

石榴子石 Fe^{3+} 含量电子探针原位分析: Flank Method 方法的实例应用*

李小犁 陶仁彪 李清云 朱建江 张立飞

LI XiaoLi, TAO RenBiao, LI QingYun, ZHU JianJiang and ZHANG LiFei

北京大学地球与空间科学学院 造山带与地壳演化教育部重点实验室 北京 100871

MOE Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

2018-07-02 收稿, 2019-01-22 改回.

Li XL, Tao RB, Li QY, Zhu JJ and Zhang LF. 2019. Microprobe analysis of ferric iron in garnet: The Flank Method and case application. *Acta Petrologica Sinica*, 35(4): 1058–1070, doi: 10.18654/1000-0569/2019.04.05

Abstract The electron microprobe (EMP) analysis is a quick and non-destructive method for qualitative and quantitative analyses upon samples from material science and geoscience, which plays a fundamental and vital role in these subjects. It is of great scientific significance in the geological research to use EMP to determine the in-situ contents of Fe with different valences (ferric and ferrous) in minerals. The newly developed microprobe-based Flank Method measurement to quantify the Fe^{3+} content in minerals is comparatively of much higher precision and greater credibility than the early experimental approaches. The Flank Method measures the defined flank positions instead of the actual peaks of the iron's X-ray characteristic L emission spectra (FeL); those flank positions correspond to the maxima ($\text{FeL}\alpha^*$) and minima ($\text{FeL}\beta^*$) values of the iron's absorption difference spectrum. Meanwhile, a spectrometer calibration procedure is designed for the peak shift error correction prior to the Flank Method measurement in order to maintain the analytical reliability and reproducibility. This calibration procedure should be performed in each working session within a proper time duration. In this work, we propose a modified and improved Flank Method measuring procedure after the early suggestions, to analyze the Fe^{3+} content in the garnet by using JEOL JXA-8100 microprobe in our facility. The feasibility, reliability and repeatability of this method has been well tested on several standard garnets with known Fe^{3+} contents in our laboratory, and then it is applied on some natural garnet samples. The analyzed garnets are from the typical oceanic subduction type medium-low temperature and (ultra-) high-pressure eclogites of SW Tianshan (Habutengsu), Lhasa terrane (Songduo area) and North Qilian (Baijingsi foliate zone). The results show that the Fe^{3+} content serves a good indicator of the oxidation state, and its (zonal) change in garnet corresponds to the metamorphic P - T path, suggesting that the oxygen-fugacity is probably prone to decline in the subduction process.

Key words Microprobe; Garnet; Flank Method; Ferric iron

摘要 电子探针分析技术主要应用于对物质进行快速无损的定性、定量分析,是材料科学和地质学领域最基础和重要的研究手段。而利用电子探针对矿物中不同价态 Fe 的含量进行原位定量分析,更是具有非常重要的科学意义。近来发展起来的可进行 Fe^{3+} 含量定量分析的电子探针 Flank Method 测试方法,相比早期的实验方法具有更高的准确度和精确性。该方法主要是通过定义 Fe 的特征 X 射线 L 能级谱线峰位的峰侧位置 (flank position),对应了不同价态 Fe 吸收谱线的差值线谱 (difference spectrum) 中强度计数最大值 ($\text{FeL}\alpha^*$) 和最小值 ($\text{FeL}\beta^*$) 的位置,从而避免了在早期实验中,一般通过直接测量 Fe 的 L 能级峰位 ($\text{FeL}\alpha$ 和 $\text{FeL}\beta$) 可能导致的测试不确定性。同时,该测试方法通过对电子探针谱仪系统进行实时的位移误差校正,确保其在某一个稳定的实验条件(周期)下具有可重现性(精确度)。在本文中,我们根据北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室的 JEOL JXA-8100 型号电子探针的实际性能状态,在前人建立的实验步骤基础上,进行了测试流程的自适性改进和修正,建立了更符合本实验室实际情况的电子探针 Flank Method 测试方法,用于分析石榴子石中的 Fe^{3+} 含量。通过对已知 Fe^{3+} 含量的标准石榴子石样品进行检测验证,确定了该方法的可行性、可靠性以及可重复性。在对天然样品的分析中,我

* 本文受国家自然科学基金项目(41520104004、41372060、41202032)资助。

第一作者简介: 李小犁,男,1982 生,博士,高级工程师,岩石矿物学专业,从事变质岩石学及电子探针研究, E-mail: xiaoli.li@pku.edu.cn

们选择了来自我国天山、拉萨和北祁连的洋壳俯冲类型中低温(超)高压榴辉岩中的石榴子石样品,对其进行了 Fe^{3+} 含量(环带)的分析。结果显示,石榴子石中 Fe^{3+} 含量可作为一个可靠的氧逸度指示剂,其(环带)变化很好地对应了榴辉岩寄主岩石的变质演化轨迹,反映了在板片俯冲过程中榴辉岩的氧逸度具有降低的趋势。

关键词 电子探针;石榴子石; Flank Method 方法; 三价铁
中图分类号 P575.1

Fe 是地球物质中常见和重要的组分元素,可以具有两种不同的化学价态(Fe^{2+} 和 Fe^{3+})。不同价态的 Fe 在矿物中的含量和分配关系是非常关键的指标参数,其既决定了矿物的晶体化学分子式(矿物类型),也反映出矿物生长(变化)的地质条件(温度、压力和氧逸度)变化等。因此,正确得到矿物中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的含量具有非常重要的意义。在地质学研究中,尤其是在变质岩石学中,石榴子石是一种重要的含 Fe 矿物,它不但可以提供变质条件的信息(如温度、压力等)还可被用于变质事件的定年、以及对变质成因环境的评估,从而推演出地球动力学演化模式(Spear, 1993; Deer *et al.*, 1997)。因此,对石榴子石进行准确的成分分析(包括其中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 含量的测定)就显得十分重要(Luth *et al.*, 1990; Dyar *et al.*, 2012; Schingaro *et al.*, 2016)。石榴子石组分中不同价态 Fe 的比例关系又可以反映出其在(变质)生长过程中所处的地质环境氧逸度变化情况(趋势)而通过结合其相应的环带组分变化所反映的 $P-T$ 条件以及包裹体矿物分布,就可以为探讨整个构造变质演化过程提供重要的参考价值。

通常情况下,石榴子石(以及大多数含 Fe 矿物)中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 含量都是通过阴阳离子电价平衡原理(charge balance)计算得到的,并根据相应的晶体化学组分模型来确定石榴子石的化学分子式(Rickwood, 1968; Droop, 1987; Locock, 2008)这是目前学界较为通行的方法,或者说是某种程度上无奈之举。然而,电价平衡计算结果与真实的含量一致性究竟如何,仍旧存在很大争议(McGuire *et al.*, 1989; Dyar *et al.*, 1993, 2012; Canil and O' Neill, 1996; Lalonde *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2005; Sobolev *et al.*, 2011; Quinn *et al.*, 2016; Schingaro *et al.*, 2016)。目前,可以对诸如 Fe 等元素的价态进行实验分析的技术手段包括了湿化学分析(wet chemistry)(Johnson and Maxwell, 1981)、穆斯堡尔谱分析(Mössbauer spectroscopy)(Dyar *et al.*, 2006)、X 射线吸收近边结构谱分析(XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure)(Bajt *et al.*, 1994)、以及 X 射线光电子光谱分析(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)(Raeburn *et al.*, 1997)等方法。但是,这些分析方法的实验流程较为复杂,实验设备依赖性强,可操作性难度也比较高,而且具有较多的不可控因素,如面临相容模式缺失的问题等,且最关键的是还会对样品产生破坏,是非原位的分析手段。而电子探针分析技术的优点是可以对物质进行快速无损的定性、定量分析,具有较小的分析束斑,以及高分辨率、高精度等特点,如果可以利用电子探针对于未知矿物(石榴子石)进行原位的不

同价态 Fe 含量定量分析,将是非常重大的技术进步。

事实上,自电子探针发明以来,不同的研究人员就尝试利用电子探针分析技术来确定元素的价态信息——尤其是 Fe 元素的价态问题,其原理是:不同价态 Fe 的(Fe^{2+} 和 Fe^{3+})的 L 能级特征 X 射线谱线的 $L\alpha$ 和 $L\beta$ 峰位是有细微差别的,而电子探针是可以测量 Fe 的 $L\alpha/L\beta$ 谱线峰位漂移和强度(计数)变化来进行半定量的分析(Fischer and Baun, 1965; Albee and Chodos, 1970; Tossel *et al.*, 1974)。但事实上,在实际操作过程中,电子探针对于 Fe 的 $L\alpha$ 和 $L\beta$ 谱线峰位的辨析能力会受到若干因素的制约,包括分光晶体的性能、谱仪位置的重现性、电子光学系统的稳定性以及场地物理条件等等。因此,如何提高电子探针对于 Fe 的 $L\alpha$ 和 $L\beta$ 峰位的辨析能力是关键的技术难题。Höfer *et al.* (1994)最早提出一种新的利用电子探针分析物质中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 含量的实验方法,即电子探针峰侧位移差值法(EPMA-based Flank Method)或者叫“峰肩法”(张迪等 2019)。该方法的基本思路是:通过定义不同价态 Fe(Fe^{2+} 和 Fe^{3+})的特征 X 射线 L 能级谱线峰位($L\alpha$ 和 $L\beta$)的峰侧位置(flank position),即对应 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 吸收谱线的差值线谱(difference spectrum)中强度计数最大值($\text{Fe}L\alpha^*$)和最小值($\text{Fe}L\beta^*$)的位置,并同时对该峰侧(flank position)位置和强度计数的测量,最后利用已知 Fe^{3+} 含量的同类型样品(标样)进行校正,来计算出未知样品中的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值。该方法在对天然橄榄石、合成磁铁矿-铁尖晶石(Höfer *et al.*, 1994)、复杂铁氧化物(Höfer *et al.*, 2000)以及石榴子石(Höfer, 2002; Höfer and Brey, 2007)矿物中不同价态的 Fe 含量分析中得到了很好的应用。本文将详细介绍我实验室利用日本电子(JEOL)型号电子探针进行的 Flank Method 分析测试实验详情和相关分析步骤,并对来自我国天山、青藏拉萨以及北祁连山的榴辉岩中的石榴子石样品进行了测试,对变质作用中的氧逸度的变化趋势提出了初步结论。

1 石榴子石 Fe^{3+} 含量电子探针分析原理基础

通常情况下,电子探针的定量、定性分析中测量的都是具有较高能量的元素内电子层所激发的 $K\alpha$ 能级特征 X 射线,即电子从 L 层跃迁到 K 层所激发的 X 射线的能量(徐萃章, 1990)。而在一些特殊应用中,如微量元素分析、稀土族元素分析、Th-U 化学定年分析、场发射电子分析以及软 X 射线的超轻元素分析场景中,则可能需要测量其他较低能级激

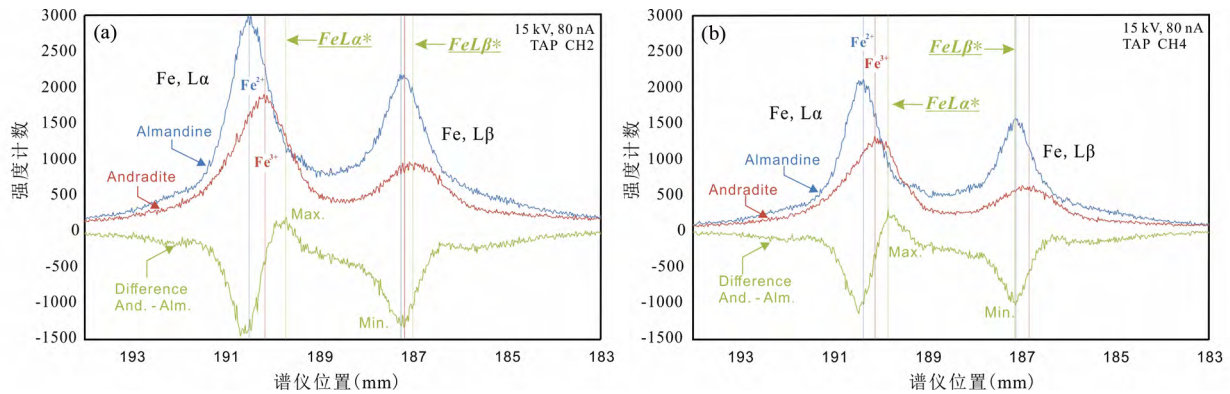


图1 铁铝榴石 (Fe^{2+}) 和钙铁榴石 (Fe^{3+}) 中 Fe 的 L 能级 X 射线谱线以及两者的差值谱线

结果分别由 (a) JEOL JXA-8100 (TAP, CH2) 和 (b) JEOL JXA-8230 (TAP, CH4) 电子探针在 15kV, 80nA 条件下分析获得。在 Flank Method 分析方法中进行测量的峰位位置 (FeLa^* 和 $\text{FeL}\beta^*$) 由差值谱线的最大值 (Max.) 和最小值 (Min.) 所定义

Fig. 1 The Fe L-line X-ray emission spectra of almandine (Fe^{2+}) and andradite (Fe^{3+}) with their difference spectrum (And. - Alm.)

Data acquired by (a) JEOL JXA-8100 (TAP, CH2) and (b) JEOL JXA-8230 (TAP, CH4) microprobes at 15kV, 80nA. The flank method measurement positions (FeLa^* and $\text{FeL}\beta^*$) are defined by the maxima (Max.) and minima (Min.) of the difference spectrum

发的 X 射线能级 (张迪等 2019)。在对元素价态进行分析的电子探针实验中,需要用到的是具有较低能量的 L 能级谱线,即价电子从 M 层跃迁到 L 层所激发的 X 射线,包括 $\text{L}\alpha$ 和 $\text{L}\beta$ 谱线(等)。Fe 的特征 X 射线 L 谱线 ($\text{FeL}\alpha$ 和 $\text{FeL}\beta$) 的能量(峰位强度)等于其外层电子层 $\text{M}_{4,5}$ ($3d^6$ 轨道电子)分别跃迁至 L_2 ($2s^2$ 轨道电子)和 L_3 ($2p^6$ 轨道电子)电子层所释放的能量;而不同价态的 Fe (Fe^{2+} 和 Fe^{3+}) 的 $\text{M}_{4,5}$ 外层电子分别为 $3d^6$ 和 $3d^5$ 轨道电子,其跃迁至 L 层所需(吸收)能量会产生微小差别,使得 Fe^{2+} (如铁铝榴石, Almandine) 和 Fe^{3+} (如钙铁榴石, Andradite) 的 $\text{L}\alpha$ 和 $\text{L}\beta$ 谱线在能量上(峰位和强度)是可以被区分和量化的。例如,钙铁榴石中的 Fe^{3+} 比铁铝榴石中的 Fe^{2+} 的 L 峰位位置更低(能量更高)(图 1)。通过测量试样中 Fe 的 $\text{L}\alpha$ 和 $\text{L}\beta$ 峰位位移差以及相应的强度计数变化,就可以得出对应的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值关系,进而计算出其中 Fe^{3+} 的含量。在实验中可以发现,含有不同 Fe^{3+} 含量的石榴子石,其总 Fe 含量 (ΣFe) 与 $\text{FeL}\beta/\text{FeL}\alpha$ 的比值具有下列的线性关系: $\text{Fe}^{2+} = A + B(\text{L}\beta/\text{L}\alpha) + C\Sigma\text{Fe} + D\Sigma\text{Fe} \times (\text{L}\beta/\text{L}\alpha)$; 通过多元回归数学分析计算就可以求出其中的 A、B、C、D 常数,则上述表达式可改写为: $\text{Fe}^{2+} = -10.11 + 18.02 \times (\text{L}\beta/\text{L}\alpha) + 0.015 \times \Sigma\text{Fe} + 0.159 \times \Sigma\text{Fe} \times (\text{L}\beta/\text{L}\alpha)$ 。可见,只要准确测量出石榴子石中的 ΣFe 含量以及 Fe 的 $\text{L}\beta/\text{L}\alpha$ 比值,就可以得到不同价态 Fe 的含量 (Höfer and Brey, 2007)。

目前,通常有两种方法来测量 Fe 的 $\text{L}\beta/\text{L}\alpha$ 比值: (1) 直接测量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 L 谱线峰位位移差值 (peak shift method); (2) 测量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 L 谱线峰位的强度(计数)变化,包括特征峰的强度差值以及特征峰区域面积(加上本底)的区间差 (peak area method)。然而事实上,Fe 的 L 能级谱线的特征峰位和强度计数还会受到其他因素的影响和制

约,包括基体效应 (matrix effects)、晶体多面体配位、晶体化学构成、 ΣFe 含量、总化学成分(矿物类型)等等,因此,上述两种方法在对天然矿物的应用中,精度一般较低,具有很大不确定性,通常只能作为定性、半定量的参考 (Fischer and Baun, 1965; Albee and Chodos, 1970; Tossel *et al.*, 1974)。而在电子探针峰侧位移差值法 (Flank Method) 测试方法中, Höfer *et al.* (1994) 结合了上述两种方法,同时对 Fe 的 L 能级差值谱线的峰位位移和强度计数都进行测量,并在简单 Fe 氧化物分析中得到很好的验证。需要注意的是,这里 Fe 的 L 能级谱线特征峰位并非真实的(理论) L 值 ($\text{FeL}\alpha$ 和 $\text{FeL}\beta$), 而是位于理论峰位的侧翼位置(峰侧),即 FeLa^* 和 $\text{FeL}\beta^*$ (图 1), 该侧翼峰位与不同价态 Fe 的吸收谱线的差值线谱的最大值、最小值位置是一致的,这是因为 Fe 元素因价态变化所产生的峰位漂移和能量(计数)差与其 L 能级吸收谱线的差值线谱具有准确的对应关系: $\text{FeLa}^* = |\text{Fe}^{2+}\text{L}\alpha - \text{Fe}^{3+}\text{L}\alpha|$; $\text{FeL}\beta^* = |\text{Fe}^{2+}\text{L}\beta - \text{Fe}^{3+}\text{L}\beta|$ (Höfer and Brey, 2007); 同时,由于测量的峰侧位置 FeLa^* 和 $\text{FeL}\beta^*$ 的强度与 Fe 的 L 能级谱线吸收边界是吻合的,也就是说,不同价态 Fe 的吸收能量差值线谱中的最大值对应了 FeLa^* 位置,而最小值则对应了 $\text{FeL}\beta^*$ 的位置,因此,Flank Method 方法并不需要进行电子探针常规分析中的基体效应算法修正。

尽管在 Flank Method 方法中,通过同时测量 Fe 的 L 谱线特征峰位峰侧位移以及相应的强度计数,相比早期的直接测量方法而言提高了实验的准确度和精度,但在实际操作中,仍旧在很大程度上取决于电子探针谱仪系统的稳定性,尤其是分光晶体的性能和谱仪定位的精度,因此,在大多数 Flank Method 分析实验中,利用的都是采用了光编码谱仪系统的 CAMECA 系列电子探针(其谱仪晶体位移误差在 10^{-5} mm 数量级及以下) (Höfer *et al.*, 1994)。考虑到实际测量

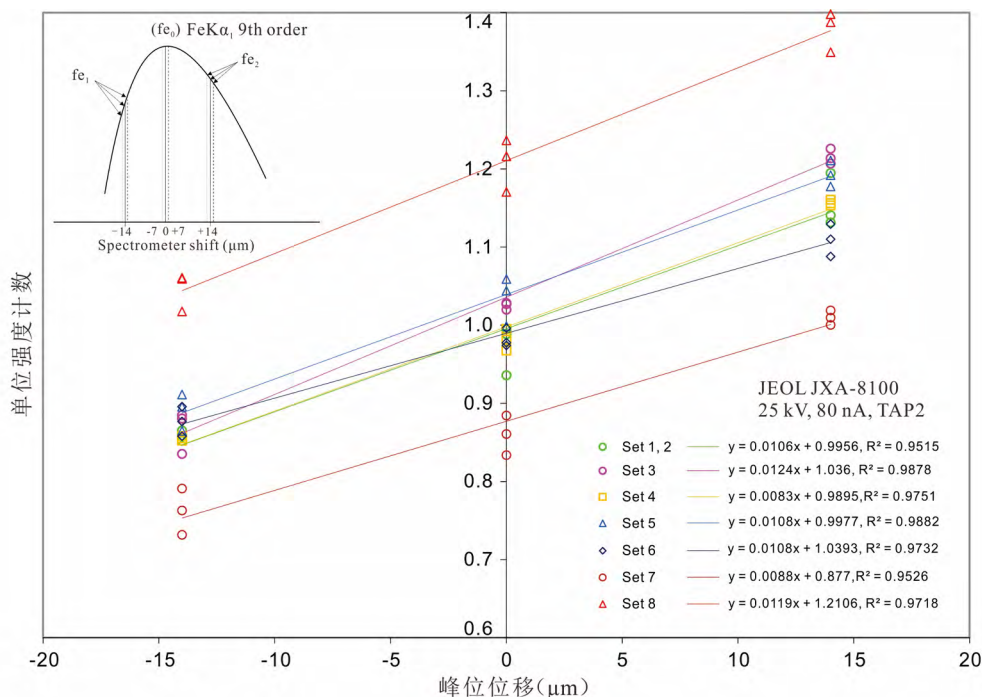


图2 电子探针 Flank Method 方法中的谱仪校正原理图解以及本文所有 8 组实验测试中的谱仪校正(回归线计算方法)结果(第 Set 1 ~ Set 8 组)

寻峰试样为 GB/T17359-1998A/B 的 18 种高纯元素单质标样组(ZJ METAL SET 18) 中的纯铁单质. JEOL JXA-8100 电子探针 ,CH2 TAP 谱仪晶体 25kV 80nA

Fig. 2 The regression line calculation results in the spectrometer calibration for Flank Method measurement in 8 working sessions (Set 1 to Set 8)

The peak search samples are 18 standard pure iron standards (ZJ METAL SET 18) by GB/T17359-1998A/B. JEOL JXA-8100 microprobe ,CH2 TAP spectrometer crystal ,25kV ,80nA

中电子探针的谱仪系统在长时间的的分析过程中会受到诸如地球引力、电磁干扰、电流脉冲等因素的影响,从而发生一定量级的位移定位误差,因此,需要对谱仪进行系统性的位移误差校正(spectrometer calibration),以保证在一定的实验周期内该误差值(calibration value) 是固定的。

Höfer *et al.* (2000) 提出的校正方案巧妙地利用了具有尖锐峰形的 Fe 的第九阶 K α_1 特征 X 射线(Fe K α_1 , 9th order) 这是因为该峰位(理论值为 189. 417mm ,TAP 晶体) 正好位于 FeL α (理论值为 191. 218mm ,TAP 晶体) 和 FeL β (理论值为 187. 631mm ,TAP 晶体) 之间,有利于对后两者进行短距离位移的寻峰操作。同时,为获得更好的(更尖锐) 的 9th FeK α_1 峰形,推荐采用较高的激发能量(25kV 80nA), 并将谱仪脉冲振幅分析器(PHA/SCA) 设定为整合模式(Integral) 在 TAP 晶体上对标准样品纯铁进行 9th FeK α_1 峰位的寻峰操作(peak search) ,测量得出初始峰位 fe₀(和强度计数) ,然后在 fe₀ 峰位两侧进行一个距离为 ± 14 mm 的区间位移,即移动到 fe₁ 和 fe₂ 位置(fe₁ = fe₀ - 14 , fe₂ = fe₀ + 14) ,再次测量出相应的强度计数,如此反复若干次(建议至少 6 次) ,得到相应的若干组 cps fe₁ /cps fe₂ 比值,投到与峰位位移差值(peak shift) 的关系图解上,进行回归线性计算(y = ax

+ b) 并求解相关系数 R(图 2) ,从而可以求得该谱仪的系统位移误差修正值,用来对接下来的实验测量位置进行校正,该方法可以把统计偏差控制在 0. 6% 以内(Höfer *et al.* , 2000) 。

最后,在电子探针定量分析实验中,被测试样品的原子自吸收效应(self-absorption) 对定量分析结果一般影响比较大,而其又与发射电子穿透 Fe 原子外电子层的深度、以及试样中的 Σ Fe 含量有关。在条件实验中可以发现,在 15 ~ 20kV 的加速电压下,试样中 Fe 原子被激发释放的 L 能级能量(L β /L α 比值) 几乎是固定不变的(Pavićević *et al.* , 1989; Höfer and Brey , 2007) ,因此该条件可用于对 Fe 的 L α 和 L β 能量进行分析;同时,在电子探针的常规定量分析中,如对氧化物类(硅酸盐类) 的分析,采用的也是一样的加速电压(15kV) ,因此在 Flank Method 方法实验的同时,也可以对试样进行常规元素的定量分析,包括其中的 Σ Fe 含量。与电子探针常规定量分析实验相比,Flank Method 实验中还需要注意下列几个问题:(1) 电子光学系统的稳定性: 由于 Flank Method 实验的分析时间较长(10 分钟一个数据) ,因此需要长时间的、稳定的激发电子能量,这对电子枪系统的可靠性以及样品仓真空度的稳定性提出更高的要求;(2) 试样的制

备状态: 通常的电子探针分析试样都需要进行镀碳膜前处理, 这就会涉及碳污染、碳膜厚度不均等问题, 而这将会对长波的 FeL 能级谱线造成相当的影响(主要是 L β) (Tossel *et al.*, 1974) 因此, 正确的镀膜前处理就非常重要。在实际的 Flank Method 实验中, 也可以通过设置先分析 FeL β , 从而在一定程度上避免碳膜在长时间电子轰击下的干扰 (Höfer and Brey, 2007); (3) 物理条件因素: 温度、气压和湿度甚至天气状况都可能产生不确定的误差, 因为这些都可以对电子探针谱仪定位和晶体(分光衍射)性能产生影响, 尤其是 Fe 的长波 L 能级谱线和高灵敏的⁹FeK α_1 峰位, 因此, 在实验中要注意时刻监测和维持实验环境的物理状态。

2 Flank Method 实验方法与标样标定

在 Flank Method 分析实验中, 必须首先对电子探针谱仪进行正确的系统位移误差校正, 这是整个实验顺利开展的关键前提条件, 尤其是采用脉冲马达驱动谱仪的日本电子 (JEOL) 和岛津 (SHIMADZU) 型号的电子探针仪器; 其次, 需要预先开展条件实验, 设定出稳定合理的实验条件并为定量分析选取适当的标样数据 (standard data), 才能得到准确的 Σ Fe 含量。在本文中, 我们将在前人设计的实验步骤基础上 (Höfer and Brey, 2007), 根据本实验室电子探针的实际性能状态, 对该实验方法进行了适当的改进和调整, 尤其是谱仪校正过程以及定量分析的谱仪晶体配置, 以求建立更适用于我实验室客观情况的电子探针 Flank Method 分析方法流程。下面, 我们将就改进后的谱仪校正、分析条件设置以及 Flank Method 方法测试流程进行详细阐述。

2.1 谱仪校正

设定加速电压为 25kV, 激发电流为 80nA, 以及电子束斑为 1~0 μ m (spot 模式)。合理选择某道配有 TAP 晶体的谱仪通道来进行 Flank Method 实验测试。其中脉冲振幅分析器 (PHA/SCA) 设定为整合模式 (Integral), 且相关参数设定为: Step = 10/20 μ m, Dwell = 20000/15000ms, PHA gain = 64。同时, 将该谱仪通道的探测器狭缝 (detector slit) 参数从默认的全开状态 (open) 调节为最小值 (300 μ m, JEOL 系列电子探针可选参数, 请参考仪器说明书), 来获得更高的分辨率 (resolution)。接下来, 在纯铁标样上进行 Fe 的特征 X 射线峰位寻峰。在这里, 我们选择了国家标准 GB/T17359-1998A/B 的 18 种高纯元素单质标样组 (ZJ METAL SET 18) 中的 Fe 单质作为测试标样, 进行快速定性分析 (Quick Qualitative Analysis) 来确定⁹FeK α_1 峰位位置 (peak ID), 即 fe_0 的位置。然后, 设定一个距离 fe_0 间隔 ± 14 mm 的两个位置 (JEOL 电子探针的建议值, 参见文献 Höfer *et al.*, 2000), 即 fe_0 位置的左 (fe_1) 和右 (fe_2) 两侧, 并测量出相应 fe_1 和 fe_2 峰位的强度计数 (图 2), 如此以往重复至少三次, 一共得到六组数据, 代入相关的 Excel 表格进行回归计算, 求得相应的

系统位移误差修正值, 用于在当前实验条件 (周期) 下, 对所测得 FeL 峰位进行修正。

2.2 分析条件设置

建立一个氧化物类型的定量分析程序 (Quantitative Analysis) 对 11 种常见的元素 (Mg, Ca, K, Na, Si, Al, Ti, Fe, Mn, Cr, Ni) 进行分析, 并合理配置谱仪晶体参数, 空置出某道配有 TAP 晶体的谱仪通道 (本文中为第二通道, TAP2), 用于 Flank Method 实验测试: 在该谱仪中可设定 As 和 Br 两种元素, 来分别对应需要测量的 FeL α 和 FeL β 峰侧位置, 而测量时间可设定为 150s 或 300s, 并且取消本底扣除 (如果无法设定为 0, 可设定为允许的最小值), 开启脉冲振幅分析器的辨析模式 (Diff)。本文实验中的相关谱仪设置情况可参看表 1。实验条件与常规氧化物的分析条件一致: 15kV、10nA 和 2 μ m 电子束斑, 标准样品为 SPI 53 种标样矿物 (SPI Standards 53 Minerals)。在这里, 需要特别提醒的是, 在建立好定量分析程序后, 应首先对标准样品进行定量分析来监测实验结果, 确保仪器处于一个良好稳定的状态, 相关定量程序设置正确, 且所有待测试元素的标样数据 (standard data) 选取合理, 然后再进行 Flank Method 分析实验。在这里, 我们选择了 SPI 标准样品中的钾长石 (STD #41)、硬玉 (STD #28)、橄榄石 (STD #34)、钙质斜长石 (STD #35) 和镁铝石榴子石 (STD #37) 作为平行样品来对仪器状态和测试数据进行监控和检测。

2.3 Flank Method 分析测试

在实际测试中, 为降低实验结果的标准偏差, 提高样本统计精确度, 我们采用了网格分析 (grid analysis) 取平均值的方法, 即在试样的某个 6 μ m \times 6 μ m 或 20 μ m \times 20 μ m 微区内, 以 3 μ m 或 5 μ m 为步长进行分析, 每个微区分析结果分别对应了共 9 组或 25 组数据。实验完成后, 需要进行如下的数据处理并导出: (1) 仅导出 As 和 Br 的计数强度 (intensity) 和电流值 (current), 保存为文件 1; (2) 去掉 As 和 Br 后, 进行一次脱机校正 (off-line correction), 并导出余下 (11 种) 元素相关内容: 质量分数 (wt%)、原子分数 (atom%)、计数强度 (intensity)、电流值 (current)、分析位置坐标 (stage) 和标样数据 (standard data), 保存为文件 2。最后, 把相应数据输入设定好的 Excel 表格进行计算, 即可求出 Fe³⁺/ Σ Fe 的比值, 以及样品 (石榴子石) 的分子化学式。

谱仪校正步骤需要在每一个实验周期结束后 (本文中为约 24 小时) 重复进行, 以及时更新系统位移误差修正值。Höfer 等人开发了免费的 PeakFitH 小程序 (UNIX 环境), 可用于 JEOL 系列电子探针谱仪的自动校正, 该程序可免费向本文第一作者索取。此外, 所有的 Excel 计算处理表格也可向本文第一作者免费索取。在实际分析测试中, 我们同时对本实验室拥有的两台 JEOL 型号电子探针 (JXA-8100 和 JXA-8230) 都进行了谱仪晶体性能检查, 结果发现, JXA-8100 型

表 1 电子探针 Flank Method 方法实验中的谱仪配置情况

Table 1 Microprobe spectrometer (4 channels , CH1 ~ CH4) settings for the Flank Method analysis

Element	Standard	Channel	Crystal	Spect. Pos. (mm)	Back (+) (mm)	Back (-) (mm)	Mes. Time (sec)	Bac. Time (sec)	PHA/SCA
Mg , K α	diopside	CH3	TAP	107. 407	5. 000	5. 000	20. 0	10. 0	Diff
Ca , K α	diopside	CH1	PETJ	107. 456	5. 000	5. 000	20. 0	10. 0	Int
K , K α	sanidine	CH1	PETJ	119. 683	5. 000	5. 000	10. 0	5. 0	Int
Na , K α	jadeite	CH3	TAP	129. 424	5. 000	5. 000	20. 0	10. 0	Diff
Al , K α	jadeite	CH3	TAP	90. 517	5. 000	5. 000	20. 0	10. 0	Diff
Si , K α	jadeite	CH3	TAP	77. 300	5. 000	5. 000	10. 0	5. 0	Diff
Ti , K α	rutile	CH4	PETJ	87. 985	1. 500	2. 500	10. 0	5. 0	Int
Fe , K α	hematite	CH4	LIFH	133. 843	4. 000	4. 000	20. 0	10. 0	Int
Mn , K α	rhodonite	CH4	LIFH	145. 396	3. 000	3. 000	10. 0	5. 0	Int
Cr , K α	Cr-oxide	CH4	LIFH	158. 467	5. 000	5. 000	10. 0	5. 0	Int
Ni , K α	Ni-silicide	CH4	LIFH	114. 478	1. 500	1. 500	10. 0	5. 0	Int
As , L α	fake	CH2	TAP	190. 537	0. 000	0. 000	150. 0	1. 0	Diff
Br , L α	fake	CH2	TAP	189. 912	0. 000	0. 000	150. 0	1. 0	Diff

注: 以 Set 1 实验组为例 ,电子探针型号为 JEOL JXA-8100

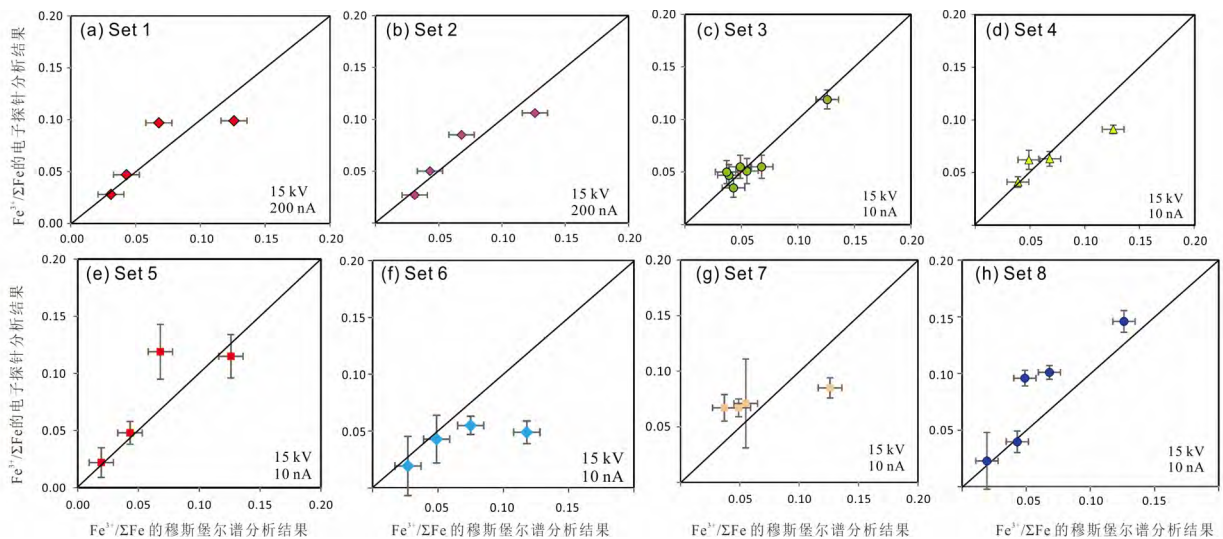


图 3 标样石榴子石样品的电子探针 Flank Method 方法分析与其穆斯堡尔谱分析结果的对比

其中标样石榴子石为 Alm_{oxy}(McGuire *et al.* , 1992) ,FRA1(Woodland *et al.* , 1995) ,Damknolle , Mir1 , Mir2 , Mir13 , Mir23(Rankenburg *et al.* , 2004) 以及 UA5 , UA10(Vasilyev , 2016) . 包括 8 组实验(Set 1 ~ Set 8) (a , b: 15kV , 200nA; c-h: 15kV , 10nA) ; 电子探针 Flank Method 方法网格点分析以及穆斯堡尔谱分析(1 σ = \pm 0. 01) 的标准偏差均有对应标出

Fig. 3 The results of microprobe Flank Method and Mössbauer spectroscopy analysis on the different standard garnets

Standard garnets: Alm_{oxy} (McGuire *et al.* , 1992) , FRA1 (Woodland *et al.* , 1995) , Damknolle , Mir1 , Mir2 , Mir13 , Mir23 (Rankenburg *et al.* , 2004) and UA5 , UA10 (Vasilyev , 2016) . There are eight working sessions completed (Set 1 ~ Set 8) at (a , b) of 15kV , 200nA and (c-h) of 15kV , 10nA conditions. Corresponding 1 σ uncertainties in microprobe Flank Method and Mössbauer spectroscopy (1 σ = \pm 0. 01) analyses are shown

号电子探针的第二通道谱仪(CH2) 中的 TAP 晶体辨析能力最优, 具体表现为, 在 Fe 的寻峰分析中 其给出了峰形解析度最明晰(尖锐) 的 L 谱线以及更强的特征峰位计数值(参看图 1) 因此 本文所有的 Flank Method 实验测试都在该仪器上展开。在条件实验中, 我们一共进行了 8 组实验(Set 1 ~ Set 8) , 每组实验选取了 4 ~ 7 个具有不同 Fe³⁺ / (Fe³⁺ /

Σ Fe) 含量(穆斯堡尔谱分析结果) 的标准石榴子石样品(Σ Fe = 8% ~ 20%) , 包括: Alm_{oxy}(McGuire *et al.* , 1992) , FRA1 (Woodland *et al.* , 1995) , Damknolle , Mir1 , Mir2 , Mir13 , Mir23(Rankenburg *et al.* , 2004) 以及 UA5 , UA10(Vasilyev , 2016) 。 需要注意的是, 为了测得未知样品中 Fe³⁺ / (Fe³⁺ / Σ Fe) 的含量 必须先对 4 个以上的标准石榴子石样品进行

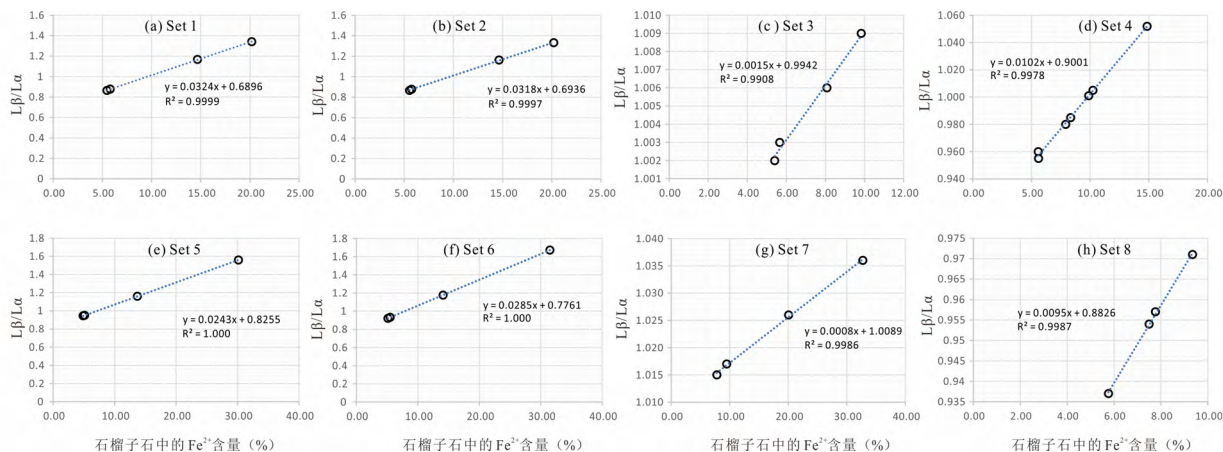


图4 电子探针 Flank Method 方法测试 8 组 (Set 1 ~ Set 8) 实验结果

8 组实验中测得的标样石榴子石的 $\text{FeL}\beta/\text{FeL}\alpha$ 比值和其 Fe^{2+} 含量之间的线性关系 (回归直线方程) 显示了较好的一致性, 确定实验分析过程的可靠性

Fig. 4 Microprobe Flank Method analysis for all 8 working sessions (Set 1 ~ Set 8)

The correlation of measured $\text{FeL}\beta/\text{FeL}\alpha$ ratio and corresponding Fe^{2+} content (%) of measured standard garnets shows good regression line equations ($y = ax + b$) from all 8 working sessions

Flank Method 实验分析, 以便对未知样品进行校正。

理论上, 加大激发电流 (激发能量) 可以获得更高的 X 射线强度计数, 从而提高数据的精准度。例如, 在第 Set 1、Set 2 组实验中, 我们采用了 200nA 的激发电流 (15kV), 得到的结果和穆斯堡尔谱数据吻合度非常高, 且标准偏差非常低 ($1\sigma = 0.001$), 甚至比穆斯堡尔谱的标准偏差还低 ($1\sigma = 0.01$) (图 3a, b)。因此, 采用较高的激发电流确实可以得到更好的数据结果。然而事实上, 在高电流条件下, 我们的 JXA-8100 电子探针的电子光学系统稳定性出现明显下降, 并导致激发电流值出现无规律的波动, 使得我们在实验中必须实时进行手动调节电流来干预, 这可能与该型号电子探针的真空度下降有关 ($6.5\text{E}-01\text{Pa}$)。因此, 在后面的实验中 (第 Set 3 ~ Set 8 组实验), 我们将激发电流降至 10nA (15kV), 来首先确保电子光学系统的稳定性。尽管在该条件下, 数据结果的标准偏差确有所上升 ($1\sigma = 0.01 \sim 0.02$), 但整体上对结果的影响并不明显 (图 3c-h)。

总的看来, 所有实验结果都与被测样品的穆斯堡尔谱结果吻合得比较好 (图 3a-h), 尽管个别数据出现了较大的误差, 而这些产生误差的数据都来自具有较高 Fe^{3+} 含量, 但是其 ΣFe 含量却不高的石榴子石样品: UA5 ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0.126$, $\Sigma\text{FeO} = 7.8\%$) 和 UA10 ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0.068$, $\Sigma\text{FeO} = 7.5\%$) (来自俄罗斯 Udachnaya 含金刚石的金伯利岩-榴辉岩中的石榴子石, Nasylyev, 2016)。我们初步判断可能有两个原因: (1) 由于标样本身是天然样品, 可能存在非匀质性, 且具有个体差异; (2) 实验过程中出现了未知的物理条件变化, 例如在 Set 6 和 Set 7 组实验期间正值夏季雷雨季节, 日夜气温和气压变化较大 (尽管实验室室温被控制在 25°C), 可能会导致某些实验条件受到影响 (参见 Höfer and Brey, 2007)。为了检查测试分析过程中的实验条件是否稳定, 我

们对每组实验所测得的 $\text{L}\beta/\text{L}\alpha$ 比值以及 Fe^{2+} (%) 含量进行了对比投图, 并没有发现显著的异常情况, 大都表现出了良好的线性关系, 且对应的回归线相关系数 R^2 也都在合理范围内 ($R^2 = 0.9908 \sim 1.000$) (图 4), 均没有出现明显的 $\text{L}\beta/\text{L}\alpha$ 值偏离——包括第 Set 6 和 Set 7 组的实验结果 ($R^2 = 1.000 \sim 0.9986$, 见图 4e, f)。另一方面, 我们也对标准石榴子石样品 UA5 和 UA10 进行了网格分析成分建模, 结果发现在标样的某个微小区间 ($25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$) 范围内, 其 ΣFeO 含量是不均匀的, 可能会有约 $\pm 0.4\%$ 的波动 (检测线 D. L. = $100 \times 10^{-6} \sim 120 \times 10^{-6}$; 标准偏差 S. D. = $0.8\% \sim 1.2\%$) (图 5) 这或许也是该组实验出现误差的原因之一。

3 天然样品石榴子石的 Fe^{3+} 含量分析实例

在对天然样品进行 Flank Method 测试分析的实验中, 我们选择了来自西南天山、青藏拉萨地块和北祁连山的洋壳俯冲 (超) 高压-中低温类型榴辉岩中的石榴子石作为研究对象。天山造山带横亘于中亚地区, 是研究欧亚大陆形成机制的重要对象。在我国境内, 天山山脉分为南北两个支脉, 其中南部天山在伊犁-中天山微板块南缘发育有一套典型的高压-超高压低温变质带, 以榴辉岩和蓝片岩为主。本文的研究样品来自哈布腾苏地区的布丁状含柯石英 (退变质) 榴辉岩 (样品编号 H141), 该榴辉岩位于含石墨的石榴子石多硅白云母片岩围岩中 (吕增等 2007; Lü *et al.*, 2009, 2012a, b; Wei *et al.*, 2009a; Zhang *et al.*, 2013)。青藏高原拉萨地块位于雅鲁藏布江缝合 (造山) 带以北, 其内广泛发育有冈底斯-新生代岛弧和活动陆缘火山岩, 并零星分布有古老的念青唐古拉岩群变质基底, 近年来报道有洋壳特征的 (退变

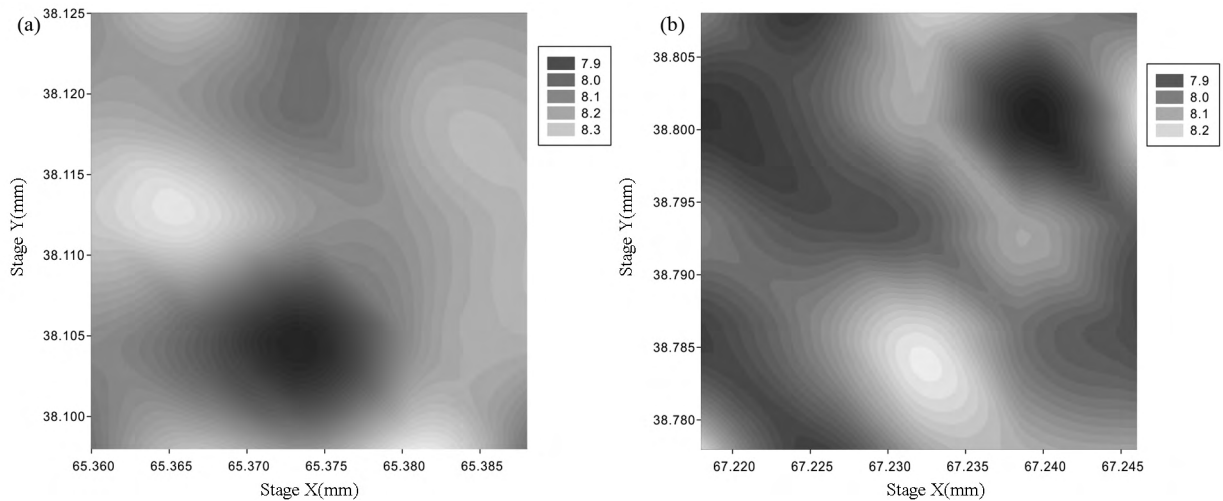


图5 标准石榴子石样品 UA5(a) 和 UA10(b) 的微区网格点分析 ΣFe (%) 含量结果建模梯度图

其中灰度代表 ΣFe 含量(7.9% ~8.3%); 在该微区域内, 其 ΣFe 的含量具有不均一性, 表现为大约 $\Delta = \pm 0.4\%$ 的波动

Fig. 5 Microprobe grid analysis results for modeling ΣFe contents on a micro area of the standard garnets of UA5 (a) and UA10 (b)

The grey intensity denotes the ΣFe contents (7.9% ~8.3%); It shows a possible heterogeneous ΣFe contents of $\Delta = \pm 0.4\%$ variation in a micro area

质) 榴辉岩出露, 其 $P-T$ 演化轨迹仍是目前的研究焦点问题之一(杨经绥等 2006; 杨现力等 2014)。本文的研究样品即来自松多地区的退变榴辉岩(样品编号 SD006-E2)。北祁连山是我国境内著名的加里东期板块缝合带, 与柴北缘超高压变质带平行分布, 具有典型的环太平洋板块俯冲特点。本文的研究样品来自祁连山东面百经寺地区的层状基性榴辉岩(样品编号 Q05-1) (Song *et al.*, 2004, 2007, 2009; Wei *et al.*, 2009b; Cao *et al.*, 2011)。

西南天山榴辉岩中的石榴子石多为自形的近六边形颗粒(0.5mm)。我们对其中一颗含有较少包裹体的石榴子石进行了边-核-边的环带分析(样品 H141-G2)。为节省测试时间, 我们采用了在 $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ 的微区上进行网格点分析取平均值的办法(步长为 $3\mu\text{m}$, 共 9 个网格点)。理论上, 减少统计样品的数量会导致数据结果的标准偏差(1σ) 上升, 从而可能会对 Flank Method 实验分析 Fe^{3+} 含量产生影响; 但是也有研究人员指出(Creighton *et al.*, 2004) 如果试样石榴子石中的 ΣFe 含量足够高, 那么适当减少统计样本量是不会对 Flank Method 实验结果产生明显影响的, 但是, 如果试样中的 ΣFe 含量特别低, 比如 $< 1.00\%$, 那么就反而需要增加统计样本量了。我们的实验分析结果显示(第 Set 3 组实验), 哈布腾苏榴辉岩中的石榴子石具有明显的成分环带特点(图 6a): 从核部到边部, X_{Mg} 增加($\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ca} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$), X_{Mn} 减少, 而 X_{Ca} 的变化则不是很明确, 这与前人的报道是一致的(吕增等 2007)。这里的 Fe^{2+} 含量为实验实际测量所得, 而非电价平衡计算结果(下同)。与此同时, 石榴子石的 Fe^{3+} 含量($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值) 也同步表征出某种环带分布: 从核部到边部具有降低的趋势(图 6b)。

拉萨地块的松多榴辉岩样品退变程度较高, 一般含有较

多的深绿色角闪石, 其中石榴子石大多自形度较高且粒度较大(0.5 ~ 1.0mm), 包裹体矿物则比较少。我们对其中一个晶形保存较好的石榴子石进行了核部-边部的环带分析(样品 SD006-E2)。类似地, 我们在 $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ 微区上采用了步长为 $3\mu\text{m}$ 的网格点分析取平均值的办法, 在第 Set 4 组实验进行了该样品的分析。结果显示, 松多榴辉岩中的石榴子石具有明显的成分环带: 从核部到边部, X_{Mn} 降低、 X_{Mg} 和 X_{Ca} 增加, 而 $X_{\text{Fe}^{2+}}$ 的分布则似乎为先增加后降低。此外, 在石榴子石的边部, 还发现有异常的成分波动(图 6c, 最后两个测试点) 这一方面有可能是由于石榴子石边部与基质矿物(角闪石、辉石?) 发生了离子交换(Ca 、 Mg 、 Fe^{2+}) 造成的, 另一方面, 这也可能反映了两个期次的变质事件(俯冲与折返?), 这在前人的研究中并没有报道过(杨现力等 2014), 因此还需要做进一步研究。石榴子石中的 Fe^{3+} 含量($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$), 同样也表现出一个从核部到边部降低的趋势, 且与主量成分的成分变化类似, 在边部似乎也出现了波动(略微升高后再降低) (图 6d)。

北祁连山的层状榴辉岩具有明显的构造变形定向片理结构, 其中的石榴子石自形度一般都比较高(0.5mm)。在电子探针 Flank Method 方法分析实验中(第 Set 6 组实验), 我们在 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 微区上, 采用了步长为 $5\mu\text{m}$ 的网格点分析取平均值的办法, 对其中一个石榴子石进行了核-幔-边三个环带位置的分析(样品 Q05-1)。结果表明, 从核部到边部, X_{Ca} 和 X_{Mn} 是降低的, 而 X_{Mg} 则是升高的, 同时 $X_{\text{Fe}^{2+}}$ 也表现出下降的趋势(图 6e), 这与前人的报道(Wei *et al.*, 2009b) 是一致的。而石榴子石中的 Fe^{3+} 含量($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$) 也表现出类似的降低分布(图 6f)。在前面的工作中, 我们对北祁连山的其他层状和块状榴辉岩中的石榴子石也进行了详

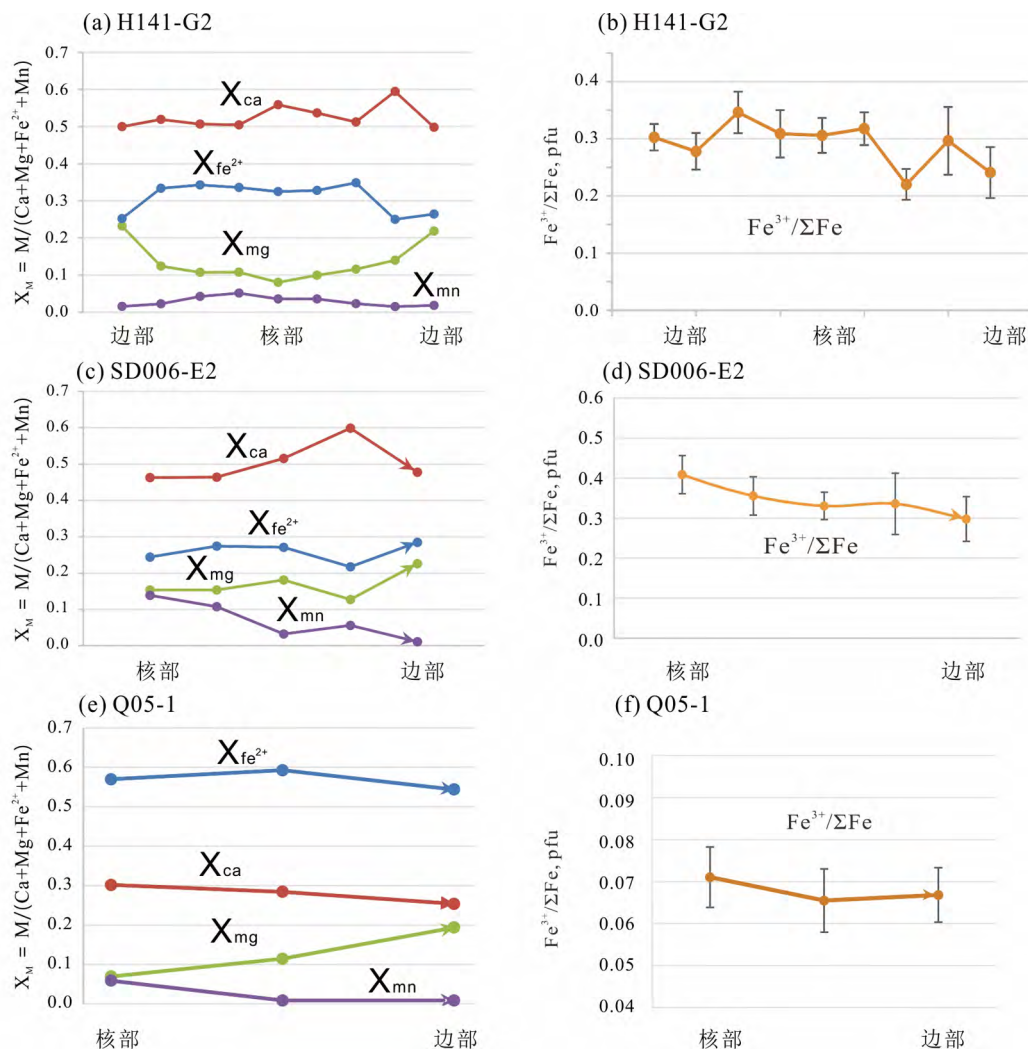


图6 电子探针 Flank Method 方法对天然石榴子石样品的主量成分 (a,c,e) 和 $Fe^{3+} / \Sigma Fe$ 比值 (b,d,f) 的环带分析结果 (a,b) 天山哈布腾苏榴辉岩(样品 H141-G2); (c,d) 拉萨地块松多榴辉岩(样品 SD006-E2); (e,f) 北祁连白经寺榴辉岩(样品 Q05-1)

Fig. 6 The microprobe Flank Method analysis results of the major components (a, c, e) and the $Fe^{3+} / \Sigma Fe$ ratios (b, d, f) of the natural garnets

(a, b) Habutengsu eclogite, Tianshan (Sample H141-G2); (c, d) Songduo eclogite, Lhasa (Sample SD006-E2); (e, f) Baijingsi eclogite, North Qilian (Sample Q05-1)

细的 Fe^{3+} 含量 Flank Method 分析测试,均得到了类似的结论。提出在进变质演化轨迹中, Fe^{3+} 含量是同步降低的(Li *et al.*, 2018)。

天山哈布腾苏布丁状榴辉岩中的石榴子石成分环带一般被认为记录了一个升温降压的退变质过程(吕增等 2007; Zhang *et al.*, 2013) (图 7a, path 1), 而其中 Fe^{3+} 含量的环带分布(核→边), 尽管有一定的波动, 但是整体上还是表征出一个降低的趋势(图 7b)。这可能反映了板片在抬升过程中, 氧逸度是在下降的。而在早前的研究中, 根据石榴子石中大量的石墨包裹体、以及西南天山普遍存在的碳氢流体活动证据(如碳酸盐化了榴辉岩), 认为其与一个偏低的氧逸度环境有关(吕增等 2007; 陶仁彪等 2015; Zhu *et al.*, 2018) 这与我们的实验结果是一致的, 因此我们可以推测, 在(退)变质

过程中可能发生了氧化性流体的脱出, 从而导致了天山榴辉岩经历了一个氧逸度逐渐降低的演化过程。而拉萨地块的松多榴辉岩中的石榴子石则反映的是一个进变质过程(杨现力等 2014) (图 7a, path 2) 随着压力和温度的升高, 其中的 Fe^{3+} 含量趋于降低(图 7b), 这可能与俯冲过程中的氧化性流体脱出有关(Liu *et al.*, 2016)。类似地, 北祁连榴辉岩中的石榴子石同样记录了一个进变质轨迹(Wei *et al.*, 2009b) (图 7a, path 3) 随着升温升压过程, 石榴子石的 Fe^{3+} 含量是逐渐下降的(图 7b)。综上所述, 具有较好成分环带的石榴子石中 Fe^{3+} 的含量变化可以反映出寄主岩石在变质演化过程中的氧逸度变化情况, 并且我们推测, 在洋壳俯冲过程中, 板片的氧逸度应该是趋于降低的。但是, 如果在俯冲过程中因携带沉积物等原因而发生了还原性流体脱出的话, 那么可

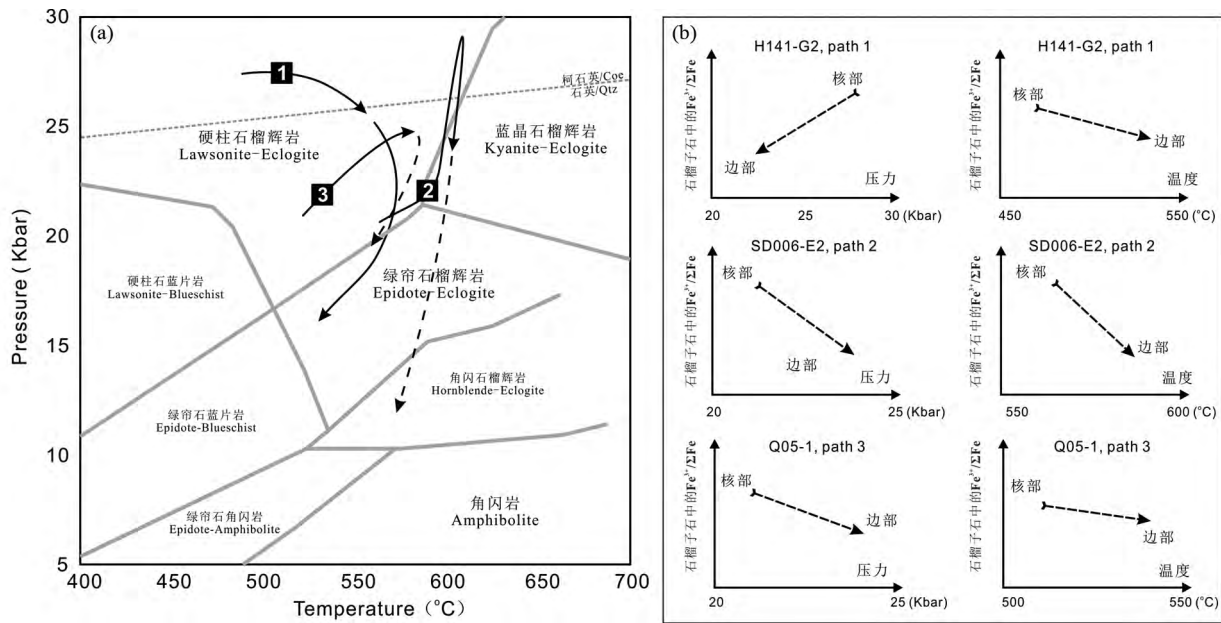


图7 天山榴辉岩(轨迹1 据吕增等, 2007; Zhang *et al.*, 2013)、拉萨榴辉岩(轨迹2 据杨现力等, 2014)和北祁连榴辉岩(轨迹3 据 Wei *et al.*, 2009b)的变质演化轨迹 (a) 及天然榴辉岩样品中石榴子石的 Fe³⁺ /ΣFe 含量环带变化与温压条件关系的趋势示意图 (b)

H141 天山哈布腾苏榴辉岩; SD006 拉萨松多榴辉岩; Q05-1 北祁连白经寺榴辉岩

Fig. 7 The metamorphic *P-T* paths of the host eclogites (a) from Tianshan (path 1, after Lüet *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2013), Lhasa (path 2, after Yang *et al.*, 2014) and North Qilian (path 3, after Wei *et al.*, 2009b) and the correlation of the Fe³⁺ /ΣFe zonal changes in the analyzed garnets and corresponding pressure and temperature (b)

H141-G2, Habutengsu eclogite, Tianshan; SD006-E2, Songduo eclogite, Lhasa; Q05-1, Baijingsi eclogite, North Qilian

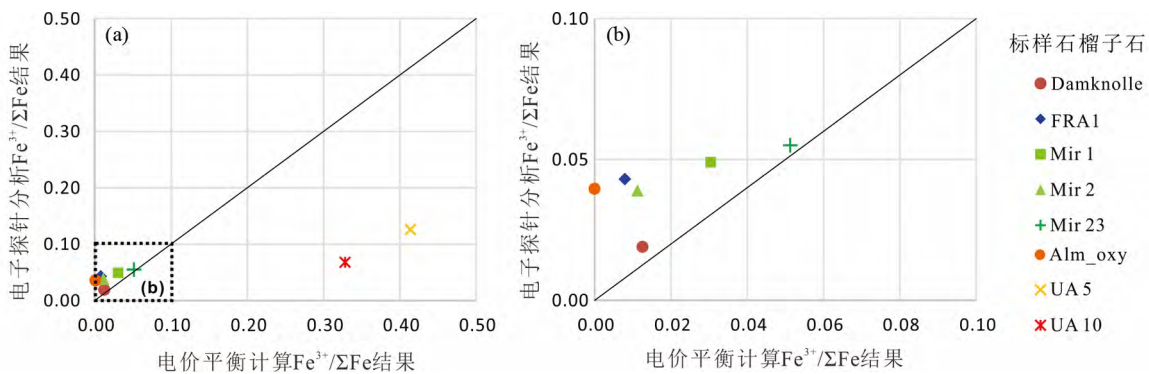


图8 已知 Fe³⁺ 含量(穆斯堡尔谱分析) 的标准样品石榴子石的电价平衡计算结果和电子探针 Flank Method 分析结果对比
Fig. 8 The comparison of the charge-balance calculation results and the microprobe Flank Method analyses on the Fe³⁺ content (Fe³⁺ /ΣFe) for the standard garnets with known Fe³⁺ content (by Mössbauer spectroscopy)

Alm_oxy (McGuire *et al.*, 1992), FRA1 (Woodland *et al.*, 1995), Damknolle, Mir1, Mir2, Mir13, Mir23 (Rankenburg *et al.*, 2004) and UA5, UA10 (Vasilyev, 2016)

能就是另外一种情况了, 需要仔细甄别。

4 小结与展望

电子探针具有高分辨率、高精度、高准确度的技术特点, 且得益于其快速、无损、便捷的实验流程, 非常适用于对矿物

样品进行原位的化学成分分析。而新近开发的电子探针 Flank Method 实验方法, 通过定义不同价态 Fe 的特征 X 射线 L 能级谱线峰位的“峰侧”概念, 并同时测量该峰侧的漂移以及相应的强度计数变化, 再利用已知 Fe³⁺ 含量的同类型标准样品进行校正, 就可以对未知样品中的 Fe³⁺ 含量进行非常准确的原位分析。相比之下, 其他可进行价态分析的技术手

段,如穆斯堡尔谱和 XANES 分析方法,则由于对实验设备依赖性高,具有破坏性(非原位)且需要大量的被测样品,并不适用于地质岩石类样品的测试(Schmid *et al.*, 2003; Dyar *et al.*, 2012)。一般情况下,对矿物中 Fe^{3+} 含量的估算都间接来自诸如电价平衡或剩余氧的数学计算方法,其可靠性一直也得到学界的默许(杨琴等 2007)。然而事实上,不少研究人员对此提出了相当的质疑(Sobolev *et al.*, 1999; Quinn *et al.*, 2016)。在本文中,我们也以已知 Fe^{3+} 含量(穆斯堡尔谱分析结果)的标准石榴子石样品(FRA1、Damknolle、Mir 1、Mir 2、Mir 23、UA5、UA10 和 Alm_ox 标样)为研究对象,同时进行了 Flank Method 实验分析和电价平衡计算,结果发现,两种途径给出的石榴子石中的 Fe^{3+} 含量存在相当的不一致性:标准石榴子石样品 FRA1 和 Mir 23 的电价平衡计算结果与实验分析数据吻合较好,两者的 ΣFeO 含量分别为 41.83% 和 9.38%;而其他 ΣFeO 含量在 6.6% ~ 26.5% 之间的标准石榴子石样品的对比结果却出现了比较明显的偏差(图 8)——尤其是 Fe^{3+} 含量较高的样品(UA5, UA10)。因此,我们认为,电价平衡计算得到的 Fe^{3+} 含量需要慎重对待,尤其是当试样中的 Fe^{3+} 含量较高的时候。

电子探针 Flank Method 实验方法中最重要的步骤就在于对谱仪系统进行位移误差校正,并在一定的实验周期内进行重复更新;同时,我们建议采用网格点分析取平均值的办法来最大程度的降低实验的标准偏差,进一步提高测试的精度;最后,拥有合适的、与被测样品同类型的已知 Fe^{3+} 含量的标准样品是可以进行定量分析的关键所在,该标准样品将用于对被测试的未知样品进行定量分析校正,同时也作为实验监测标样(平行试样)来验证实验的可靠性。换句话说,拥有什么类型的标准样品就决定了可以对哪些物质进行 Fe^{3+} 含量的 Flank Method 定量分析测试。除了石榴子石,也可以对其他重要的硅酸盐矿物,如辉石、尖晶石和帘石等,进行 Fe^{3+} 含量的分析。例如, Vasilyev (2016) 就在其博士论文中就用 Flank Method 实验方法对金伯利岩中的辉石进行了分析,并得到了很好的结果。因此,如何获得已知 Fe^{3+} 含量的标准矿物将是一个挑战,需要国内外各个电子探针实验室通力协作。

在本文中,我们根据电子探针仪器的实际状态,对 Flank Method 实验分析方法进行了自适性改进和修正,建立了更符合本实验室实际情况的测试流程,并通过对标准石榴子石样品进行条件实验,验证了整个方法的可行性、可靠性以及可重复性,值得其他电子探针实验室的借鉴。在此基础上,我们也对来自天山、拉萨和北祁连的榴辉岩中的石榴子石进行了环带成分测试,初步结果显示,石榴子石的 Fe^{3+} 含量作为一个很好的氧逸度指示剂,可以反映在板片俯冲运动中,其氧逸度是具有降低趋势的。而在下一步的研究工作中,我们将尝试对全球不同地区的榴辉岩中的石榴子石进行类似的分析,为高级变质作用中的构造演化过程提供新的实验数据作为参考,并将尝试在相平衡模拟计算中,引入 Fe^{3+} 参量来

探讨氧逸度变化与变质岩 PT 演化轨迹的关系。

致谢 感谢德国法兰克福歌德大学地球化学和矿物研究所的 Dr. Heidi Höfer 博士提供有关的分析技术指导,并提供了实验所用的一套标准石榴子石样品。同时我们也对北京大学电子探针实验室高级工程师舒桂明老师的技术协助表示感谢。论文承蒙陈意研究员和陈振宇研究员两位专家的评审,感谢两位专家对本文提出的宝贵修改意见和建议!

References

- Albee AL and Chodos AA. 1970. Semiquantitative electron microprobe determination of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ in oxides and silicates and its application to petrologic problems. *American Mineralogist*, 55: 491–501
- Bajt S, Sutton SR and Delaney JS. 1994. X-ray microprobe analysis of iron oxidation states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23): 5209–5214
- Canil D and O'Neill HSC. 1996. Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages. *Journal of Petrology*, 37(3): 609–635
- Cao Y, Song SG, Niu YL, Jung H and Jin ZM. 2011. Variation of mineral composition, fabric and oxygen fugacity from massive to foliated eclogites during exhumation of subducted ocean crust in the North Qilian suture zone, NW China. *Journal of Metamorphic Geology*, 29(7): 699–720
- Creighton SD, Matveev S, Stachel T and Luth RW. 2004. Electron microprobe analysis of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in minerals with low total iron concentrations. In: *American Geophysical Union, Fall Meeting 2004*. Washington: AGU
- Deer WA, Howie RA and Zussman J. 1997. *Rock-Forming Minerals, Volume 1A: Orthosilicates*. 2nd Edition. London: The Geological Society
- Droop GTR. 1987. A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*, 51(361): 431–435
- Dyar MD, Guidotri CV, Holdaway MJ and CoLucchi M. 1993. Nonstoichiometric hydrogen contents in common rock-forming hydroxyl silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(12): 2913–2918
- Dyar MD, Agresti DG, Schaefer MW, Grant CA and Sklute EC. 2006. Mössbauer spectroscopy of Earth and planetary materials. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34: 83–125
- Dyar MD, Breves EA, Emerson E, Bell SW, Nelms M, Ozanne MV, Peel SE, Carmosino ML, Tucker JM, Gunter ME, Delaney JS, Lanzirotti A and Woodland AB. 2012. Accurate determination of ferric iron in garnets by bulk Mössbauer spectroscopy and synchrotron micro-XANES. *American Mineralogist*, 97(10): 1726–1740
- Fischer DW and Baun WL. 1968. Band structure and the Titanium $L_{II,III}$ X-ray emission and absorption spectra from pure metal, oxides, nitride, carbide, and boride. *Journal of Applied Physics*, 39(10): 4757–4776
- Höfer HE, Brey GP, Schulz-Dobrick B and Oberhänsli R. 1994. The determination of the oxidation state of iron by the electron microprobe. *European Journal of Mineralogy*, 6(3): 407–418
- Höfer HE, Weinbruch S, McCammon CA and Brey GP. 2000. Comparison of two electron probe microanalysis techniques to determine ferric iron in synthetic wüstite samples. *European Journal of Mineralogy*, 12(1): 63–71
- Höfer HE. 2002. Quantification of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ by electron microprobe analysis: New developments. *Hyperfine Interactions*, 144–145(1–4): 239–248

- 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
- Johnson WM and Maxwell JA. 1981. *Rock and Mineral Analysis*. New York: Wiley
- Lalonde AE, Rancourt DG and Ping JY. 1998. Accuracy of ferric/ferrous determinations in micas: A comparison of Mössbauer spectroscopy and the Pratt and Wilson wet-chemical methods. *Hyperfine Interactions*, 117(1-4): 175-204
- Li YL, Zheng YF and Fu B. 2005. Mössbauer spectroscopy of omphacite and garnet pairs from eclogites: Application to geothermobarometry. *American Mineralogist*, 90(1): 90-100
- Li XL, Song SG, Zhang LF and Höfer EH. 2018. Application of microprobe-based flank method analysis of Fe^{3+} in garnet of North Qilian eclogite and its geological implication. *Science Bulletin*, 63(5): 300-305
- Liu Y, Santosh M, Yuan TY, Li HQ and Li TF. 2016. Reduction of buried oxidized oceanic crust during subduction. *Gondwana Research*, 32: 11-23
- Locock AJ. 2008. An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Computers & Geosciences*, 34(12): 1769-1780
- Luth RW, Virgo D, Boyd FR and Wood BJ. 1990. Ferric iron in mantle-derived garnets: Implications for thermobarometry and for the oxidation state of the mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104(1): 56-72
- Lü Z, Zhang LF, Qü JF and Li HJ. 2007. Petrology and metamorphic P - T path of eclogites from Habutengsu, southwestern Tianshan, Xinjiang. *Acta Petrologica Sinica*, 23(7): 1617-1626 (in Chinese with English abstract)
- Lü Z, Zhang LF, Du JX and Bucher K. 2009. Petrology of coesite-bearing eclogite from Habutengsu Valley, western Tianshan, NW China and its tectonometamorphic implication. *Journal of Metamorphic Geology*, 27(9): 773-787
- Lü Z, Zhang LF, Du JX, Yang X, Tian ZL and Xia B. 2012a. Petrology of HP metamorphic veins in coesite-bearing eclogite from western Tianshan, China: Fluid processes and elemental mobility during exhumation in a cold subduction zone. *Lithos*, 136-139: 168-186
- Lü Z, Bucher K, Zhang LF and Du J. 2012b. The Habutengsu metapelites and metagreywackes in western Tianshan, China: Metamorphic evolution and tectonic implications. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(9): 907-926
- McGuire AV, Dyar MD and Ward KA. 1989. Neglected $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios: A study of Fe^{3+} content of megacrysts from alkali basalts. *Geology*, 17(8): 687-690
- McGuire AV, Francis CA and Dyar MD. 1992. Mineral standards for electron microprobe analysis of oxygen. *American Mineralogist*, 77: 1087-1091
- Pavičević MK, Amthauer G and El Goresy A. 1989. X-ray L-emission spectra of iron in silicate garnets. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 54: 359-371
- Quinn RJ, Valley JW, Page FZ and Fournelle JH. 2016. Accurate determination of ferric iron in garnets. *American Mineralogist*, 101(7): 1704-1707
- Raeburn SP, Ilton ES and Veblen DR. 1997. Quantitative determination of the oxidation state of iron in biotite using X-ray photoelectron spectroscopy: I. Calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21): 4519-4530
- Rankenburg K, Lassiter JC and Brey G. 2004. Origin of megacrysts in volcanic rocks of the Cameroon volcanic chain: Constraints on magma genesis and crustal contamination. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147(2): 129-144
- Rickwood PC. 1968. On recasting analyses of garnet into end-member molecules. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 18(2): 175-198
- Schingaro E, Lacalmita M, Mesto E, Ventrucci G, Pedrazzi G, Ottolini L and Scordari F. 2016. Crystal chemistry and light elements analysis of Ti-rich garnets. *American Mineralogist*, 101(2): 371-384
- Schmid R, Wilke M, Oberhänsli K, Janssens K, Falkenberg G, Franz L and Gaab A. 2003. Micro-XANES determination of ferric iron and its application in thermobarometry. *Lithos*, 70(3-4): 381-392
- Sobolev NV, Schertl HP, Valley JW, Page FZ, Kita NT, Spicuzza MJ, Neuser RD and Logvinova AM. 2011. Oxygen isotope variations of garnets and clinopyroxenes in a layered diamondiferous calc-silicate rock from Kokchetav Massif, Kazakhstan: A window into the geochemical nature of deeply subducted UHPM rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(5): 1079-1092
- Sobolev VN, McCammon CA, Taylor LA, Snyder GY and Sobolev NV. 1999. Precise Mössbauer milliprobe determination of ferric iron in rock-forming minerals and limitations of electron microprobe analysis. *American Mineralogist*, 84(1-2): 78-85
- Song SG, Zhang LF, Niu YL, Song B, Zhang GB and Wang QJ. 2004. Zircon U-Pb SHRIMP ages of eclogites from the North Qilian Mountains in NW China and their tectonic implication. *Chinese Science Bulletin*, 49(8): 848-852
- Song SG, Zhang LF, Niu Y, Wei CJ, Liou JG and Shu GM. 2007. Eclogite and carpholite-bearing metasedimentary rocks in the North Qilian suture zone, NW China: Implications for Early Palaeozoic cold oceanic subduction and water transport into mantle. *Journal of Metamorphic Geology*, 25(5): 547-563
- Song SG, Niu YL, Zhang LF, Wei CJ, Liou JG and Su L. 2009. Tectonic evolution of Early Paleozoic HP metamorphic rocks in the North Qilian Mountains, NW China: New perspectives. *Journal of Asian Earth Sciences*, 35(3-4): 334-353
- Spear FS. 1993. The calculation of metamorphic phase equilibria I: Geothermometry and geobarometry. In: Spear FS (ed.). *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Washington, DC: Mineralogical Society of America
- Tao RB, Zhang LF and Liu X. 2015. Oxygen fugacity of Earth's mantle and deep carbon cycle in the subduction zone. *Acta Petrologica Sinica*, 31(8): 1879-1890 (in Chinese with English abstract)
- Tossell JA, Vaughan DJ and Johnson KH. 1974. The electronic structure of rutile, wüstite, and hematite from molecular orbital calculations. *American Mineralogist*, 59: 319-334
- Vasilyev P. 2016. The oxidation state of deeply subducted, altered oceanic crust: an experimental study and the evidence from natural samples. Ph. D. Dissertation. Canberra: The Australian National University
- Wei CJ, Wang W, Clarke GL, Zhang LF and Song SG. 2009a. Metamorphism of high/ultrahigh-pressure pelitic-felsic schist in the South Tianshan Orogen, NW China: Phase equilibria and P - T path. *Journal of Petrology*, 50(10): 1973-1991
- Wei CJ, Yang Y, Su XL, Song SG and Zhang LF. 2009b. Metamorphic evolution of low- T eclogite from the North Qilian orogen, NW China: Evidence from petrology and calculated phase equilibria in the system NCKFMASHO. *Journal of Metamorphic Geology*, 27(1): 55-70
- Woodland AB, Droop G and O'Neill HSC. 1995. Almandine-rich garnet from near Collobrières, southern France, and its petrological significance. *European Journal of Mineralogy*, 7(1): 187-194
- Xu CZ. 1990. *The Principle of Microprobe Analysis*. Beijing: Science Press (in Chinese)
- Yang JS, Xu ZQ, Gen QR, Li ZL, Xu XZ, Li TF, Ren YF, Li HQ, Cai ZH, Liang FH and Chen SY. 2006. A possible New HP/UHP(?) metamorphic belt in China: Discovery of eclogite in the Lasha Terrane, Tibet. *Acta Geologica Sinica*, 80(12): 1787-1792 (in Chinese with English abstract)
- Yang Q, Yang Y and Song JL. 2007. Evaluation of the methods for quantitative determination of FeO and Fe_2O_3 by electron probe microanalysis. *Rock and Mineral Analysis*, 26(3): 213-218 (in Chinese with English abstract)
- Yang XL, Zhang LF, Zhao ZD and Zhu DC. 2014. Metamorphic evolution of glaucophane eclogites from Sumdo, Lhasa block of Tibetan Plateau: Phase equilibria and metamorphic P - T path. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1505-1519 (in Chinese with English abstract)

abstract)

- Zhang D, Chen Y, Mao Q, Su B, Jia LH and Guo S. 2019. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1): 261–274 (in Chinese with English abstract)
- Zhang LF, Du JX, Lü Z, Yang XL, Gou LL, Xia B, Chen ZY, Wei CJ and Song SG. 2013. A huge oceanic-type UHP metamorphic belt in southwestern Tianshan, China: Peak metamorphic age and P - T path. *Chinese Science Bulletin*, 58(35): 4378–4383
- Zhu JJ, Zhang LF, Lü Z and Bader T. 2018. Elemental and isotopic (C, O, Sr, Nd) compositions of Late Paleozoic carbonated eclogite and marble from the SW Tianshan UHP belt, NW China: Implications for deep carbon cycle. *Journal of Asian Earth Sciences*, 153: 307–324

附中文参考文献

- 吕增, 张立飞, 曲军峰, 李慧娟. 2007. 新疆西南天山哈布腾苏一带榴辉岩的岩石学特征及变质作用 P - T 轨迹. *岩石学报*, 23(7): 1617–1626
- 陶仁彪, 张立飞, 刘曦. 2015. 地幔氧逸度与俯冲带深部碳循环. *岩石学报*, 31(8): 1879–1890
- 徐萃章. 1990. 电子探针分析原理. 北京: 科学出版社
- 杨经绥, 许志琴, 耿全如, 李兆丽, 徐向珍, 李天福, 任玉峰, 李化启, 蔡志慧, 梁凤华, 陈松永. 2006. 中国境内可能存在一条新的高压/超高压(?)变质带——青藏高原拉萨地体中发现榴辉岩带. *地质学报*, 80(12): 1787–1792
- 杨琴, 杨勇, 宋俊磊. 2007. 电子探针定量分析测定 FeO 和 Fe₂O₃ 含量常用方法的评定. *岩矿测试*, 26(3): 213–218
- 杨现力, 张立飞, 赵志丹, 朱弟成. 2014. 青藏高原拉萨地块松多蓝闪石榴辉岩的变质演化: 相平衡及变质作用 P - T 轨迹. *岩石学报*, 30(5): 1505–1519
- 张迪, 陈意, 毛騫, 苏斌, 贾丽辉, 郭顺. 2019. 电子探针分析技术进展及面临的挑战. *岩石学报*, 35(1): 261–274