

朱碧, 朱志勇, 吕苗, 等. Iolite 软件处理 LA - ICP - MS 线扫描数据适用性研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 14 - 21.

ZHU Bi, ZHU Zhi-yong, LÜ Miao, et al. Application of Iolite in Data Reduction of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Line-scan Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 14 - 21. [DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2017. 01. 003]

## Iolite 软件处理 LA - ICP - MS 线扫描数据适用性研究

朱碧<sup>1,2</sup>, 朱志勇<sup>2</sup>, 吕苗<sup>3</sup>, 杨涛<sup>2</sup>

(1. 河海大学地球科学与工程学院同位素水文所, 江苏 南京 210098;

2. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210046;

3. 中国科学院南京地质古生物研究所现代古生物学和地层学国家重点实验室, 江苏 南京 210008)

**摘要:** LA - ICP - MS 分析技术是获取矿物/岩石内部的元素和同位素成分变化的重要手段。在利用该技术对地质样品进行线/面扫描时, 仪器输出的初始数据量远远大于点分析, 数据的处理和计算是一个关键问题。本文以磷质结核样品为例, 阐述了利用 Iolite 软件进行元素线扫描数据计算的主要过程, 包括背景信号的扣除、标准物质信号的拟合、线分析数据的导出等。借助软件自带的分段导出功能, 对不同时间和空间分辨率下采集数据得到的结果进行了比较。研究表明 Iolite 能有效处理线分析数据, 分析结果与前人用传统化学全岩法测定得到的元素含量范围相当。对比不同空间分辨率下(10  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$ )获取的数据发现: 相对于选用的束斑直径(40  $\mu\text{m}$ ), 在分辨率过小(10  $\mu\text{m}$ )或过大(100  $\mu\text{m}$ )的条件下获得的数据存在数据波动大以及细节不足等缺陷; 而当分辨率(50  $\mu\text{m}$ )与选用的束斑直径接近时, 数据质量得到最大优化。本研究展示了 Iolite 软件在处理线扫描数据方面具有很好的应用前景, 通过分辨率的选取可实现数据的优化。

**关键词:** LA - ICP - MS; Iolite 软件; 线扫描分析; 磷质结核; 空间分辨率

**中图分类号:** O657. 63

**文献标识码:** A

就获取地质样品化学成分的方式而论, 相对于全岩分析, 固体微区分析技术的优势在于可将研究对象的微观结构和化学成分特征的信息相结合, 精细地判断地质样品形成过程中的地质作用和地质过程<sup>[1-3]</sup>。目前固体微区分析技术已在矿床学、岩石学、构造地质学、石油地质学等多门学科领域中得到了应用。传统的微区分析技术主要包括扫描电子显微镜、透射电子显微镜、电子探针、X 射线荧光光谱等手段<sup>[3-8]</sup>。近年来, 随着分析技术的进步, 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA - ICP - MS)联用<sup>[1,9-12]</sup>、离子探针<sup>[13-15]</sup>以及同步辐射 X 射线荧光<sup>[16]</sup>等新技术也得到了广泛的应用。其中 LA - ICP - MS 技术具有高灵敏度、较高的空间分辨率、宽的检测范围、多元素同时测定等特点, 自 20 世纪 80 年代以来, 在地质年代学研究<sup>[9,17-20]</sup>、矿物材

料微区同位素组成研究<sup>[21]</sup>、元素组成研究<sup>[22-25]</sup>等方面展示了技术优势。尽管相对于离子探针, LA - ICP - MS 的分析精度略差, 耗样量略高, 但相对而言在使用上具有成本低、分析速度快的优势, 且其分析精度能够满足大部分研究需要<sup>[9]</sup>。

矿物和岩石中的元素分布往往不均一, 尤其是具有特殊微观结构的矿物和岩石, 元素组成在矿物和岩石内部往往呈现出有规律的变化, 这种变化可能记录了矿物形成过程中岩浆、流体成分变化等信息<sup>[17,23,26]</sup>。在这种情况下, 对矿物进行线分析或者面分析处理, 可以充分发挥 LA - ICP - MS 的技术优势, 精细捕捉矿物内部的元素、同位素成分变化, 进而获得丰富的成岩成矿信息<sup>[17,23,27-28]</sup>。相对于常规的单点分析而言, 线 - 面分析的过程更加复杂, 主要体现在两点: 第一, 线 - 面分析需要根据测试对

收稿日期: 2016 - 08 - 08; 修回日期: 2016 - 12 - 31; 接受日期: 2017 - 01 - 18

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(41302018); 教育部博士点基金“三峡地区埃迪卡拉系富有机质岩 Re - Os 同位素年代学研究(20130094120008); 油气资源与探测国家重点实验室开放课题( PRP/open - 1305)

作者简介: 朱碧, 博士, 助理研究员, 从事地球化学以及古海洋学研究。E-mail: njzhuhi@gmail.com。

象考虑空间上的分辨率,匹配激光剥蚀束斑大小和扫描速度<sup>[23,29]</sup>;第二,分析数据的计算和处理。目前应用最为广泛的 LA-ICP-MS 数据处理软件 Glitter 和 ICP-MS DataCal 均只支持单点分析,不具备线分析以及面分析功能<sup>[30]</sup>。一些研究者为了研究需要利用 R、Microsoft Excel、Igor 等软件或者语言编写了激光剥蚀线分析或者面分析数据处理软件,其中基于 Igor Pro 的 Iolite 软件应用较为广泛,功能也最强大<sup>[17,27,31-33]</sup>。

前人对于沉积地层中磷质结核的研究显示,磷质结核从中心到边部的微量元素尤其是稀土元素特征可呈现有规律的变化,而这种变化信息可为其形成过程中的沉积/成岩环境变化提供重要信息<sup>[34-35]</sup>。此类研究往往通过简单的切割或是微钻取样的方式来获取磷质结核不同部位的样品,再通过化学消解进行测试。这种方式存在着取样分辨率不高、取样方式较为复杂、耗时较长等缺陷。本文对产于华南寒武系地层中的磷质结核样品开展了 LA-ICP-MS 元素线扫描分析工作,结合 Iolite 软件对线扫描分析数据进行处理以获取其元素空间分布特征,就 Iolite 软件解决 LA-ICP-MS 线扫描分析的数据处理方法作一些探讨,旨在对 Iolite 软件的数据处理质量进行评价。

## 1 样品 LA-ICP-MS 分析方法

### 1.1 样品来源

湖南张家界地区早寒武世牛蹄塘组地层中产出大量的磷质结核,结核呈球形到椭球形,直径从数毫米至 10 cm 以上。本研究选用的磷质结核呈黑色球形,直径在 2 cm 左右。磷质结核经过切片磨片制成普通光薄片待用(图 1),主要矿物为泥晶磷酸盐,含少量石英、碳酸盐。

### 1.2 分析仪器及测量条件

本次实验分析在中国科学院南京古生物研究所现代古生物学和地层学国家重点实验室完成。激光剥蚀设备为美国 ESI 公司生产的 NMR213 型钪铝榴石固体激光器,激光波长 213 nm,质谱仪使用美国 Agilent 公司的 7700X 型四极杆电感耦合等离子体质谱仪。

LA-ICP-MS 分析条件见表 1,其中激光束斑为 40  $\mu\text{m}$ ,扫描速度为 10  $\mu\text{m}/\text{s}$ ,激光能量为 22  $\text{J}/\text{cm}^2$ ,剥蚀频率为 10 Hz。在测试过程中使用 NIST SRM 612 标样进行含量计算,在样品测试前后

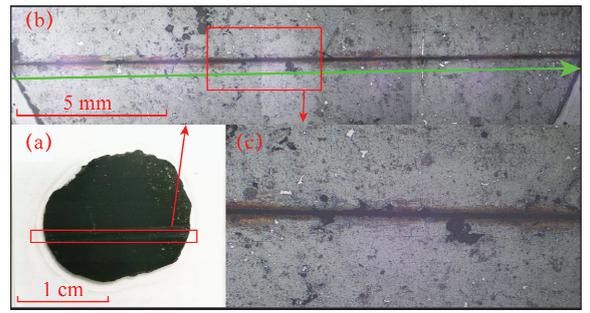


图 1 (a) 磷质结核剖面照片,红框处为线扫描区域;(b) 磷质结核线扫描区域显微照片,图中中间黑线为线扫描痕迹,绿色箭头指示扫描方向;(c) 为(b)中绿色框内区域放大

Fig. 1 (a) Picture of the studied phosphate nodule with red square showing the ablated area. (b) Ablated surface of studied phosphate nodule. The dark line in the middle shows the ablated region. The green arrow indicates the direction during the ablation. (c) Magnification of the green square in (b)

表 1 仪器分析参数

Table 1 Working parameters of instrument measurement

电感耦合等离子体质谱		激光剥蚀系统	
工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF 功率	1350 W	能量密度	22 $\text{J}/\text{cm}^2$
冷却气流量	15.00 L/min	输出比例	90%
辅助气流量	1.00 L/min	束斑大小	40 $\mu\text{m}$
载气流量	1.02 L/min	He 气流量	0.85 L/min
数据模式	TRA		
检测器模式	双重模式		
测试元素	$^{27}\text{Al}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{43}\text{Ca}$ , $^{51}\text{V}$ , $^{55}\text{Mn}$ , $^{57}\text{Fe}$ , $^{88}\text{Sr}$ , $^{89}\text{Y}$ , $^{95}\text{Mo}$ , REEs ( $^{139}\text{La}$ ~ $^{175}\text{Lu}$ ), $^{208}\text{Pb}$ , $^{238}\text{U}$		
积分时间	Al、Si、P、Fe、Mn、Sr 均为 1 ms; 其他元素为 1.5 ms		

各测试标准样品 1 次,选用与样品同样的线扫描参数,每次分析的前 25 s 为空白,后 25 s 为清洗时间,数据采集时间 80 s,共计 130 s。样品扫描线长 1.8 cm,样品采集时间 1900 s,前 25 s 为空白时间,剩余时间为清洗时间。

### 1.3 Iolite 分析软件及数据处理过程

#### 1.3.1 Iolite 分析软件主要功能特点

Iolite 软件由澳大利亚墨尔本大学同位素地球化学团队科研人员研发,经过多年的逐步改进,到现在最新版本为 3.1 版,其中 2.5 版本以前为免费使用,2014 年 3.0 版本面世之后进行商业运作。该软

件是在商业数据分析软件 Igor Pro 基础上二次开发完成的一个针对时间序列数据的处理程序,支持目前常用的溶液以及 LA-ICP-MS 采集信号的处理和计算,可以进行元素半定量、定量、含量填图、同位素计算等工作。目前虽然没有得到普遍应用,但已有的研究显示 Iolite 在处理溶液和固体样品(如硫化物、文石等)的质谱分析数据方面均取得了很好的效果<sup>[23,33,36]</sup>。Iolite 软件支持目前主流的 ICP-MS 分析数据的导入和读取,可以针对各实验室的分析要求对数据计算方法(Data Reduction Scheme, DRS)进行编辑和修改<sup>[32]</sup>。由于 Iolite 软件寄生于 Igor Pro 之上,所以该软件继承了 Igor 本身的图形界面、数据接口、插值算法等功能。尤其是图形功能异常强大,在基本数据计算的基础上可以进行二维数据投图、三维数据投图、等值线投图(Mapping)、数据的统计分析等<sup>[32]</sup>。

### 1.3.2 Iolite 数据处理过程

整个数据处理过程包含数据的导入和读取、数据计算方法的调用、背景选取、标样选取、样品选取、数据计算以及成图、数据导出等步骤。数据导入工作属软件基本操作功能,不在此讨论。本次实验对象磷质结核是多种矿物的集合体(微晶到泥晶),没有均一的内标元素,不适合采用内标法计算,所以采用纯外标法来进行数据的处理,即在测试样品前后均插入一个已知元素含量的标准物质(如 NIST 玻璃),通过前后标准物质的测试信号和元素含量插值计算样品的元素含量。纯外标法处理方法为软件自带方法,无需重新编辑和修改。

手动或者使用软件自动区间选择功能,选取每个测试样品(含标样)的前 25 s 数据为背景(Baseline\_1),同时根据每个样品的测试情况选择每个标样和样品合适的的数据区间。标样要分别归类,如本次实验在区间类型上标样均选 NIST SRM 612,样品自定义名称。根据情况选择背景和标准的插值计算方法,软件提供了十几种插值方法,包含自动、线性、多项式、平均、分段平均等,本实验使用自动插值算法。最后进行数据处理,软件会对每个测试数据点根据时间进行插值计算。也就是说,ICP-MS 得到的每一个数据点通过 Iolite 都会得到一个数据,然后由使用者根据需要对这些数据进行选择,该处理方式非常适用于线扫描的数据计算。使用者可以利用软件的图形化功能对线扫描的全数据进行观察,从而对分析结果有一个整体的认识和把握。

## 2 Iolite 数据处理结果与讨论

虽然 Iolite 可以计算出每一个数据点的微量元素含量,但是由于数据点过于密集以及仪器偶然误差的存在,全数据采集并不一定能将本研究所需要的信息提炼出来。

为了比较不同统计数据之间的差异,Iolite 可以在数据导出时选择采用不同的区段。本次实验采用每 1 s、5 s 以及 10 s 等不同区段(即 10  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$  空间分辨率)进行数据计算,每个统计数据以 2SD 为标准剔除异常数据点,最后得到结果。

### 2.1 磷质结核中的 Si、Al、P、Mn 元素含量特征

按照不同的区段处理分别得到三组数据,数量分别为 1900、330、170,对应 10  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$  的空间分辨率,计算结果显示三组数据中元素含量分布范围差异不大。就 50  $\mu\text{m}$  分辨率而言,P 的含量变化范围为 45000 ~ 112820  $\mu\text{g/g}$ ,除了少数数据外,大部分数据分布在 100000  $\mu\text{g/g}$  附近,较为稳定;Mn 的含量变化范围为 10.5 ~ 233  $\mu\text{g/g}$ ,大部分数据分布在 20  $\mu\text{g/g}$  附近,整体波动较大;La 的含量变化范围为 42 ~ 296  $\mu\text{g/g}$ ,平均值为 119  $\mu\text{g/g}$ ,变化较为明显。Zhu 等<sup>[34]</sup>通过传统的化学全岩法进行了该区域磷质结核样品的研究工作,通过传统方法得到的磷质结核中的 P 含量介于 102000 ~ 125000  $\mu\text{g/g}$  之间,La 含量的分布范围为 55 ~ 137  $\mu\text{g/g}$ ,与本研究中原位分析得到的数据范围基本一致。

磷酸盐矿物中的 P 含量高,陆源碎屑则富集 Al、Si,从本次分析结果来看,P 与 Si 呈较为明显的负相关关系( $R^2 = 0.67$ ,图 2),Si 与 Al 以及 Mn 等元素相互呈正相关关系,说明 Mn 的来源可能与铝硅酸盐有关。

### 2.2 磷质结核中的稀土元素特征

本次研究所得的稀土元素经澳大利亚后太古宙平均页岩(PAAS)标准化配分图见图 3。从图中可看出除了个别位置之外,大多数分析位置都呈现出磷块岩中常见的帽型稀土配分曲线,与该区域同一地层中产出的磷质结核样品利用化学方法溶样得出的结果相似<sup>[34]</sup>,即具有中稀土部分相对上凸的特点,同时具有 Ce 负异常和 Eu 正异常。少数几个数据具有与海水相似的重稀土相对轻、中稀土富集的特点,这种类似于海水的稀土特征在上述研究中也见于磷质结核中。

虽然采用不同分辨率得到的稀土配分曲线整体特征基本一致,但是分析数据准确度存在差异:在 10  $\mu\text{m}$  空间分辨率下,由于分析时间短,受到数据

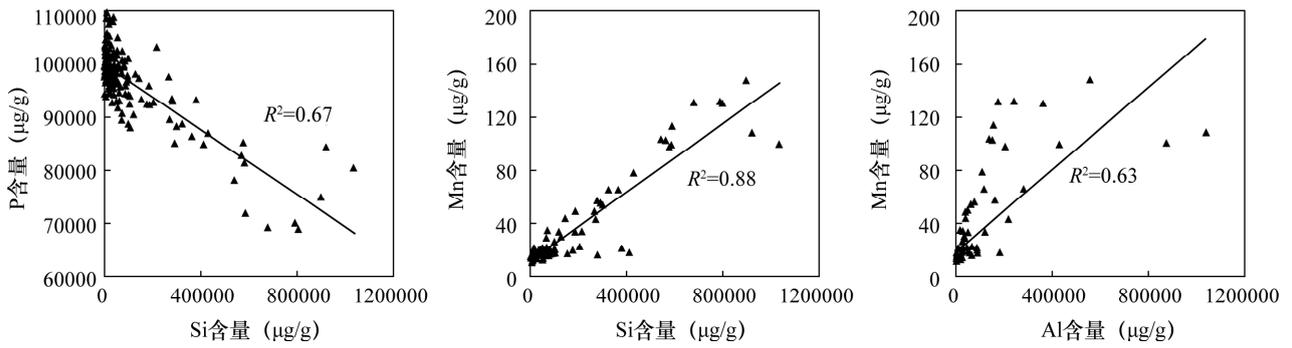


图 2 样品中 P、Si、Al 和 Mn 元素含量相关关系图解(采用 50  $\mu\text{m}$  空间分辨率)

Fig. 2 Correlation between P, Si, Al and Mn contents in the studied sample (spatial resolution: 50  $\mu\text{m}$ )

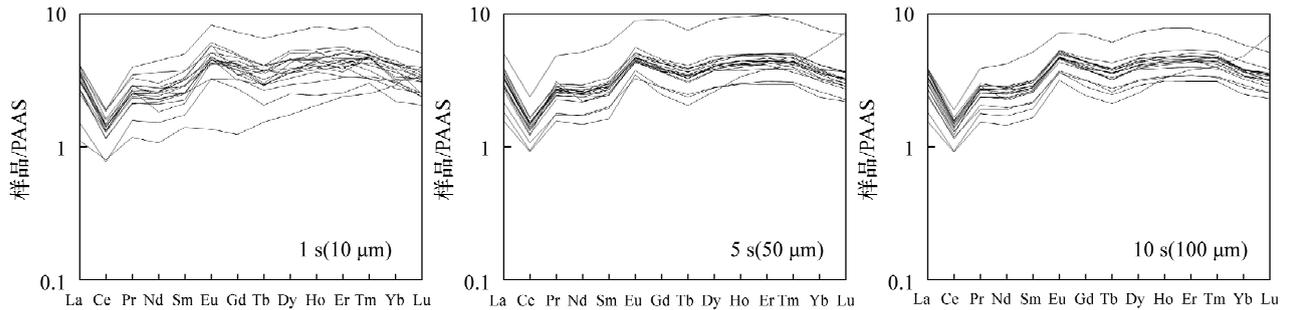


图 3 稀土元素 PAAS 标准化配分曲线图解(PAAS 数据引自文献[37])

Fig. 3 PAAS-normalized REE patterns obtained using data reduction protocols with different temporal (spatial) resolution (PAAS data are from Reference [37])

稳定性的影响大,稀土配分曲线波动大,线性差;在 50  $\mu\text{m}$  以及 100  $\mu\text{m}$  空间分辨率下,分析数据的准确度明显得到了改善(图 3)。

### 2.3 磷质结核中部分元素在空间上的分布特征

线扫描分析的重点在于揭示元素在空间上的分布特征,本次研究以 P、Si、Al、Mn、Sr、La 等元素为例,展示磷质结核样品的分析结果(图 4)。如前文所述,P 元素在整条扫描线上含量相对稳定,La 与 P 波动类似,部分位置出现低值;Si、Al、Mn 变化较大,部分位置出现异常高值,高值区基本上与 La、P 的低值区重叠;Sr 整体上波动平缓,但部分位置与 Si、Al 一致。上述变化与磷质结核中的矿物成分有关,磷质结核主体成分为磷酸盐,含有部分陆源碎屑矿物、碳酸盐矿物。磷酸盐富集稀土元素,这与观察到的 La 等元素与 P 的波动基本一致;Si、Al 的峰值可能对应于陆源的碎屑物质,Sr 的峰值可能与碳酸盐矿物有关<sup>[38]</sup>。

### 2.4 基于 Iolite 优化不同空间分辨率下的测量数据

在进行线分析和面分析时,空间分辨率是影响数据质量的一个关键因素,前人工作一般都是通过剥蚀频率、扫描速度以及束斑大小的设定来控制分

辨率<sup>[23,29]</sup>。当空间分辨率过高时,数据点之间的信息会产生重叠,最终会造成背景噪音增高、有效信息被掩盖的结果;当空间分辨率过低时,往往会遗漏细节特征。一般而言,当激光分析束斑与空间分辨率接近时可以取得最佳的分析效果<sup>[39-40]</sup>。

Iolite 通过数据的不同区段导出功能,可以在后期对数据进行空间分辨率上的优化和调整。本次实验激光束斑为 40  $\mu\text{m}$ ,通过区段导出得到 10  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$  三组不同分辨率的数据。当使用 10  $\mu\text{m}$  分辨率时,从每个点的稀土配分来看,采样时间短使得仪器偶然误差大,曲线波动明显(图 3),从各元素的空间分布特征上可以看到当采用高分辨率时采样存在区域重叠,背景噪音明显,部分元素特征展现不足(图 4)。使用 50  $\mu\text{m}$  分辨率时,每个数据点采样时间延长,数据质量得到明显改善(图 3),各元素在空间上的分布规律更为典型(图 4)。使用 100  $\mu\text{m}$  分辨率时,单点数据质量元素空间变化与 50  $\mu\text{m}$  类似,但是在细节上稍有损失,一些小的数据变化没有得到体现(图 4)。总体上来看,50  $\mu\text{m}$  分辨率取值能得到最佳的数据分析结果,这也与传统的扫描空间分布率研究结果一致。

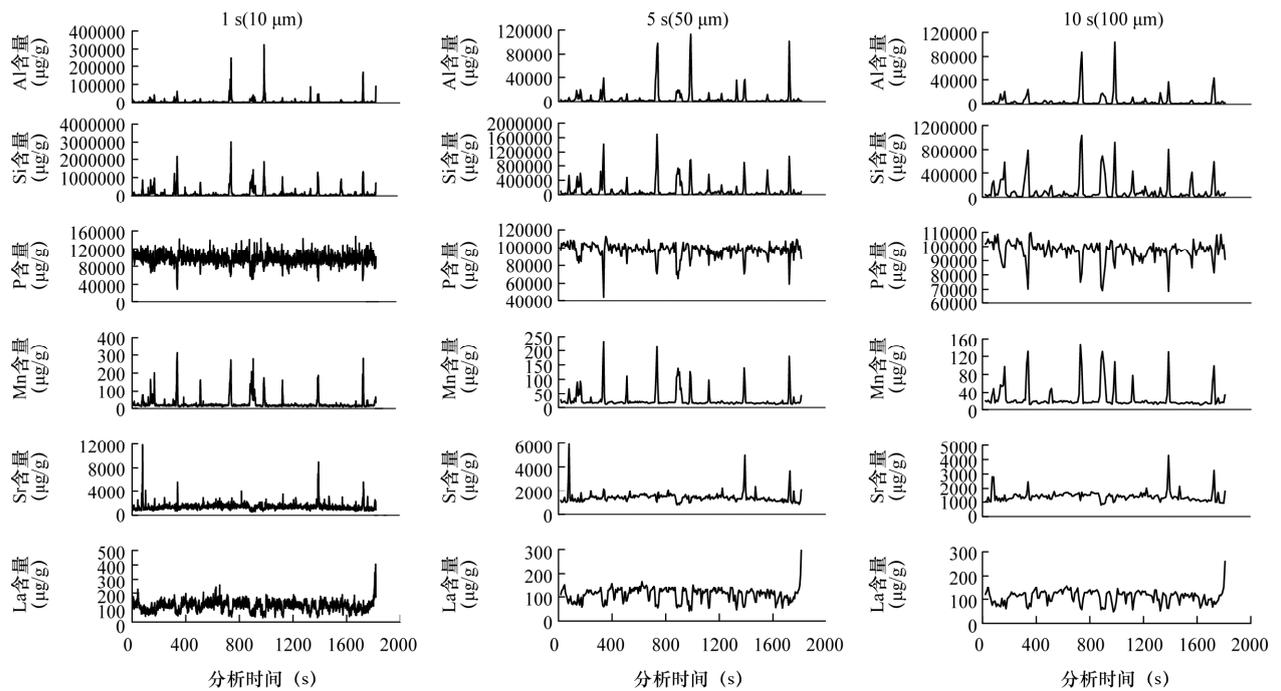


图4 各元素含量空间分布图

Fig. 4 Temporal/spatial distribution patterns of elements

### 3 结论

LA-ICP-MS 是固体微区微量元素分析的主要技术之一,基于连续扫描的线分析和面分析技术是研究微量元素在样品中空间分布特征的重要手段。利用 Iolite 软件对磷质结核样品的 LA-ICP-MS 线分析数据进行处理,可以得到以下认识。

Iolite 拥有较好的人机交互界面,数据处理效率高,对磷质结核的实验结果显示其含量数据与传统化学全岩法结果相当,是一种较为可靠的数据处理手段。基于 Iolite 得到的线分析数据可以有效地展示磷质结核样品中元素的空间分布特征,为磷质结核的成因问题的解决提供了新的线索。在数据处理过程中可以根据需求选择不同的空间分辨率,研究显示过低或者过高的分辨率均不利于数据的解读和应用,过低的分辨率会造成细节的丢失,过高的分辨率数据过大,不利于提炼出关键信息。从本次研究来看,当空间分辨率与束斑直径接近时,可以得到较为理想的元素线分析结果。

本次研究显示 Iolite 在 LA-ICP-MS 线分析数据处理方面展现出自身优势。由于实验对象所限,本次应用选取的磷质结核样品只能采用外标法进行计算,如果采用其他主体成分均一的实验对象(如大颗粒单矿物)则可以采用内标法进行处理,可能在数据质量上得到进一步的提升。此外,线分析是

面分析的基础,Iolite 也提供了完善的面分析成图插件包,面分析可以更为直观地显示出元素的空间分布特征,但是面分析是大量线扫描的叠加,相应的实验成本会大幅度提高,在实验条件允许的情况下,可以利用 Iolite 进行面分析方面的尝试。

### 4 参考文献

- [1] Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58: 3863-3878.
- [2] 李秋立, 杨蔚, 刘宇, 等. 离子探针微区分析技术及其在地球科学中的应用进展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(3): 310-327.  
Li Q L, Yang W, Liu Y, et al. Ion microprobe microanalytical techniques and their applications in earth sciences [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2013, 32(3): 310-327.
- [3] 李金华, 潘永信. 透射电子显微镜在地球科学研究中的应用 [J]. 中国科学(地球科学), 2015, 45(9): 1359-1382.  
Li J H, Pan Y X. Applications of transmission electron microscopy in the earth sciences [J]. Scientia Sinica Terrae, 2015, 45(9): 1359-1382.
- [4] 秦玉娟, 张天付, 胡圆圆, 等. 电子探针背散射电子图像在碳酸盐岩微区分析中的意义 [J]. 电子显微学报, 2013, 32(6): 479-484.  
Qin Y J, Zhang T F, Hu Y Y, et al. The significance of a

- back-scattered electron image (of EPMA) in micro-area analyses of carbonate rocks [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2013, 32(6): 479-484.
- [5] 李冰,周剑雄,詹秀春. 无机多元素现代仪器分析技术 [J]. *地质学报*, 2011, 85(11): 1878-1916.
- Li B, Zhou J X, Zhan X C. Modern instrumental analysis of inorganic multi-elements [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(11): 1878-1916.
- [6] 梁述廷,刘玉纯,刘瑛,等. X 射线荧光光谱微区分析在铜矿物类质同象鉴定中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(2): 201-206.
- Liang S T, Liu Y C, Liu Z, et al. Application of in-situ micro-XRF spectrometry in the identification of copper minerals [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(2): 201-206.
- [7] 王坤阳,徐金沙,饶华文,等. 扫描电镜-X 射线能谱仪在丹巴地区铂族矿物物相特征分析中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2013, 32(6): 924-930.
- Wang K Y, Xu J S, Rao H W, et al. Application of SEM and EDS for phase characteristics analysis of platinumoid mineral in the Danba area [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(6): 924-930.
- [8] Agangi A, Przybyłowicz W, Hofmann A. Trace element mapping of pyrite from Archean gold deposits—A comparison between PIXE and EPMA [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 2015, 348: 302-306.
- [9] 李献华,柳小明,刘勇胜,等. LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年的准确度:多实验室对比分析 [J]. *中国科学(地球科学)*, 2015, 45(9): 1294-1303.
- Li X H, Liu X M, Liu Y S, et al. Accuracy of LA-ICPMS zircon U-Pb age determination: An inter-laboratory comparison [J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2015, 45(9): 1294-1303.
- [10] Woodhead J D, Hellstrom J, Hergt J M, et al. Isotopic and elemental imaging of geological materials by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 31(4): 331-343.
- [11] Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L, et al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211(1-2): 47-69.
- [12] Halter W E, Pettke T, Heinrich C A, et al. Major to trace element analysis of melt inclusions by laser-ablation ICP-MS: Methods of quantification [J]. *Chemical Geology*, 2002, 183(1-4): 63-86.
- [13] 徐伟彪. 离子探针测试方法及其在矿物微区微量元素和同位素分析中的应用 [J]. *高校地质学报*, 2005, 11(2): 239-252.
- Xu W B. Ion microprobe: Techniques and applications in cosmochemistry and geochemistry [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2005, 11(2): 239-252.
- [14] Riches A J V, Ickert R B, Pearson D G, et al. In situ oxygen-isotope, major-, and trace-element constraints on the metasomatic modification and crustal origin of a diamondiferous eclogite from Roberts Victor, Kaapvaal craton [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 174(4): 345-359.
- [15] Liu Y, Li Q L, Tang G Q, et al. Towards higher precision SIMS U-Pb zircon geochronology via dynamic multi-collector analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(4): 979-985.
- [16] 袁静,罗立强. 同步辐射微区 X 射线荧光和吸收谱技术在大气、土壤和动植物分析中的应用 [J]. *核技术*, 2014, 37(8): 1-11.
- Yuan J, Luo L Q. Synchrotron P-XRF and XAFS in element distribution and speciation of air, soil and biological samples [J]. *Nuclear Techniques*, 2014, 37(8): 1-11.
- [17] Chang Z, Vervoort J D, McClelland W C, et al. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(5): 145-162.
- [18] Yuan H L, Gao S, Dai M N, et al. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2008, 247(1-2): 100-118.
- [19] Frei D, Gerdes A. Precise and accurate in situ U-Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2009, 261(3-4): 261-270.
- [20] Solari L A, Gómez-Tuena A, Bernal J P, et al. U-Pb zircon geochronology with an integrated LA-ICP-MS microanalytical workstation: Achievements in precision and accuracy [J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 2010, 34(34): 5-18.
- [21] Woodhead J, Hergt J, Meffre S, et al. In situ Pb-isotope analysis of pyrite by laser ablation (multi-collector and quadrupole) ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 2009, 262(3-4): 344-354.
- [22] Lee S, Bi X, Reed R B, et al. Nanoparticle size detection limits by single particle ICP-MS for 40 elements [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10291-10300.
- [23] George L, Cook N J, Ciobanu C L, et al. Trace and minor

- elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study [J]. *American Mineralogist*, 2015, 100(2-3): 548-569.
- [24] Liu P P, Zhou M F, Chen W T, et al. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: Fe-Ti-(V) oxide-bearing mafic-ultramafic layered intrusions of the Emeishan large igneous province, SW China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65(4): 853-871.
- [25] Wohlgemuth-Ueberwasser C C, Viljoen F, Petersen S, et al. Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: An in-situ LA-ICP-MS study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 159: 16-41.
- [26] Chen L, Li X H, Li J W, et al. Extreme variation of sulfur isotopic compositions in pyrite from the Qiuling sediment-hosted gold deposit, West Qinling orogen, Central China: An in situ SIMS study with implications for the source of sulfur [J]. *Mineralium Deposita*, 2015, 50(6): 643-656.
- [27] Chirinos J R, Oropeza D D, Gonzalez J J, et al. Simultaneous 3-dimensional elemental imaging with Libs and LA-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(7): 1292-1298.
- [28] Gao J F, Jackson S E, Dubé B, et al. Genesis of the Canadian Malartic, Côté Gold, and Musselwhite Gold Deposits: Insights from LA-ICP-MS Element Mapping of Pyrite [M]. Targeted Geoscience Initiative 4: Contributions to the Understanding of Precambrian Iode Gold Deposits and Implications for Exploration (Dubé B, Mercier-Langevin P), Natural Resources Canada/Ressources naturelles Canada, 2015: 157-175.
- [29] Becker J S, Matusch A, Bei W. Bioimaging mass spectrometry of trace elements—Recent advance and applications of LA-ICP-MS: A review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 835(16): 1-18.
- [30] Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1-2): 34-43.
- [31] Rittner M, Müller W. 2D mapping of LA-ICPMS trace element distributions using R [J]. *Computers & Geosciences*, 2012, 42: 152-161.
- [32] Paton C, Hellstrom J, Paul B, et al. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(12): 2508-2518.
- [33] Paul B, Paton C, Norris A, et al. CellSpace: A module for creating spatially registered laser ablation images within the Iolite freeware environment [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(4): 700-706.
- [34] Zhu B, Jiang S Y, Yang J H, et al. Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian niutitang formation, NW Hunan Province, South China [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2014, 398(3): 132-143.
- [35] Jiang S Y, Zhao H X, Chen Y Q, et al. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu Province, China [J]. *Chemical Geology*, 2007, 244(3): 584-604.
- [36] Bian X P, Yang T, Lin A J, et al. Rapid and high-precision measurement of sulfur isotope and sulfur concentration in sediment pore water by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2015, 132: 8-14.
- [37] McLennan S M. Rare-earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1989, 21(8): 169-200.
- [38] 赵伦山, 张本仁编著. 地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 1987: 41-43.  
Zhao L S, Zhang B R. *Geochemistry* [M]. Beijing: Geology Publishing House, 1987: 41-43.
- [39] Woodhead J D, Hellstrom J, Hergt J M, et al. Isotopic and elemental imaging of geological materials by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 2007, 31(4): 331-343.
- [40] Zhu Z, Cook N, Yang T, et al. Mapping of sulfur isotopes and trace elements in sulfides by LA-(MC)-ICP-MS: Potential analytical problems, improvements and implications [J]. *Minerals*, 2016, 6(4): 110.

# Application of Iolite in Data Reduction of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Line-scan Analysis

ZHU Bi<sup>1,2</sup>, ZHU Zhi-yong<sup>2</sup>, LÜ Miao<sup>3</sup>, YANG Tao<sup>2</sup>

(1. Institute of Isotope Hydrology, School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210046, China;

3. State Key Laboratory of Palaeobiology and Stratigraphy, Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

## Highlights:

- Iolite serves as a promising tool for reduction of line analysis data of LA-ICP-MS.
- Reduced data obtained with different spatial resolution were compared.
- The data quality is optimized when the spatial resolution is close to the laser beam spot diameter.

**Abstract:** Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) serves as an important tool for assessing variations in elemental/isotopic compositions of rocks and minerals. During LA-ICP-MS analysis, as spectrometric data acquired via mapping/line analysis are much more than those by single spot analysis, reduction and processing of the

obtained data are critical. In this study, Iolite was used to handle LA-ICP-MS data acquired by line analysis on a phosphate nodule. The reduction processes include baseline subtraction, data correction using the interpolation method, and data output. The results obtained using different temporal (spatial) resolution were compared by the section output function of the software. Data reduction of line analysis using Iolite yields results similar to those obtained using wet-chemical analysis. Comparison of different temporal (spatial) resolution (10  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ ) for data processing indicates that the results are best optimized when the chosen resolution (50  $\mu\text{m}$ ) approximates the spot size (40  $\mu\text{m}$ ) during analysis (in Fig. 3 and Fig. 4). By contrast, results obtained using lower (10  $\mu\text{m}$ ) or higher (100  $\mu\text{m}$ ) spatial resolution are either fluctuate more or lack detail. These observations indicate that Iolite is a promising tool for LA-ICP-MS data reduction. The results also emphasize the importance of using appropriate temporal (spatial) resolution for data reduction.

**Key words:** LA-ICP-MS; Iolite software; line analysis; phosphate nodule; spatial resolution

