

陶鹏, 谢士稳, 龙涛, 等. 原子探针层析技术及其在矿床研究中的应用[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 957–969. doi: [10.15898/j.ykcs.202307300100](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202307300100).

TAO Peng, XIE Shiwen, LONG Tao, et al. Atom Probe Tomography (APT) and Its Application in Ore Deposits[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 957–969. doi: [10.15898/j.ykcs.202307300100](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202307300100).

原子探针层析技术及其在矿床研究中的应用

陶鹏^{1,2}, 谢士稳^{2*}, 龙涛², 马铭株², 车晓超²

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100083;

2. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘要: 原子探针层析技术(APT)是一种能够以亚纳米分辨率提供定量的三维元素和同位素分析的测试分析技术, 具有极高的空间分辨率和低的检出限。虽然原子探针主要用于材料科学和半导体领域, 但随着近年来在矿床研究中的应用的不断增加, 正逐渐成为矿床研究的有用手段。与传统的地质分析技术相比, 原子探针具有独特的技术优势, 可以测量体积 $<0.0007\mu\text{m}^3$ 的矿物的元素组成, 能够在纳米尺度上揭示矿物成分的复杂性, 为理解地质演化过程提供全新的认识。本文在简述原子探针层析技术的基本原理、样品的选择和处理以及针尖样品制备的基础上, 重点从成矿元素赋存状态、纳米尺度包裹体和稳定同位素组成三个方面阐述了原子探针在矿床研究中的代表性应用成果。迄今为止, 原子探针在矿床学中的应用主要集中在成矿元素赋存状态的分析上, 尤其是与金矿相关的黄铁矿或其他化学组成相对简单的矿物。而在纳米尺度包裹体和稳定同位素组成方面, 原子探针应用成果虽不如前者丰富, 但也取得了一些重要的全新认识, 表现出良好的应用前景。原子探针在矿床学领域迅速发展的同时, 也存在一些亟需解决的问题, 如复杂质谱峰的标定、三维重建失真等。尽管如此, 相信随着技术的不断进步, 原子探针将逐渐成为矿床研究的重要工具。

关键词: 原子探针; 矿床研究; 原子尺度; 三维重建; 成矿元素

要点:

(1) 简述了 APT 的发展历史、工作原理、感兴趣区选择和针尖样品制备。

(2) 总结了 APT 在成矿元素赋存状态、纳米包裹体和稳定同位素组成的应用。

(3) APT 在数据解释与三维重构等方面有待进一步发展和完善。

中图分类号: P575.1; P617.9

文献标识码: A

战略性矿产是指对国家的经济、国防和战略性新兴产业发展至关重要的矿产资源。近年来, 随着新一代信息技术、高端装备制造等战略新兴产业的快速发展, 未来几十年全球对战略性矿产的需求将迅猛增长, 供需矛盾将日益突出^[1]。可以预见, 当下及未来很长一段时间内, 战略性矿产资源布局将成为大国博弈的“新战场”。为此, 各国纷纷制定并发布战略报告, 中国也于 2016 年发布《全国矿产资源规划(2016—2020 年)》, 将金、铀、锡、钴等 24 个

矿种列为战略性矿产^[2-3]。同时启动了一系列重大研究计划, 旨在摸清中国战略性矿产资源家底, 提升中国对战略性矿产的控制力和话语权^[4]。

确定成矿元素赋存状态及其源-运-聚的过程是建立战略性矿产成矿理论及分离理论的核心。然而, 与传统大宗矿产相比, 战略性矿产在矿床中常以“稀、细、伴”为主要特征: 地壳丰度极低(一般为 $\mu\text{g/g}$ 级以下)^[4], 多以元素伴生成矿^[5-6], 往往呈吸附、类质同象以及细小团簇或矿物包体等形式赋存在载体

收稿日期: 2023-07-30; 修回日期: 2023-08-16; 接受日期: 2023-09-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903003)课题“战略性矿产微区原位分析技术及应用”; 中国地质科学院基本科研业务费专项项目(JKYQN202312)

第一作者: 陶鹏, 博士研究生, 主要从事矿床方面的研究。E-mail: pengtao7778@163.com。

通信作者: 谢士稳, 博士, 副研究员, 主要从事岩石地球化学研究。E-mail: swxie210@163.com。

矿物中^[7-8]。这些特点对分析测试技术提出了更高的要求。前人采用电子探针(EPMA)等微束分析技术研究成矿元素赋存状态,取得许多有益成果^[9-12]。例如,Chen等^[9]采用EPMA对塔然高勒地区含铀砂岩中铀的赋存状态进行了详细的研究,该地区铀通常以铀矿物(主要为铀石)和吸附铀形式存在。EPMA分析结果表明,铀石可大致分为 Y_2O_3 含量小于1.0%和3.0%~7.3%两组,指示塔然高勒地区含铀砂岩至少遭受了两期不同成矿流体作用。员媛娇等^[10]对不同类型的毒砂和斜方砷铁矿进行了LA-ICP-MS和EPMA分析,发现Au在早阶段的毒砂中含量很高(平均含量 3.49×10^{-6}),而在晚阶段的毒砂中含量很低(平均含量 0.50×10^{-6}),并在晚阶段的斜方砷铁矿中富集(平均含量 602×10^{-6})。研究认为,在矿化早阶段,金主要以“不可见金”的形式赋存于硫化物中,后期受剪切变形作用的影响,“不可见金”经活化再迁移沉淀形成“可见金”赋存于晚阶段的斜方砷铁矿内部及其与毒砂的接触界面上^[10]。随着研究的深入,为了更加深入理解和认识成矿元素的富集和成矿过程,研究人员亟需从原子尺度揭示这些成矿元素的赋存状态和地球化学行为。

原子探针层析技术(APT)是一种在原子尺度上提供元素地球化学组成和三维断层扫描图像的技术。原子探针具有极高的空间分辨率($\sim 0.4\text{nm}$ 横向, $\sim 0.02\text{nm}$ 深度)和低的检出限($10\mu\text{mol/mol}$)^[13],能够测量体积 $<0.0007\mu\text{m}^3$ 的矿物的元素组成^[14],比其他高空间分辨率技术低4~6个数量级(图1)。原子探针层析技术至今已经发展了50多年,但最初原

子探针仅限于导电材料。二十世纪末至二十一世纪初,激光脉冲模式的应用使原子探针能够应用于半导体和绝缘材料^[15-19],局部电极原子探针(LEAP)的应用则将原子探针数据采集率、质量分辨率等几个关键性参数提高了几个数量级^[20]。目前绝大多数的地质应用APT工作是LEAP在激光辅助模式下进行的^[13]。近年来,原子探针独特的技术优势使其在地质研究中的作用越来越受到关注,在矿床研究中的优势也越来越凸显,已有一些重要的研究成果发表^[21-31];但从整体上看,其在矿床乃至地质学方面的应用仍处于起步阶段。由于原子探针样品制备、测试过程与以往的原位分析方法不同,本文对原子探针基本原理、感兴趣区域选择方法、针尖样品制备进行了阐述,并总结了近年来原子探针在矿床研究中的代表性应用成果及其潜在应用前景,以期为同行专家了解和利用原子探针提供一些参考。

1 原子探针层析技术主要工作原理

APT技术结合了场蒸发、飞行时间质谱仪和位敏探测器^[32],配置通常如图2a所示。实验在超高真空室中(10^{-11}Pa)进行,实验温度为20~80K。将针尖样品移动至局部电极前,并连接1~15kV的直流高压电源,在样品表面形成强电场,使样品处于待电离状态,电场强度与尖端形状有关^[33]。通过高压脉冲或激光脉冲技术使样品尖端的原子逃逸表面,触发场蒸发。高压脉冲技术要求样品具有一定的导电性,激光脉冲模式主要针对不导电样品(例如,大

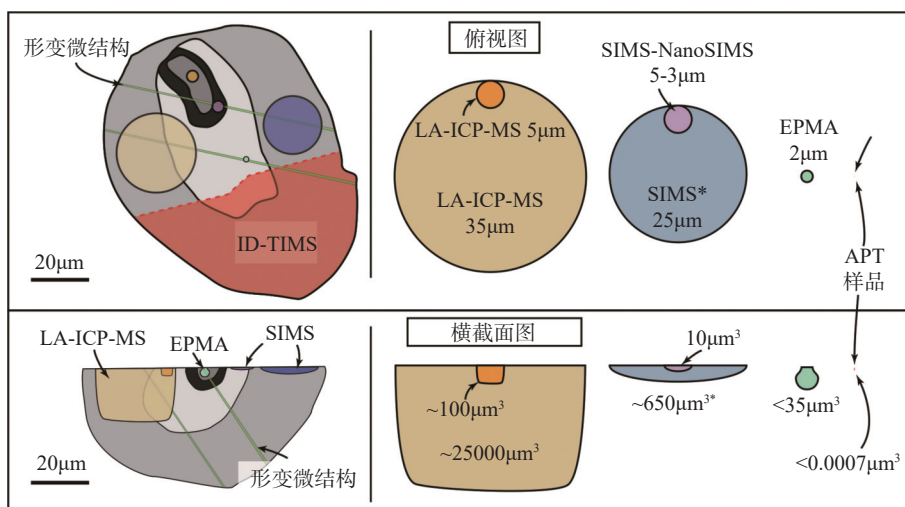


图1 常见微束分析技术的分析体积对比(据 Fougereuse 等^[14] 修改)

Fig. 1 Comparison of analysis volumes for common microanalysis techniques. Left side panel: each volume is represented on a schematic monazite grain (diagram to scale). APT is capable of measuring the isotopic compositions of minerals at the nanoscale for volumes $<0.0007\mu\text{m}^3$ (Modified from Fougereuse, et al^[14]).

多数地质样品)^[34]。蒸发的原子从尖端加速并经局部电极冲击位敏探测器。根据不同的飞行时间即可识别具有不同质荷比的离子,检测到的离子质荷比通常用质谱图表示(图2b)。根据某一元素计数与所有元素总计数的比值,即可得到该元素的原子百分含量。根据撞击位置还原样品中每个原子的原始三维位置,从而得到包含原子组成信息的原子点云(图2c)。实验过程中,样品的形貌、实验温度、激光脉冲的频率和能量等均会对质量分辨率、本底噪音等产生显著的影响,不合适的参数甚至会造成针尖的断裂。不同地质样品的物理性质(导电性、莫氏硬度等)和化学组成可能存在差异,为了获得高质量的数据,需要针对具体的科学问题和地质样品特征来对仪器采集参数进行优化。

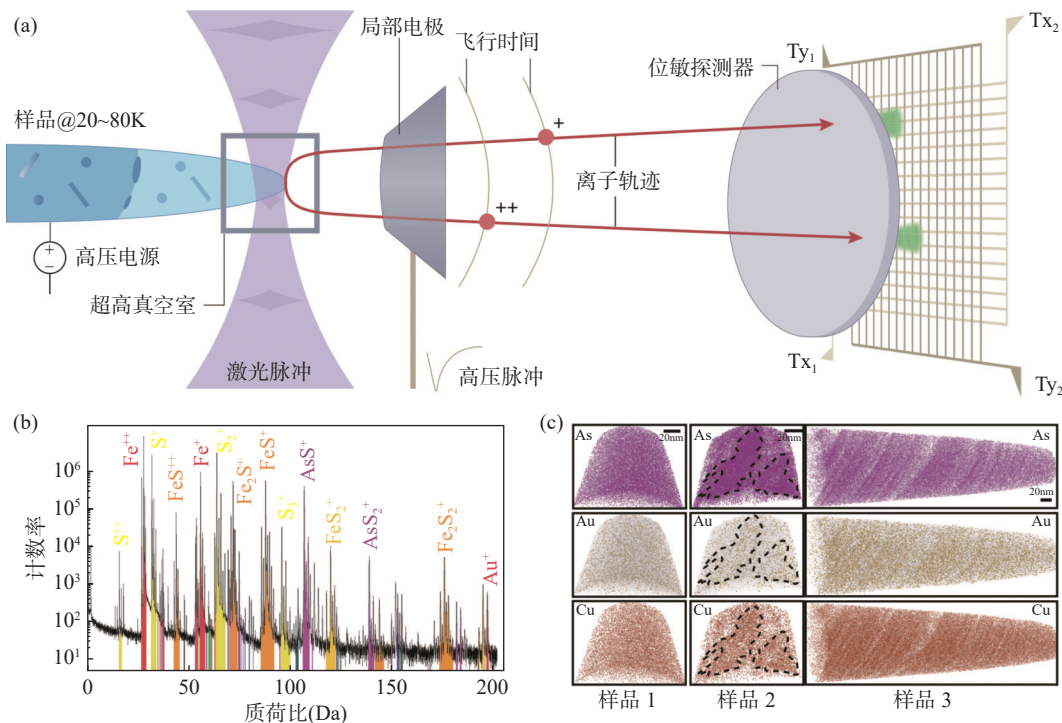
2 原子探针层析分析感兴趣区域选择与针尖样品制备

2.1 感兴趣区域选择

APT 针尖样品制备过程复杂(详见下文)和原子探针测试时间较长(每个针尖样品分析需几个至几

十个小时),使 APT 适合对样品中的特定特征区域开展针对性的研究,而不适用于批量的样品分析。因此,在开始原子探针针尖样品制备之前,需对样品有充分的了解,开展详细的多尺度分析测试工作,便于准确选取特定感兴趣的区域,如果特定位置选择出现偏差,很可能无法得到满意的结果。

对于天然地质样品,样品的选择、取样和前处理过程与其他测试技术类似,根据研究的需要磨制薄片或分选所需的单矿物,采用光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)等方法获取样品矿物组成和显微特征(图3)。后续根据研究目的的不同,可进一步对样品开展电子探针(EPMA)、纳米二次离子质谱(NanoSIMS)、电子背散射衍射(EBSD)和透射电镜(TEM)等分析。例如,对于元素分布不均匀或环带发育的样品,可运用 EPMA 或 NanoSIMS 开展元素面扫工作,再根据元素分布情况选取合适的位置制备 APT 针尖样品。晶界、位错等位置会造成元素的迁移和聚集,晶内元素迁移通常与这些结构有关。对这些区域开展研究,则需进行前期的 EBSD 分析工作,识别、获得界面(晶界)参数和检测塑性应变。



a—原子探针仪器工作原理图(据 Gault 等^[33]修改); b—原子探针分析质量谱峰图(据 Wu 等^[35]修改); c—原子探针样品元素分布图(据 Wu 等^[35]修改)。

a—Working principle of APT (Modified from Gault, et al^[33]); b—Mass spectrum by APT (Modified from Wu, et al^[35]); c—Distribution of elements by APT (Modified from Wu, et al^[35]).

图2 原子探针工作原理及分析结果示意图

Fig. 2 Schematic diagram of working principle and analysis results of APT.

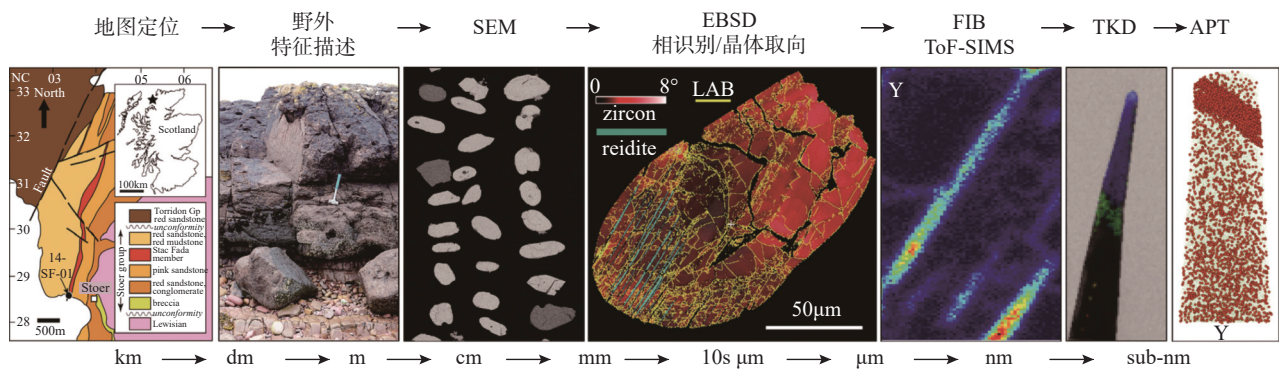


图3 地质样品用于 APT 分析前的表征工作流程(据 Reddy 等^[13] 修改)

Fig. 3 Characterization workflow of geological samples before APT analysis. Illustrated workflow starts with geological mapping and progresses through high spatial resolution techniques (Modified from Reddy, et al^[13]).

在聚焦离子束系统(Focused Ion Beam, FIB)制备的针尖样品完成后,还可以运用透射菊池衍射技术(Transmission Kikuchi Diffraction, TKD)直接对针尖样品进行表征,来确定针尖上晶界或位错的位置是否合适。

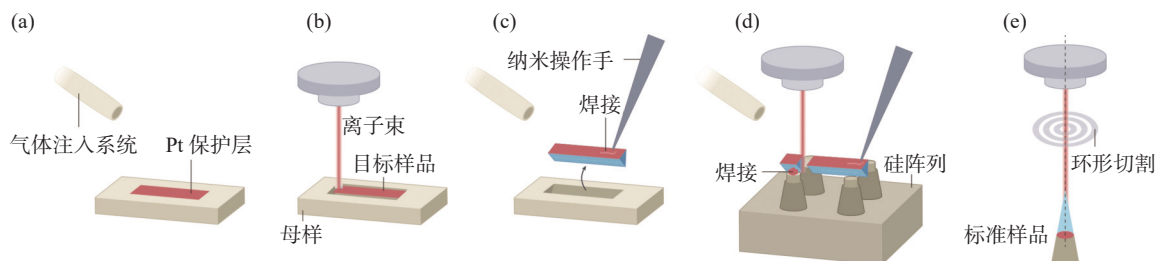
2.2 聚焦离子束系统(FIB)制备针尖样品

实现场蒸发需要 $\sim 10\text{V/nm}$ 量级的静电场,为了达到此条件,样品通常需要制成针尖的形状,尖端曲率半径在 $50 \sim 100\text{nm}$ 范围内。地质样品通常需要采用聚焦离子束系统(FIB)来切割和塑形样品^[36]。一般先用气体注入系统(Gas Injection System, GIS)在感兴趣区域镀上铂(Pt)保护层(图 4a),在保护层长边上、下两侧用离子束斜向下挖出“V”形槽,使底部分离,随后切断样品其中一侧(图 4b)。随后插入纳米操作手,用 GIS 系统将纳米操作手与样品焊接起来,再用离子束切断样品与母样相连的侧边,使其完全分离,移动机械手将样品提出(图 4c)。在硅阵

列上找到一个空的尖端,将提出的样品用 Pt 焊接在尖端上,再用离子束将其从长条样品上切断(图 4d),对样品另一侧同样进行 Pt 沉积以增强焊接效果。重复此步骤,直至将所有样品都固定在硅阵列的尖端上。将焊接在硅阵列尖端的样品顶端垂直于离子束,根据样品硬度选择合适的参数进行环形切割,直到样品尖端直径小于 100nm (图 4e),最后用离子束在低电压下进行“离子清洗”和精细抛光,以减少非晶层和离子注入对后续原子探针测试的影响。

3 原子探针层析技术在矿床中的应用

大多战略性关键矿产成矿元素(如 Au、Ga、Ge 等)具有“稀、细、伴”的特征,通常含量极低,独立矿物小而少,不易被直接观察到^[4]。APT 在开展细小物质的化学组成和成矿元素的赋存形式等方面具有得天独厚的优势。以下从成矿元素赋存状态、纳米尺度包裹体和稳定同位素组成三个方面介绍 APT 在矿床学中的代表性应用成果。



a—样品表面目标微区 Pt 气相沉积; b—切割目标微区; c—纳米操作手提取目标样品; d—将目标样品固定在 APT 专用的硅阵列尖端上; e—对样品进行环形切割和精细抛光。

a—Pt deposition of target microzone on the sample surface; b—Cut the target microzone; c—Target sample is extracted by micromanipulator; d—Immobilize target sample on APT-specific silicon array tips; e—Circular cutting and fine polishing of target sample.

图4 制备 APT 针尖样品流程(据 Gault 等^[33] 修改)

Fig. 4 Processes for the preparation of APT tip sample (Modified from Gault, et al^[33]).

3.1 研究成矿元素赋存状态

成矿元素的赋存状态是矿床研究的重要方向之一,确定成矿元素的赋存状态不仅可以指示成矿元素寄主矿物的晶体生长过程和环境,对研究成矿元素的迁移形式、富集机制和回收工艺等也均具有重要的意义^[22,35,37-39]。APT成功地从原子尺度揭示了成矿元素三种主要的赋存状态:均匀分布、纳米颗粒和在低角度晶界、位错处富集^[21-25]。

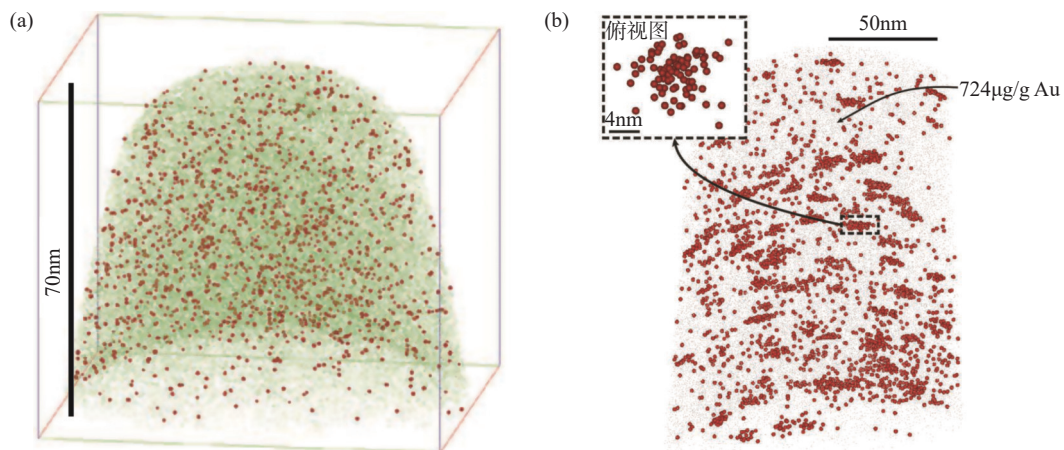
黄铁矿和毒砂是金矿中“不可见金”的主要载体,关于这种金在硫化物中的赋存状态,主要有两种观点:结构金^[40](以合金的形式存在于晶格中)和微纳米金颗粒^[41]。Gopon等^[21]结合APT与EPMA对卡林型金矿中的黄铁矿进行了微量元素赋存状态分析,结果表明,金以分散的晶格结合合金的形式分布在富砷的过度生长边内(图5a),而不是金纳米团簇。Gopon等^[21]认为砷进入黄铁矿结构引起晶格点缺陷,点缺陷的出现促进了金的扩散,从而增强了黄铁矿容纳金的能力,这可能是晶体中可以容纳一定量的金而无需形成纳米颗粒的原因。

Fougerouse等^[22]首次对毒砂中金的分布进行了APT分析,识别出约70个金纳米团簇(图5b)。与将金分布与金浓度联系起来的模型相反,他们认为毒砂中金的掺入受晶体生长速率的控制,缓慢的生长速率促进金纳米团簇的形成,而快速的生长速率导致金的均匀分布,这与不同生长速率条件下元

素的迁移能力有关。

关键元素Ge通常与闪锌矿伴生,闪锌矿中的元素Ge通常被认为赋存在晶格中,并且基于微观尺度分析的相关趋势,前人对几种替代机制进行了讨论^[42-43]。Fougerouse等^[23]研究者结合APT、EBSD和激光诱导击穿光谱(LIBS)研究,发现Ge可存在于闪锌矿的晶体结构中(图6a),也可以灰锗矿纳米颗粒的形式分布在闪锌矿中(图6b)。灰锗矿纳米颗粒可能在变质作用和变形过程中从闪锌矿中出溶而成。纳米颗粒的存在可能使闪锌矿在晶体塑性变形过程中硬化,并有助于在变质过程中保留Pb-Zn矿床的关键元素资源。

除上述两种赋存形式外,Fougerouse等^[24]利用APT对江南造山带黄金洞造山型金矿中的载金黄铁矿开展了精细研究,识别出“不可见金”的一种新的赋存机制——在黄铁矿低角度界面富集。对富Au区域内的低角度晶界进行APT分析,发现该晶界由一系列平行展布的、相隔10~15nm的富集微量元素(Ni、Cu、As、Pb、Sb、Bi和Au)的条带组成(图7中a,b),位错中微量元素原子总量达4.5%,远高于基体(1.3%),Au在位错中的含量为 253 ± 26 ppma(parts per million atomic,百万分之一原子)。从三维的角度看,Au原子并没有形成较大的致密的团块,说明Au不太可能以纳米颗粒形式存在。剖面分析表明(图7中c,d),相对于基体中的As,位错中的

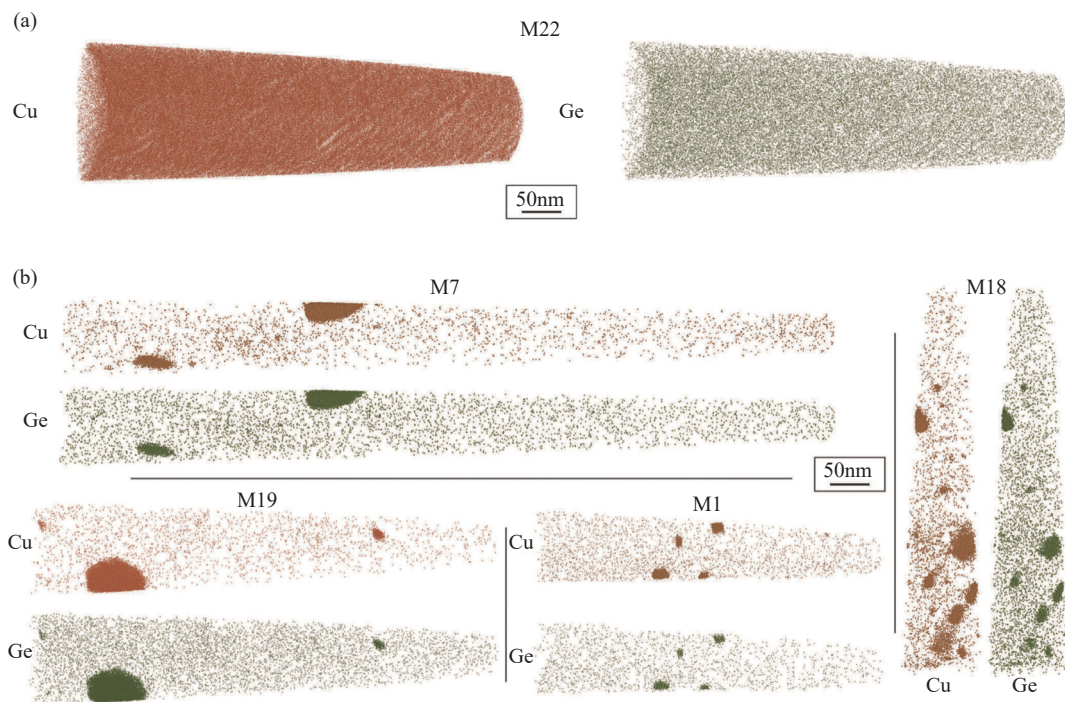


a—黄铁矿富砷边部的APT三维原子图,每个球体代表一个原子,红色为Au,绿色为As。Au原子均匀分布(据Gopon等^[21]修改);b—毒砂中Au的APT三维原子图,每个球体代表一个Au原子。Au原子呈簇状分布,团簇之间相互分离。左上角插图为最大金团簇的俯视图(据Fougerouse等^[22]修改)。

a—APT 3D atom map of the arsenic-rich rim of Pyrite. Each sphere represents an atom, red is Au, green is As. The Au atoms are evenly distributed (Modified from Gopon, et al^[21]). b—APT 3D atom map of the Au in arsenopyrite. Each sphere represents an Au atom. Au atoms are segregated in clusters. The top left illustration is 5nm slice through the largest Au cluster (Modified from Fougerouse, et al^[22]).

图5 结构金和微纳米金颗粒

Fig. 5 Structurally bound Au and discrete nanoparticles of Au.



a—Saint-Salvy 样品的 APT 三维原子图，每个球体代表一个原子。Cu 和 Ge 呈细条带状分布；b—Arre 样品的 APT 三维原子图，每个球体代表一个原子。Cu 和 Ge 不均匀分布，呈灰锗矿纳米颗粒。

a—APT 3D atom maps of the Saint-Salvy specimen M22. Each sphere represents an atom. Cu and Ge are distributed in fine bands. b—APT 3D atom maps of the Arre specimens M1, M7, M18 and M19. Each sphere represents an atom. The Cu and Ge distribution is heterogeneous with nanoscale clusters of briartite ($\text{Cu}_2(\text{Zn, Fe})\text{GeS}_4$).

图6 锗在闪锌矿中不同的赋存状态(据 Fougereuse 等^[23] 修改)

Fig. 6 Different occurrence states of Ge in sphalerite (Modified from Fougereuse, et al^[23]).

As 发生了富集(约 1.3% ~ 2.0%), 而周围区域的 As 亏损(约 1.3% ~ 1.0%)。黄铁矿低角度界面上 As 的富集规律可以用位错迁移过程中的缺陷-杂质双扩散驱动模型(Dislocation-impurity Pair Model)来解释, 并根据黄铁矿中 Au 和 As 地球化学行为的相似性推测位错中观察到的 Au 富集也可能与此有关。在其他元素赋存状态相关研究中也观察到类似现象, 晶体发生塑性变形, 产生了位错、堆垛层错和低角度晶界, As 和 Co 在这些结构处富集, 这可能是缺陷-杂质双扩散驱动模型等多种扩散机制共同作用的结果^[25]。

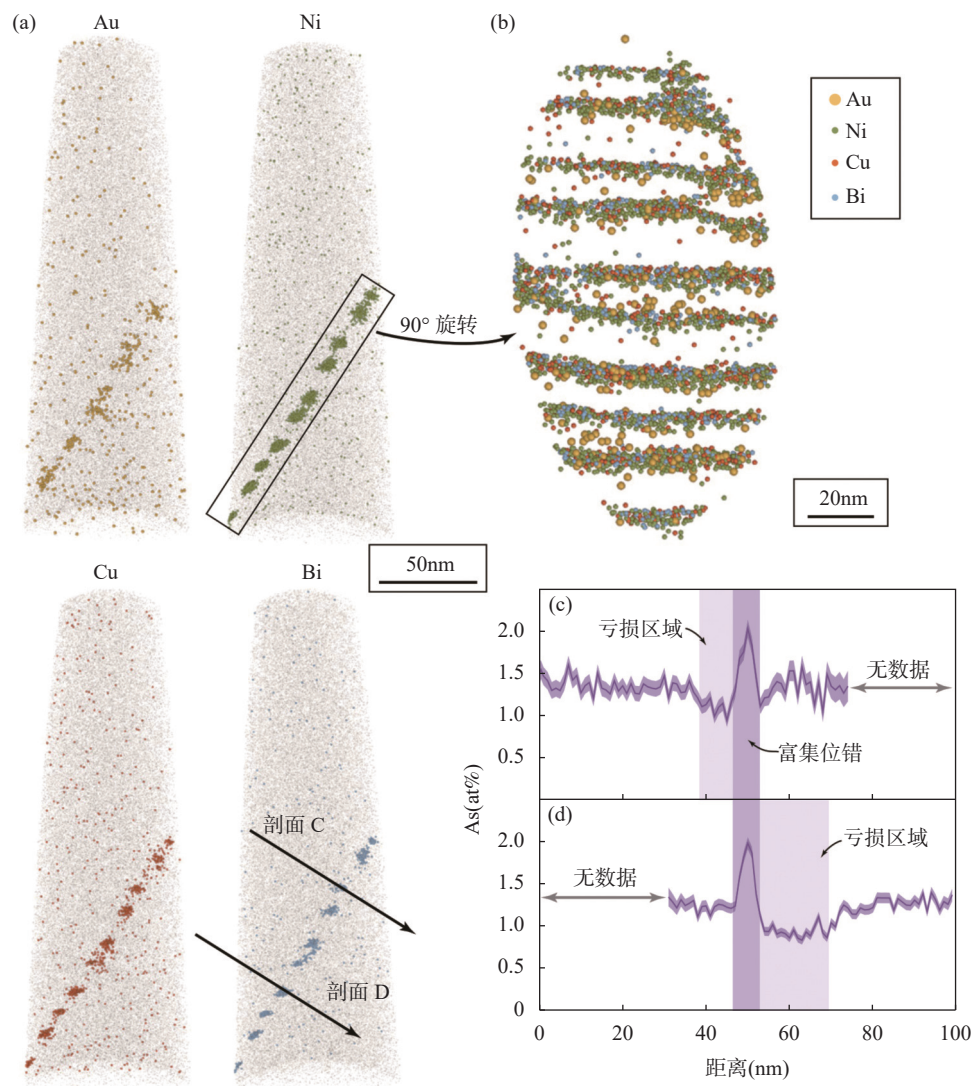
3.2 研究纳米尺度包裹体

流体包裹体是近年来研究地质流体, 尤其是成矿流体的关键途径。流体包裹体研究不仅可以获得成矿流体的物理化学条件及其来源与组成, 还有助于了解流体运移和沉淀机制, 为识别矿床类型、构建成矿模式提供直接证据^[44-46]。最近, APT 也被尝试用于揭示纳米包裹体的化学组成^[26-28, 47]。

Bömer 等^[26] 研究了低硫化型浅成热液 Au-Ag-Te 矿床中黄铁矿 Te 的分布情况, APT 和 TEM 分析

结果表明, 晶内的纳米级裂纹中存在纳米碲化物包裹体。Bömer 等^[26] 认为, 碲化物包裹体可能以熔体形式进入黄铁矿, 这会在晶体中产生明显的结构薄弱区, 促进裂纹的形成和沿这些裂纹的碲化物的再活化, 从而形成沿裂纹分布的纳米碲化物包裹体。

微量元素、流体和晶体缺陷的相互作用在晶体对外加应力的响应中起着至关重要的作用。流体包裹体通常被认为有助于矿物中的晶体塑性变形。最近, Dubosq 等^[27] 提出在变形过程中, 流体包裹体可以诱导矿物的机械硬化。APT 分析结果显示黄铁矿中富含 As、O、Na 和 K 的纳米级流体包裹体与富集 As 的位错连接(图 8)。据此, Dubosq 等^[27] 提出一种流体硬化模型: 在晶体塑性变形过程中, 位错被固定在流体包裹体上, 引发微量元素从流体包裹体向晶体缺陷的管道扩散, 从而导致它们的稳定和局部硬化。这项研究促进了人们对纳米结构和杂质在相对低温变形过程中的相互作用的理解, 从而能够深入了解地球上更大规模的传质过程。Dubosq 等^[28] 还利用 APT 技术分析记录了黄铁矿样品中的纳米级流体包裹体, 其由 As 隔离壳和富 O($\text{H}_2\text{O}/\text{FeO}$)核组



a、b—每个球体代表一个原子。低角度晶界面由近水平的富集 Au、Ni、Cu 和 Bi 的位错组成；c、d—砷的一维浓度曲线，只显示位错一侧或另一侧的亏损。at% 为原子百分含量。

a, b—Each sphere represents an atom. Low-angle boundary plane is composed of sub-horizontal Au-, Ni-, Cu-, and Bi-enriched dislocations;

c, d—One-dimensional (1-D) concentration profiles for As showing depletion on one side of dislocation or the other, exclusively. “at%” represents the atomic percent.

图7 低角度晶界的纳米级成像(据 Fougereuse 等^[24] 修改)

Fig. 7 Nanoscale imaging of low-angle boundary (Modified from Fougereuse, et al)^[24].

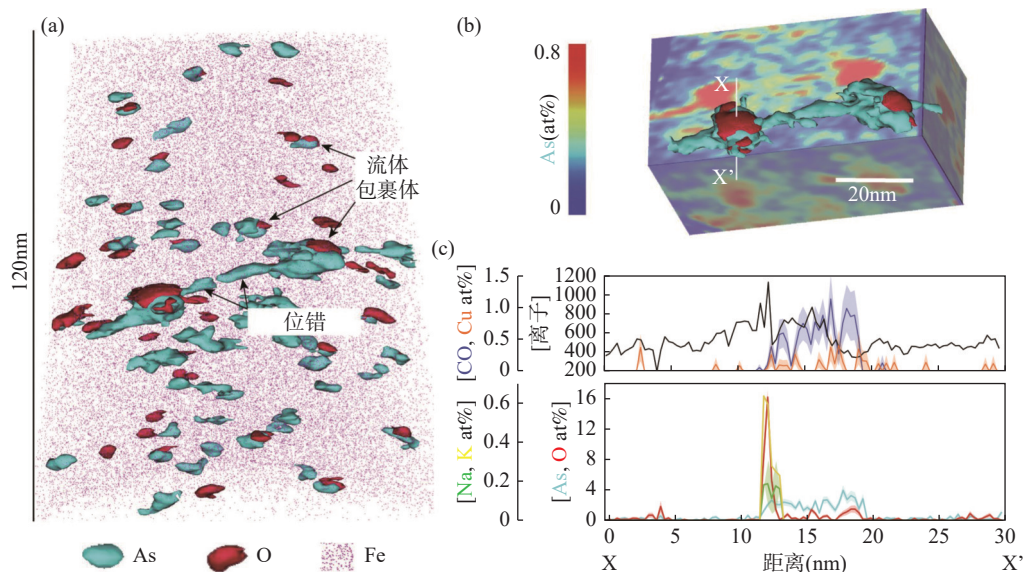
成,并通过模拟 APT 实验证实了这一点。这些发现对地球科学(构造地质学、地球化学、矿物学、地质年代学、经济地质学),材料科学(金属、陶瓷、聚合物)和分析显微镜具有重大的跨学科影响。

3.3 研究稳定同位素组成

与揭示细小样品元素组成和元素三维成像相比,稳定同位素分析可能不是 APT 测试的优势。尽管通过原子探针测试获得的同位素比值误差通常较大,但其在稳定同位素领域仍有很好的应用前景^[29-31]。目前运用 APT 开展稳定同位素研究的报道较少,该

节介绍了 APT 黄铁矿硫同位素的研究,同时也列出了行星科学中金刚石碳同位素和磷酸盐矿物氯同位素研究结果,这些研究可能会对进一步运用 APT 开展矿床样品稳定同位素分析提供一些启发。

Gopon 等^[21] 利用 APT 技术研究了卡林型金矿中含金黄铁矿边缘和核部硫同位素的相对差异,报道了一种运用黄铁矿的原子探针数据确定硫同位素比值的方法,该方法说明了黄铁矿核部与富砷的黄铁矿边缘之间³⁴S/³²S 的相对差异。这种差异证实了所观察到的黄铁矿核-边结构是由于沉积或岩浆热



a—样品的 APT 三维重构图显示了 Fe、As 和 O 元素的组成，揭示了球状高密度特征(流体包裹体)和一个连接两个较大的流体包裹体的线性特征(位错)；b—分别沿 x 、 y 和 z 轴的 As 的二维等值线图裁剪位错周围的感兴趣区域，显示了沿位错及其连接的流体包裹体升高的 As 浓度；c—流体包裹体(X-X')上的成分剖面证实了 As 和 O 含量的升高，并显示了内部的 Na 和 K 含量变化。at% 为原子百分含量。

a—Reconstruction of APT specimen displays the distribution of Fe (pink dots), As (turquoise isosurfaces) and O (red isosurfaces) compositions, revealing globular high-density features (fluid inclusions) and one linear feature linking two larger high-density features. b—Clipping of region of interest surrounding linear feature with 2D contour plots of As along x -, y -, and z -axes revealing elevated As concentration along the linear feature and linked high-density features. c—Composition profiles across a high-density feature (X-X') confirming the elevated As- and O-rich compositions and revealing Na and K within the feature. “at%” represents the atomic percent.

图8 流体包裹体的纳米级成像(据 Dubosq 等^[27] 修改)

Fig. 8 Nanoscale imaging of fluid inclusions (Modified from Dubosq, et al^[27]).

液核和热液边的两阶段生长所致，而不是来自不断演化的热液流体的沉淀。但由于 APT 固有的相对较低的计数统计量以及对硫主峰的干扰，从 APT 数据得出的硫同位素受到限制，只能获得黄铁矿核部与边缘之间 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 的相对差异，而无法确定黄铁矿中准确的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。因此，Gopon 等在上述实验的基础上，通过结合模拟数据和黄铁矿同位素标准物质，改进了从 APT 数据中获取定量 $\delta^{34}\text{S}$ 测量值的方法^[29]。该方法解决了导致同位素分析不准确且不一致的人为选择峰宽以及背景校正算法等问题，校正了飞行时间单次命中数据，建立了黄铁矿中硫同位素的分析标准。通过对标准样品的测试，测试的 $\delta^{34}\text{S}$ 与推荐值相差在 $\pm 5\%$ 以内。

直径约 3nm 的陨石纳米金刚石的天体物理起源可以从 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比值中推断出来。为了获得具有统计意义的测量结果，并最大限度地减少所有信号损耗源，Lewis 等^[30]采用 APT 技术对镶嵌在 Pt 层之间的陨石纳米金刚石进行了分析，测量了一组具有统计学意义的小纳米(<100)金刚石团簇。研究展示来自陨石纳米金刚石和地球标准样品的新数据，

来自标准样品的数据揭示了两种影响对分散在 Pt 基体中的纳米金刚石和碳同位素测量的仪器误差，来自陨石纳米金刚石的数据并没有显示相对于标准样品的显著同位素异常。含钙的磷酸盐矿物的元素和氯同位素组成是火星挥发性物质以及火星内生岩浆和热液历史的关键记录者。大多数火星陨石都有外源撞击产生的变形和变质作用的明确证据，但这些冲击变质过程对含钙的磷酸盐矿物中氯同位素记录的影响尚未得到评估。Darling 等^[31]测试了单次冲击变质对火星陨石中磷灰石氯同位素系统的影响。APT 数据显示，富氯和缺陷较多的纳米边界具有较高的负的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值(平均值为 $-15\pm 8\%$)。研究结果表明，冲击变质作用会对磷灰石的化学成分和氯同位素记录产生重大影响，这主要是由于冲击熔化和再结晶过程中氯迁移的结果。以上工作为矿床研究中细小颗粒同位素分析、纳米尺度同位素分馏提供了参考。

4 结语与展望

迄今为止，原子探针在矿床学中的应用主要集

中在成矿元素赋存状态的分析上,实现了之前难以想象的原子尺度元素分布的三维可视化,为人们理解和解释成矿过程提供了新的视角。而在纳米尺度包裹体和稳定同位素组成方面,原子探针应用成果虽不如前者丰富,但也取得了一些重要的全新认识,表现出良好的应用前景。

原子探针在矿床学领域发展迅速,但在实际应用中仍有很多问题有待解决。原子探针样品分析体积极小,分析结果不能代表整体样品的信息。原子探针样品特定定位点的定位需与现有的多种、多尺度表征技术相结合,才能够实现特定感兴趣区域的选择,这既耗时又昂贵。质谱中总是存在本底噪音,这些噪音会对样品的成分测定和偏析测量产生影响。此外,天然矿床样品往往具有复杂的结构和化学组成,在质谱图中分布着令人眼花缭乱的与元素种类和分子种类相关的谱峰,导致不同离子谱峰相互重叠,难以准确标定出谱峰对应的离子。非导电性质、针尖形貌、测试基准温度等可能会导致质谱峰出现明显的“拖尾”,导致质量分辨率降低,背景升高。因

此,所需信号的优化以及这些复杂谱峰的正确解释是当前亟需解决的问题。不同矿物晶界物理化学性质上的差异、微裂隙以及解理等会引起测试过程中样品断裂。由于电离效率的差异,针尖样品中若存在不同矿物相或含有纳米尺度矿物或流体包裹体,会导致高电离效率的相优先场蒸发,引起针尖表面凹凸不平。这种凹凸不平的表面容易产生离子轨迹畸变,导致在三维重构阶段很难准确恢复不同相的形貌。尽管目前原子探针在拓展矿床学的应用中仍然存在很多有待解决的问题,但可以预见的是,随着技术的不断进步,原子探针将变得更加普及和易于使用。

目前原子探针在矿床中的研究主要围绕与金矿相关的黄铁矿或其他化学组成相对简单的矿物开展,但随着越来越多的矿床研究人员关注原子探针,将有更多类型、结构和化学组成更加复杂的矿床样品应用该技术进行深入研究,这些研究可能会改变甚至彻底颠覆人们对矿床学领域一些基础科学问题的认知。

Atom Probe Tomography (APT) and Its Application in Ore Deposits

TAO Peng^{1,2}, XIE Shiwen^{2*}, LONG Tao², MA Mingzhu², CHE Xiaochao²

(1. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The development history, working principle, selection method of region of interest, and needle tip sample preparation of APT are described briefly.
- (2) The applications of APT in occurrence state of ore-forming elements, nano inclusion and stable isotope composition are summarized.
- (3) APT needs further development and improvement in data interpretation and 3D reconstruction.

ABSTRACT

Atom Probe Tomography (APT) is a test analysis technique that provides quantitative three-dimensional element and isotope analysis at subnanometer resolution, with extremely high spatial resolution and low detection limits^[13]. Compared with traditional geological analysis techniques, APT has unique technical advantages, which can be used to analyze the elemental composition of minerals $<0.0007\mu\text{m}^3$ in volume^[14], reveal the complexity of mineral composition at the nanoscale, and provide a new understanding of the geological evolution process.

APT has been in development for over 50 years, and continuous technological advancements have led to its wider application range. At the beginning of APT design, it was only used for conductive materials. From the end of the 20th century to the beginning of the 21st century, the application of laser pulse mode enabled APT to be applied

to semiconductors and insulating materials^[15-19], and the application of Local Electrode TM Atom Probe (LEAP) improved several key parameters such as the data acquisition rate and mass resolution of APT by several orders of magnitude^[20]. At present, most of the geological application work of APT is carried out by LEAP in laser-assisted mode^[13]. In recent years, the unique technical advantages of APT have attracted increasing attention in geological research, and their advantages in ore deposit research have become more prominent. Some important research results have been published^[21-31]. However, on the whole, its application in ore deposits and even geology is still in its infancy.

The development history, basic principle, selection method of area of interest and needle tip sample preparation of APT are briefly introduced in this paper. Based on this, representative application achievements of APT in ore deposit research by domestic and foreign scholars in recent years are collected and summarized. In ore deposit research, APT is mainly applied in three aspects: the occurrence states of ore-forming elements, nanoscale inclusions, and stable isotope composition^[21-31]. At present, most research results focus on the analysis of the occurrence status of ore-forming elements, especially pyrite or other minerals with simple chemical composition related to gold deposits. APT has successfully revealed three main occurrence states of ore-forming elements on the atomic scale: uniform distribution, nanoparticle and enrichment at low angle grain boundaries and dislocations^[21-25]. For example, gold can be uniformly distributed in the form of dispersed lattice bound gold in the arsenic-rich overgrowth rim of pyrite^[21], and can form nanoclusters of different sizes in arsenopyrite^[22]. It can also host in the low angle boundary of pyrite related to deformation^[24]. In terms of nano inclusions and stable isotope composition, the research mainly focuses on pyrite nano fluid inclusions and S isotopes^[26-31]. For example, nano telluride inclusions along pyrite fractures in low-sulfidation type epithermal Au-Ag-Te deposit^[26] and the method for obtaining quantitative $\delta^{34}\text{S}$ measurement value from APT datasets of pyrite^[29]. The relevant results are shown in Fig.E.1. So far, the applications of APT in ore deposits research have mainly focused on the occurrence state of ore-forming elements, achieving three-dimensional visualization of atomic scale element distribution that was previously unimaginable, providing a new perspective for people to understand and explain the ore-forming process. In terms of nano inclusions and stable isotope composition, although the applications of APT are not as rich as the former, some important new understandings have been obtained, showing a good application prospect.

While APT is rapidly developing in the field of ore deposits, there are still many problems to be solved in its practical application. For example, the extremely small sample volume, time-consuming selection of specific areas, the background noise carried by the mass spectrometry itself, the correct interpretation of complex spectral peaks, and the accuracy of data three-dimensional reconstruction. However, it is foreseeable that with the continuous progress of technology, APT will become more popular and easier to use, increasing numbers of deposit researchers will pay attention to APT, and more ore deposit samples with complex types, structures and chemical compositions will apply this technology for in-depth research, which may change or even completely subvert our understanding of some basic scientific problems in ore deposits.

KEY WORDS: atom probe tomography; ore deposit research; atomic scale; three-dimensional reconstruction; ore-forming elements

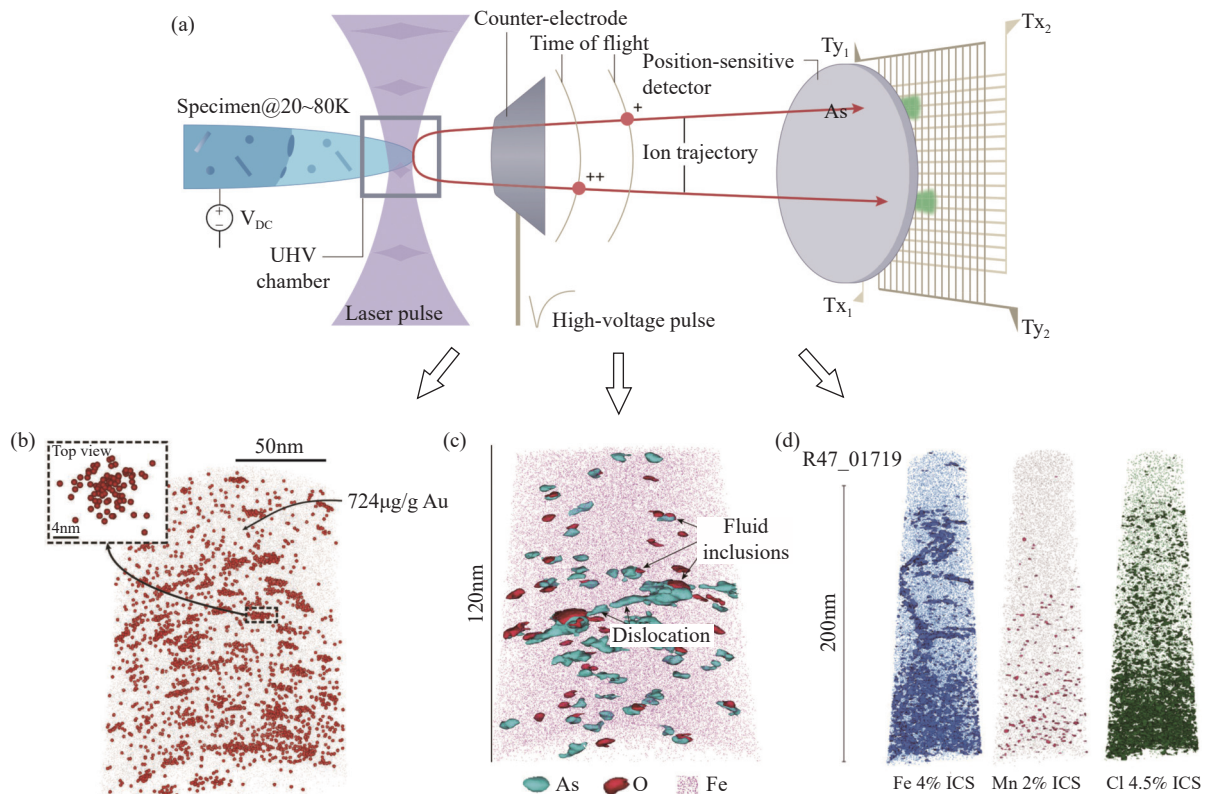


Fig. E.1 The working principle of APT and its representative applications in ore deposits research. a—Working principle of APT. Modified from Gault, et al^[33]; b—APT 3D atom map of the Au in arsenopyrite. Each sphere represents an Au atom. Au atoms are segregated in clusters. The top left illustration is 5nm slice through the largest Au cluster. Modified from Fougere, et al^[22]; c—Nanoscale imaging of fluid inclusions. Reconstruction of APT specimen displays the distribution of Fe (pink dots), As (turquoise isosurfaces) and O (red isosurfaces) compositions, revealing globular high-density features (fluid inclusions) and one linear feature linking two larger high-density features. Modified from Dubosq, et al^[27]; d—APT datasets from R47_01719 chlorapatite. Selected isoconcentration surfaces (ICS) are shown for each whole dataset (Fe=blue, Cl=green, Mn=red). Modified from Darling, et al^[31].

参考文献

- [1] 李文昌, 李建威, 谢桂青, 等. 中国关键矿产现状, 研究内容与资源战略分析[J]. 地学前缘, 2022, 29(1): 1-13.
Li W C, Li J W, Xie G Q, et al. Critical minerals in China: Current status, research focus and resource strategic analysis[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(1): 1-13.
- [2] 蒋少涌, 赵葵东, 姜海, 等. 中国钨锡矿床时空分布规律, 地质特征与成矿机制研究进展[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3730-3745.
Jiang S Y, Zhao K D, Jiang H, et al. Spatiotemporal distribution, geological characteristics and metallogenic mechanism of tungsten and tin deposits in China: An overview[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3730-3745.
- [3] 涂家润, 卢宜冠, 孙凯, 等. 应用微束分析技术研究铜钴矿床中钴的赋存状态[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 226-238.
Tu J R, Lu Y G, Sun K, et al. Application of microbeam analytical technology to study the occurrence of cobalt from copper-cobalt deposits[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 226-238.
- [4] 侯增谦, 陈骏, 翟明国. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3651-3652.
Hou Z Q, Chen J, Zhai M G. Current status and frontiers of research on critical mineral resources[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3651-3652.
- [5] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106-111.
Zhai M G, Wu F Y, Hu R Z, et al. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2): 106-111.
- [6] London D. Rare-element granitic pegmatites[J]. Reviews in Economic Geology, 2016, 18: 165-194.

- [7] 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 1-424.
Tu G Z, Gao Z M, Hu R Z, et al. The Geochemistry and Ore-forming Mechanism of the Dispersed Elements[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 1-424.
- [8] 李超, 王登红, 屈文俊, 等. 关键金属元素分析测试技术方法应用进展[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 658-669.
Li C, Wang D H, Qu W J, et al. A review and perspective on analytical methods of critical metal elements[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 658-669.
- [9] Chen L L, Chen Y, Feng X X, et al. Uranium occurrence state in the Tarangaole area of the Ordos Basin, China: Implications for enrichment and mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 115: 103034.
- [10] 员媛娇, 范成龙, 吕喜平, 等. 电子探针和 LA-ICP-MS 技术研究内蒙古浩尧尔忽洞金矿床毒砂矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 211-225.
Yun Y J, Fan C L, Lyu X P, et al. Application of EPMA and LA-ICP-MS to study mineralogy of arsenopyrite from the Haoyaoerhudong gold deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(2): 211-225.
- [11] Deol S, Deb M, Large R R, et al. LA-ICPMS and EPMA studies of pyrite, arsenopyrite and loellingite from the Bhukia—Jagpura gold prospect, Southern Rajasthan, India: Implications for ore genesis and gold remobilization[J]. *Chemical Geology*, 2012, 326: 72-87.
- [12] 汪超, 王瑞廷, 刘云华, 等. 陕西商南三官庙金矿床地质特征, 金的赋存状态及矿床成因探讨[J]. 矿床地质, 2021, 40(3): 491-508.
Wang C, Wang R T, Liu Y H, et al. Geological characteristics, modes of occurrence of gold and genesis of San'guanmiao gold deposit, Shangnan, Shaanxi Province[J]. *Mineral Deposits*, 2021, 40(3): 491-508.
- [13] Reddy S M, Saxey D W, Rickard W D A, et al. Atom probe tomography: Development and application to the geosciences[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(1): 5-50.
- [14] Fougereuse D, Kirkland C L, Saxey D W, et al. Nanoscale isotopic dating of monazite[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(4): 637-652.
- [15] Perea D E, Lensch J L, May S J, et al. Composition analysis of single semiconductor nanowires using pulsed-laser atom probe tomography[J]. *Applied Physics A*, 2006, 85: 271-275.
- [16] Larson D J, Alvis R L, Lawrence D F, et al. Analysis of bulk dielectrics with atom probe tomography[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2008, 14(S2): 1254-1255.
- [17] Bachhav M, Danoix R, Danoix F, et al. Investigation of wüstite (Fe_{1-x}O) by femtosecond laser assisted atom probe tomography[J]. *Ultramicroscopy*, 2011, 111(6): 584-588.
- [18] Pérez-Huerta A, Laiginhas F, Reinhard D A, et al. Atom probe tomography (APT) of carbonate minerals[J]. *Micron*, 2016, 80: 83-89.
- [19] Larson D J, Prosa T J, Perea D E, et al. Atom probe tomography of nanoscale electronic materials[J]. *Mrs Bulletin*, 2016, 41: 30-34.
- [20] Ulfig R M, Larson D J, Kelly T F, et al. Performance advances in LEAP systems[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2014, 20(S3): 1120-1121.
- [21] Gopon P, Douglas J O, Auger M A, et al. A nanoscale investigation of Carlin-type gold deposits: An atom-scale elemental and isotopic perspective[J]. *Economic Geology*, 2019, 114(6): 1123-1133.
- [22] Fougereuse D, Reddy S M, Saxey D W, et al. Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy[J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(8): 1916-1919.
- [23] Fougereuse D, Cugerone A, Reddy S M, et al. Nanoscale distribution of Ge in Cu-rich sphalerite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 346: 223-230.
- [24] Fougereuse D, Reddy S M, Aylmore M, et al. A new kind of invisible gold in pyrite hosted in deformation-related dislocations[J]. *Geology*, 2021, 49(10): 1225-1229.
- [25] Dubosq R, Rogowitz A, Schweinar K, et al. A 2D and 3D nanostructural study of naturally deformed pyrite: Assessing the links between trace element mobility and defect structures[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2019, 174(9): 72.
- [26] Börner F, Keith M, Fougereuse D, et al. Between defects and inclusions: The fate of tellurium in pyrite[J]. *Chemical Geology*, 2023: 121633.
- [27] Dubosq R, Rogowitz A, Schneider D A, et al. Fluid inclusion induced hardening: Nanoscale evidence from naturally deformed pyrite[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2021, 176(2): 15.
- [28] Dubosq R, Gault B, Hatzoglou C, et al. Analysis of nanoscale fluid inclusions in geomaterials by atom probe tomography: Experiments and numerical simulations[J]. *Ultramicroscopy*, 2020, 218: 113092.
- [29] Gopon P, Douglas J O, Meisenkothen F, et al. Atom

- probe tomography for isotopic analysis: Development of the $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ system in sulfides[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2022, 28(4): 1127–1140.
- [30] Lewis J B, Isheim D, Floss C, et al. $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -ratio determination in nanodiamonds by atom-probe tomography[J]. *Ultramicroscopy*, 2015, 159: 248–254.
- [31] Darling J R, White L F, Kizovski T, et al. The shocking state of apatite and merrillite in shergottite Northwest Africa 5298 and extreme nanoscale chlorine isotope variability revealed by atom probe tomography[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 293: 422–437.
- [32] 王碧雯, 李秋立. 原子探针工作原理及其在地球科学中的应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(6): 1108–1118.
- Wang B W, Li Q L. An introduction to principle of atom probe and its applications in Earth sciences[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(6): 1108–1118.
- [33] Gault B, Chiaramonti A, Cojocaru-Mirédin O, et al. Atom probe tomography[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, 1(1): 51.
- [34] Saxey D W, Moser D E, Piazzolo S, et al. Atomic worlds: Current state and future of atom probe tomography in geoscience[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 148: 115–121.
- [35] Wu Y F, Fougereuse D, Evans K, et al. Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics[J]. *Geology*, 2019, 47(7): 641–644.
- [36] Miller M K, Russell K F, Thompson K, et al. Review of atom probe FIB-based specimen preparation methods[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2007, 13(6): 428–436.
- [37] Hough R M, Noble R R P, Reich M. Natural gold nanoparticles[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 42(1): 55–61.
- [38] McLeish D F, Williams-Jones A E, Vasyukova O V, et al. Colloidal transport and flocculation are the cause of the hyperenrichment of gold in nature[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(20): e2100689118.
- [39] Petrella L, Thébaud N, Fougereuse D, et al. Nanoparticle suspensions from carbon-rich fluid make high-grade gold deposits[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3795.
- [40] Cabri L J, Chrysosoulis S L, de Villiers J P R, et al. The nature of “invisible” gold in arsenopyrite[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1989, 27(3): 353–362.
- [41] Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(10): 1359–1366.
- [42] Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(16): 4761–4791.
- [43] Johan Z. Indium and germanium in the structure of sphalerite: An example of coupled substitution with copper[J]. *Mineralogy and Petrology*, 1988, 39: 211–229.
- [44] 韩英, 王京彬, 祝新友, 等. 广东凡口铅锌矿床流体包裹体特征及地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013(1): 81–86.
- Han Y, Wang J B, Zhu X Y, et al. The characteristics and its geological significance of the fluid inclusion in the Fankou lead-zinc deposit, Guangdong[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013(1): 81–86.
- [45] 倪培, 范宏瑞, 丁俊英. 流体包裹体研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, 33(1): 1–5.
- Ni P, Fan H R, Ding J Y. Progress in fluid inclusions[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2014, 33(1): 1–5.
- [46] 李晓东, 张艳, 韩润生, 等. 流体包裹体研究进展及其在矿床学中的应用[J]. *地质论评*, 2022, 68(6): 14.
- Li X D, Zhang Y, Han R S, et al. Research progress of fluid inclusions and its application in ore deposit[J]. *Geological Review*, 2022, 68(6): 14.
- [47] Taylor S D, Gregory D D, Perea D E, et al. Pushing the limits: Resolving paleoseawater signatures in nanoscale fluid inclusions by atom probe tomography[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2022, 599: 117859.