)针对澳大利亚东南部Northparkes铜金矿床中的富铜矿物开展了铜同位素研究,结果发现从矿体中心到边缘,其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值呈现出先降低再向外升高的趋势。这种变化可能是在成矿过程中,卤水、硫化物和蒸气之间发生了铜同位素分馏,该研究为理解斑岩型矿床的成矿过程提供了重要依据,同时也凸显了铜同位素在矿产勘查中的潜在价值(Li et al., 2010)。最近,有研究者对金坑矿床4个成矿阶段与围岩中的黄铜矿进行了高分辨率原位铜同位素测试,并结合地球化学模拟,探讨了锡铜共生的成矿机制。结果表明,早期成矿阶段的黄铜矿(Ccp1)的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 较低,在随后阶段Ccp2黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 显著升高,而Ccp3和Ccp4阶段的黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 逐渐降低。研究认为水岩反应是金坑锡铜矿床形成的关键机制,Cu来源于花岗质岩浆出溶的富锡流体对火山岩进行的淋滤萃取,这一研究显示了原位铜同位素是理解岩浆热液环境中流体演化和铜来源的有力手段(Jiang et al., 2024)。

4.3 铁同位素

铁位于第四周期、第VIII族,原子序数为26。Fe既

是地球上分布最广泛的金属元素,也是太阳系中重要的金属元素(Dauphas et al., 2017)。Fe属于变价元素,以不同的价态(Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+})广泛参与成岩成矿过程,地球上的含铁矿物多达300余种。由于Fe的广泛分布,铁同位素的组成变化对于成矿作用、岩浆演化、宇宙化学、古环境演变以及生物化学等研究领域展现出巨大潜力(Dauphas et al., 2017; Rouxel et al., 2018; Li et al., 2020; Xiang et al., 2020)。铁有4个稳定同位素,其丰度分别为 ^{54}Fe (5.82%)、 ^{56}Fe (91.66%)、 ^{57}Fe (2.19%)、 ^{58}Fe (0.33%)。Horn等(2006)首次实现了深紫外(UV)194 nm飞秒激光与MC-ICP-MS的联用,针对纯铁、铁陨石、硫化物和磁铁矿等矿物开展原位铁同位素比值分析,建立了高精度原位铁同位素测试方法,其外精度 $<0.1\text{‰}$ (2SD)。此后,不同学者相继从不同角度对原位铁同位素的分析方法进行了发展和完善,研究人员比较了飞秒激光器和纳秒激光器对铁同位素测试的分析性能,结果表明,飞秒激光是原位分析铁同位素的有效手段,尤其对具有复杂基质的样品,飞秒激光仍能展现出较高的分析精度和可靠性(Zheng et al., 2018)。Chen等(2021)利用ns-LA-MC-ICP-MS对铁同位素进行分析,在此过程中,通过优化仪器参数,同时添加氮气和在水蒸气,成功实现了非基质匹配校准,这一方法能够准确分析富铁矿物的铁同位素组成,使得 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 精度和准确性优于 0.10‰ (2SD)。此后,有学者合成了一种铬标样(Cr-979S)用于原位fs-LA-MC-ICP-MS铁同位素分析,该方法能够有效校正质量偏差并消除 ^{54}Cr 对 ^{54}Fe 的同位素干扰,并适用于低铬和高铬样品,测量精度优于 0.15‰ (2SD)(Xu et al., 2021)。近年来,有研究人员使用257 nm Yb飞秒激光剥蚀系统与MC-ICP-MS联用进行原位铁同位素分析,发现使用非基体匹配的IRMM-014作为校正标准,在湿等离子体条件下可以提高电离效率,减少基质效应,进一步证实了湿等离子体条件下非基体匹配铁同位素测量的准确性和可行性(Xu et al., 2022)。

铁同位素在矿床学研究中的应用尤为广泛,随着MC-ICP-MS测试技术的渐趋成熟,原位铁同位素分析精度得以大幅提升,这为从微观视角研究成矿物质来源、反演成矿过程创造了绝佳条件。矿石矿物的生长反映了复杂的流体演化历史和矿物沉淀过程,而原位微区分析则为研究流体演化和成矿机制赋予了崭新视角(Horn et al., 2006; Li et al., 2013)。磁铁矿在多种岩石和矿床中广泛分布,其微量元素和铁同位素组成能够为追踪成矿过程发挥重要作用。Liao等(2023)针对我国长江中下游铁氧化物-磷灰石(IOA)矿床中的磁铁矿开展原位地球化学分析,综合矿物结构、铁同位

素结果以及微量元素含量得知:Mag1源自高温高盐度流体,因流体引发的重结晶导致Mag2微量元素含量明显降低,但其铁同位素组成基本不变。Mag3形成过程中流体温度降低,其铁同位素组成变轻,是通过耦合的溶解再沉淀过程从Mag1演化而来。由此可见,磁铁矿的铁同位素组成可在低温流体交代作用下发生显著变化。因此对结构良好的磁铁矿开展原位微量元素与铁同位素分析,对于追溯岩浆热液系统的起源与演化意义重大(Liao et al., 2023)。条带状铁建造作为全球重要的铁矿资源,不但蕴含着极高的经济价值,而且对人们理解早期地球环境形成演化大有裨益。前人对弓长岭条带状铁建造开展了铁、硅、碳同位素以及全岩地球化学研究(Fu et al., 2023),结果表明成矿物质由海水和热液混合提供,并且海洋环境中的不完全氧化,低比例铁沉淀,异化铁还原作用以及变质热液的参与,都对弓长岭铁矿的形成起到了至关重要的作用,解决了其长久以来的成因争议(Fu et al., 2023)。沉积黄铁矿的铁和硫同位素组成可作为地质历史时期微生物代谢和海洋氧化还原演化的指示器,研究者对津巴布韦绿岩带页岩中的黄铁矿结核进行了原位铁、硫同位素及微量元素分析(Marin-Carbonne et al., 2014),研究发现,2个结核在微观尺度上呈现出极端的铁和硫的同位素组成,这体现了复杂的结晶历史。结核的形成涉及两个不同黄铁矿前驱体的溶解和沉淀过程,记录了来自大气的两种不同硫源的贡献。原位铁和硫同位素研究为揭示黄铁矿结核的成岩历史和形成途径提供了重要依据,也为研究太古代海洋和大气古环境条件提供了珍贵信息(Marin-Carbonne et al., 2014)。

4.4 钛同位素

钛(Ti)是位于第四周期、第IVB族的金属元素,原子序数为22。作为过渡族高场强元素,Ti在部分熔融和岩浆分异过程中展现出难熔和中等不相容的特性。Ti有+2、+3和+4价态,不过在自然界中,钛基本以 Ti^{4+} 形式存在于硅酸盐(辉石、石榴子石、金云母)和氧化物矿物相中(钒钛磁铁矿、金红石、钛铁矿)(Millet and Dauphas, 2014)。在表生地质过程中,Ti既难溶于水,又不易被生物利用,这种特性使我们能够表征样品初始的钛同位素组成,凭借这一独有的地球化学性质,钛同位素在地壳演化等方面具有重要意义。钛有 ^{46}Ti 、 ^{47}Ti 、 ^{48}Ti 、 ^{49}Ti 和 ^{50}Ti 五个天然稳定同位素,其相对丰度分别为8.25%、7.44%、73.72%、5.41%和5.18%(Meija et al., 2016)。目前,钛同位素的原位分析方法主要有二次离子质谱法(SIMS)和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱仪(LA-MC-ICP-MS)两种。Ireland等(1985)采用SIMS对Murchison陨石内部的包体进行原位钛同

位素组成测定,为后续的钛同位素分析奠定了基础。[Williams等\(2016\)](#)建立了193 nm准分子激光剥蚀系统与MC-ICP-MS联用的方法,用于测定Allende CV3陨石中钙铝包体(CAIs)中钛同位素异常,并建立了校正基体效应的方案,以便更好地约束太阳系星云中同位素非均质性程度。近年来,有学者首次借助LA-MC-ICP-MS检测到陨石样品中存在显著的钛同位素质量分馏,然而此研究的分析精度仅为0.5‰,在一定程度上限制了钛同位素研究的深入开展([Simon et al., 2017](#))。为提高分析的准确性和可靠性,有学者通过优化飞秒激光系统的分析参数,在干等离子体条件下将原位钛同位素内部分析精度提升至0.05‰(2SD),外部分析精度提升至0.07‰(2SD)。然而,在金红石和钛铁矿在原位钛同位素分析中仍然存在显著的基体效应([Huang et al., 2022](#))。随后,有学者运用fs-LA-MC-ICP-MS分析天然金红石中钛同位素组成,在湿等离子体条件下将单点分析与信号平滑装置相结合,实现了内部精度0.08‰(2SD)和外部精度0.11‰(2SD)的测试水平([Liu et al., 2023a](#))。最近,研究人员使用fs-LA-MC-ICP-MS对包括钛铁矿、榍石和钙钛矿在内的富钛矿物进行了详细表征,结果表明,这些矿物的 $\delta^{49}\text{Ti}_{\text{OL-Ti}}$ 长期精度为0.13‰~0.17‰(2SD),可作为未来原位钛同位素分析的标样([Liu et al., 2023b](#))。

钛同位素的应用主要集中于宇宙化学领域,通过利用钛同位素异常来反映太阳系早期的形成与演化历史([Davis et al., 2018](#); [Nguyen et al., 2018](#)),其应用成果显著且丰富,例如:对不同陨石样本中钛同位素的分析表明,不同类型陨石的钛同位素组成存在明显差异,这一差异为研究太阳系早期物质的来源和演化过程提供了重要线索([Trinquier et al., 2009](#))。然而,在矿床学研究中,钛同位素的应用虽相对较少,但仍然有着广泛的应用前景。[Yin等\(2024\)](#)综合运用多种分析技术,获取了微米到纳米尺度上钛氧化物的原位结构、微量元素和钛同位素比值等信息,构建了砂岩型铀矿床的成矿新模型。在早期成岩阶段,多孔钛氧化物通过钛氧化物蚀变或碎屑锐钛矿的多晶型转变形成,能够吸附铀;在晚期成岩阶段,含氧地下水的侵入促使多孔锐钛矿或锐钛矿-板钛矿混合物向金红石转变,在此过程中小孔合并为大孔,导致钛氧化物表面积减小,吸附点位减少,铀在矿物局部通过氧化还原反应形成品质铀矿纳米颗粒,这一模型不仅揭示了砂岩中铀与钛氧化物共存的成矿机制,而且从纳米尺度上证明了砂岩型铀矿中铀是以氧化铀的形式存在,为工业开采与回收提供了重要的理论支撑。

5 未来研究展望与发展趋势

伴随着MC-ICP-MS技术的迅速发展,原位非传统稳定同位素研究已然成为一个新兴领域。上述同位素体系经过多年的发展,已经在地球科学领域取得诸多进展,人们对各个同位素的储库组成,分馏机制有了初步了解,为其开展后续的示踪应用提供了重要的数据支持并奠定了理论基础。Sn、Cu、Fe、Ti作为直接参与成矿的元素,其同位素组成对于理解矿床源运储问题具有得天独厚的优势。各个同位素体系目前虽然已经取得显著成果,但整体上原位同位素分析技术在矿床学研究中仍处于起步阶段,未来有以下两大方向可对矿床学研究提供支持:

其一,将原位非传统稳定同位素分析技术与传统稳定同位素及微量元素原位分析方法相结合。矿床的形成往往具有复杂性和多样性,传统的地球化学分析手段可能只能间接了解成矿过程,而原位非传统稳定同位素与传统稳定同位素、主微量元素的联合分析则可对矿床的形成机制有更全面的了解,同时依靠各自的体系优势可更有效对成矿物质来源、流体运移演化进行精细化限定。

其二,原位同位素分析技术与高分辨微区观测技术(如透射电镜、纳米离子探针、原子探针等)的联用,已成为未来发展的重要趋势。在研究地球深部过程、生态系统的物质循环和生命起源等问题中,多种微区分析技术与原位非传统稳定同位素分析的联用可提供更全面、深入的信息。通过不同技术的优势互补,能够实现矿物的多维度微区成分和结构的精细解析,不仅可以在亚微米尺度上观察同位素分布,同时可对矿物形貌、缺陷及微观结构等进行精确表征,为探索自然界中的新矿物、揭示同位素分馏机制、矿物生长机制以及微观成矿机制等提供独特的视角。在未来的研究中,可通过联用这些技术手段研究矿物非经典生长理论对矿物内部微量元素和同位素的影响,非经典生长理论强调在纳米尺度下,矿物生长过程中晶体表面和界面反应、纳米尺度团簇的组装和分解等对同位素分馏的潜在影响,这将对解释不同成矿阶段的同位素信号及其分馏机制提供更细致的视角。同时,基于非传统稳定同位素的微区分析还可能在揭示矿物沉淀过程中微量元素的分配、迁移等方面发挥作用,可为构建新的成矿模型提供有力支持。

作者贡献声明: 刘鹏,提出研究思路、项目负责、撰写文章并校稿;江丞曜,绘制图件、撰写文章并校稿;赵凤上,撰写文章并校稿。

利益冲突声明：作者保证本文无利益冲突。

致谢：审稿人提出了宝贵的意见和建议，在此致以由衷感谢。

参考文献 (References):

- Bakken B M, Hochella M F, Marshall A F, Turner A M. 1989. High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin Mine, Nevada. *Economic Geology*, 84(1): 171–179
- Bao Z A, Lv N, Chen K Y, Luan Y, Sun X H, Zong C L, Yuan H L. 2021. A potential new chalcopyrite reference material for LA-MC-ICP-MS copper isotope ratio measurement. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 45 (2): 401–418
- Barker S L L, Hickey K A, Cline J S, Dipple G M, Kilburn M R, Vaughan J R, Longo A A. 2009. Uncloaking 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
- Barsotti E, Qin Z Q, Piri M. 2021. *In situ* investigation of fluid-rock interactions at ångström resolution. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 126(2): e2020JB021043
- Brandt S, Fassbender M L, Klemm R, MacAuley C, Felfer P, Haase K M. 2021. Cumulate olivine: A novel host for heavy rare earth element mineralization. *Geology*, 49(4): 457–462
- Cabri L J, Chrysosoulis S L, de Villiers J P R, Laflamme J G, Buseck P R. 1989. The nature of “invisible” gold in arsenopyrite. *The Canadian Mineralogist*, 27(3): 353–362
- Chen K Y, Yuan H L, Bao Z A, Lv N, 2021. Accurate analysis of Fe isotopes in Fe-dominated minerals by excimer laser ablation MC-ICP-MS on wet plasma conditions. *Atomic Spectroscopy*, 42(5): 282–293
- Creech J B, Moynier F, Badullovich N. 2017. Tin stable isotope analysis of geological materials by double-spike MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 457: 61–67
- Dauphas N, John S G, Rouxel O. 2017. Iron isotope systematics. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 415–510
- Davis A M, Zhang J J, Greber N D, Hu J Y, Tissot F L H, Dauphas N. 2018. Titanium isotopes and rare earth patterns in CAIs: Evidence for thermal processing and gas-dust decoupling in the protoplanetary disk. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 221: 275–295
- Fang P G, Conway J F, Margolis H C, Simmer J P, Beniash E. 2011. Hierarchical self-assembly of amelogenin and the regulation of biomineralization at the nanoscale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(34): 14097–14102
- Fougerouse D, Kirkland C L, Saxey D W, Seydoux-Guillaume A M, Rowles M R, Rickard W D A, Reddy S M. 2020. Nanoscale isotopic dating of monazite. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(4): 637–652
- Fougerouse D, Reddy S M, Aylmore M, Yang L, Guagliardo P, Saxey D W, Rickard W D, Timms N. 2021. A new kind of invisible gold in pyrite hosted in deformation-related dislocations. *Geology*, 49(10): 1225–1229
- Fougerouse D, Reddy S M, Saxey D W, Rickard W D A, van Riessen A, Micklethwaite S. 2016. Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy. *American Mineralogist*, 101(8): 1916–1919
- Fu J F, Luan J P, Jia S S, Luo Y H, Chen J D, Zhao F Q. 2023. Fe-Si-C isotope constraints on the genesis of iron ores in Gongchangling iron deposit in northeastern China. *Journal of Geochemical Exploration*, 250: 107233
- Gamaletsos P N, Godelitsas A, Kasama T, Church N S, Douvalis A P, Göttlicher J, Steininger R, Boubnov A, Pontikes Y, Tzamos E, Bakas T, Filippidis A. 2017. Nano-mineralogy and-geochemistry of high-grade diasporic Karst-type bauxite from Parnassos-Ghiona mines, Greece. *Ore Geology Reviews*, 84: 228–244
- Gault B, Chiaramonti A, Cojocaru-Mirédin O, Stender P, Dubosq R, Freysoldt C, Mäkinen S K, Li T, Moody M, Cairney J M. 2021. Atom probe tomography. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1): 51.
- Giannuzzi L A, Stevie F A. 1999. A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. *Micron*, 30(3): 197–204
- Gopon P, Douglas J O, Auger M A, Hansen L, Wade J, Cline J S, Robb L J, Moody M P. 2019. A nanoscale investigation of carlin-type gold deposits: An atom-scale elemental and isotopic perspective. *Economic Geology*, 114(6): 1123–1133
- Graham S, Pearson N, Jackson S, Griffin W, O'Reilly S Y. 2004. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: *in situ* determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu–Au deposit. *Chemical Geology*, 207(3–4): 147–169
- Hirata T, Hayano Y, Ohno T. 2003. Improvements in precision of isotopic ratio measurements using laser ablation-multiple collector-ICP-mass spectrometry: Reduction of changes in measured isotopic ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(10): 1283–1288
- Holley E A, Fulton A, Jilly-Rehak C, Johnson C, Pribil M. 2022. Nanoscale isotopic evidence resolves origins of giant Carlin-type ore deposits. *Geology*, 50(6): 660–664
- Holley E A, Jilly-Rehak C, Fulton A A, Gorman B. 2024. Trace element zonation in carlin-type pyrite: Tracking ore-forming processes at the nanoscale. *Economic Geology*, 119(5): 1139–1169
- Horn I, von Blanckenburg F, Schoenberg R, Steinhöfel G, Markl G. 2006. *In situ* iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(14): 3677–3688
- Huang C, Wang H, Xie L W, Nie N X, Yang Y H, Zhao X M, Li J, Tian H C, Wu S T, Xu L, Yang J H. 2022. *In situ* Ti isotopic analysis by femtosecond laser ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 37(10): 2165–2175
- Ikehata K, Notsu K, Hirata T. 2008. *In situ* determination of Cu isotope ratios in copper-rich materials by NIR femtosecond LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(7): 1003–1008
- Ikehata K, Hirata T. 2013. Evaluation of UV-fs-LA-MC-ICP-MS for precise *in situ* copper isotopic microanalysis of cubanite. *Analytical Sciences*, 29 (12): 1213–1217
- Ireland T R, Compston W, Heydegger H R. 1985. Titanium isotopic anomalies in hibonites from the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9): 1989–1993
- Jackson S E, Günther D. 2003. The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(3): 205–212
- Jiang C Y, Liu P, Cook N J, Bao Z A, Lv N, Yuan H L. 2024. *In situ* Cu isotopes reveal the mechanism of Sn-Cu mineralization: A case study from the Jinkeng deposit, South China. *Ore Geology Reviews*, 172: 106217
- Jochum K P, Hofmann A W, Seufert H M. 1993. Tin in mantle-derived rocks: Constraints on earth evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 (15): 3585–3595
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov V, Meffre S, Gilbert S,

- Bull S, Scott R, Emsbo P, Thomas H, Singh B, Foster J. 2009. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5): 635–668
- Larson D, Alvis R, Lawrence D, Prosa T, Ulfig R, Reinhard D, Clifton P, Gerstl S, Bunton J, Lenz D, Kelly T, Stiller K. 2008. Analysis of bulk dielectrics with atom probe tomography. *Microscopy and Microanalysis*, 14(S2): 1254–1255
- Lazarov M, Horn I. 2015. Matrix and energy effects during *in situ* determination of Cu isotope ratios by ultraviolet-femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 111: 64–73
- Li Q W, Zhao J H, Wang Q, Zhang Z F, An Y J, He Y T. 2020. Iron isotope fractionation in hydrous basaltic magmas in deep crustal hot zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 279: 29–44
- Li W Q, Huberty J M, Beard B L, Kita N T, Valley J W, Johnson C M. 2013. Contrasting behavior of oxygen and iron isotopes in banded iron formations revealed by *in situ* isotopic analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, 384: 132–143
- Li W Q, Jackson S E, Pearson N J, Graham S. 2010. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu–Au deposit, SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14): 4078–4096
- Li Y, Allen M B, Li X H. 2022. Millennial pulses of ore formation and an extra-high Tibetan Plateau. *Geology*, 50(6): 665–669
- Li Y, Pan J Y, Wu L G, He S, Bachmann O, Li X H. 2023. Transient tin mineralization from cooling of magmatic fluids in a long-lived system. *Geology*, 51(3): 305–309
- 李金华, 潘永信. 2015. 透射电子显微镜在地球科学研究中的应用. *中国科学(地球科学)*, 45(9): 1359–1382 [Li J H, Pan Y X. 2015. Applications of transmission electron microscopy in the Earth sciences (in Chinese). *Scientia Sinica (Terra)*, 45(9): 1359–1382 (in Chinese with English abstract)]
- 李秋立, 杨蔚, 刘宇, 唐国强, 郝佳龙, 张建超, 胡森, 赵旭晃, 陈雅丽, 储雪蕾, 王英, 蒋云, 张爱铖, 徐伟彪, 林杨挺, 李献华. 2013. 离子探针微区分析技术及其在地球科学中的应用进展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(3): 310–327 [Li Q L, Yang W, Liu Y, Tang G Q, Hao J L, Zhang J C, Hu S, Zhao X C, Chen Y L, Chu X L, Wang Y, Jiang Y, Zhang A C, Xu W B, Lin Y T, Li X H. 2013. Ion microprobe microanalytical techniques and their applications in earth sciences. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(3): 310–327 (in Chinese with English abstract)]
- Liao W, Zhao X F, Zeng L P, Weyer S, Zhang C, Horn I, Holtz F. 2023. Iron isotope fractionation during fluid metasomatism and ore-forming processes in magmatic-hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 355: 161–172
- Liu H, Zhang W, Deng Z B, Hu Z C, Schiller M, Bizzarro M, Liu Y S, Luo T, Feng Y T, Feng L P. 2023a. Determination of titanium isotopes in rutiles with high spatial resolution by femtosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 202: 106646
- Liu H, Deng Z B, Hu Z C, Zhang W, Schiller M, Bizzarro M, Liu Y S, Wang Z C, Feng L P, Li M. 2023b. Natural Ti-rich mineral (ilmenite, titanite and perovskite) reference materials for *in situ* Ti isotopic measurement by LA-MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 48(1): 269–287
- Liu P, Mao J W, Lehmann B, Weyer S, Horn I, Mathur R, Wang F Y, Zhou Z H. 2021. Tin isotopes *via* fs-LA-MC-ICP-MS analysis record complex fluid evolution in single cassiterite crystals. *American Mineralogist*, 106(12): 1980–1986
- 吕楠, 包志安, 陈开运, 吴凯, 袁洪林. 2022. fs-LA-MC-ICP-MS非基体匹配精确测定富铜矿物的铜同位素. *中国科学: 地球科学*, 52(11): 2239–2253 [Lv N, Bao Z A, Chen K Y, Wu K, Yuan H L. 2022. Accurate analysis of Cu isotopes by fs-LA-MC-ICP-MS with non-matrix-matched calibration. *Science China Earth Science*, 65: 2005–2017(in Chinese with English abstract)]
- MacLaren I, Ramasse Q M. 2014. Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy for atomic-resolution studies of functional oxides. *International Materials Reviews*, 59(3): 115–131
- Maksymiec W. 1998. Effect of copper on cellular processes in higher plants. *Photosynthetica*, 34(3): 321–342
- Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1–4): 251–273
- Marin-Carbonne J, Rollion-Bard C, Bekker A, Rouxel O, Agangi A, Cavalazzi B, Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Hofmann A, McKeegan K D. 2014. Coupled Fe and S isotope variations in pyrite nodules from Archean shale. *Earth and Planetary Science Letters*, 392: 67–79
- Mathur R, Tittle S, Barra F, Brantley S, Wilson M, Phillips A, Munizaga F, Maksae V, Vervoort J, Hart G. 2009. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 102(1): 1–6
- McLeish D F, Williams-Jones A E, Vasyukova O V, Clark J R, Board W S. 2021. Colloidal transport and flocculation are the cause of the hyperenrichment of gold in nature. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 118(20): e2100689118
- McNaughton N J, Rosman K J R. 1991. Tin isotope fractionation in terrestrial cassiterites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2): 499–504
- Meija J, Coplen T B, Berglund M, Brand W A, De Bièvre P, Gröning M, Holden N E, Irrgeher J, Loss R D, Walczyk T, Prohaska T. 2016. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 88(3): 293–306
- Meng L, Zhu S Y, Li X C, Chen W T, Xian H Y, Gao X Y, Zhao T P. 2022. Incorporation mechanism of structurally bound gold in pyrite: Insights from an integrated chemical and atomic-scale microstructural study. *American Mineralogist*, 107(4): 603–613
- Miller M K, Russell K F, Thompson K, Alvis R, Larson D J. 2007. Review of atom probe FIB-based specimen preparation methods. *Microscopy and Microanalysis*, 13(6): 428–436
- Millet M A, Dauphas N. 2014. Ultra-precise titanium stable isotope measurements by double-spike high resolution MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(8): 1444–1458
- Miot J, MacLellan K, Benzerara K, Boisset N. 2011. Preservation of protein globules and peptidoglycan in the mineralized cell wall of nitrate-reducing, iron(II)-oxidizing bacteria: A cryo-electron microscopy study. *Geobiology*, 9(6): 459–470
- Nguyen A N, Nittler L R, Alexander C M O, Hoppe P. 2018. Titanium isotopic compositions of rare presolar SiC grain types from the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 221: 162–181
- Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, Kesler S E, Wang L M, Ewing R C. 2004. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a carlin-type deposit. *American Mineralogist*, 89(10): 1359–1366
- Pals D W, Spry P G, Chrysosoulis S. 2003. Invisible gold and tellurium in arsenic-rich pyrite from the Emperor gold deposit, Fiji: Implications for

- gold distribution and deposition. *Economic Geology*, 98(3): 479–493
- Pennycook S J, Chisholm M F, Lupini A R, Varela M, Borisevich A Y, Oxley M P, Luo W D, van Benthem K, Oh S H, Sales D L, Molina S I, Garcia-Barriocanal J, Leon C, Santamaria J, Rashkev S N, Pantelides S T. 2009. Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy: From atomic imaging and analysis to solving energy problems. *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 367(1903): 3709–3733
- Perea D E, Lensch J L, May S J, Wessels B W, Lauhon L J. 2006. Composition analysis of single semiconductor nanowires using pulsed-laser atom probe tomography. *Applied Physics A*, 85(3): 271–275
- Reddy S M, Saxey D W, Rickard W D A, Fougereuse D, Montalvo S D, Verberne R, van Riessen A. 2020. Atom probe tomography: Development and application to the geosciences. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 5–50
- Reich M, Utsunomiya S, Kesler S E, Wang L M, Ewing R C, Becker U. 2006. Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials. *Geology*, 34(12): 1033
- Ricolleau C, Nelayah J, Oikawa T, Kohno Y, Alloyeau D. 2012. High resolution imaging and spectroscopy Using CS-corrected TEM with cold FEG JEM-ARM200F. 2–8
- Rouxel O, Toner B, Germain Y, Glazer B. 2018. Geochemical and iron isotopic insights into hydrothermal iron oxyhydroxide deposit formation at Loihi Seamount. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 449–482
- Sawada H, Shimura N, Satoh K, Okunishi E, Morishita S, Sasaki T, Jimbo Y, Kohno Y, Hosokawa F, Naruse T, Hamochi M, Sato T, Terasaki K, Suzuki T, Terao M, Waki S, Nakamichi T, Takano A, Kondo Y, Kaneyama T. 2014. Super High Resolution Imaging with Atomic Resolution Electron Microscope of JEM-ARM300F. *JEOL News*, 49 (1): 51–57
- Schulze M, Ziegerick M, Horn I, Weyer S, Vogt C. 2017. Determination of tin isotope ratios in cassiterite by femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 130: 26–34
- She J X, Li W Q, An S C, Yang T, Zhang R Q. 2023. *In situ* Sn isotope analysis of cassiterite (SnO₂) by nanosecond laser ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(5): 1043–1056
- Shi A G, Xu C, Chakhmouradian A R, Smith M P, Kynicky J, Fan C X, Wei C W, Kuang G X. 2022. Nanostructure reveals REE mineral crystallization mechanisms in granites from a heavy REE deposit, South China. *American Mineralogist*, 107(12): 2261–2271
- Simon J I, Jordan M K, Tappa M J, Schauble E A, Kohl I E, Young E D. 2017. Calcium and titanium isotope fractionation in refractory inclusions: Tracers of condensation and inheritance in the early solar protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters*, 472: 277–288
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. *Geological Society of London Special Publications*, 42(1): 313–345
- Trinquier A, Elliott T, Ulfbeck D, Coath C, Krot A N, Bizzarro M. 2009. Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science*, 324(5925): 374–376
- Ulfig R, Larson D, Kelly T, Clifton P, Prosa T, Lenz D, Oltman E. 2014. Performance advances in LEAP systems. *Microscopy and Microanalysis*, 20(S3): 1120–1121
- 王碧雯, 李秋立. 2020. 原子探针工作原理及其在地球科学中的应用. *矿物岩石地球化学通报*, 39(6): 1108–1118 [Wang B W, Li Q L. 2020. An introduction to principle of atom probe and its applications in earth sciences. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 39(6): 1108–1118 (in Chinese with English abstract)]
- Weinstein C, Moynier F, Wang K, Paniello R, Foriel J, Catalano J, Pichat S. 2011. Isotopic fractionation of Cu in plants. *Chemical Geology*, 286(3–4): 266–271
- Williams C D, Janney P E, Hines R R, Wadhwa M. 2016. Precise titanium isotope compositions of refractory inclusions in the Allende CV3 chondrite by LA-MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 436: 1–10
- Wirth R. 2004. Focused ion beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy*, 16(6): 863–876
- Wu J H, Li H, Mathur R, Bouvier A, Powell W, Yonezu K, Zhu D P. 2023. Compositional variation and Sn isotope fractionation of cassiterite during magmatic-hydrothermal processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 613: 118186
- Wu Y F, Evans K, Hu S Y, Fougereuse D, Zhou M F, Fisher L A, Guagliardo P, Li J W. 2021. Decoupling of Au and As during rapid pyrite crystallization. *Geology*, 49(7): 827–831
- Wu Y F, Fougereuse D, Evans K, Reddy S M, Saxey D W, Guagliardo P, Li J W. 2019. Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics. *Geology*, 47(7): 641–644
- Xiang L, Schoepfer S D, Zhang H, Chen Z W, Cao C Q, Shen S Z. 2020. Deep-water dissolved iron cycling and reservoir size across the Ediacaran-Cambrian transition. *Chemical Geology*, 541: 119575
- Xu L, Yang J H, Xie L W, Wang H, Yang Y H, Huang C, Wu S T. 2022. Evaluation of plasma condition, concentration effect, position effect, and nickel-doping method on non-matrix-matched Fe isotopic analysis by femtosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 189: 106374
- Xu L, Zhang W, Luo T, Yang J H, Hu Z C. 2021. *In situ* Fe isotopic analyses of fourteen reference materials using a synthetic Cr standard for mass bias and isobaric interference corrections by femtosecond LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(4): 747–757
- Yao J M, Mathur R, Powell W, Lehmann B, Tornos F, Wilson M, Ruiz J. 2018. Sn-isotope fractionation as a record of hydrothermal redox reactions. *American Mineralogist*, 103: 1591–1598
- Yin S, Yan Z B, Fu J L, Zhang W, Liu H, Xia F, Wang Q F. 2024. Polymorphic transformations of titanium oxides contribute to economic uranium mineralization in sandstone. *Geology*, 52(7): 481–485
- Zhang D, Bao Z A, Liu P, Brüggemann G, Yang W Q, Chen K Y, Liang P, Yuan H L. 2023. A high-temperature sintered cassiterite reference material for *in situ* determination of Sn isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 38(1): 204–211
- Zhang Y C, Keller D, Rossell M D, Erni R. 2017. Formation of Au nanoparticles in liquid cell transmission electron microscopy: From a systematic study to engineered nanostructures. *Chemistry of Materials*, 29 (24): 10518–10525
- Zheng X Y, Beard B L, Johnson C M. 2018. Assessment of matrix effects associated with Fe isotope analysis using 266 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(1): 68–83
- Zhou Z H, Mao J W, Zhao J Q, Gao X, Weyer S, Horn I, Holtz F, Sossi P A, Wang D C. 2022. Tin isotopes as geochemical tracers of ore-forming processes with Sn mineralization. *American Mineralogist*, 107(11): 2111–2127

