

## 关联自动化定量矿物学 (AQM) 和 LA-ICP-MS 工作流程

适用于地质年代学、矢量/指示矿物和冲突矿物

# 关联自动化定量矿物学 (AQM) 和 LA-ICP-MS 工作流程

## 适用于地质年代学、矢量/指示矿物和冲突矿物

---

作者: Shaun Graham  
Carl Zeiss Microscopy Ltd., Cambridge, UK

---

日期: 2018 年 8 月

---

### 介绍

激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法 (LA-ICP-MS) 是学术和工业地质科学中积极发展和逐渐广泛使用的一项技术。典型应用包括:

- 地质年代学: 锆石中的 U-Th 同位素比值测量提供了一个地质年代时钟, 可以确定地质层位的年代
- 矢量和指示矿物: 石榴石、绿帘石、绿泥石、磁铁矿、黄铁矿等矿物及其微量元素。地球化学用于了解所分析矿物与矿床 (载体) 的接近程度和/或作为指示矿物, 通过地球化学可指示您是否有可能获得经济资源。
- 冲突矿物: 3T 矿物 (锡石、黑钨矿、钨钼铁矿) — 根据美国“多德-弗兰克法案”的定义 — 黄金是从冲突地区中提取的矿物。因此, 为了确保供应的合法性, 可以使用微量元素地球化学来“指印”所提取矿物的沉积物或位置, 作为验证供应链的一种手段。

无论什么应用, LA-ICP-MS 分析的初期形式通常是在扫描电子显微镜 (SEM) (如蔡司 SIGMA 300) 上进行研究。在这些应用中使用扫描电子显微镜有以下三个主要原因:

**地质年代学中的锆石** - 通常在扫描电子显微镜上, 阴极荧光 (CL) 与背散射电子探测器 (BSE) 组合使用, 用于识别:

- 生长区域: 这些区域记录锆石晶体形成期间的特定时间, 晶体生长的历史记录和区域形成时所处的年龄。因此, 特定区域可能对年龄测定有作用。

- 缺陷: 识别晶体中的缺陷对筛选用于同位素分析的样品至关重要, 增加测得年龄的可信度, 因为裂缝可能导致  $^{207}\text{Pb}$  “丢失”。

**矢量或指示矿物** - 最近的工作已经显示了如何利用特定矿物的微量元素地球化学作为矢量来定位和了解矿床, 或者作为一种指示矿物, 表明在特定岩石层中可能存在特定矿床。例如, 石榴石 (在钻石勘探中使用)、绿帘石 (在斑岩铜矿勘探中使用) 和磁铁矿 (在岩浆硫化镍勘探中使用) 等就是这种矿物。出于以下原因需要使用扫描电子显微镜:

- 矿物鉴定: 对于确保 LA-ICP-MS 上微量元素分析的有效性至关重要。
- 化学定量: 需要从矿物颗粒中心进行有效的化学测量, 在这里将进行 LA-ICP-MS 点分析, 作为微量元素校准的一个内部化学标准。  
它还有助于确保不会有蚀变导致微量元素特征或主要元素发生改变。
- 颗粒的结构特征设置: 在某些应用中, 某些结构特征设置或矿物结构特征是目标矿物的指示。进行测量以确保它们满足 LA-ICP-MS 分析的条件。
- 精确确定激光光斑位置: 典型 LA-ICP-MS 系统要求操作员使用复合显微镜来手动识别激光光斑位置。扫描电子显微镜能够以纳米精度自动输出目标矿物颗粒的坐标位置, 以避免这一手动过程, 并保证一种无偏差、无差错分析。

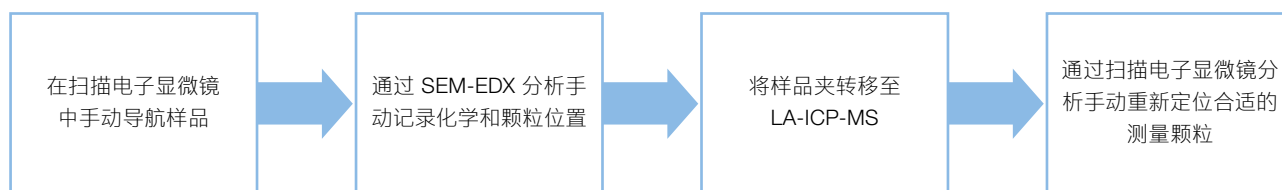


图 1 现有扫描电子显微镜工作流程

- 足够大的颗粒面积：激光直径可以在 30 微米左右，因此分析的矿物颗粒必须足够大以容纳激光光斑，而不会导致 LA-ICP-MS 出现污染，并有助于通过周围矿物生成一个 LA-ICP-MS 信号。
- 环境矿物学：虽然 LA-ICP-MS 提供了有关局部同位素地质化学的详细信息，但是扫描电子显微镜分析可以通过在大面积上进行自动分析来补充这一点。通过这种方式，不仅可以定位目标矿物，还可以了解其分布、结构特征以及与样品内其他结构的关系。

**冲突矿物** - 可通过测量矿物基质中的微量元素浓度来确定钨钼铁矿、锡石、黑钨矿和金矿的来源。由于 EDX 无法测量低于 0.1 wt% 的元素浓度，因此 LA-ICP-MS 的关联工作流程可以将指示剂元素的测量值降至 ppb 水平。使用蔡司 Mineralogic Mining 识别钨钼铁矿、锡石、黑钨矿和金粒，能够在 LA-ICP-MS 中快速重新定位这些矿物，并使审核员能够将样品来源排除在冲突区域之外。

### 现有扫描电子显微镜

#### LA-ICP-MS 工作流程

通过概述每个应用，我们得知扫描电子显微镜分析（成像或化学分析）是 LA-ICP-MS 的一项先决条件。目前，这些分析中的每项分析都由操作员手动执行。此工作流程耗时费力，并且可能导致用户出错和效率降低。此外，耗时的人工调查可能导致很难利用正确的化学、粒度和结构特征位置发现合适的目标矿物。这可以最终确定可针对 LA-ICP-MS 分析识别的颗粒数量，从而限制对这些应用至关重要的群组统计数据。

此外，一旦成像或化学鉴定完成，就会有一个手动工作流程，其中涉及将样品从扫描电子显微镜移至 LA-ICP-MS，同时需要从扫描电子显微镜样品夹中取出样品并将样品重新定位在 LA-ICP-MS 样品台上。因此，目标颗粒的样品取向和重新定位是颇具挑战性的工作。

### 新工作流程开发

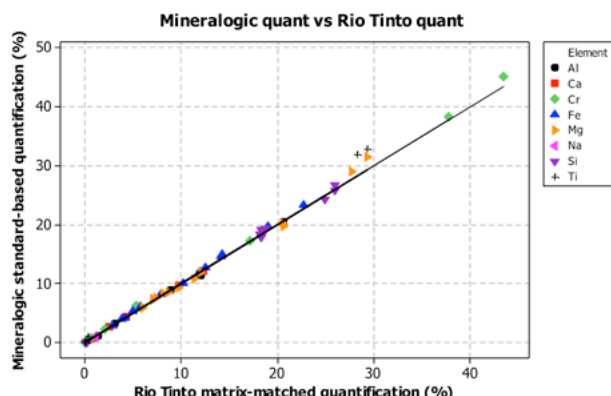
#### 引入新的自动化定量矿物学能力

自 20 世纪 80 年代最初开发以来，自动化矿物学/自动化定量矿物学 (AQM) 已成为一项广泛应用的技术。这些软件解决方案提供了一种自动化分析，其中软件包可控制扫描电子显微镜和 EDS 的组合以执行分析，然后量化样品中的矿物学信息。尽管自动化定量矿物学由来已久并且已经应用于工艺矿物学中，但几乎没有在技术和方法层面取得显著发展。

蔡司于 2014 年 7 月推出了 Mineralogic，其中采用了一种新的分析框架，该框架利用到现代能量散射光谱 (EDS) 技术和定量 X 射线光谱分析算法。这项技术的进步引起了自动化定量矿物学分析的范式转变，其中通过完全定量的化学分析对每种矿物进行分类。这种量化方法已经由 Rio Tinto 独立验证，将电子探针微量分析 (EPMA) 与使用蔡司 Mineralogic 的矿物量化进行了比较（图 1）(Ryan and Hill, 2016)。

因此，蔡司 Mineralogic 作为先例，专门提供了可达到研究质量的定量化学测量，以及 LA-ICP-MS 内部校准方法。

**全定量化学分析** - 矿物学软件中的每个分析点都获得一个 EDS 光谱。然后对这个 EDS 光谱进行量化，以获得存在元素的归一化或未归一化 wt% 贡献。这是通过利用现代 EDS 原理完成的，其中矩阵校正 (PB-ZAF 或 PhiRoZ)、峰值去卷积和基于标准的量化都用于为每个分析点带来准确和精确的量化化学成分。因此，对于矿物中的特定分析点，Mineralogic 软件可以给出元素丰度 (例如，对于绿帘石，该软件给出了 Al、Si、Fe、Ca 和 O 的浓度)。



自动化矿物学的第二个主要进展是基于结构特征的测量，同时实现以下目标：

- 形态化学矿物分类 - 将初始矿物学颗粒分类与颗粒的纹理定量相结合，可产生“形态化学”分类，其中面积、feret 最大直径、feret 最小直径、长度、孔隙度、致密度等特征可为分析提供一个额外有价值的信息层。这可以识别具有相同化学性质的不同结构特征类型的矿物 (Ward 等人, 2017) 和/或用于确保分类的矿物具有合适的尺寸，例如 >30 微米，可进行 LA-ICP-MS 分析。
- 岩性：可将结构特征数据和整个颗粒矿物学信息组合到一个颗粒级分类器中。这很重要，并且可能需要接受或丢弃特定矿物或特定矿物组合。能够使用岩性分类来鉴别这些颗粒类型是为 LA-ICP-MS 系统提供合适工作流程的第一步。

有关蔡司 Mineralogic 基于标准的定量能力和上述结构特征能力的更多信息，读者可参考 Ryan and Hill (2016)。蔡司 Mineralogic 的开发为自动化矿物学和结构特征分析能力提供了直接、准确且精确的化学测量和矿物学分类。现在可将这些大面积测量和数据组合并自动化到一个与 LA-ICP-MS 系统关联的工作流程中。

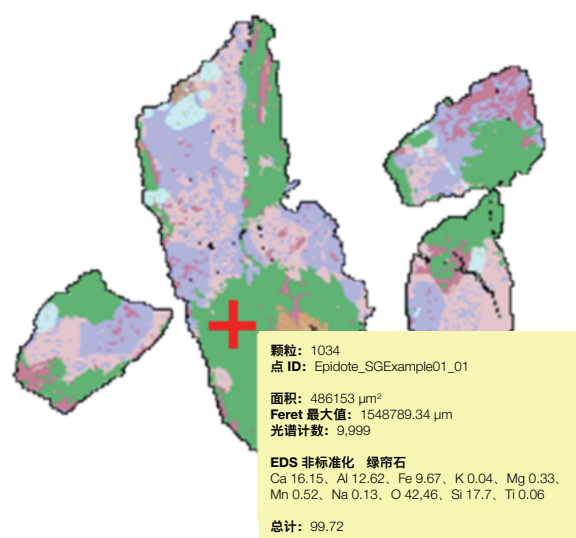


图 2 可通过蔡司 Mineralogic 实现的测量质量类型示例以及使用蔡司 Mineralogic 软件进行绿帘石分析时使用的示例数据，并显示化学数据。

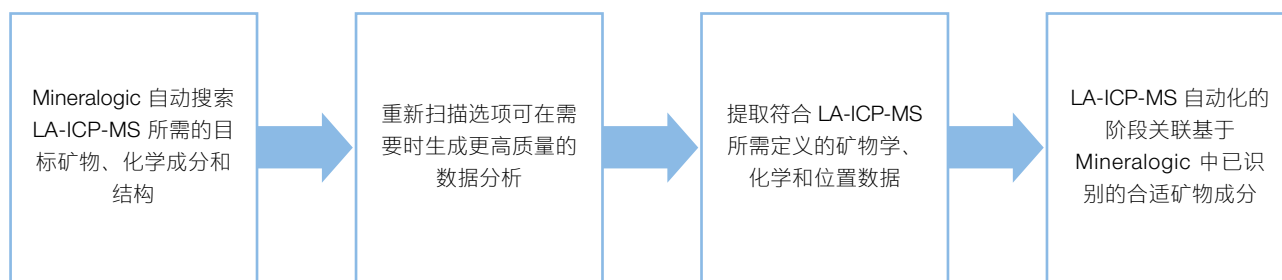


图 3 新工作流程

### 新工作流程开发

#### 使用 LA-ICP-MS 引入和关联自动化定量矿物学

可使用在扫描电子显微镜和 LA-ICP-MS 内部适用的通用样品夹简化自动化定量矿物学和 LA-ICP-MS 之间的相关性，这消除了样品移动和重新定位的第一个挑战。

自动化矿物学分析能够以较低空间图像分辨率扫描样品，以鉴别目标矿物。然后，蔡司 Mineralogic 软件可以执行“重新扫描”分析，其中高质量的测量可以明确量化矿物颗粒的化学成分（针对内部 LA-ICP-MS 标准），对测量的化学成分进行分类，并利用颗粒上的结构特征量化来充分了解矿物结构特征和化学成分。

然后可以使用软件中的预定义规则，以合适的格式提取矿物颗粒坐标和丰度，以转移到 LA-ICP-MS 系统。通过使用 ESI Lasers 进行软件开发，可以直接将这些坐标输入到 LA-ICP-MS 中，并将蔡司 Mineralogic 识别出的颗粒位置进行转换并将其与 LA-ICP-MS 阶段相关联。至关重要，Mineralogic 系统中基于标准的 EDX 数据随后被用作 LA-ICP-MS 系统的一个内部校准标准。从而在蔡司 Mineralogic AQM 软件和 LA-ICP-MS 系统之间实现快速且有效的工作流。

这种自动化矿物分析可以显著增加适用于 LA-ICP-MS 的合适位置的数量，从而极大提高了仪器的种群统计和吞吐量能力。使用这种分析，从此不再需要在扫描电子显微镜上安排一位专门的操作员来定位目标颗粒。

### 总结

蔡司 Mineralogic 通过提供无缝关联工作流程来自动识别目标矿物颗粒并随后使用 LA-ICP-MS 进行分析，从而解开了自动化定量矿物学与 LA-ICP-MS 之间的关联。通过独特的基于蔡司标准的矿物量化技术，自动化矿物学系统为 LA-ICP-MS 系统提供了一个内部标准。因此，自动化矿物颗粒识别和通用样品夹可以极大地提高吞吐量。



**Carl Zeiss Microscopy GmbH**  
07745 Jena, Germany  
microscopy@zeiss.com  
www.zeiss.com/microscopy



不得用于医学疗法、医药治疗或医疗诊断之证据。并非所有产品在每个国家均有出售。欲了解更多信息请联系本地蔡司代表处。  
CN\_42\_013\_271 | CZ 11-2018 | 设计、供货范围、技术进展会随时变更，恕不另行通知。| © Carl Zeiss Microscopy GmbH