

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.199>



## 单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析及应用进展

郭伟, 林贤, 胡圣虹

中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 地球科学学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 独立封存的单个流体包裹体, 能够准确地反演被捕获时期的流体信息. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)是单个流体包裹体微区分析的重要手段, 展现了原位、实时、高空间分辨率、高灵敏度、高精密度、低检出限、多元素同时检测的优点. 单个流体包裹体组成信息的 LA-ICP-MS 测定技术, 在单个流体包裹体选取、激光剥蚀采样方式、气溶胶传输与电离、质谱瞬时信号采集效率、定量校准与内标元素准确测定等方面逐步突破, 且该技术应用于成矿元素来源及分配、成矿流体来源及特征、建立成矿模式等方面的研究广泛. 因此提高单个流体包裹体分析成功率、降低小体积流体包裹体元素检出限、测定矿石矿物流体包裹体成分等成为该分析技术亟待解决的问题.

**关键词:** 单个流体包裹体; 激光剥蚀电感耦合等离子质谱; 分析技术; 成矿流体; 地球化学.

中图分类号: P599

文章编号: 1000-2383(2020)04-1362-13

收稿日期: 2019-08-07

## Advances in LA-ICP-MS Analysis for Individual Fluid Inclusions and Applications

Guo Wei, Lin Xian, Hu Shenghong

State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Individual fluid inclusions can accurately indicate the fluid characteristics of the trapped period and avoid the mixed interference of multi-stage inclusions. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) is an important method for microanalysis of individual fluid inclusions, owing to its analytical superiority of in-situ, timeliness, high spatial resolution and sensitivity, high precision, low detection limits and a large dynamic line range. The technique of LA-ICP-MS for determining the composition of individual fluid inclusions focuses on selection criteria for fluid inclusions suitable for analysis, ablation procedure, aerosol transport and ionization within the ICP, transient signals acquisition efficiency, quantitative calibration and determination of internal standard elements. Meanwhile, the source and distribution of the ore-forming elements, the source and characteristics of the ore-forming fluid, the establishment of the metallogenic model also are widely studied. The results show that it is urgent for LA-ICP-MS analysis technology to improve the success rate of individual ore-forming fluid inclusions, reduce the detection limits of elements for small-sized fluid inclusions, and determine mineral fluid inclusions.

**Key words:** individual fluid inclusion; LA-ICP-MS; analytic technique; ore-forming fluid; geochemistry.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No.41873072); 国家重点研发计划(No.2016YFE0203000).

作者简介: 郭伟(1982-), 男, 研究员, 主要从事分析地球化学研究. ORCID: 0000-0001-8799-1051. E-mail: Wei.Guo@cug.edu.cn

引用格式: 郭伟, 林贤, 胡圣虹, 2020. 单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析及应用进展. 地球科学, 45(4): 1362-1374.

## 0 引言

成岩成矿流体在矿物结晶生长过程中,被包裹在矿物各种缺陷之中,至今尚在主矿物内完好封存,并与主矿物有着明显相界限的独立封闭流体体系就是流体包裹体(卢焕章等,2004).通过定性或定量的分析流体包裹体中的元素或同位素比值,可研究古流体的形成、迁移及演化,解释地壳乃至地幔中流体参与下的各种地质作用过程(Wilkinson,2001;孙万龙等,2018;魏娜等,2018;张文东等,2018),使其成为了解与成矿作用有关的一系列问题的重要钥匙和有效“探针”(孙贺和肖益林,2009;倪培等,2014).流体包裹体研究的基本任务之一,是提供准确而详尽的古流体物理化学信息(如温度、盐度和化学成分等),以便建立流体作用过程的地球化学模型(卢焕章等,2004;Steele-MacInnis *et al.*,2016).20世纪70年代中后期,Tsui and Holland(1979)尝试使用激光器与光谱摄制仪联用分析单个流体包裹体,实现了某些元素的定量一半定量分析并应用在矿床的研究上,随着20世纪90年代仪器、技术的发展,激光剥蚀与电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)的联用技术爆发式兴起,前人开展了一系列的研究并完善了流体包裹体LA-ICP-MS的分析方法(Günther *et al.*,1997,1998;Audétat *et al.*,1998;Heinrich *et al.*,1999,2003).近年来,该技术仍在不断改进,流体包裹体温度和盐度测试技术较为成熟(Heinrich *et al.*,2003;Steele-MacInnis *et al.*,2011,2016),其化学成分分析技术尚需研究,尤其是单个流体包裹体元素组成

信息的获取,目前有2种途径:压碎或爆裂—萃取(群体)法和单个流体包裹体直接提取法.前者可获取较多的样品量,易测得低含量、多元素浓度信息,但所获取的包裹体可能反映多世代流体混合信息,代表性较差.后者可很好地控制单个样品的提取,准确测定单个流体包裹体元素信息,具有明确的可识别性(付乐兵等,2015).尽管单个流体包裹体体积小(一般 $<50\ \mu\text{m}$ ),其微量元素组成测定具有一定的挑战,但它能提供的古流体发育时期唯一的地质信息可更精确地用于研究成矿流体的成因和来源、示踪成矿物质以及深入揭示成矿机理等.

本文综述了近年来LA-ICP-MS技术在单个流体包裹体分析测试中的研究,分析了其在测定技术方面的进展和面临的问题、挑战,最后总结了该技术在矿床学上的应用进展.

## 1 单个流体包裹体化学组成测定技术

单个流体包裹体元素组成测定技术分为非破坏性和破坏性两种,前者包括电子探针(EPMA)、同步辐射X射线荧光(SR-XRF)和核微探针(PIXE和PIGE)等,后者有激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、扫描电镜(SEM)和二次离子质谱(SIMS)等(李晓春等,2010;周慧等,2013).EPMA常用于固相样品常量元素分析;SR-XRF、PIXE和PIGE等微束法具有较高的灵敏度和空间分辨率,但SR-XRF成本高,PIXE主要分析重元素,而PIGE主要分析轻元素;SEM和SIMS穿透能力有限,且SEM无法分析微量元素,SIMS则受基体影响大.近年来LA-ICP-MS技术迅速发展(图1),该

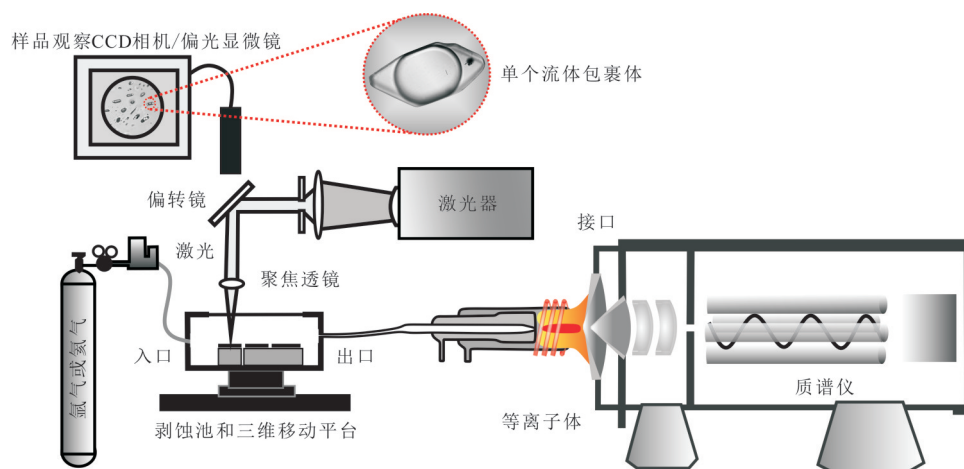


图1 典型的单个流体包裹体LA-ICP-MS技术示意图

Fig.1 Typical LA-ICP-MS diagram of individual fluid inclusions

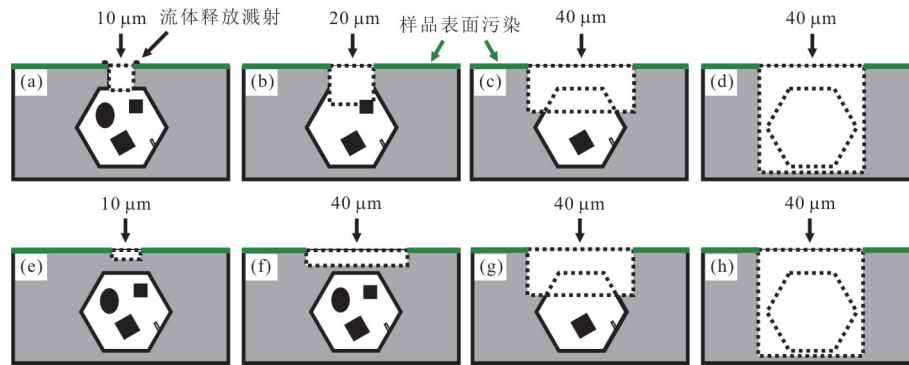


图2 典型的2种打开单个流体包裹体策略示意图

Fig.2 Two typical strategies for opening fluid individual inclusions

a~d. 分段剥蚀; e~h. 直接剥蚀. 图 a~d 修改自 Günther *et al.* (1998); 图 e~h 修改自 Pettke (2008)

系统将高空间分辨率的激光采样技术与高灵敏度、高精度、低检出限、多元素同时检测及可提供同位素比值信息的 ICP-MS 技术结合, 成为当今分析单个流体包裹体元素组成的最佳手段之一(胡圣虹等, 2001).

## 2 单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析方法进展

天然流体包裹体寄存于主矿物中, 小体积、内部压力差异大的多相包裹体居多, 如何直接、完整地获得单个流体包裹体的元素组成并有效校正宿主干扰, 是单个流体包裹体 LA-ICP-MS 原位分析的关键. 近年来, 单个流体包裹体元素组成研究需求日益增加, 国内外多个实验室在单个流体包裹体 LA-ICP-MS 微区分析方法上不懈努力. 这些研究组主要有瑞士苏黎世理工学院 Günther、Audétat、Heinrich 和 Guillong (Audétat *et al.*, 1998; Günther *et al.*, 1998; Heinrich *et al.*, 1999, 2003; Günther and Heinrich, 1999; Guillong *et al.*, 2008a; Guillong and Pettke, 2012)、Pettke (2008)、Pettke *et al.* (2012)、英国利兹大学 Allan *et al.* (2005)、法国洛林大学 Leisen *et al.* (2012a, 2012b)、中科院地质与地球物理研究所范宏瑞(李晓春等, 2010)、中科院贵阳地球化学研究所蓝廷广等(2017)、国家地质实验中心胡明月等(孙小虹等, 2013)、西北大学袁洪林等(2009)、中国地质大学(武汉)胡圣虹等(2001)、研究进展主要有以下 5 个方面.

### 2.1 最佳单个包裹体选取策略

为了获得更准确的结果, 选取待测单个流体包裹体有以下几个原则: (1) 最佳包裹体为球形, 可得

到最多的包裹体物质、最小的寄主矿物污染, 由此得到最大信噪比和最低检出限; (2) 最佳包裹体尺寸 20~50  $\mu\text{m}$ , 低密度气相包裹体 50~80  $\mu\text{m}$  较适宜, 否则可能存在不完整和非代表性取样的风险, 信噪比低; (3) 包裹体应位于样品表面下合适的位置, 如直径小的包裹体距表面约 20  $\mu\text{m}$ , 大的包裹体距离约 40  $\mu\text{m}$ , 深度太大易出现明显拖尾和元素分馏效应; (4) 单个包裹体空间隔离, 以免邻近包裹体一起被释放; (5) 寄主矿物需具有高强度, 不易发生破裂, 以避免在激光剥蚀时发生流体泄漏(Pettke, 2008; Pettke *et al.*, 2012; Schloglova *et al.*, 2017b).

### 2.2 激光剥蚀采样方式

优化的剥蚀方式有利于完整地获取单个流体包裹体的成分, 降低污染效应并有效校正宿主矿物干扰. Günther *et al.* (1998) 提出了分段剥蚀方式 (step-wise opening), 如图 2a~2d 所示操作步骤: 先以 4~10  $\mu\text{m}$  剥蚀孔径, 低激光功率打开包裹体, 剥蚀坑周围流体溅射; 然后增大剥蚀孔径至 20  $\mu\text{m}$  剥蚀包裹体, 同时除去初始坑周围溅射的沉积物; 最后以较大的激光功率和稍大于包裹体直径的剥蚀孔径带出整个包裹体. 尽管该方式能有效地减少样品剥蚀过程中的溅射损失, 以提高剥蚀效率, 但存在样品表面的污染层(200 nm)难于去除(图 3a), 打开包裹体时间长导致信噪比差, 及激光器剥蚀孔径改变慢的缺点(Pettke *et al.*, 2012). Pettke (2008) 发展了一种直接剥蚀法 (straight ablation), 如图 2e~2h 所示剥蚀过程: 打开包裹体前, 先使用由小到大的剥蚀孔径剥蚀表面, 最后用稍大于包裹体直径的孔径高频率剥蚀整个包裹体, 如图 3b 所示, 该方式可将表面污染层信号与包裹体中目标元素信号分开, 从而有效避免样品的表面污染, 检出限降低约

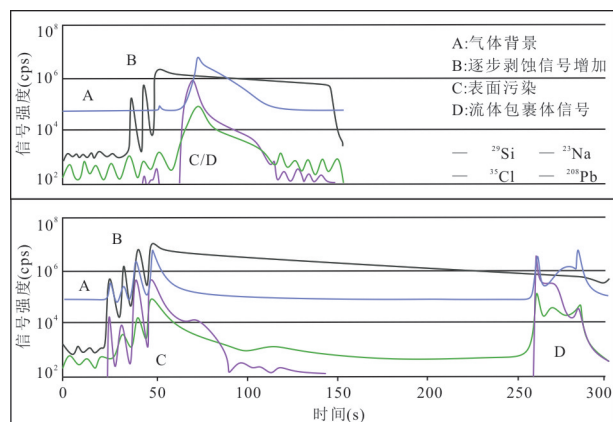


图3 随深度增加表面污染和包裹体信号分离示意图

Fig.3 Schematic diagram of surface contamination and inclusion signal separation with increasing depth

35% (Pettke, 2008; Pettke *et al.*, 2012). 我国学者蓝廷广等(2017)在LA-ICP-MS分析石英包裹体时使用直接剥蚀法,发现宿主矿物信号衰减较快,选择剥蚀过程中的石英信号难于准确扣除宿主信息,作者提出先剥蚀石英至出现流体包裹体信号,待所有信号降至背景后,再选择包裹体附近的纯净石英进行剥蚀,采集此信号用于扣除宿主信号,同时获取宿主矿物元素含量。

随包裹体深度增加,样品表面污染和包裹体信号更易分离(图3b),但剥蚀深度与激光束直径的纵横比增大,元素分馏效应愈加显著,特别是Cl、Pb等元素,所以建议纵横比小于2 (Guillong and Pettke, 2012; Eggins *et al.*, 1998). Schlöglova *et al.* (2017a)提出了阶梯式预剥蚀如图4所示,选取较深包裹体样品,待表面污染清理后再次聚焦剥蚀,这种方式为达到完全清理污染的效果需要多次剥蚀,因此有一定的适用范围,适用于黄玉、绿柱石、石榴石等硅酸盐矿物,在易破裂(石英)、裂纹较多或包裹体密度较大的样品中并不适用。

激光实际剥蚀过程中,剥蚀点局部热效应易导致包裹体内压突增(图5a),使部分溶质提前释放而分析失败。Albrecht *et al.* (2014)提出冷冻剥蚀池UV-fs-ICP-MS分析技术,将流体包裹体转化为固态,防止液体溅射(图5b),并使用热效应较低的飞秒激光(Liu *et al.*, 2004; Fernández *et al.*, 2007)保持冰冻状态的可控剥蚀。近期,该方法被成功应用于中国小秦岭地区石英脉型大湖金矿中富CO<sub>2</sub>流体包裹体成分分析中(Jian *et al.*, 2018),研究证明,对冻结状态下的流体包裹体进行UV-fs-LA-ICP-MS

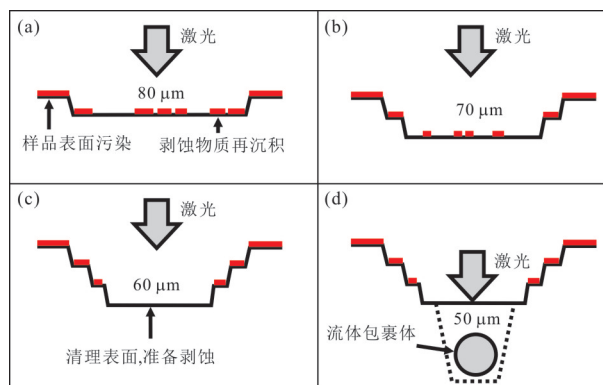


图4 阶梯式预剥蚀清除气溶胶残渣

Fig.4 Stepwise pre-ablation procedure for cleaning of the aerosol debris

分析,可以降低流体包裹体的内压、改善富CO<sub>2</sub>流体包裹体的分析结果。针对贫气相的低压包裹体,本课题组目前正在研发一种热剥蚀技术,可将多相包裹体转化为均一相(图5c),有望获得更完整的分析信号。

### 2.3 气溶胶传输与电离

气溶胶传输系统包括剥蚀池及其与ICP之间的传输管。Bleiner and Günther (2001)对不同剥蚀池和传输管的研究表明:到达ICP的气溶胶总量与传输系统的体积和几何形状无关,但大体积对气溶胶的稀释分散作用会导致瞬时信号峰值下降,且剥蚀池体积对信噪比的影响远大于传输管。因此,剥蚀池的体积在能同时容纳样品及标样的前提下,应尽量小使其清洗时间短,以获得高信噪比并降低检出限,文献报道的剥蚀池体积在1~8 cm<sup>3</sup>,笔者实验室设计了几种小体积剥蚀池(1 cm<sup>3</sup>)用于新型电池材料的深度剥蚀,洗出时间降至80~100 ms,远优于商品化标准剥蚀池(35 cm<sup>3</sup>,洗出时间约10 s)。相比于单个小体积剥蚀池,商品化或自行设计的双体积剥蚀池也得到了广泛应用,将一个小剥蚀池嵌套在大剥蚀池中,可容纳大量样品的同时,获得较高的传输效率和较小的记忆效应(Liu *et al.*, 2007; Lindner *et al.*, 2010)。Schlöglova *et al.* (2017a)对传输管材料的对比结果显示,推荐使用聚四氟乙烯(PTFE)和聚全氟乙丙烯(FEP),尽管材料硬不好操作,但除PTFE有少量Cu、Pb,几乎不含其他元素。Günther and Heinrich (1999)、Horn and Günther (2003)和Eggins *et al.* (1998)分别研究了传输气溶胶的载气组成(如Ar、He等)对激光剥蚀及传输效率的影响,He热导率高,气溶胶颗粒二次凝聚的几



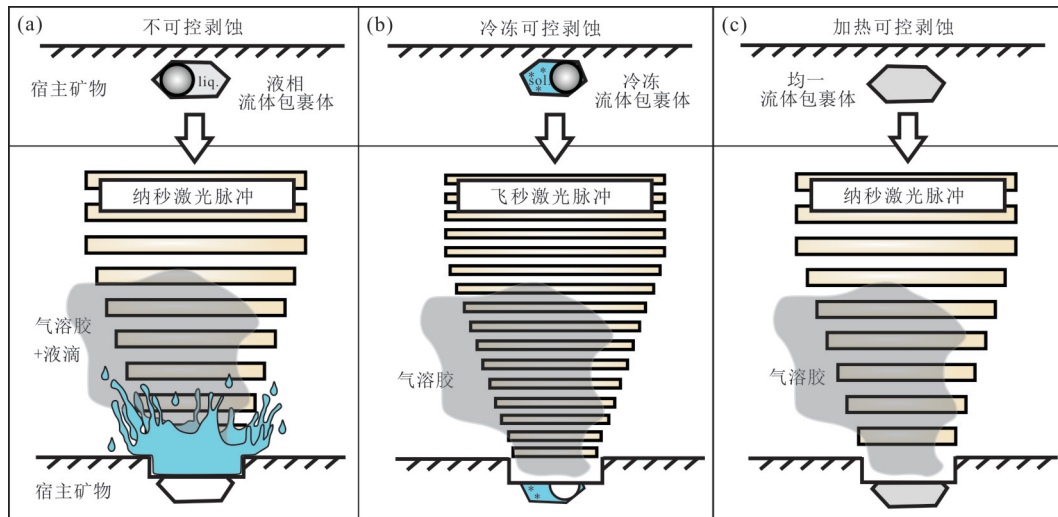


图 5 纳秒激光不可控剥蚀(a)、飞秒激光冷冻可控剥蚀(b)和加热均一流体包裹体可控剥蚀(c)

Fig.5 ns-laser of fluid inclusions (a), fs-laser of fluid inclusions with the freezing technique (b) and ns-laser of fluid inclusions with the heating technique(c)

率和时间降低,剥蚀坑周围沉积物减少,气溶胶颗粒更细易电离,且He作载气时背景强度也显著降低,所以He比Ar传输效率高3~5倍,成为现在激光剥蚀普遍使用的载气.Günther and Hattendorf (2005)提出了“强健等离子体”(robust plasma)方法,改善ICP对剥蚀气溶胶颗粒电离效率和元素分馏效应提高元素灵敏度,主要通过优化载气流速和采样深度等参数,使激光剥蚀标准物质NIST610时, $U/Th \approx 1$ ,  $ThO/Th < 0.5\%$ ,监测电离效率和氧化物生成的同时使元素灵敏度达到最佳。

#### 2.4 质谱瞬时信号采集效率

激光剥蚀单个流体包裹体所产生的气溶胶信号一般持续约10 s,包裹体中的气相或子相则仅有1~3 s,需要质谱具有快速高灵敏分析能力.目前主要有3种质量分析,四级杆质谱(QMS)、双聚焦磁质谱(SFMS)和时间飞行质谱(TOFMS).Harlaux *et al.* (2015)使用这3种质谱仪测试天然流体包裹体中21个元素比较了它们的分析性能,单次分析所需时间(cycle time)分别为273 ms(QMS)、560 ms(SFMS)和30 ms(TOFMS),假如释放流体持续3 s,每个元素分别可获取10、5和100个数据.理论上采集到越多的数据越有利于瞬时信号积分,并获得更好的分析精度和检出限,然而检出限与仪器灵敏度也相关,SFMS的灵敏度高于QMS和TOFMS,因此方法检出限:SFMS>QMS>TOFMS(Wälle and Heinrich, 2014; Harlaux *et al.*, 2015).Pettke (2008)提出了“jump routine”法用于优化QMS数据

采集,即不同元素设置不同驻留时间(dwell time),如低含量元素10 ms、高含量元素2 ms,可降低单次分析总时间,保证分析精度的同时改善检出限.尽管SFMS具有更高灵敏度,TOFMS具有更快分析速度,但成本低、易操作等优点使得QMS仍然是全球各实验室最普遍使用的仪器(Pettke *et al.*, 2012).

#### 2.5 定量校准与内标元素准确测定

Günther *et al.* (1998)率先将“外标-内标法”定量方法应用于天然单个流体包裹体LA-ICP-MS分析:LA剥蚀前假定所有阳离子均以氯化物形式存在,利用微量热法测定包裹体中NaCl的等效浓度,用LA-ICP-MS测定单个流体包裹体和外标参考物质NIST610中所有目标离子信号强度,计算阳离子对 $^{23}Na$ 的比值,带入内标计算公式得出包裹体中Na的浓度,然后以Na为内标,利用校正公式得出目标元素浓度,Heinrich *et al.* (2003)和Pettke *et al.* (2012)给出了详细的定量步骤,可结合综合数据软件SILLS进行处理(Guillong *et al.*, 2008b).因商品化NIST610中含有绝大多数已知浓度的分析元素,已报道的文献中广泛将其作为LA-ICP-MS单个流体包裹体分析外标,除NIST610等系列标准玻璃外,合成流体包裹体或标准溶液均可用作外标校准物质.Shepherd and Chenery (1995)报道了“双气路进样校准系统”,将包裹体与已知浓度多元素标准溶液的气溶胶混合进入ICP,测定了石盐流体包裹体中K/Sr与Mg/Sr比.Ghazi and Shuttleworth

(2000)和孙小虹等(2013)分别合成了纯石英毛细管人工流体包裹体作为外标,用于分析石盐和石膏单个流体包裹体中金属元素. Stoffell *et al.* (2008)和 Seo *et al.* (2011)分别使用石英毛细管和方柱石装填多元素混标测定了高盐流体包裹体中的Br. Fusswinkel *et al.* (2018)使用了磷灰石,方柱石标样 Sca17 做合成流体包裹体卤素元素测定的外标,结果显示方柱石 Sca17 适合做测定卤素的外标,磷灰石做外标的Br浓度值受稀土元素双电荷影响很大,且磷灰石中Na的低含量和多变性也不适合做外标.

LA-ICP-MS定量分析流体包裹体中的微量元素必须依靠准确的内标,需通过独立的方法测定或化学计量法计算内标元素的绝对浓度.一般地,对低盐纯NaCl-H<sub>2</sub>O体系, Bodnar (1993)和 Heinrich *et al.* (2003)提出的等效浓度质量平衡法与电价平衡法计算Na结果相当,但对于复杂的高盐体系两种方法计算结果相差较大(Wagner *et al.*, 2016; 蓝廷广等, 2017). Allan *et al.* (2005)详细比较了这两种方法,在复杂多元NaCl-XnCl-H<sub>2</sub>O体系中电价平衡法可获得更准确的结果,如Na相对误差由27%降到16%以内.随后,以Steele-MacInnis *et al.* (2011)建立的H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>经验模型为基础,实现了富Ca体系、富二价离子(如Mg、Ca等)和更复杂体系(如K、Ca、Mg、Fe等)的流体包裹体Na内标的准确测定(Leisen *et al.*, 2012b; Schlegel *et al.*, 2012; Steele-MacInnis *et al.*, 2016). 笔者实验室曾利用ICP-MS与ICP-OES联机检测的优势技术,一次激光剥蚀产生的气溶胶,进入ICP激发、电离后,OES和MS同时检测,OES获得常量元素浓度如Ca、Mg、Sr等作内标元素,MS则检测目标微量元素(胡圣虹等, 2001),此法可有效地避免事先采用微量热法等测定内标元素含量引起的误差,提高了分析准确度.除Na外,高盐度流体中Cl也常被用作内标(Stoffell *et al.*, 2008; Wilkinson *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2018),通常与人工合成包裹体外标配合使用,克服NIST610标样中Cl含量低(470 μg·g<sup>-1</sup>),电离能高质谱信号弱,导致分析不确定度较高(40%)的缺点(Leisen *et al.*, 2012a). Li *et al.* (2018)使用LA-ICP-MS测试天然流体包裹体,结果显示<sup>35</sup>Cl信号强度比<sup>23</sup>Na低3个数量级,检出限高,并且Ar干扰(<sup>36</sup>Ar、<sup>38</sup>Ar)很大,所以要实现Cl内标的常规使用还很困难.

### 3 单个流体包裹体LA-ICP-MS技术在矿床研究中的应用

由于单个流体包裹体LA-ICP-MS研究技术可以精细地刻画多种热液系统中成矿流体及成矿物质的来源、运移、沉淀及富集等过程,引起了国内外学者广泛关注(胡圣虹等, 2001; 李晓春等, 2010; Pettke *et al.*, 2012; 马莉等, 2014; 付乐兵等, 2015; Wagner *et al.*, 2016; Fusswinkel *et al.*, 2017; Burisch *et al.*, 2018; Chang *et al.*, 2018). 自Audétat *et al.* (1998)将LA-ICP-MS用于澳大利亚Yankee Lode岩浆-热液多金属锡矿中单个流体包裹体研究的成果发表于《Science》以来,陆续有多篇关于成矿元素搬运、沉淀机制的工作在《Science》和《Nature》上发表(Loucks and Mavrogenes, 1999; Ulrich *et al.*, 1999; Halter *et al.*, 2002; Wilkinson *et al.*, 2009).

#### 3.1 成矿元素的来源

不同期次流体包裹体中的元素组成,结合温度、压力等信息,能有效探讨成矿元素的来源. Audétat *et al.* (1998)通过LA-ICP-MS分析了澳大利亚Yankee Load锡矿粗大石英单晶中多期流体包裹体的元素含量,结果显示早期流体包裹体具有典型的岩浆卤水特征,在成矿流体演化过程中,大多数主、微量元素均呈现相同的浓度比变化,各元素初始浓度高且不受温压影响,后期元素浓度下降几个数量级,成矿元素Sn的快速降低与锡石沉淀相对应,而元素B的显著下降与电气石沉积相匹配,作者认为是岩浆卤水与低温、贫金属的大气降水混合导致的沉淀.此外,还可以利用元素浓度比变化判断来源, Liu *et al.* (2018)测定了中国西南北衙金矿多期脉石流体包裹体的金属元素浓度,晚期流体包裹体中某些元素(如Rb、Cs)与Na+K浓度比值与早期岩浆一致,说明金属沉淀过程中未被外部流体稀释,且斑岩矿床形成深度范围内压力影响很小,所以该矿床金属元素沉积是由流体冷却主导.

#### 3.2 元素在不同相中的分配

从岩浆阶段到后期成矿阶段往往经历了多期次相分离及元素的分配过程,因此研究元素在不同相中的分配是探讨成矿过程的基础. Heinrich *et al.* (1999)利用LA-ICP-MS获得了气相和液相流体包裹体中金属元素组成,结果显示Na、K、Fe、Mn、Zn、Rb、Cs、Ag、Sn、Pb和Tl等富集在液相中,而Cu、As

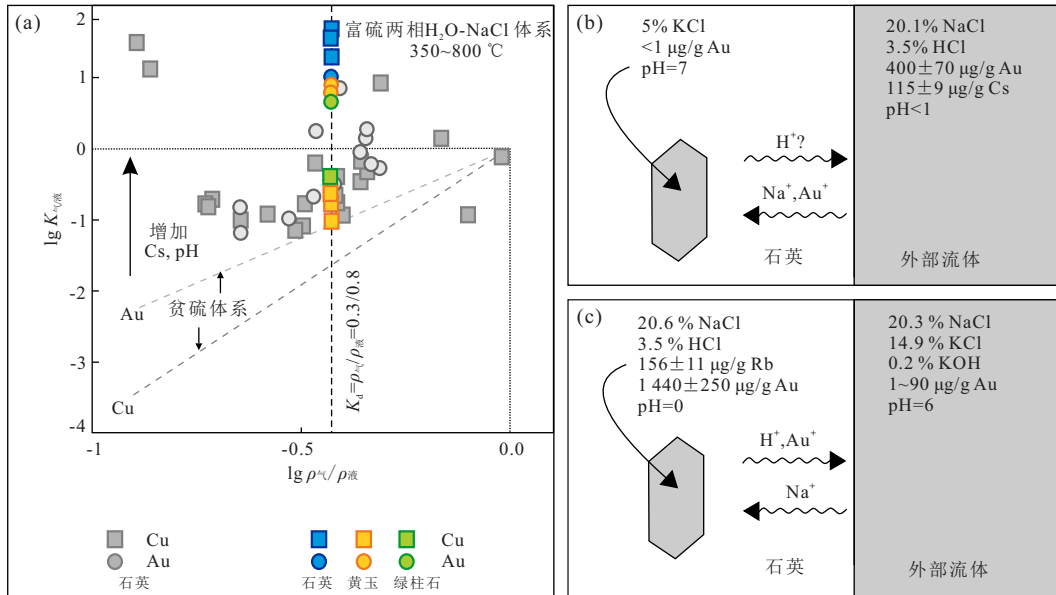


图 6 Cu 和 Au 在气相和液相之间的分配与流体密度差异对照(a)和宿主石英中流体包裹体的 H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 和 Au<sup>+</sup> 再平衡扩散示意图(b,c)

Fig.6 Partitioning of Cu and Au between vapor and brine ( $\lg K_{v/l}$ ) based on the fluid density contrast ( $\lg \rho_{v/l}$ ) (a); diffusion paths of H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Au<sup>+</sup> of fluid inclusions through the host quartz(b,c)

图 a 引自 Pokrovski *et al.* (2013), Schlöglova *et al.* (2017b); 图 b,c 引自 Guo and Audétat (2018)

和 Au 则在气相中富集, 推测富集在液相中的元素与 Cl 形成络合物, 而富集在气相中的元素与 S 形成络合物. Seo *et al.* (2009) 验证了上述推测, 并指出 S 对 Cu 和 Au 的运移及后期沉淀至关重要 (Pokrovski *et al.*, 2014; Schlöglova *et al.*, 2017b; Chang *et al.*, 2018). Schlöglova *et al.* (2017b) 通过 LA-ICP-MS 分析岩浆热液中 Cu、Au 的行为, 结果显示 Au 对各类矿物的富 S 气相流体包裹体有明显的偏好 (图 6a), 与 Pokrovski *et al.* (2013) 实验结果一致, 热液中的 Au 受还原硫影响而富集, 此外盐酸和氧逸度的影响也很大 (Guo *et al.*, 2018), 而 Cu 仅在石英富 S 气相流体包裹体中相对富集 (图 6a), 作者认为 Cu 以小的单价阳离子形式存在于石英中, 易受包封后迁移扩散, 黄玉和绿柱石是更可靠的宿主. 除 Cu 易迁移扩散外, Guo and Audétat (2018) 对 Au 元素在石英流体包裹体内外环境的扩散研究显示, 800 °C 时存在合适的化学势条件下 Au 能够扩散进出流体包裹体 (图 6b, 图 6c). Chang *et al.* (2018) 研究的藏东玉龙斑岩多期岩浆热液 Cu-Mo 矿床, 流体包裹体 LA-ICP-MS 成分测量结果证明, 卤水相仍是 Cu、Mo 的重要载体, 相分离前 Mo 从单相成矿流体中开始沉积, 大量 Cu 于后期卤水相沉淀. 因此, 元素在不同相中的分配, 决定了元素后期运移和沉积.

### 3.3 成矿流体的特征

通过 LA-ICP-MS 可直接获得单个流体包裹体中元素组成及含量, 如金属元素的含量指示成矿流体的演化, 为探讨成矿机制及找矿提供重要的依据, Wilkinson *et al.* (2009) 应用 LA-ICP-MS 技术获得了北美 Northern Arkansas 及爱尔兰 Ireland 铅锌矿床中闪锌矿和石英流体包裹体中的金属含量: 闪锌矿包裹体中的铅含量比石英包裹体高两个数量级, 通过铅和锌含量的相关关系推测闪锌矿包裹体中含有更高的锌, 作者认为异常富含成矿金属的流体突然涌入, 造成了金属矿物的沉淀. Chen *et al.* (2019) 测定的华北克拉通北部大苏集斑岩 Mo 矿多期岩脉中的流体包裹体成分显示, 流体中 Sr 和 Na、Ca、K 和 Pb、Ba 含量呈正相关关系, 这与斜长石、钾长石分解现象相吻合, 说明绢云母化过程对成矿流体组成有较大影响. Gomes *et al.* (2018) 研究了氧化物化学和流体包裹体对巴西 Espinhaço 山脉东部铁矿床形成的制约, 流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析显示变质流体参与交代事件的演化, 磁铁矿氧化成赤铁矿时流体中元素 Mg、Co、Ni 亏损, As、REE 元素富集, 磁铁矿氧化第 2 阶段相关的石英—假象赤铁矿—II 脉含有低盐度、温度的流体包裹体, 记录了一段时间的大气流体流入等, 这些流体演化过程决定了铁矿中铁的升级换代和高品位矿体的形



成.因此,流体包裹体反映的流体特征可在一定程度判断矿化类型.

### 3.4 成矿流体的来源

成矿流体的来源是国内外学者在矿床学研究中最基本的问题之一.流体包裹体中某些微量元素往往能直接或间接反映流体源区信息,因此可通过LA-ICP-MS获得流体包裹体中的微量元素,更好地示踪流体的来源.Stoffell *et al.* (2008)利用LA-ICP-MS研究了北美Tri-State和Northern Arkansas两个地区MVT型铅锌矿的成矿流体来源,由于多数造岩矿物中不含Cl和Br元素,在水-岩作用过程中流体的Cl和Br含量基本不变,因此两元素在包裹体和源区流体中的含量基本一致,依此可推测流体的源区.结果显示石英及闪锌矿流体包裹体中Cl和Br含量落在蒸发浓缩的海水趋势线上,表明该成矿流体主要来源于蒸发浓缩的海水;闪锌矿流体中Br含量比石英中更高,则暗示晶出闪锌矿的流体来自浓缩程度更高的海水(Stoffell *et al.*, 2008).此外气相与卤水相流体包裹体间的Cl/Br比值记录了大规模物理化学过程,Seo and Zajacz (2016)指出Cl/Br分馏程度与碱金属体系有很大关系.由于Cl/Br比值单一具有局限性,近年来结合了I元素对流体源区共同约束,Fusswinkel *et al.* (2018)通过LA-ICP-MS测定了3种类型脉石流体包裹体中的卤素(Cl、Br和I)含量及比值(图7),确定了变质岩脉流体来自于流-岩相互作用(Thusis)、方解石脉流体来源于蒸发浓缩的海水(Sailauf)、石英-铅锌矿脉(Eupel)的流体来源于残留卤水与卤石溶解的混合.除卤素外Fusswinkel *et al.* (2017)还研究了印度Pampalo造山型金矿中多期石英包裹体中微量元素组成,表明早期富集Au的变质流体来源于含Au生油岩.

国内学者王莉娟等(2006)采用LA-ICP-MS分析大井矿床锡铜矿体和黄岗梁矿床锡矿体中萤石及石英单个流体包裹体中Rb/Sr和Sn/Cu比值,认为大井矿床富铜流体可能来源于深源的基性岩浆,而富锡流体来源于浅源的花岗岩浆.Su *et al.* (2009)对贵州水银洞及丫它两个金矿床流体包裹体研究,发现流体中Fe含量低于检出限,而金却赋存在含砷黄铁矿中,推测成矿过程所需Fe来源于围岩中含Fe碳酸盐矿物的溶解.

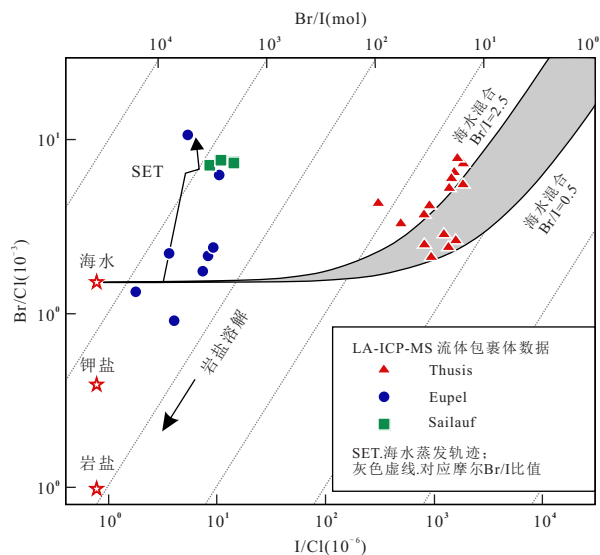


图7 LA-ICP-MS测定天然流体包裹体的卤素摩尔含量比值与来源分析

Fig.7 Halogen of natural fluid inclusions analyzed by LA-ICP-MS

引自Fusswinkel *et al.* (2018)

## 4 总结与展望

综上所述,单个流体包裹体LA-ICP-MS原位分析技术在样品选取、激光剥蚀方法、分馏校正、气溶胶传输、质谱信号采集、内标元素准确获得、定量校正技术等方面均取得了突破性进展,但仍存在一些待解决的问题.

(1)激光剥蚀宿主矿物表面时,瞬时温度(高达10 000°C)的急剧变化极易引起包裹体出现裂隙或爆裂导致流体泄露.近年发展的冷-热剥蚀池可有效降低剥蚀溅射损失(图5),冷冻剥蚀池与表面热效应较低的飞秒激光(fs-LA)连接可保持包裹体冰冻状态的持续可控剥蚀(Albrecht *et al.*, 2014),但fs-LA剥蚀可能会带来严重的剥蚀坑底部开裂、爆炸等问题(Pettke *et al.*, 2012; Albrecht *et al.*, 2014),仅限于特定矿物如黄玉、绿柱石有较好剥蚀效果,且该设备价格昂贵、稳定性不如193 nm ArF准分子纳秒激光器,其应用于单个流体包裹体分析的报道有限(Borisova *et al.*, 2012).热剥蚀池可将多相包裹体转化为均一相(图5c),有望获得更完整的信号,并简化外部标准物质(如合成流体包裹体)的制备.因此,优化较稳定的纳秒激光结合冷-热剥蚀池技术将是完整剥蚀单个流体包裹体和提高分析成功率的突破点.

(2)由于背景污染小及透明易观察的优点,脉



石矿物石英流体包裹体被大量研究。然而,矿物形成过程中捕获的流体最能反映古流体的特征(李长春等, 2010),即矿石矿物流体包裹体更具代表性,但矿石矿物不如石英纯净,不透明矿物无法观察流体包裹体等因素,使矿石矿物流体包裹体成为研究的一大难点。现阶段为保证流体包裹体信号不受宿主干扰,只针对含有 Na 和其他阳离子一致的信号进行处理(Liu *et al.*, 2018; Gomes *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2019)。半透明矿物(如闪锌矿等)流体包裹体研究日益增加(Stoffell *et al.*, 2008; Wilkinson *et al.*, 2009),假定主矿与流体中某主量元素与待测元素比例不变,进而扣除主矿对流体中微量元素贡献的方式仍存在较高不确定性;不透明矿物的观察须依赖红外显微镜的发展。如何准确扣除矿石矿物的元素背景和有效观察、定位待测矿石流体包裹体将是未来方法改进的重点之一。

(3)大多数天然单个流体包裹体尺寸小( $<20\ \mu\text{m}$ )、分析物体积(pL至nL级)少,以及剥蚀气溶胶稀释效应等问题,导致实际分析过程中出现微量元素检出限差、质谱瞬时信号较弱、分析结果误差大等问题,如金属元素检出限一般在 $10\sim 100\ \mu\text{g/g}$ ,部分非金属则高达 $500\ \mu\text{g/g}$ 以上;卤素电离能大,检测限差,但Br、Cl或Cl/Br比是示踪成矿流体来源的重要指标之一(Stoffell *et al.*, 2008; Seo and Zajacz, 2016; Fusswinkel *et al.*, 2018)。发展高灵敏度质谱技术及提高气溶胶有效提取效率是该方法的关键问题之一。

(4)单个流体包裹体几乎存在于所有矿物中,大小、形态、深浅各异,选取最佳包裹体是以上所有问题的基础,这对显微镜使用技巧和经验性要求很高,快速判断包裹体与表面的距离、剥蚀的深度、包裹体出现时机等问题决定着后期剥蚀效率与成功率。

因此,如何提高单个成矿流体包裹体分析成功率、气溶胶有效提取率、降低分析元素检出限,以及如何利用矿石矿物中的流体包裹体、及准确判别包裹体的剥蚀行为是单个成矿流体包裹体 LA-ICP-MS 分析技术亟待解决的问题。

致谢:感谢审稿专家提出了宝贵的审稿建议!

## References

- Albrecht, M., Derrey, I. T., Horn, I., et al., 2014. Quantification of Trace Element Contents in Frozen Fluid Inclusions by UV-Fs-LA-ICP-MS Analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(6): 1034–1041. <https://doi.org/10.1039/c4ja00015c>
- Allan, M. M., Yardley, B. W. D., Forbes, L. J. et al., 2005. Validation of LA-ICP-MS Fluid Inclusion Analysis with Synthetic Fluid Inclusions. *American Mineralogist*, 90(11–12): 1767–1775. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1822>
- Audétat, A., Günther, D., Heinrich, C. A., 1998. Formation of a Magmatic-Hydrothermal Ore Deposit: Insights with LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions. *Science*, 279(5359): 2091–2094. <https://doi.org/10.1126/science.279.5359.2091>
- Bleiner, D., Günther, D., 2001. Theoretical Description and Experimental Observation of Aerosol Transport Processes in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(5): 449–456. <https://doi.org/10.1039/b009729m>
- Bodnar, R. J., 1993. Revised Equation and Table for Determining the Freezing Point Depression of H<sub>2</sub>O-NaCl Solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 683–684. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90378-a](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90378-a)
- Borisova, A. Y., Thomas, R., Salvi, S., et al., 2012. Tin and Associated Metal and Metalloid Geochemistry by Femtosecond LA-ICP-QMS Microanalysis of Pegmatite-Leucogranite Melt and Fluid Inclusions: New Evidence for Melt-Melt-Fluid Immiscibility. *Mineralogical Magazine*, 76(1): 91–113. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.1.91>
- Burisch, M., Walter, B. F., Gerdes, A., et al., 2018. Late-Stage Anhydrite-Gypsum-Siderite-Dolomite-Calcite Assemblages Record the Transition from a Deep to a Shallow Hydrothermal System in the Schwarzwald Mining District, SW Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 223: 259–278. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.002>
- Chang, J., Li, J. W., Audétat, A., 2018. Formation and Evolution of Multistage Magmatic-Hydrothermal Fluids at the Yulong Porphyry Cu-Mo Deposit, Eastern Tibet: Insights from LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 232: 181–205. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.009>
- Chen, P. W., Zeng, Q. D., Zhou, T. C., et al., 2019. Evolution of Fluids in the Dasuji Porphyry Mo Deposit on the Northern Margin of the North China Craton: Constraints from Microthermometric and LA-ICP-MS Analyses of Fluid Inclusions. *Ore Geology Reviews*, 104: 26–45. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.10.012>

- Eggins, S. M., Kinsley, L. P. J., Shelley, J. M. G., 1998. Deposition and Element Fractionation Processes during Atmospheric Pressure Laser Sampling for Analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science*, 127–129: 278–286. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(97\)00643-0](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(97)00643-0)
- Fernández, B., Claverie, F., Pécheyran, C., et al., 2007. Direct Analysis of Solid Samples by fs-LA-ICP-MS. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(10): 951–966. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.08.008>
- Fu, L.B., Wei, J.H., Zhang, D.H., et al., 2015. A Review of LA-ICP-MS Analysis for Individual Fluid Inclusions and Its Applications in Ore Deposits. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 46(10): 3832–3840 (in Chinese with English abstract).
- Fusswinkel, T., Giehl, C., Beermann, O., et al., 2018. Combined LA-ICP-MS Microanalysis of Iodine, Bromine and Chlorine in Fluid Inclusions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(5): 768–783. <https://doi.org/10.1039/c7ja00415j>
- Fusswinkel, T., Wagner, T., Sakellaris, G., 2017. Fluid Evolution of the Neoproterozoic Pampalo Orogenic Gold Deposit (E Finland): Constraints from LA-ICPMS Fluid Inclusion Microanalysis. *Chemical Geology*, 450: 96–121. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.022>
- Ghazi, A. M., Shuttleworth, S., 2000. Trace Element Determination of Single Fluid Inclusions by Laser Ablation ICP-MS: Applications for Halites from Sedimentary Basins. *The Analyst*, 125(1): 205–210. <https://doi.org/10.1039/a908980b>
- Gomes, S. D., Berger, S., Figueiredo e Silva, R. C., et al., 2018. Oxide Chemistry and Fluid Inclusion Constraints on the Formation of Itabirite-Hosted Iron Ore Deposits at the Eastern Border of the Southern Espinhaço Range, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 95: 821–848. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.03.025>
- Guillong, M., Latkoczy, C., Seo, J. H., et al., 2008a. Determination of Sulfur in Fluid Inclusions by Laser Ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(12): 1581–1589. <https://doi.org/10.1039/b807383j>
- Guillong, M., Meier, D.L., Allan, M., et al., 2008b. Sills: A Matlab-Based Program for the Reduction of Laser Ablation ICP-MS Data of Homogeneous Materials and Inclusions. In: Sylvester, P., ed., *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 328–333.
- Guillong, M., Pettke, T., 2012. Depth Dependent Element Ratios in Fluid Inclusion Analysis by Laser Ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(3): 505–508. <https://doi.org/10.1039/c2ja10147e>
- Günther, D., Audétat, A., Frischknecht, R., et al., 1998. Quantitative Analysis of Major, Minor and Trace Elements in Fluid Inclusions Using Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(4): 263–270. <https://doi.org/10.1039/a707372k>
- Günther, D., Frischknecht, R., Müschenborn, H. J., et al., 1997. Direct Liquid Ablation: A New Calibration Strategy for Laser Ablation-ICP-MS Microanalysis of Solids and Liquids. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 359(4–5): 390–393. <https://doi.org/10.1007/s002160050594>
- Günther, D., Hattendorf, B., 2005. Solid Sample Analysis Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(3): 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.11.017>
- Günther, D., Heinrich, C. A., 1999. Enhanced Sensitivity in Laser Ablation-ICP Mass Spectrometry Using Helium-Argon Mixtures as Aerosol Carrier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(9): 1363–1368. <https://doi.org/10.1039/a901648a>
- Guo, H. H., Audétat, A., 2018. Gold Diffusion into and out of Quartz-Hosted Fluid Inclusions during Re-Equilibration Experiments at 600–800 °C and 2 kbar. *Chemical Geology*, 476: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.031>
- Guo, H. H., Audétat, A., Dolejš, D., 2018. Solubility of Gold in Oxidized, Sulfur-Bearing Fluids at 500–850 °C and 200–230 MPa: A Synthetic Fluid Inclusion Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 655–670. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.11.019>
- Halter, W. E., Pettke, T., Heinrich, C. A., 2002. The Origin of Cu/Au Ratios in Porphyry-Type Ore Deposits. *Science*, 296(5574): 1844–1846. <https://doi.org/10.1126/science.1070139>
- Harlaux, M., Borovinskaya, O., Frick, D. A., et al., 2015. Capabilities of Sequential and Quasi-Simultaneous LA-ICPMS for the Multi-Element Analysis of Small Quantity of Liquids (Pl to Nl): Insights from Fluid Inclusion Analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(9): 1945–1969. <https://doi.org/10.1039/c5ja00111k>
- Heinrich, C. A., Günther, D., Audétat, A., et al., 1999. Metal Fractionation between Magmatic Brine and Vapor, Determined by Microanalysis of Fluid Inclusions. *Geology*, 27(8): 755–758.

- 7613(1999)027<0755:mfbmba>2.3.co;2
- Heinrich, C. A., Pettke, T., Halter, W. E., et al., 2003. Quantitative Multi-Element Analysis of Minerals, Fluid and Melt Inclusions by Laser-Ablation Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18): 3473–3497. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(03\)00084-x](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(03)00084-x)
- Horn, I., Günther, D., 2003. The Influence of Ablation Carrier Gasses Ar, He and Ne on the Particle Size Distribution and Transport Efficiencies of Laser Ablation-Induced Aerosols: Implications for LA-ICP-MS. *Applied Surface Science*, 207(1–4): 144–157. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(02\)01324-7](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(02)01324-7)
- Hu, S.H., Hu, Z.C., Liu, Y.C., et al., 2001. New Techniques of Major and Minor Elemental Analysis in Individual Fluid Inclusion—Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth Science Frontiers*, (4): 434–440 (in Chinese with English abstract).
- Jian, W., Albrecht, M., Lehmann, B., et al., 2018. UV-fs-LA-ICP-MS Analysis of CO<sub>2</sub>-Rich Fluid Inclusions in a Frozen State: Example from the Dahu Au-Mo Deposit, Xiaoqingling Region, Central China. *Geofluids*, (1): 1–17. <https://doi.org/10.1155/2018/3692180>
- Lan, T.G., Hu, R.Z., Fan, H.R., et al., 2017. In-Situ Analysis of Major and Trace Elements in Fluid Inclusion and Quartz: LA-ICP-MS Method and Applications to Ore Deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 33(10): 3239–3262 (in Chinese with English abstract).
- Leisen, M., Boiron, M. C., Richard, A., et al., 2012a. Determination of Cl and Br Concentrations in Individual Fluid Inclusions by Combining Microthermometry and LA-ICPMS Analysis: Implications for the Origin of Salinity in Crustal Fluids. *Chemical Geology*, 330–331: 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.003>
- Leisen, M., Dubessy, J., Boiron, M. C., et al., 2012b. Improvement of the Determination of Element Concentrations in Quartz-Hosted Fluid Inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer Thermodynamic Modeling of Ice Melting Temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90: 110–125. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.040>
- Li, C. Y., Jiang, Y. H., Zhao, Y., et al., 2018. Trace Element Analyses of Fluid Inclusions Using Laser Ablation ICP-MS. *Solid Earth Sciences*, 3(1): 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2017.12.001>
- Li, X.C., Fan, H.R., Hu, F.F., et al., 2010. An Analysis of the Individual Fluid Inclusion by LA-ICP-MS and Its Application to Ore Deposits. *Mineral Deposits*, 29(6): 1017–1028 (in Chinese with English abstract).
- Lindner, H., Autrique, D., Pisonero, J., et al., 2010. Numerical Simulation Analysis of Flow Patterns and Particle Transport in the HEAD Laser Ablation Cell with Respect to Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(3): 295. <https://doi.org/10.1039/b920905k>
- Liu, C., Mao, X. L., Mao, S. S., et al., 2004. Nanosecond and Femtosecond Laser Ablation of Brass: Particulate and ICPMS Measurements. *Analytical Chemistry*, 76(2): 379–383. <https://doi.org/10.1021/ac035040a>
- Liu, H., Bi, X., Lu, H. et al., 2018. Nature and Evolution of Fluid Inclusions in the Cenozoic Beiya Gold Deposit, Sw China Genesis of the Wulong Gold Deposit, Northeastern North China Craton: Constraints from Fluid Inclusions, H-O-S-Pb Isotopes, and Pyrite Trace Element Concentrations. *Journal of Asian Earth Sciences*, 161: 35–56. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2018.04.034>
- Liu, Y. S., Hu, Z. C., Yuan, H. L., et al., 2007. Volume-Optional and Low-Memory (VOLM) Chamber for Laser Ablation-ICP-MS: Application to Fiber Analyses. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(5): 582. <https://doi.org/10.1039/b701718a>
- Loucks, R. R., Mavrogenes, J. A., 1999. Gold Solubility in Supercritical Hydrothermal Brines Measured in Synthetic Fluid Inclusions. *Science*, 284(5423): 2159–2163. <https://doi.org/10.1126/science.284.5423.2159>
- Lu, H.Z., Fan, H.R., Ni, P., et al., 2004. Fluid Inclusion. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Ma, L., Li, Y.K., Wang, A.J., et al., 2014. An Analysis of the Individual Fluid Inclusion by LA-ICP-MS and SRXRF. *Mineral Deposits*, 33(S1): 547–548 (in Chinese with English abstract).
- Ni, P., Fan, H.R., Ding, J.Y., 2014. Progress in Fluid Inclusion. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 33(1): 1–5 (in Chinese with English abstract).
- Pettke, T., 2008. Analytical Protocols for Element Concentration and Isotope Ratio Measurements in Fluid Inclusions by LA-(MC-)ICP-MS. *Mineralogical Association on Canada*, 40: 189–217
- Pettke, T., Oberli, F., Audétat, A., et al., 2012. Recent Developments in Element Concentration and Isotope Ratio Analysis of Individual Fluid Inclusions by Laser Ablation Single and Multiple Collector ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 44: 10–38. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.11.001>
- Pokrovski, G. S., Akinfiev, N. N., Borisova, A. Y., et al., 2014. Gold Speciation and Transport in Geological Flu-



- ids: Insights from Experiments and Physical-Chemical Modelling. *Geological Society, London, Special Publications*, 402(1): 9–70. <https://doi.org/10.1144/sp402.4>
- Pokrovski, G. S., Borisova, A. Y., Bychkov, A. Y., 2013. Speciation and Transport of Metals and Metalloids in Geological Vapors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 76(1): 165–218. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.76.6>
- Schlegel, T. U., Wälle, M., Steele-MacInnis, M., et al., 2012. Accurate and Precise Quantification of Major and Trace Element Compositions of Calcic-Sodic Fluid Inclusions by Combined Microthermometry and LA-ICPMS Analysis. *Chemical Geology*, 334: 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.001>
- Schlöglöva, K., Walle, M., Heinrich, C. A., et al., 2017a. LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions: Contamination Effects Challenging Micro-Analysis of Elements Close to Their Detection Limit. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(5): 1052–1063. <https://doi.org/10.1039/c7ja00022g>
- Schlöglöva, K., Walle, M., Heinrich, C. A. et al., 2017b. Copper, Gold and Bismuth Behavior in Magmatic-Hydrothermal Systems: Fluid-Inclusion LA-ICP-MS Study. *Mineral Resources to Discover*, 1–4: 95–98.
- Seo, J. H., Guillong, M., Aerts, M., et al., 2011. Microanalysis of S, Cl, and Br in Fluid Inclusions by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 284(1–2): 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.003>
- Seo, J. H., Guillong, M., Heinrich, C. A., 2009. The Role of Sulfur in the Formation of Magmatic-Hydrothermal Copper-Gold Deposits. *Earth and Planetary Science Letters*, 282(1–4): 323–328. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.036>
- Seo, J. H., Zajacz, Z., 2016. Fractionation of Cl/Br during Fluid Phase Separation in Magmatic-Hydrothermal Fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183: 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.009>
- Shepherd, T. J., Chenery, S. R., 1995. Laser Ablation ICP-MS Elemental Analysis of Individual Fluid Inclusions: An Evaluation Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(19): 3997–4007. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00294-a](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00294-a)
- Steele-MacInnis, M., Bodnar, R. J., Naden, J., 2011. Numerical Model to Determine the Composition of H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> Fluid Inclusions Based on Microthermometric and Microanalytical Data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(1): 21–40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.002>
- Steele-MacInnis, M., Ridley, J., Lecumberri-Sanchez, P., et al., 2016. Application of Low-Temperature Microthermometric Data for Interpreting Multicomponent Fluid Inclusion Compositions. *Earth-Science Reviews*, 159: 14–35. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.04.011>
- Stoffell, B., Appold, M. S., Wilkinson, J. J., et al., 2008. Geochemistry and Evolution of Mississippi Valley-Type Mineralizing Brines from the Tri-State and Northern Arkansas Districts Determined by LA-ICP-MS Microanalysis of Fluid Inclusions. *Economic Geology*, 103(7): 1411–1435. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.103.7.1411>
- Su, W., Heinrich, C. A., Pettke, T., et al., 2009. Sediment-Hosted Gold Deposits in Guizhou, China: Products of Wall-Rock Sulfidation by Deep Crustal Fluids. *Economic Geology*, 104(1): 73–93. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.1.73>
- Sun, H., Xiao, Y. L., 2009. Fluid Inclusion: Latest Development, Geological Applications and Prospect. *Advances in Earth Science*, 24(10): 1105–21 (in Chinese with English abstract).
- Sun, W. L., Peng, S. X., Bai, J. K., et al., 2018. Fluid Inclusions and Geochronology of Wulunbulake Copper Deposit in Xinjiang. *Earth Science*, 43(12): 4475–4489 (in Chinese with English abstract).
- Sun, X. H., Hu, M. Y., Liu, C. L., et al., 2013. Composition Determination of Single Fluid Inclusions in Salt Minerals by Laser Ablation ICP-MS. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 41(2): 235–241 (in Chinese with English abstract).
- Tsui, T. F., Holland, H. D., 1979. The Analysis of Fluid Inclusions by Laser Microprobe. *Economic Geology*, 74(7): 1647–1653. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.74.7.1647>
- Ulrich, T., Günther, D., Heinrich, C. A., 1999. Gold Concentrations of Magmatic Brines and the Metal Budget of Porphyry Copper Deposits. *Nature*, 399(6737): 676–679. <https://doi.org/10.1038/21406>
- Wagner, T., Fusswinkel, T., Wälle, M., et al., 2016. Microanalysis of Fluid Inclusions in Crustal Hydrothermal Systems Using Laser Ablation Methods. *Elements*, 12(5): 323–328. <https://doi.org/10.2113/gselements.12.5.323>
- Wälle, M., Heinrich, C. A., 2014. Fluid Inclusion Measurements by Laser Ablation Sector-Field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(6): 1052–1057. <https://doi.org/10.1039/c4ja00010b>
- Wang, L. J., Wang, Y. W., Wang, J. B., et al., 2006. Fluid-

- Forming of a Dajing Tin-Polymetallic Deposit in Inner Mongolia: Evidence of a Individual Fluid Inclusion Component of LA-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, (10): 1203—1210 (in Chinese).
- Wei, N., Huang, F., Wang, Y., et al., 2018. Genesis of Yuanlingzhai Large Porphyry Molybdenum Deposits in East Section of Nanling: Evidence from Fluid Inclusions and Stable Isotope. *Earth Science*, 43(S2): 135—148(in Chinese with English abstract).
- Wilkinson, J. J., 2001. Fluid Inclusions in Hydrothermal Ore Deposits. *Lithos*, 55(1—4): 229—272. [https://doi.org/10.1016/s0024-4937\(00\)00047-5](https://doi.org/10.1016/s0024-4937(00)00047-5)
- Wilkinson, J. J., Stoffell, B., Wilkinson, C. C., et al., 2009. Anomalous Metal-Rich Fluids Form Hydrothermal Ore Deposits. *Science*, 323(5915): 764—767. <https://doi.org/10.1126/science.1164436>
- Yuan, H.L., Gao, S., Dai, M.N., et al., 2009. In Situ Strontium Isotope Analysis of Fluid Inclusion Using LA-MC-ICPMS. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 28(4): 313—317(in Chinese with English abstract).
- Zhang, W.D., Wu, X.B., Deng, X.H., et al., 2018. Fluid Inclusions Constraints on the Origin of the Xiaorequanzi Deposit in Eastern Tianshan. *Earth Science*, 43(9): 3036—3048(in Chinese with English abstract).
- Zhou, H., Xi, A.H., Xiong, Y.X., et al., 2013. Progress in the Research on Fluid Inclusions. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(1): 92—100(in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 付乐兵, 魏俊浩, 张道涵, 等, 2015. 单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析与矿床学应用进展. 中南大学学报(自然科学版), 46(10): 3832-3840.
- 胡圣虹, 胡兆初, 刘勇胜, 等, 2001. 单个流体包裹体元素化学组成分析新技术——激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS). 地学前缘, (4): 434—440.
- 蓝廷广, 胡瑞忠, 范宏瑞, 等, 2017. 流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 分析方法的建立及其在矿床学中的应用. 岩石学报, 33(10): 3239—3262.
- 李晓春, 范宏瑞, 胡芳芳, 等, 2010. 单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析及在矿床学中的应用. 矿床地质, 29(6): 1017—1028.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等, 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社.
- 马莉, 李以科, 王安建, 等, 2014. LA-ICP-MS 与 SRXRF 测试流体包裹体的应用研究. 矿床地质, 33(S1): 547—548.
- 倪培, 范宏瑞, 丁俊英, 2014. 流体包裹体研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 33(1): 1—5.
- 孙贺, 肖益林, 2009. 流体包裹体研究: 进展、地质应用及展望. 地球科学进展, 24(10): 1105—1121.
- 孙万龙, 彭素霞, 白建科, 等, 2018. 新疆乌伦布拉克铜矿流体包裹体特征及含矿岩体年代学. 地球科学, 43(12): 4475—4489.
- 孙小虹, 胡明月, 刘成林, 等, 2013. 激光剥蚀 ICP-MS 法测定盐类矿物单个流体包裹体的成分. 分析化学, 41(2): 235—241.
- 王莉娟, 王玉往, 王京彬, 等, 2006. 内蒙古大井锡多金属矿床流体成矿作用研究: 单个流体包裹体组分 LA-ICP-MS 分析证据. 科学通报, (10): 1203—1210.
- 魏娜, 黄凡, 王岩, 等, 2018. 南岭东段园岭寨斑岩型钨矿成因——流体包裹体和稳定同位素证据. 地球科学, 43(S2): 135—148.
- 袁洪林, 高山, 戴梦宁, 等, 2009. 流体包裹体中 Sr 同位素的激光剥蚀多接收等离子体质谱原位微区分析. 矿物岩石地球化学通报, 28(4): 313—317.
- 张文东, 吴湘滨, 邓小华, 等, 2018. 东天山小热泉水矿床流体包裹体及矿床成因. 地球科学, 43(9): 3036—3048.
- 周慧, 郝爱华, 熊益学, 等, 2013. 流体包裹体的研究进展. 矿物学报, 33(1): 92—100.