

# 金红石微量元素电子探针分析\*

王娟<sup>1</sup> 陈意<sup>2, 3\*\*</sup> 毛骞<sup>2</sup> 李秋立<sup>2</sup> 马玉光<sup>2</sup> 石永红<sup>1</sup> 宋传中<sup>1</sup>

WANG Juan<sup>1</sup>, CHEN Yi<sup>2, 3\*\*</sup>, MAO Qian<sup>2</sup>, LI QiuLi<sup>2</sup>, MA YuGuang<sup>2</sup>, SHI YongHong<sup>1</sup> and SONG ChuanZhong<sup>1</sup>

1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009

2. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029

3. 中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101

1. School of Resource and environment Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

2. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese of Academy of Science, Beijing 100029, China

3. CAS Center for Excellence in Tibetan Plateau Earth Sciences, Beijing 100101, China

2016-11-21 收稿, 2017-02-03 改回.

Wang J, Chen Y, Mao Q, Li QL, Ma YG, Shi YH and Song CZ. 2017. Electron microprobe trace element analysis of rutile. *Acta Petrologica Sinica*, 33(6):1934–1946

**Abstract** Synthetic oxides are commonly used as the monitor standards for the trace element analysis of rutile by Electron Probe Microanalyzer (EPMA). Systematic analyses of rutile standards are still lacking. In this study we present a detailed EPMA analysis (CAMECA SXFive) on nine elements (Al, Si, Ti, Fe, Cr, Zr, V, Nb and Ta) in the rutile standard R10. Ti and Si are used as monitor elements. To improve the analytical precision and reduce the detection limit, we have critically adjusted the acceleration voltage, beam current and counting time, and have deducted the interference peak signals. Our results show that the concentrations of Zr ( $780 \pm 29 \times 10^{-6}$ ) (1SD,  $n = 25$ ), Nb ( $2799 \pm 66 \times 10^{-6}$ ), V ( $1276 \pm 33 \times 10^{-6}$ ), Fe ( $4309 \pm 34 \times 10^{-6}$ ) and Cr ( $718 \pm 31 \times 10^{-6}$ ) are well consistent with those analyzed by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) or Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) within the error range. EPMA analysis in this study exhibits good stability. From a one-month monitoring period, the variations of Nb, Zr, and Cr are within  $\pm 10\%$ , whereas the variations of V and Fe are within  $\pm 5\%$ . Our modified techniques improved the analytical precisions of V, Nb and Fe in rutile. The analytical precision of Zr in this study would not significantly affect the results yielded by the Zr-in-rutile thermometer. Therefore, EPMA trace element analysis is an effective approach to understand the formation mechanisms of rutile. The techniques that can potentially improve the analytical precisions of Ta and Fe<sup>3+</sup> analyses in rutile are also discussed.

**Key words** Rutile; Trace element; Electron probe microanalyzer (EPMA); Zr-in-rutile thermometers

**摘要** 金红石电子探针微量元素分析一般以人工合成的氧化物来作为监测标样,尚较缺乏对金红石标样进行系统地测试分析。本文运用 CAMECA SXFive 电子探针对金红石标样 R10 进行微量元素分析,根据金红石中主要微量元素在地质学中的应用,本次共分析了 Al、Si、Ti、Fe、Cr、Zr、V、Nb、Ta 等 9 个元素, Ti、Si 元素作为本次分析的监测元素。本文通过调整加速电压和电流、背景和峰值测试时长以及干扰谱峰处理等来提高微量元素分析精度和准确度。分析结果显示,其中, Zr ( $780 \pm 29 \times 10^{-6}$ ) (1SD,  $n = 25$ )、Nb ( $2799 \pm 66 \times 10^{-6}$ )、V ( $1276 \pm 33 \times 10^{-6}$ )、Fe ( $4309 \pm 34 \times 10^{-6}$ )、Cr ( $718 \pm 31 \times 10^{-6}$ ) 的分析结果与二次离子质谱 (SIMS) 和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 的推荐值在误差范围内一致。大部分元素数据波动范围在 10% 以内, V、Fe 元素的数据波动范围仅在 5% 以内。V、Nb 和 Fe 测试精度比前人电子探针分析结果有较大提高。金红石 Zr 测试误差传递给金红石 Zr 温度计给出的温度误差一般  $< 22^\circ\text{C}$ 。本文还对金红石 Zr 温度计应用、提高 Ta 元素分析精度和准确度、金红石 Fe<sup>3+</sup> 分析等问题进行了探讨。

\* 本文受国家自然科学基金项目(41490614, 41272073)资助。

第一作者简介: 王娟, 女, 1991 年生, 博士生, 构造地质学专业, E-mail: 2015010080@mail.hfut.edu.cn

\*\* 通讯作者: 陈意, 男, 1981 年生, 博士, 副研究员, 主要从事变质岩石学研究, E-mail: chenyi@mail.iggcas.ac.cn

关键词 金红石;微量元素;电子探针分析;Zr 温度计

中图法分类号 P575.1;P578.47

## 1 引言

金红石是变质岩中常见的定年副矿物之一,稳定温压范围非常宽泛,低可至绿片岩相,高可达麻粒岩和榴辉岩相(Meinhold, 2010; Bakun-Czubarow *et al.*, 2005; Ewing *et al.*, 2013)。此外,金红石也在一些岩浆岩和沉积岩中出现。金红石也是高场强元素和过渡元素(如 Nb、Ta、V、Cr、Fe、W 等)的重要载体,长期以来受到许多地质学家的重视(Brenan *et al.*, 1994)。沉积岩中金红石中部分微量元素如 Nb、Cr、V 的含量与其原岩存在继承关系,可用于判断原岩类型(Preston *et al.*, 2002; Zack *et al.*, 2004a, b; Meinhold, 2010; Triebold *et al.*, 2007, 2012)。更重要的是,金红石中 Zr 含量与其形成温度存在良好的线性关系,因此可依据金红石中的 Zr 含量为基础建立温度计(Zack *et al.*, 2004a; Watson *et al.*, 2006; Ferry and Watson, 2007; Tomkins *et al.*, 2007),该温度计已被广泛运用于变质岩石学研究(Blackburn *et al.*, 2011; Cruz-Urib *et al.*, 2014; Cave and Stepanov, 2015)。此外,金红石的 V 和 Fe 可以作为氧逸度指标(Sutton *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2014; Addy and Garlick, 1974),Al 和 Si 在超高压条件下可作为压力指示标志(Escudero and Lagenhorst, 2012; Escudero and Langenhorst, 2012),Nb 和 Ta 可以反演大陆地壳演化和俯冲带熔流体演化过程(Xiao *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014; Dohmen *et al.*, 2009)。金红石中微量元素的诸多用途,决定了它在岩石学研究中的重要地位(Fialin *et al.*, 1997, 1999)。

金红石微量元素分析多通过 LA-ICP-MS 来实现。金红石在大多数变质岩中粒度较小,且常含有硅酸盐包裹体和钛铁矿出溶体,在这种情况下,岩相学观察和分析分辨率显得尤为重要。在测试微量元素时,LA-ICP-MS 存在束斑尺寸大、测试有损、污染样品、基底效应大、标样属性与测试样品不匹配等局限性,往往满足不了很多变质岩中的金红石的测试需求。此外,质谱仪工作的 Ar 气( $^{40}\text{Ar}$ )与金红石中的 Ti ( $^{50}\text{Ti}$ )和 Zr( $^{90}\text{Zr}$ )可能产生质量叠加,从而影响金红石中低含量 Zr 的测试精度(张贵宾和张立飞, 2011)。再者,LA-ICP-MS 原位分析时,因束斑尺寸限制,可能无法区分环带所引起的部分微量元素含量的差异(肖益林等, 2011; Merlet *et al.*, 1990),并且通常难以准确测定金红石中的 Fe 和 Cr 含量(Luvizotto *et al.*, 2009)。

电子探针分析(EPMA)具有高分辨率( $< 2\mu\text{m}$ )、低成本、无损无污染、基底效应小等优点,测试时可以通过 Metals 和 Oxides 标样联合校正实现更加严密的基底校正。此外,电子探针的 X-射线能谱图和背散射(BSE)图像是确定金红石

类型(基质、包体)及与金红石共生矿物类型的最有效方法(Luvizotto *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2010)。近年来,部分地质学者开始重视 EPMA 在测试分析微量元素中的运用(Luvizotto *et al.*, 2009; 陈振宇等, 2009; 肖益林等, 2011; 王汝成等, 2005; 余金杰等, 2006),其对于含量高于  $10 \times 10^{-6}$  的微量元素具有较高的可靠性,并且可通过合理选择测试通道和晶体(CH-Crystal)、调整峰值测试时间(peakT)与背景测试时间(backgT)、扣除干扰谱峰(PHA、Overlap Progress)等多种方式合理降低特定元素的检测限,提高测试的准确度和精度。然而,电子探针测试金红石微量元素结果通常略低于 LA-ICP-MS 的测试结果(Xiao *et al.*, 2006; Meinhold, 2010)。另一方面电子探针还存在标样匹配缺陷,例如 Zr 元素只用人工合成矿物  $\text{ZrO}_2$  来监测,仅仅用主量元素矿物来监测微量元素可能导致较大的误差,监测标样还应选择微量元素含量较高的金红石。因此,在建立合理的电子探针分析方法的基础上,还需对金红石标准样品来检验分析结果。

Luvizotto *et al.* (2009)对金红石标样 R10 进行了一系列的研究,结果显示 LA-ICP-MS、SIMS 和 EPMA 的测试结果相对一致。然而,以往的金红石电子探针分析大多使用  $5\mu\text{m}$  束斑,无法充分体现电子探针的高分辨优势,且 Nb、V、Fe 等元素分析误差较大(Luvizotto *et al.*, 2009)。本文试图建立最小束斑(Focus)电子探针分析精确测试金红石微量元素的方法,并选择大分光晶体针对重要微量元素进行分析。本文测试结果表明,电子探针分析可在兼顾高效和高分辨率的同时,实现对金红石部分重要微量元素的精确分析。

## 2 金红石标样 R10 简介

R10 作为本次分析的主要样品,是采自于挪威南部耶尔斯塔地区的一颗巨大金红石单晶,形态相对规则,粒径约为  $4.5 \times 4\text{mm}$ ,除部分区域存在出溶现象外,整体相对均匀。Luvizotto *et al.* (2009)对 R10 进行了详细的分析,包括 SIMS、LA-ICP-MS 和 EPMA 研究。大量研究表明 R10 成分较为均一,且各微量元素含量均较高,适宜作为定年和微量元素分析的标样(Luvizotto *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2015)。本文电子探针分析选择了成分均一的核部区域,且均避开了出溶区域。在对金红石的研究中,前人将 R10 多用于 U-Pb 定年(Kooijman *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2011; Xia *et al.*, 2013; Rocholl *et al.*, 2000)和 Lu-Hf 同位素(Li *et al.*, 2015)的监测标样,只有极少数研究将 R10 作为金红石 Zr 含量的监测标样(Kooijman *et al.*, 2012)。因电子探针分析微量元素时受检测限和分析误差限制,故学者们对其测试微量元素的可行性和可靠性并无过多探讨。本文试图以 R10 作为标样,建立合理的电子探针分析方法,实现对金红石部分重要微量元

表1 电子探针微量元素测试条件

Table 1 EPMA conditions for trace element analysis of rutile R10

测试条件		Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Zr	Nb	Ta	
	测试晶体	TAP	TAP	LIF	LIF	LLIF	LLIF	LPET	LPET	LLIF	
	测试通道	CH1	CH1	CH2	CH2	CH3	CH2	CH5	CH5	CH3	
SX Five	特征 X 射线	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	La	La	La	
20kV	峰位测试时长 (s)	120	240	10	120	120	120	240	120	240	
200nA	背景测试时长 (s)	60	120	5	60	60	60	120	60	120	
0 $\mu$ m	BG +	800	1000	1000	500	500	500	750	600	900	
	BG-	800	1500	1000	500	500	500	750	600	900	
	重叠峰线系				Ti Kb				ZrLb6		
	检出限(平均值)	30	18	353	42	77	63	59	72	105	

注:BG+, BG-分别为峰位两侧扣除的背景值

表2 电子探针相关参数:X-ray、晶体、通道、特征 X 射线能量值

Table 2 EPMA parameters including X-ray, analyzing crystals, channels, as well as the energy of characteristic X-ray

元素	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Zr	Nb	Ta					
原子序数	13	14	22	23	24	26	40	41	73					
特征 X 射线	Ka	Ka	Ka	La	Ka	La	Ka	La	Ka	La	La	Ma		
谱仪驱动范围 (mm)	TAP	90.7	77.5		235.8	191.2	66	62.2	78.9					
	PET	228.3	88.1	80.2	73.4	62.1	194.4	183.4	232.3					
	LIF		191.2	174.2	159.3	134.8			105.8					
特征 X 射线激发能量值 (KeV)	1.49	1.74	4.51	0.45	4.85	0.51	5.42	0.57	6.4	0.71	2.04	2.17	8.15	1.71

素(如 Zr、Nb、Cr、Fe、V、Ta 等)的分析检测。

### 3 金红石微量元素分析方法构建

本次实验在中国科学院地质与地球物理研究所完成,仪器型号为 CAMECA SXFive,测试基本条件为:20kV 电压,200nA 电子束流,1 $\mu$ m 束斑(表 1)。测试样品为金红石标样 R10。Luvizotto *et al.* (2009)详细阐述、论证了金红石标样 R10 的均匀性及其作为金红石标准样品的可靠性。然而,前人的研究中仅仅给出了分析测试的平均误差,并未涉及单点分析误差(Luvizotto *et al.*, 2009; 陈振宇等, 2009)。众所周知,平均分析误差与测试基数关系密切,因此并不能够完全展示分析数据的实际精度。为了更进一部提高分析测试精度和数据可靠性,本次 R10 分析测试时,本文除给出平均误差和检测限外,一并给出单元素的单点分析误差。

本次测试主要对标样 R10 中 Al、Si、V、Cr、Fe、Zr、Nb、Ta、Ti 等元素进行定量分析。在分析测试过程中,为避免分析时的位置落在包体和裂缝上,特将 Ti 和 Si 作为检测元素,并将 Si > 300  $\times 10^{-6}$  和 Ti 含量异常的数据舍弃。

#### 3.1 加速电压和电流

因电子探针的检测限较高,在使用电子探针分析微量元素时,需依据元素(原子序:Z)激发能量值选择合适的加速电压和探针电流。电子束轰击样品表面时,会产生多种电子信号,如二次电子、背散射电子、俄歇电子、特征 X 射线等,其

中特征 X 射线是电子探针测试分析矿物的关键所在。一般来说,当元素的原子序数  $Z < 32$  时我们通常选用 15kV 的加速电压, $Z > 32$  时多选用 20kV,即常规的地质样品 15kV 的加速电压可以满足需求。然而在分析微量元素时,需综合考虑所有元素,如本次测试中 Al、Si、V、Cr、Ti、Fe 的  $Z < 32$ , Zr、Nb、Ta 的  $Z > 32$ 。在相同加速电压下,密度大的样品具有较小的交互作用范围,如 Al > Fe;在相同原子序数下,加速电压越低其交互作用范围越小,激发的能量就越少,如 Fe:20kV > 15kV > 10kV。由此可知,电子探针分析主量或微量元素时,如何选择合适的加速电压对所测试的元素至关重要。据表 2, Ta(L $\alpha$ )、Fe(K $\alpha$ )、Cr(K $\alpha$ ) 元素的 X 特征射线激发能量值分别为 8.146、6.403 和 5.415,而在常规钨灯丝/六硼化镧电子枪的电子探针分析测试中,我们为获得更为精确的定量数据,通常需要根据所测微量元素在寄主矿物中的相对含量将加速电压设置为临界激发能量值的 2~4 倍。并且,在测试未知样品时,加速电压需要大于分析样品内所有元素的临界激发能量值。因此,在本次实验过程中,为兼顾金红石 R10 中各微量元素的激发能量,我们认为选择临界激发能量值 2~3 倍的激发电压较为合适,故本次实验加速电压选用 20kV。

探针电流(probe current)是电子探针分析的又一主要控制因素,吸收电流大小直接关系到特征 X 射线信号的强弱。在加速电压不变的情况下,当束流变化范围不大时,其特征 X 射线强度与束流完全成正比。通常在测试微量元素时,探针电流在 10~100nA 范围内,才能获得较强的特征 X 射线信号。因本次测试分析的元素中  $Z > 32$  的元素较多,结合前人

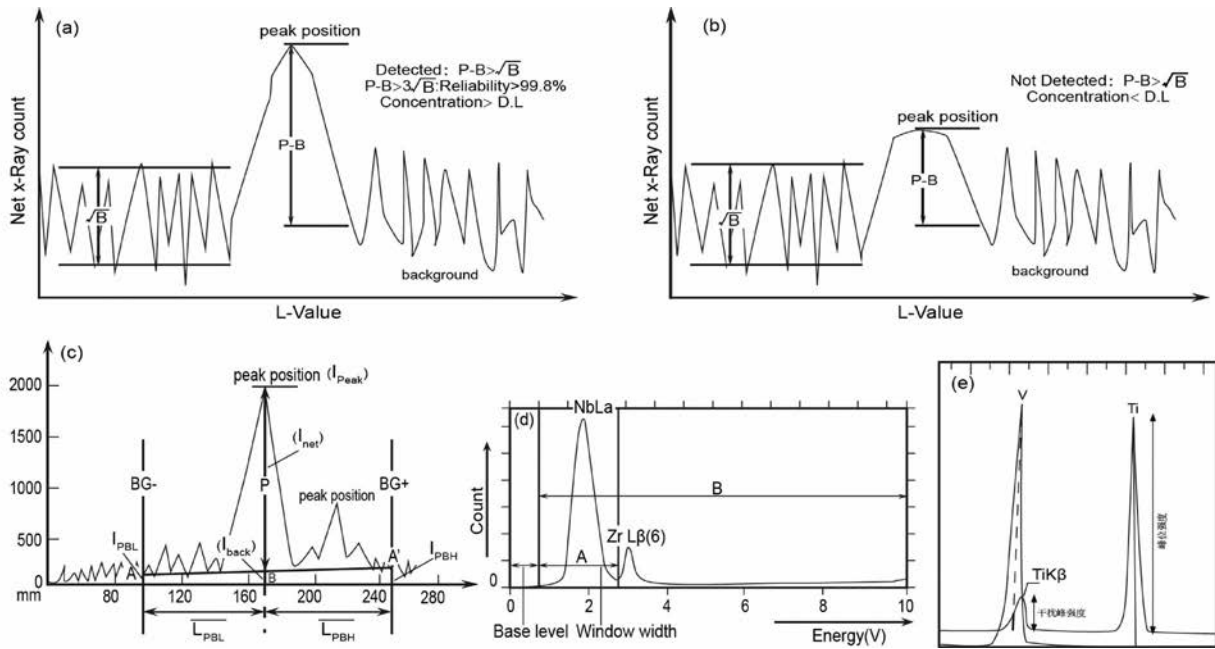


图1 电子探针部分参数之间的联系

(a,b)峰背比(P/B)与测试准确度的相关性(引自 JEOL 公司内部资料库);(c)背景扣除原则与准确度的相关性;(d)重叠峰的剥离方法(PHA);(e)重叠峰校正

Fig.1 The relationship between peak position and background value

(a, b) correlation between the ratio of P/B and analytical precision; (c) correlation between background reduction and analytical precision; (d) the principle of PHA/overlap process; (e) overlapping peak correction

分析测试条件(Luvizotto *et al.*, 2009),本次电子探针 R10 分析的探针电流为 200nA。

### 3.2 通道和晶体选择

谱仪移动范围(L value)对微量元素的分析具有重要影响,L value 值的大小分别对应短波长和长波长的特征 X 射线。通常波长越短计数频率越低,反之计数频率越高。然而,电子探针上不同谱仪的 L value 值上下限并不相同,主要分为三类(H, XCE, FCS),本文只对其中的两类进行说明(H 和 XCE 型配有两块分析晶体,FCS 型配有四块分析晶体)。第一类为高强度谱仪(XCE type),其 L value 值为 61.5 ~ 260mm;第二类为高分辨率谱仪(H type),其 L value 值为 86.5 ~ 240.5mm。通常较小的 L value 值具有高强度、低分辨率和小峰背比值(P/B)的特点,L value 值大则具有低强度、高分辨率和大峰背比值的特点。分析测试过程中通常难以兼顾特征 X 射线高分辨率和高计数强度。当元素含量在 3% ~ 20%时,加速电压、探针电流以及标样选择等均适即可。当元素含量 < 1%时,特征 X 射线高分辨率则尤为重要,因为它是区分不同元素的特征 X 射线波长的前提。以 Ta 为例,Ta 在晶体 LIF 的 L Value 值为 232.306mm,计数强度较小,分辨率较高;在晶体 TAP 的 L Value 值为 78.682mm,计数强度较大,分辨率较低。金红石 R10 中 Ta 元素含量相对较低(~400 × 10<sup>-6</sup>),高分辨率对于含量较少的元素相对比

较适宜,因此本文中使用晶体 LIF 分析微量元素 Ta(表 2)。综上所述,在使用电子探针测试微量元素时需慎重选择测试通道(CH)和晶体(表 1),通常 L Value 值应选择在该通道晶体极限值的中间值为宜。例如,Ti 元素在电子探针 PET 晶体上的 L value 值为 88.07mm,而在晶体 LIF 上的 L value 值为 191.20mm。据晶体的 L value 值极限分类可知,88.07mm 太过接近上限,干扰因素较多(如背底干扰等)。因此,Ti 元素更适合使用晶体 LIF 进行测试分析。

### 3.3 计数时间

影响电子探针检测限的另一个参数是峰背比(P/B),峰背比大则其检测线较低,更容易探测,准确度较高(图 1a)。而微量元素因含量较低,P/B 较小,峰值和背景值难以区分,因此其实际含量将低于检测限(图 1b)。故使用电子探针测试微量元素时,需选择合适的探针电流、适当的峰值测试时长(peakT)和背景值测试时长(backgT),从而降低特定元素的检测限,加大峰背比,提高测试的精确度。如图 1a 所示,样品中某元素的含量高,则其很容易被探测,尤其是当 P-B > 3 时,分析结果的可靠性将大于 99.8%。如图 2 所示,当 Ta 元素的峰值测试时长为 120s,背景测试时长为 60s 时,其检测限为 147 × 10<sup>-6</sup>,测试误差为 41 × 10<sup>-6</sup>。当我们将峰值测试时长设置为 240s,背景测试时长设置为 120s 时,其检测限为 105 × 10<sup>-6</sup>,测试误差为 29 × 10<sup>-6</sup>,测试的精度有所提高。

表3 金红石标样 R10 微量元素 ( $\times 10^{-6}$ ) 电子探针分析结果Table 3 Trace element concentrations ( $\times 10^{-6}$ ) of the standard rutile R10 obtained by Cameca SX Five

测点	Si	1 $\sigma$	V	1 $\sigma$	Fe	1 $\sigma$	Zr	1 $\sigma$	Nb	1 $\sigma$	Cr	1 $\sigma$	Ta	1 $\sigma$
1	84	5	1237	15	4318	29	764	19	2908	31	685	66	431	87
2	126	5	1267	15	4358	29	767	19	2775	31	719	66	434	87
3	83	5	1240	15	4210	29	798	19	2775	31	722	66	496	87
4	76	5	1246	14	4288	31	802	19	2766	31	679	66	328	87
5	109	5	1258	15	4287	29	764	19	2747	31	692	66	430	87
6	161	5	1238	15	4319	29	786	19	2748	31	754	66	351	87
7	136	5	1267	15	4298	29	807	19	2769	31	697	66	298	87
8	155	5	1273	15	4285	29	793	19	2704	31	777	66	298	87
9	76	5	1265	14	4290	29	827	19	2657	31	713	66	471	87
10	145	5	1305	15	4328	29	803	19	2756	31	762	66	311	87
11	142	5	1279	15	4351	29	826	19	2732	31	717	66	526	87
12	158	5	1274	15	4271	29	777	19	2794	30	681	66	383	87
13	86	5	1339	15	4328	29	786	19	2799	30	691	66	377	87
14	116	5	1321	15	4389	29	788	19	2793	31	697	66	397	87
15	156	5	1307	15	4303	29	813	19	2809	31	720	66	319	87
16	101	5	1299	14	4335	29	741	19	2924	31	706	66	587	87
17	92	5	1318	14	4316	29	742	19	2933	31	696	66	423	87
18	121	5	1291	15	4293	29	741	19	2875	31	691	66	605	87
19	116	5	1300	17	4294	29	736	19	2862	31	776	66	492	87
20	94	5	1204	16	4335	29	741	19	2823	31	719	66	335	87
21	82	5	1310	17	4297	29	756	19	2866	31	701	66	474	87
22	94	5	1289	15	4292	29	791	19	2810	31	717	66	414	87
23	283	5	1222	18	4327	29	815	19	2768	31	751	66	375	87
24	180	5	1289	18	4318	29	766	19	2797	31	775	66	372	87
25	139	5	1266	15	4291	29	772	19	2791	31	742	66	373	87

当测试时长到达一个临界值后,其检测限和测试误差将不会随着测试时长而降低。背景值的扣除(BG $\pm$ )是提高测试精确度的另一个重要措施(图1c),通过定性分析数据我们可以扣除合适的背景值,背景值的选择原则是避开其他峰位的干扰,合理加大P/B。如果所测元素的默认峰位与其他元素存在重叠现象,BG $\pm$ 应选择没有重叠峰的位置,并且应避开该元素或其他元素峰位的边部。

### 3.4 干扰峰扣除

除上述几点外,提高测试的准确度还需谨慎区分部分元素X射线线系之间的干扰。一般来讲,Nb与Zr、V与Ti之间存在线系干扰,因此在为元素选择测试通道时应尽量避免将该组元素放置同一通道内。然而,PHA(脉高分析器)或重叠峰扣除(Overlap Process)可以较好地处理该类问题。其中PHA可根据元素的能量强度将干扰峰分开,电子探针内部重叠峰扣除系统也可通过校正因子实现其目的。因本次分析过程中NbL $\alpha$ 与ZrL $\beta$ (6)、VK $\alpha$ 与TiK $\beta$ 之间存在线系干扰,故以此二者为例(图1d, e):NbL $\alpha$ 与ZrL $\beta$ (6)之间线系能量级悬殊,这有利于重叠峰扣除。在设置PHA时,以元素的能量值为基准,通过脉高分析器确定相应Base和Window的参数,并将该参数设置为测试条件,将该通道对应元素下的Filter模式从积分模式(Int;所有大于Base的脉冲信号全部接收(图1d, B区域))修改为微分模式(Diff;只有位于

Window width(图1d, A区域)的脉冲信号才可被探测)。如图1d所示,当使用PHA之后,只有A部分的能量被探测,即只有NbL $\alpha$ 的信号被探测,而非包含了ZrL $\beta$ (6)的B部分。ZrL $\beta$ (6)的能量值将不在Base和Window值之间,从而可与NbL $\alpha$ 分开,因此结果数据中的Nb含量是扣除Zr之后的真实含量。再者,V元素的K $\alpha$ 线与Ti元素K $\alpha$ 的计数强度相当(图1e),作为干扰峰的TiK $\beta_1$ 的计数强度则远低于VK $\alpha$ 。然而,TiK $\beta_1$ 与VK $\alpha$ 无论是L value值或者能量值均十分较为接近,如V K $\alpha$ 的能量为4.95keV, TiK $\beta_1$ 的能量为4.93keV。因此,电子探针内部重叠峰校正系统能更好实现干扰峰剥离。当干扰峰与分析元素的峰位十分接近时,可通过内部系统获得一个比率进行合理校正。如图1e所示,分别测试标样V和Ti以获得线系的相关信息,通过电子探针内部重叠峰扣除程序校正后,定量分析结果输出的即为V元素的真实含量。因此,本次测试中各干扰元素之间均进行了重叠峰扣除,理论上不存在其他元素峰位叠加。

## 4 测试结果

### 4.1 标样 R10 微量元素分析

此次分析的矿物为金红石标样 R10,测试的主要元素为Zr、Nb、Cr、V、Fe、Ta,共测试25个点(表3和表4)。本文将Zr、Nb、Cr、V、Fe、Ta等元素的含量、误差以及检测限与Luvizotto *et al.* (2009)的测试结果进行了一系列的对比(图3-图8)。

表4 本文电子探针分析金红石 R10 与前人分析结果对比

Table 4 Summary of all analyses of rutile R10

数据来源	Luvizotto <i>et al.</i> (2009)												本次试验数据							
	EPM Heidelberg (55 analyses)				EPM Gottingen (20 analyses)				SIMS (32 analyses)				ID-MC- ICP-MS		LA-ICP- MAS		EPM CAMECA SX Five (25 analyses)			
仪器型号	Min	Max	Avg	Std	Min	Max	Avg	Std	Min	Max	Avg	Std	Rim	Core	Avg	Std	Max	Min	Avg	Std
Si																	283	76	124	45
V					833	1283	991	107							1279	27	1339	1204	1276	33
Cr	611	797	716	48	651	755	710	29									777	679	719	31
Fe	2926	4570	4240	296	3553	4513	4255	271									4389	4210	4309	34
Zr	731	914	811	43	760	888	811	34	782	898	823	29	768.9	787.9	759	4	827	736	780	29
Nb	2490	3073	2864	134	2071	2578	2423	120	2411	2841	2695	118	2592	2725	2845	19	2933	2657	2799	66

注: bdl 为低于检测限, std 为标准偏差, Avg 为平均值

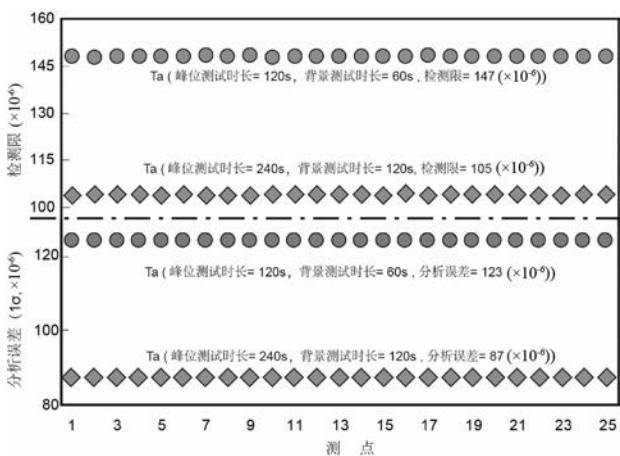


图2 微量元素 Ta 检测限和测试精度与测试时长的线性关系

Fig.2 Influence of the counting time on the detection limit and analytical precision

据探针数据可知,本次测试的标样 R10 的各元素含量主要可分为两组,第一组含量较高:Fe、Nb、V;第二组含量适中:Zr、Cr、Ta。如图3所示,样品中Zr元素的含量介于 $736 \times 10^{-6} \sim 827 \times 10^{-6}$ 之间,其数据波动范围在10%以内。Zr含量与LA-ICP-MS分析值误差范围内一致,单点测试误差为 $18 \times 10^{-6} \sim 19 \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ )。据表4和图3可知,不同分析方法的测试结果存在微弱差异,如EPM测试值为 $811 \times 10^{-6}$ ,SIMS测试值为 $823 \times 10^{-6}$ ,LA-ICP-MS测试值为 $759 \times 10^{-6}$  (Luvizotto *et al.*, 2009)。本文Cameca SX Five的测试结果为 $780 \times 10^{-6}$ ,平均误差为 $29 \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ ),与SIMS和LA-ICP-MS测试结果在误差范围内一致。

金红石 R10 的 Nb 元素含量较高,介于 $2657 \times 10^{-6} \sim 2933 \times 10^{-6}$ 之间,其分析值标准偏差为 $66 \times 10^{-6}$ ,单点分析误差为 $31 \times 10^{-6}$  (图4)。分析误差相较于Cameca SX51和SIMS的 $134 \times 10^{-6}$ 和 $118 \times 10^{-6}$ 有了较大幅度的提高,与LA-ICP-MS的 $19 \times 10^{-6}$ 相比仍然具有一定的差距。然而,在以往的测试中均没有给出测试的单点误差值,并且前人测试

的基数较大,如Cameca SX51选用55个点,SIMS选用32个点进行误差计算;另一方面LA-ICP-MS只选用3个点进行误差计算(Luvizotto *et al.*, 2009),不具有统计意义。本次测试分析中选用25个单点进行误差计算,分析数据波动范围在5%以内,与LA-ICP-MS分析值在误差范围内一致。如图4所示,不同型号的仪器所测得的金红石 R10 中 Nb 含量相对一致,差异均在 $100 \times 10^{-6}$ 左右,该误差对于高含量的元素是可以接受的。后续研究,我们将进一步致力于提高金红石中 Nb 元素的分析精度,降低检测限。

如图5所示,标样 R10 中 V 元素的含量较高,最小值也可达 $1204 \times 10^{-6}$ ,分析数据主要集中在区间 $1250 \times 10^{-6} \sim 1300 \times 10^{-6}$ ,其平均含量为 $1276 \times 10^{-6}$ ,单点分析误差为 $14 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}$ ,标准偏差为 $33 \times 10^{-6}$ ,分析数据波动范围在5%以内。与前人的电子探针测试结果进行对比,本次实验的精度和准确度都有了一定程度的提高:JEOL 8900 的测试结果为 $991 \times 10^{-6}$ ,但分析数据波动较大( $833 \times 10^{-6} \sim 1283 \times 10^{-6}$ ),导致标准偏差较大( $107 \times 10^{-6}$ ),其分析结果远低于LA-ICP-MS的测试值( $1279 \pm 27 \times 10^{-6}$ )。本文分析结果与LA-ICP-MS的测试值在误差范围内相对一致。

电子探针在测试 Fe 元素时具有明显的优势。LA-ICP-MS和SIMS因其标样属性等因素的限制,难以给出理想的Fe元素测试方法。而电子探针的标样体系相对完善,在选择标样过程中可依据矿物结构式选择最佳的标样,所以前人的研究只有电子探针能给出金红石 R10 中 Fe 的测试结果 (Luvizotto *et al.*, 2009)。本次测试的金红石标样 R10 中 Fe 元素的含量高且较为均一,最低含量为 $4210 \times 10^{-6}$ ,最高可达 $4389 \times 10^{-6}$ ,平均含量为 $4309 \times 10^{-6}$ ,平均误差 $34 \times 10^{-6}$ ,单点分析误差为 $29 \times 10^{-6} \sim 31 \times 10^{-6}$ 。分析误差相较于Cameca SX51的 $296 \times 10^{-6}$ 、JEOL 8900的 $271 \times 10^{-6}$ 有较大幅度的提高。如图6所示,本次测试分析数据波动范围在2%以内,不同型号的仪器分析结果较为一致,Fe含量的相对差值小于 $70 \times 10^{-6}$ 。综上所述,Fe含量分析数据重现性较好,标准偏差和单点分析误差均优于其他测试结果,分析测试的精度较高。

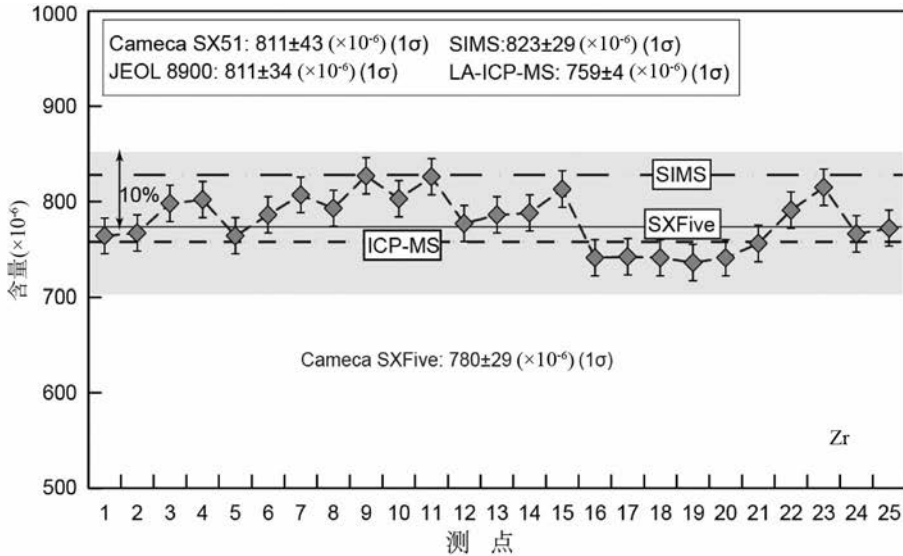


图3 金红石标样 R10 Zr 元素成分对比图

图中阴影部分代表 10% 误差范围. Cameca SX51、SIMS、JEOL 8900 和 LA-ICP-MS 数据来自于 Luvizotto *et al.* (2009); Cameca SX Five 数据为本次实验数据

Fig. 3 Concentration of Zr in rutile R10

The dark shaded area represents 10% of variation from the average value. The results of Cameca SX51, SIMS, JEOL 8900 and LA-ICP-MS are from Luvizotto *et al.* (2009); results of Cameca SX Five are obtained in this study

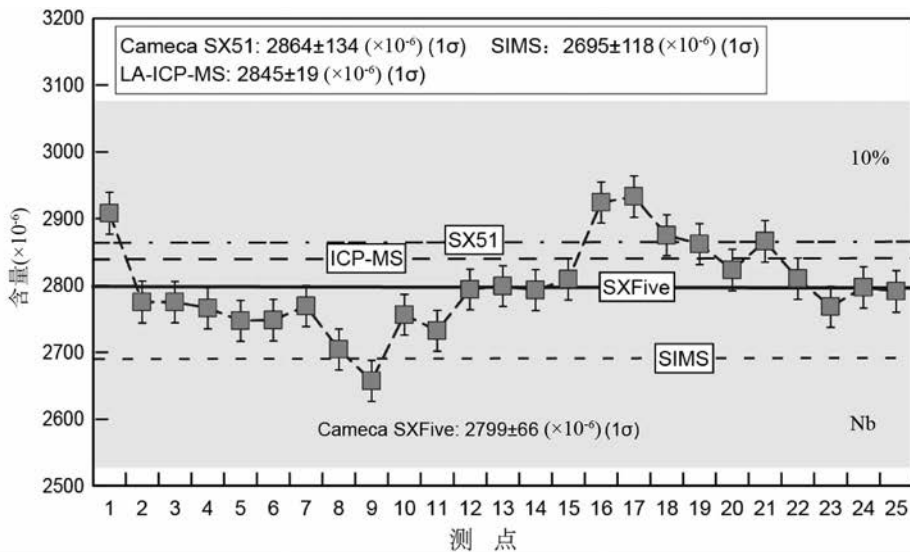


图4 金红石标样 R10 Nb 元素成分对比图

图中阴影部分代表 10% 误差范围. Cameca SX51、SIMS 和 LA-ICP-MS 数据来自于 Luvizotto *et al.* (2009); Cameca SX Five 数据为本次实验数据

Fig. 4 Nb concentration of rutile R10

The dark shaded area represents 10% of variation from the average value obtained by Cameca SX Five. Results of Cameca SX 51, SIMS and LA-ICP-MS are from Luvizotto *et al.* (2009); results of Cameca SX Five are obtained in this study

电子探针在测试 Cr 元素时具有优势, SIMS、ICP-MS 因标样属性匹配等因素较难给出精确的含量. 因此, 在测试标样 R10 时, 只有前人的 JEOL 8900、Cameca SX51 以及本文的 Cameca SX Five 给出了 Cr 元素的含量. 图 7 中三种型号电子探针给出的分析结果在误差范围内相对一致, 均在  $710 \times$

$10^{-6}$  左右. 其中, Cameca SX51 的测试平均值为  $716 \times 10^{-6}$ , 标准偏差为  $48 \times 10^{-6}$ ; JEOL 8900 的分析平均值为  $710 \times 10^{-6}$ , 标准偏差为  $29 \times 10^{-6}$ ; 本次实验的 Cameca SX Five 的分析数据平均值为  $719 \times 10^{-6}$ , 标准偏差为  $31 \times 10^{-6}$ . 然而, 本次测试 Cr 的单点分析误差为  $66 \times 10^{-6}$ , 其分析精度有待

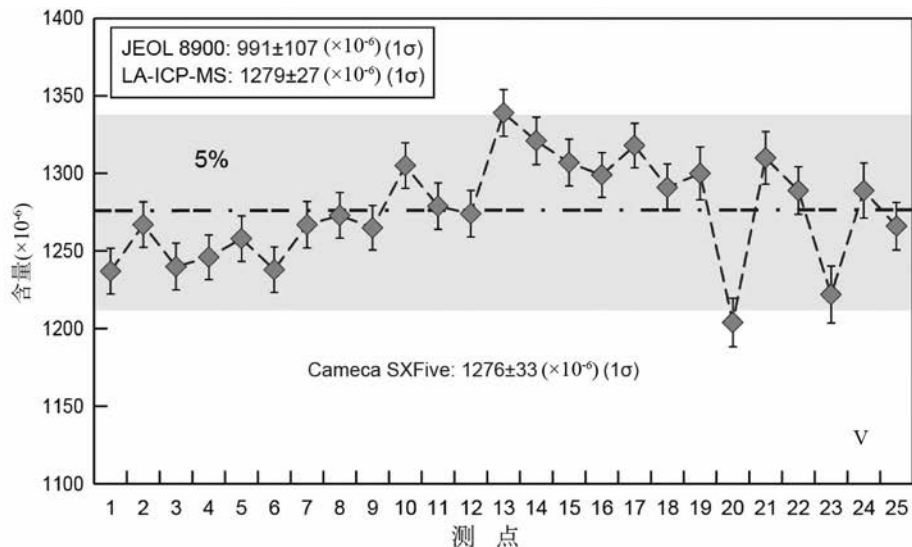


图5 金红石标样 R10 V 元素成分对比图

图中阴影部分代表 5% 误差范围. JEOL 8900 和 LA-ICP-MS 数据来自于 Luvizotto *et al.* (2009); Cameca SX Five 数据为本次实验数据

Fig.5 Comparison of V in rutile R10

The dark shaded area represents 5% of variation from the average value analyzed by EPMA (Cameca SX Five). Results of JEOL 8900 and LA-ICP-MS are collected from Luvizotto *et al.* (2009); results of Cameca SX Five are obtained in this study

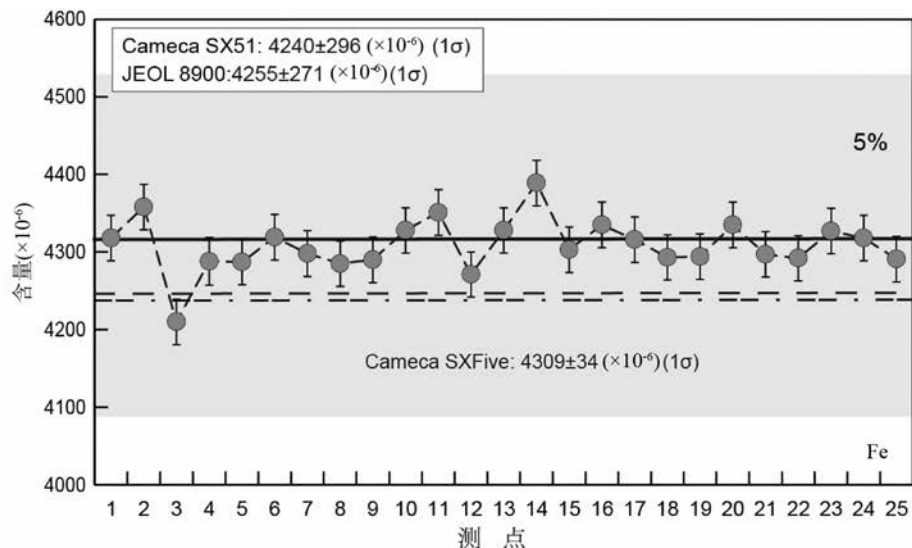


图6 金红石标样 R10 Fe 元素成分对比图

图中阴影部分代表 5% 误差范围. Cameca SX51 和 JEOL 8900 数据来自于 Luvizotto *et al.* (2009); Cameca SX Five 数据为本次实验数据

Fig.6 Comparison of Fe in rutile R10 by different methods

The dark shaded area represents 5% of variation from the average value. Results of Cameca SX51 and JEOL 8900 are from Luvizotto *et al.* (2009); results of Cameca SX Five are presented in this study

进一步提高。如表 2 所示,本次实验为兼顾测试时长等因素,将 Cr 元素的测试峰位测试时间设置为 120s。此外,检测限除受测试时长影响外,加速电压和探针电流也至关重要。如前文所述加速电压需大于所测样品所有元素的临界激发能量,最大激发能为 Ta 元素的 8.146keV,而 Cr 元素的激发能量为 5.415keV,本次测试的 20kV 约为 Ta 元素的 2.5 倍, Cr 元素激发能量的 3 倍。然而,为进一步降低该元素的检测

限,本次加速电压和探针电流是否十分合适,还有待进一步研究。

金红石 Ta 含量一般较低,通常只有 SIMS 和 ICP-MS 可以分析金红石 Ta 含量。电子探针的理想检测限为  $10 \times 10^{-6}$ ,然而现实的测试中因谱峰干扰,线系能量值差异和样品本身等多种因素,往往难以达到或优于理想状态。标样 R10 中的 Ta 元素含量相对较高,普遍在  $400 \times 10^{-6}$  左右,前

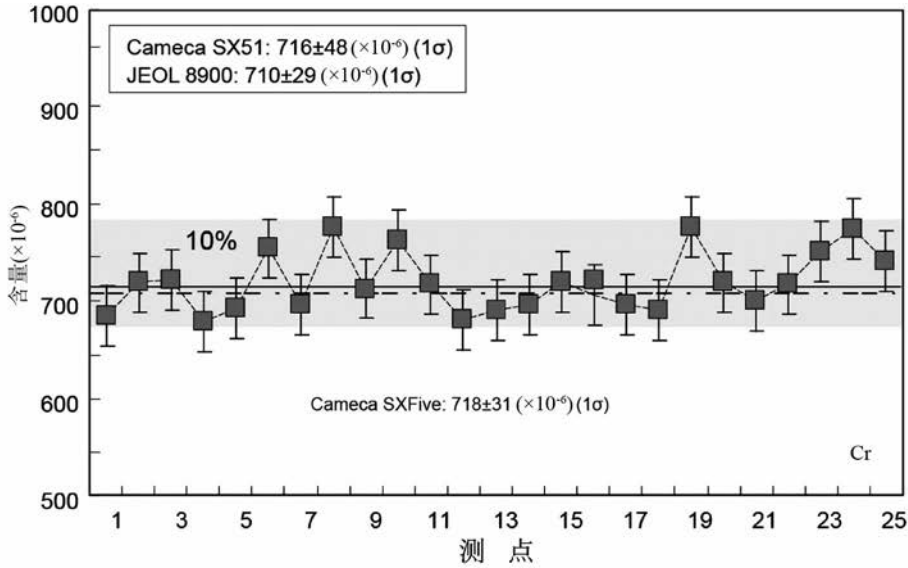


图7 金红石标样 R10 Cr 元素成分对比图

图中阴影部分代表 10% 误差范围. Cameca SX51 和 JEOL 8900 数据来自于 Luvizotto *et al.* (2009); Cameca SX Five 数据为本次实验数据

Fig.7 Concentration of Cr in rutile R10

The dark shaded area represents 10% of variation from the average value. Results of Cameca SX51 and JEOL 8900 are from Luvizotto *et al.* (2009). Results of Cameca SX Five are obtained in this study

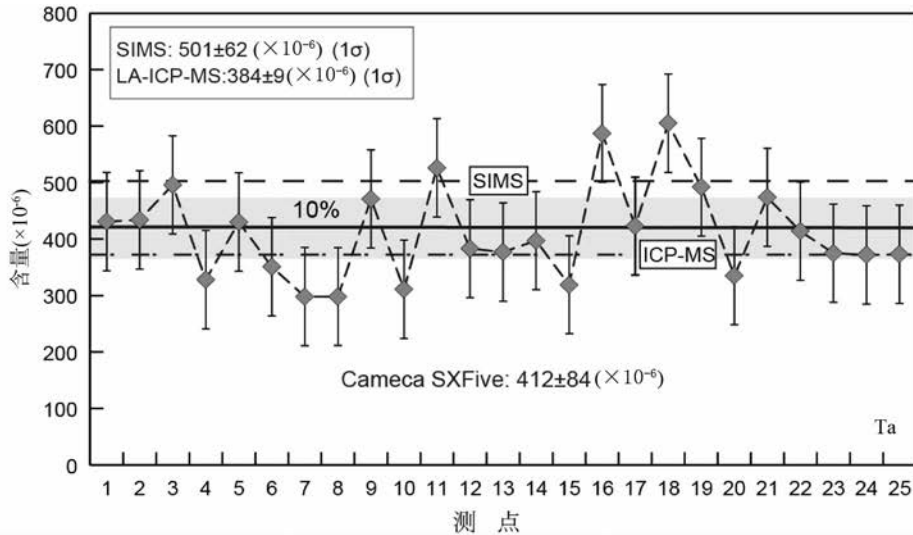


图8 金红石标样 R10 Ta 元素成分对比图

图中阴影部分代表 10% 误差范围. SIMS 和 LA-ICP-MS 数据来自于 Luvizotto *et al.* (2009); Cameca SX Five 数据为本次实验数据

Fig.8 Concentration of Ta in rutile R10

The dark shaded area represents 10% of variation from the average value. Results of SIMS and LA-ICP-MS are from Luvizotto *et al.* (2009); results of Cameca SX Five are analyzed in this study

人 SIMS 的测试值为  $501 \times 10^{-6}$ , 分析误差为  $62 \times 10^{-6}$ ; LA-ICP-MS 的分析值为  $384 \times 10^{-6}$ , 误差为  $9 \times 10^{-6}$ , 差异较大。本文 Cameca SX Five 25 个测试点的平均值为  $412 \times 10^{-6}$ , 标准偏差为  $84 \times 10^{-6}$ , 单点测试误差为  $87 \times 10^{-6}$ , 误差相对较大。另一方面本文测试的 Ta 最小值为  $298 \times 10^{-6}$ , 最高含量可大  $605 \times 10^{-6}$ , 数据波动范围在 10% ~ 20% 之间, 分析精度较差, 有待于进一步提高。

综上所述, 本次测试的 Zr、Nb、V、Fe、Cr、Ta 各元素的含量与前人的研究结果基本一致。其中, Zr、Nb、Fe、V 的分析精度均有所提高, Fe 元素尤为突出。Cr 和 Ta 的单点分析误差较其他元素有待进一步提高。

#### 4.2 仪器分析稳定性

微量元素测试过程中仪器稳定性(数据稳定度)和分析

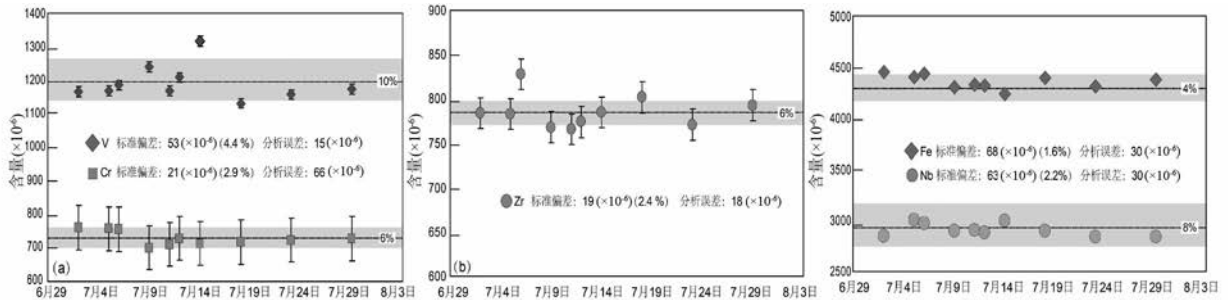


图9 标样 R10 各微量元素数据稳定度检测图

Fig.9 Analytical stability testing for trace elements (V, Cr, Zr, Fe, Nb) of rutile R10

精度同样重要。为此,本文进行了长达一个月的仪器监控。结果显示,Cameca SX Five 数据稳定度良好(图9)。从7月份检测的数据可看出,Fe元素的稳定度最高,数据主要集中在 $4200 \times 10^{-6} \sim 4400 \times 10^{-6}$ 之间,与本文之前测试的Fe元素 $4309 \times 10^{-6}$ 十分吻合,数据波动在2%以内,标准偏差为 $68 \times 10^{-6}$ ,相对误差为1.6%(图9c)。Nb、Zr和Cr元素的稳定度相当,数据波动均在5%以内,标准偏差分别为 $63 \times 10^{-6}$ 、 $19 \times 10^{-6}$ 和 $21 \times 10^{-6}$ ,相对误差均在3%以内。V稳定度相对较弱,数据波动在10%左右,标准偏差为 $53 \times 10^{-6}$ ,相对误差小于5%(图9a)。因此,我们认为Cameca SX Five的仪器状态稳定,系统误差较小,数据精度和可靠性较高,能够满足金红石微量元素电子探针分析的需要。

## 5 讨论与展望

金红石Zr温度计是基于金红石-石英-锆石矿物组合提出的一种微量元素温度计,由于其简单实用性而被广泛关注(Foley *et al.*, 2000)。然而,由于金红石宽泛的温压稳定域,使得金红石在某些高级变质岩中可能稳定于各个变质阶段,导致同一样品中金红石Zr含量差异巨大。高级变质岩中的金红石Zr温度计可能反映进变质、峰期或退变质温度(Zack and Luvizzotto, 2006; Miller *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2010; 高晓英和郑永飞, 2011; 肖益林等, 2011),整个岩石样品挑选出的金红石Zr平均温度不具有明确的地质含义。另一方面,退变质过程中可能导致新生赋存Zr元素的矿物生长,如金红石转变为钛铁矿、榍石和锆石等,使得Zr元素发生强烈扩散效应(Lucassen *et al.*, 2010; Cruz-Urbe *et al.*, 2014; Whitney *et al.*, 2015; Zack *et al.*, 2002; Taylor-Jones *et al.*, 2015),从而使所计算的温度不具有地质意义。本文针对R10测试Zr的分析误差为 $\sim 29 \times 10^{-6}$ (表4),针对Zr含量 $\sim 100 \times 10^{-6}$ 的金红石,传递给金红石Zr温度计(Tomkins *et al.*, 2007)的计算结果误差 $< 22^\circ\text{C}$ ;当金红石样品Zr含量大于 $500 \times 10^{-6}$ 时,则 $\sim 29 \times 10^{-6}$ 的测试误差导致计算温度误差 $< 6^\circ\text{C}$ 。此外,考虑到Zr分析的检测限和测试误差,电子探针更适合分析Zr含量 $> 100 \times 10^{-6}$ 的金红石,相当于 $>$

$\sim 600^\circ\text{C}$ 变质条件的金红石。

此外,金红石不仅仅是Zr的主要载体之一,也是Nb、V、Cr等元素的重要载体。金红石Zr含量主要受控于温度和某些富Zr矿物(锆石、榍石、钛铁矿等)的生长,而Nb、V、Cr等元素受控因素则更多,包括温压条件、流体环境和平衡矿物等。例如,Nb和Cr除了在某些钛铁氧化物中赋存之外,在一些硅酸盐矿物(黑云母、角闪石等)同样占较高比重,金红石Nb和Cr的含量受这些硅酸盐矿物的影响较大。尤其在泥质岩体系中,不同期次金红石的Nb/Cr比值变化范围巨大(Meyer *et al.*, 2011; Kooijman *et al.*, 2012; Weyer *et al.*, 2002; Luvizzotto *et al.*, 2008),从而影响利用金红石Nb/Cr比值对寄主岩石原岩属性的判别。另一方面,金红石根据变质演化历史,可能存在原岩金红石、变质新生长的金红石、退变质改造的金红石等,这几类金红石甚至可能赋存于同一寄主岩石中(Jiao *et al.*, 2011; Bingen *et al.*, 2001)。如何区分这几类金红石,同样需要对其结构位置和微量元素进行原位定量分析。因此,对金红石微量元素的正确解读,除了精确的测试结果之外,还需结合细致的金红石原位结构位置(包裹体、基质、与之平衡矿物等)和反应结构(退变边、出溶等)分析。运用高分辨电子探针可同时实现结构位置和微量元素定量分析,还可实现单颗粒金红石微量元素的成分面扫描(X-ray Mapping),高分辨电子探针将在金红石微量元素应用中发挥重要作用。

金红石Nb/Ta比值对研究“Nb-Ta之谜”和大陆地壳演化具有重要科学意义(Rudnick *et al.*, 2000; Schmidt *et al.*, 2004; Xiong *et al.*, 2005; Xiao *et al.*, 2006; Weyer *et al.*, 2002; Aulbach *et al.*, 2008; Barth *et al.*, 2000)。电子探针Nb元素分析误差较小,然而分析Ta元素的检测限往往较高,且误差较大(图2)。Ta元素较高的测试误差会急剧增加Nb/Ta比值误差,很可能导致错误的地质解释(肖益林等, 2011)。因此,将来有必要进一步提高Ta元素的分析准确度和精度。前文已提及延长峰位和背景测试时长有助于降低Ta的检测限,但是相对误差仍然较大(图2)。排除干扰峰之后,测试时长、加速电压和电流是影响检测限和误差的三大重要因素。本次实验因测试分析的元素较多,兼顾测试总时长,并未对Ta元素的测试时长进行系统研究(图2、图8、表

2、表3)。此外,加速电压设定一般为所测元素特征 X 射线能量值的 2~4 倍为宜,Ta 的特征  $L\alpha$  射线能量值为 8.146kV (表 1),为所有检测元素特征 X 射线能量值中的最高值,由于兼顾其它元素的 X 特征射线激发能量值,本次实验只将加速电压设置为 20kV。为了更好地激发 Ta 的  $L\alpha$  射线,可适当将加速电压提升到 25kV。因此,未来我们可通过合理调整测试时长、加速电压和电流以提高 Ta 元素的检测精度和准确度:(1)当电压和电流恒定时,可通过减少测试元素,延长单元素 Ta 的测试时长;(2)电压恒定时,同时调整单元素 Ta 的测试时长和探针电流,观测探针电流变化对 Ta 和其他分析元素的影响;(3)探针电流不变,提升加速电压至 25kV,同时适当延长测试时长,分析 Ta 元素检测限以及其他测试元素的整体变化。

金红石中的 Fe 含量可能受控于全岩成分、温压条件以及氧逸度 (Sobolev and Yefimova, 2000),因此金红石中的  $Fe^{3+}$  可以作为很好的氧逸度指示标志。Meinhold (2010)曾指出金红石中  $Fe^{3+}$  可通过电价平衡法或穆斯堡尔谱来获得。然而,对于金红石中微量的  $Fe$  ( $\times 10^{-3}$  级别),以及不同地质背景的金红石微量元素含量差异巨大,运用电价平衡法计算  $Fe^{3+}$  的误差太大。再者,穆斯堡尔谱目前大多以粉末样品研究为主,原位显微穆斯堡尔谱仪的分析束斑均在  $50\mu m$  以上,不利于小颗粒金红石的原位分析。近年来国外部分学者开发出了电子探针矿物  $Fe^{3+}$  分析方法,并运用到石榴子石、角闪石和辉石等硅酸盐矿物中。目前电子探针分析  $Fe^{3+}$  包括“峰漂移法”(Peak-shift method) (Fialin *et al.*, 2001)和“峰肩法”(Flank method) (Höfer and Brey, 2007)。然而,“峰漂移法”只适用于富 Fe 矿物的  $Fe^{3+}$  分析 ( $FeO > 5\%$ ),无法运用于金红石  $Fe^{3+}$  测试。尽管“峰肩法”(Flank method)可应用于  $FeO < 1\%$  的矿物中,但分析误差很大,其中的关键是如何激发较强的低含量 Fe 元素的特征  $L\alpha$  和  $L\beta$  射线。贫铁矿物的  $Fe^{3+}$  分析是未来电子探针分析方法开发的一个重要方向。

电子探针作为固体地球科学研究的基础工具,固体地球科学的不断发展对电子探针分析提出了新的要求:高分辨、低检测限和高精度。从最初的常规分析(主量元素分析)到近年来的金红石微量元素分析(金红石 Zr 温度计)、独居石定年和帘石/磷灰石稀土元素分析等,对测试精度的要求也越来越高。在未来的发展中,为更充分发挥其功效,紧跟日新月异的多元化地学发展进程,电子探针功能的开发需关注地学前沿的需求,为地学前沿和基础科学研究提供更强大的技术支撑。

**致谢** 感谢李振生教授、李加好副教授对初稿提出宝贵意见;感谢张迪实验员、陈泓旭、王浩博士和和赵俊先研究生的有益讨论和修改;感谢刘福来研究员、曾令森研究员和陈振宇研究员对文稿提出的建设性意见。

## References

- Addy SK and Garlick GD. 1974. Oxygen isotope fractionation between rutile and water. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 45(2): 119–121
- Aulbach S, O'Reilly SY, Griffin WL and Pearson NJ. 2008. Subcontinental lithospheric mantle origin of high niobium/tantalum ratios in eclogites. *Nature Geoscience*, 1(7): 468–472
- Aulbach S, O'Reilly SY and Pearson NJ. 2011. Constraints from eclogite and MARID xenoliths on origins of mantle Zr/Hf-Nb/Ta variability. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(5): 1047–1062
- Bakun-Czubarow N, Kusy D and Fiala J. 2005. Trace element abundances in rutile from eclogites-granulite rock series of the Złote Mountains in the Sudetes. *Mineralogical Society of Poland, Special Papers*, 26: 132–136
- Barth MG, McDonough WF and Rudnick RL. 2000. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chemical Geology*, 165(3–4): 197–213
- Bingen B, Austrheim H and Whitehouse M. 2001. Ilmenite as a source for Zirconium during high-grade Metamorphism? Textural evidence from the Caledonides of western Norway and implications for zircon geochronology. *Journal of Petrology*, 42(2): 355–375
- Blackburn T, Shimizu N, Bowring SA, Schoene B and Mahan KH. 2011. Zirconium in rutile speedometry: New constraints on lower crustal cooling rates and residence temperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 317–318; 213–240
- Brenan JM, Shaw HF, Phinney DL and Ryerson FJ. 1994. Rutile-aqueous fluid partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: Implications for high field strength element depletions in island-arc basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 128(3–4): 327–339
- Cave BJ and Stepanov AS. 2015. Release of trace elements through the sub-greenschist facies breakdown of detrital rutile to metamorphic titanite in the Otago schist, New Zealand. *The Canadian Mineralogist*, 53(3): 379–400
- Chen ZY, Zeng LS, Li XF, Yu JJ and Xu Y. 2009. Trace elements of rutile in eclogites from CCSD main-hole: A LA-ICPMS study and its implication. *Acta Petrologica Sinica*, 25(7): 1645–1657 (in Chinese with English abstract)
- Cruz-Urbe AM, Feineman MD, Zack T and Barth M. 2014. Metamorphic reaction rates at ca. 650–800°C from diffusion of niobium in rutile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 130: 63–77
- Dohmen R, Marschall H and Ludwig T. 2009. Diffusive fractionation of Nb and Ta in rutile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: A297
- Escudero A and Langenhorst F. 2012. Incorporation of Si into  $TiO_2$  phases at high pressure. *American Mineralogist*, 97(4): 524–531
- Escudero A, Langenhorst F and Müller WF. 2012. Aluminum solubility in  $TiO_2$  rutile at high pressure and experimental evidence for a  $CaCl_2$ -structured polymorph. *American Mineralogist*, 97(7): 1075–1082
- Ewing TA, Hermann J and Rubatto D. 2013. The robustness of the Zr-in-rutile and Ti-in-zircon thermometers during high-temperature metamorphism (Ivrea-Verbano Zone, northern Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(4): 757–779
- Ferry JM and Watson EB. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154(4): 429–437
- Fialin M, Outrequin M and Staub PE. 1997. A new tool to treat peak overlaps in electron-probe microanalysis of rare-earth-element L-series X-rays. *European Journal of Mineralogy*, 9(5): 965–968
- Fialin M, Remy H, Richard C and Wagner C. 1999. Trace element analysis with the electron microprobe: New data and perspectives. *American Mineralogist*, 84(1–2): 70–77
- Fialin M, Wagner C, Métrich N, Humler E, Galoisy L and Bézou A. 2001.  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  vs.  $FeL\alpha$  peak energy for minerals and glasses;

- Recent advances with the electron microprobe. *American Mineralogist*, 86: 456–465
- Foley SF, Barth MG and Jenner GA. 2000. Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(5): 933–938
- Gao XY and Zheng YF. 2011. On the Zr-in-rutile and Ti-in-zircon geothermometers. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 417–432 (in Chinese with English abstract)
- Höfer HE and Brey GP. 2007. The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the flank method combined with major-element analysis. *American Mineralogist*, 92(5–6): 873–885
- Huang J, Xiao Y, Gao Y, Hou Z and Wu W. 2012. Nb-Ta fractionation induced by fluid-rock interaction in subduction-zones: Constraints from UHP eclogite-and vein-hosted rutile from the Dabie orogen, Central-Eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(8): 821–842
- Jiao SJ, Guo JH, Mao Q and Zhao RF. 2011. Application of Zr-in-rutile thermometry: A case study from ultrahigh-temperature granulites of the Khondalite belt, North China Craton. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(2): 379–393
- Kooijman E, Mezger K and Berndt J. 2010. Constraints on the U-Pb systematics of metamorphic rutile from in situ LA-ICP-MS analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3–4): 321–330
- Kooijman E, Smit MA, Mezger K and Berndt J. 2012. Trace element systematics in granulite facies rutile: Implications for Zr geothermometry and provenance studies. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(4): 397–412
- Li QL, Lin W, Sun W, Li XH, Shi YH, Liu Y and Tang GQ. 2011a. SIMS U-Pb rutile age of low-temperature eclogites from southwestern Chinese Tianshan, NW China. *Lithos*, 122(1–2): 76–86
- Li XF, Rusk B, Wang RC, Morishita Y, Watanabe Y and Chen ZY. 2011b. Rutile inclusions in quartz crystals record decreasing temperature and pressure during the exhumation of the Su-Lu UHP metamorphic belt in Donghai, East China. *American Mineralogist*, 96(7): 964–973
- Li Y, Yang YH, Jiao SJ, Wu FY, Yang JH, Xie LW and Huang C. 2015. In situ determination of hafnium isotopes from rutile using LA-MC-ICP-MS. *Science China (Earth Sciences)*, 58(12): 2134–2144
- Liang JL, Ding X, Sun XM, Zhang ZM, Zhang H and Sun WD. 2009. Nb/Ta fractionation observed in eclogites from the Chinese continental scientific drilling project. *Chemical Geology*, 268(1–2): 27–40
- Liu L, Xiao YL, Aulbach S, Li DY and Hou ZH. 2014. Vanadium and niobium behavior in rutile as a function of oxygen fugacity: Evidence from natural samples. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167: 1026
- Lucassen F, Dulski P, Abart R, Franz G, Rhede D and Romer RL. 2010. Redistribution of HFSE elements during rutile replacement by titanite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(2): 279–295
- Luvizotto GL and Zack T. 2008. Nb and Zr behavior in rutile during high-grade metamorphism and retrogression: An example from the Ivrea-Verbano Zone. *Chemical Geology*, 261(3–4): 303–317
- Luvizotto GL, Zack T, Meyer HP, Ludwig T, Triebold S, Kronz A, Munker C, Stockli DF, Prowatke S, Klemme S, Jacob DE and von Eynatten H. 2009. Rutile crystals as potential secondary standards from microanalysis. *Chemical Geology*, 261(3–4): 346–369
- Meinhold G. 2010. Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews*, 102(1–2): 1–28
- Merlet C and Bodinier JL. 1990. Electron microprobe determination of minor and trace transition elements in silicate minerals: A method and its application to mineral zoning in the peridotite nodule PHN 1611. *Chemical Geology*, 83(1–2): 55–69
- Meyer M, John T, Brandt S and Klemd R. 2011. Trace element composition of rutile and the application of Zr-in-rutile thermometry to UHT metamorphism (Epupa Complex, NW Namibia). *Lithos*, 126(3–4): 388–401
- Preston J, Hartley A, Mange-Rajetzky M, Hole M, May G, Buck S and Vaughan L. 2002. The provenance of Triassic continental sandstones from the Beryl field, northern North Sea: Mineralogical, geochemical, and sedimentological constraints. *Journal of Sedimentary Research*, 72(1): 18–29
- Rocholl A, Dulski P and Raczek I. 2000. New ID-TIMS, ICP-MS and SIMS data on the trace element composition and homogeneity of NIST certified reference material SRM 610–611. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 24(2): 261–274
- Rudnick RL, Barth M, Horn I and McDonough WF. 2000. Rutile-bearing refractory eclogites: Missing link between continents and depleted mantle. *Science*, 287(5451): 278–281
- Schmidt MW, Dardon A, Chazot G and Vannucci R. 2004. The dependence of Nb and Ta rutile-melt partitioning on melt composition and Nb/Ta fractionation during subduction processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 226(3–4): 415–432
- Sobolev NV and Yefimova ES. 2000. Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamonds. *International Geology Review*, 42(8): 758–767
- Sutton SR, Karner J, Papike J, Delaney JS, Shearer C, Newville M, Eng P, Rivers M and Dyar MD. 2005. Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9): 2333–2348
- Taylor-Jones K and Powell R. 2015. Interpreting zirconium-in-rutile thermometric results. *Journal of Metamorphic Geology*, 33(2): 115–122
- Tomkins HS, Powell H and Ellis DJ. 2007. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 25(6): 703–713
- Triebold S, Eynatten HV, Luvizotto GL and Zack T. 2007. Deducing source rock lithology from detrital rutile geochemistry: An example from the Erzgebirge, Germany. *Chemical Geology*, 244(3–4): 421–436
- Triebold S, Eynatten HV and Zack T. 2012. A recipe for the use of rutile in sedimentary provenance analysis. *Sedimentary Geology*, 282: 268–275
- Wang RC, Wang S, Qiu JS and Ni P. 2005. Rutile in the UHP eclogites from the CCSZ main drillhole (Donghai, eastern China): Trace-element geochemistry and metallogenetic implications. *Acta Petrologica Sinica*, 21(2): 465–474 (in Chinese with English abstract)
- Watson EB, Wark DA and Thomas JB. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(4): 413–433
- Weyer S, Munker C, Rehkämper M and Mezger K. 2002. Determination of ultra-low Nb, Ta, Zr and Hf concentrations and the chondritic Zr/Hf and Nb/Ta ratios by isotope dilution analyses with multiple collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 187(3–4): 295–313
- Whitney DL, Roger F, Teyssier C, Rey PF and Respaut RJ. 2015. Syn-collapse eclogite metamorphism and exhumation of deep crust in a migmatite dome: The *P-T-t* record of the youngest Variscan eclogite (Montagne Noire, French Massif Central). *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 224–234
- Xia XP, Ren ZY, Wei GJ, Zhang L, Sun M and Wang YJ. 2013. In situ rutile U-Pb dating by laser ablation-MC-ICPMS. *Geochemical Journal*, 47(4): 459–468
- Xiao YL, Sun WD, Hoefs J, Simon K, Zhang ZM, Li SG and Hofmann AW. 2006. Making continental crust through slab melting: Constraints from niobium-tantalum fractionation in UHP metamorphic rutile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): 4770–4782
- Xiao YL, Huang J, Liu L and Li DY. 2011. Rutile: An important “reservoir” for geochemical information. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 398–416 (in Chinese with English abstract)
- Xiong YL, Adam J and Green TH. 2005. Rutile stability and rutile/melt

- HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis. *Chemical Geology*, 218(3-4): 339-359
- Yu JJ, Chen ZY, Wang PA, Li XF, Huang JP and Wang H. 2006. Trace elements geochemistry of eclogites in the northern Jiangsu Province, eastern China. *Acta Petrologica Sinica*, 22(7): 1883-1890 (in Chinese with English abstract)
- Zack T, Kronz A, Foley SF and Rivers T. 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chemical Geology*, 184(1-2): 97-122
- Zack T, Moraes R and Kronz A. 2004a. Temperature dependence of Zr in rutile: Empirical calibration of a rutile thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148: 471-488
- Zack T, Von Eyannten H and Kronz A. 2004b. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies. *Sedimentary Geology*, 171(1): 37-58
- Zhang GB, Ellis DJ, Christy AG, Zhang LF and Song SG. 2010. Zr-in-rutile thermometry in HP/UHP eclogites from Western china. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(3): 427-439
- Zhang GB and Zhang LF. 2011. The progress and some problems in the study of rutile in metamorphic rocks. *Earth Science Frontiers*, 18(2): 26-32 (in Chinese with English abstract)
- 陈振宇, 曾令森, 李晓峰, 余金杰, 徐钰. 2009. CCSD 主孔榴辉岩中金红石微量元素特征: LA-ICPMS 分析及其意义. *岩石学报*, 25(7): 1645-1657
- 高晓英, 郑永飞. 2011. 金红石 Zr 和锆石 Ti 含量地质温度计. *岩石学报*, 27(2): 417-432
- 王汝成, 王硕, 邱检生, 倪培. 2005. CCSD 主孔揭示的东海超高压榴辉岩中的金红石: 微量元素地球化学及其成矿意义. *岩石学报*, 21(2): 465-474
- 肖益林, 黄建, 刘磊, 李东永. 2011. 金红石: 重要的地球化学“信息库”. *岩石学报*, 27(2): 398-416
- 余金杰, 陈振宇, 王平安, 李晓峰, 黄建平, 王辉. 2006. 苏北榴辉岩中金红石的微量元素地球化学特征. *岩石学报*, 22(7): 1883-1890
- 张贵宾, 张立飞. 2011. 变质岩中金红石研究进展及存在问题. *地学前缘*, 18(2): 26-32