

电子探针分析技术进展及面临的挑战*

张迪¹ 陈意^{1,2**} 毛骞¹ 苏斌¹ 贾丽辉¹ 郭顺^{1,2}

ZHANG Di¹, CHEN Yi^{1,2**}, MAO Qian¹, SU Bin¹, JIA LiHui¹ and GUO Shun^{1,2}

1. 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

2. 中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101

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

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

2018-07-30 收稿, 2018-10-20 改回.

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, doi:10.18654/1000-0569/2019.01.21

Abstract Electron probe microanalysis (EPMA) is a fundamental analysis technique for the study of the Earth and planets materials. In the last decades, EPMA has been developed from its essential capacity of analyzing major elements for minerals to a series of innovative technologies, including trace-element analyses in crucial minerals, precise analysis of rare-earth minerals, chemical dating of accessory minerals, Fe³⁺ determination in Fe-rich minerals, and applications of field-emission gun EPMA (FEG-EPMA) and soft X-ray emission spectrometer (SXES). However, there are still many challenges in such innovative technologies as follows: (1) how to lower detection limit and improve the precision and accuracy; (2) how to eliminate the influence of the secondary fluorescence effect; (3) establishing new analytical and correction methods under low accelerating voltage conditions by using FEG-EPMA. EPMA analyses are expected to have great potentials involving the development of reference standards, secondary fluorescence effect correction, broad applications of FEG-EPMA and soft X-ray emission spectrometer, improvement of spectrometer and integration of multiple microbeam techniques. Therefore, EPMA would provide further abundant and accurate micron-scale information for geological samples.

Key words Trace element analysis; Accessory mineral dating; Field emission electron probe microanalyzer; Soft X-ray emission spectrometer; Secondary fluorescence effect

摘要 电子探针是研究地球与行星物质组成最基础的微束分析技术。近年来,固体地球科学和行星科学的不断发展,促使电子探针分析技术取得了一系列进展:矿物微量元素分析、稀土矿物测试方法完善、副矿物定年、富Fe矿物/熔体Fe³⁺含量测定、场发射电子探针及软X射线分析谱仪的开发及应用等。同时,电子探针分析技术也面临着诸多挑战:微量元素测试在降低检测限的同时,还需要提高分析的准确度和精确度;降低二次荧光效应的影响;场发射电子探针在低电压下需要建立全新的分析条件和校正方式。基于这些挑战,电子探针未来在微量元素监测标样开发、二次荧光效应校正、场发射电子探针及软X射线分析谱仪应用、波谱仪完善和微区多种分析技术集成等方面具有发展潜力,以便为地学样品的研究提供更丰富、更准确的微米尺度成分信息。

关键词 微量元素分析; 副矿物定年; 场发射电子探针; 软X射线分析谱仪; 二次荧光效应

中图法分类号 P575.1

电子探针, 全称为电子探针显微分析仪(Electron Probe Microanalyzer, EPMA), 主要用于研究固体物质表面或近表

面范围内的元素组成及分布。它利用聚焦高能电子束轰击样品表面的微小范围(微米级), 激发样品组成元素的特征X

* 本文受国家重点研发计划项目(2016YFE0203000)和国家自然科学基金项目(41490614)联合资助。

第一作者简介: 张迪, 女, 1990年生, 工程师, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: zhangdi@mail.iggcas.ac.cn

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

射线,通过分析 X 射线的波长、测定 X 射线的强度并与标准样品进行对比,从而确定样品的化学组成及其含量。通过电子探针获取的背散射电子图像(BSE)、二次电子图像(SEI)或阴极发光(CL)图像,能够直观地显示样品的表面形貌及成分分布特征。因此,电子探针成为研究地球与行星物质组成最基础的微束分析技术,并被广泛应用于岩石圈演化、矿产资源勘察、环境科学、天体与行星演化等研究领域。

从法国物理学家 Castaing 奠定电子探针分析技术的原理、实验和定量计算的基础以来,电子探针作为一种原位微束技术在 20 世纪 50 至 60 年代蓬勃发展以满足军事和材料工业的发展需求,至 70 年代中期已发展成为一项较为成熟的分析测量技术,并在此后的 30 余年间得到广泛应用。近年来,由于仪器硬件和软件的发展以及新技术新方法的开发,特别是场发射电子探针和软 X 射线分析谱仪的研发以及应用(Berger and Nissen, 2014; Rinaldi and Llovet, 2015; Takahashi *et al.*, 2016),使得电子探针分析已进入技术高速发展、应用更加广泛的全新时代。本文将详细介绍国内外电子探针分析技术的最新进展,探讨新时代电子探针分析技术在地球科学研究领域中面临的挑战。

1 电子探针分析概述

电子探针是研究矿物或玻璃熔体化学组分最基础的原位微区分析技术,主要用于分析样品的微区主、微量元素的含量。相比其它原位微区分析技术(如激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)和二次离子质谱仪(SIMS)),电子探针具有高空间分辨率、无损、基底效应小等优点(Müller *et al.*, 2003; Götze and Möckel, 2012)。

在电子探针诸多优点中,最突出的是高空间分辨率特性。由加速电压(1~30kV)产生的电子经过物镜汇聚可以收敛成直径小至 $1\mu\text{m}$ 的束流,利用这种高度聚焦的电子束轰击样品表面能够获得较低的作用体积。如图 1 所示,当加速电压为 20kV、束流大小为 80nA、束斑直径为 $5\mu\text{m}$ 的电子束轰击石英样品表面时产生的作用体积约为 $50\sim 250\mu\text{m}^3$,远远小于 SIMS($2000\sim 5000\mu\text{m}^3$)与 LA-ICP-MS($125000\sim 250000\mu\text{m}^3$)的作用体积。其次,电子探针的无损测试特性也成为与 SIMS 和 LA-ICP-MS 相比的另一大优势。以石英为例,经过 SIMS 和 LA-ICP-MS 测试的石英样品会留有明显的剥蚀坑,其中 SIMS 的剥蚀坑直径约为 $30\mu\text{m}$,溅射区域大小约为 $50\mu\text{m}$,而 LA-ICP-MS 的剥蚀坑直径约为 $50\mu\text{m}$,溅射区域大小则可达 $150\mu\text{m}$ (图 2)。然而,常规测试条件下电子探针对于石英样品没有损伤,即便是在特殊测试条件下(如加大加速电压及束流),其对石英样品的损伤与 SIMS 和 LA-ICP-MS 相比也是微不足道的。基于以上两个明显的优势,电子探针尤其适用于测试细小、宝贵、多阶段演化的研究样品,如实验岩石学样品和陨石中的微粒矿物(Grove and Juster, 1989; Zhang and Herzberg, 1994; Mallik and Dasgupta,

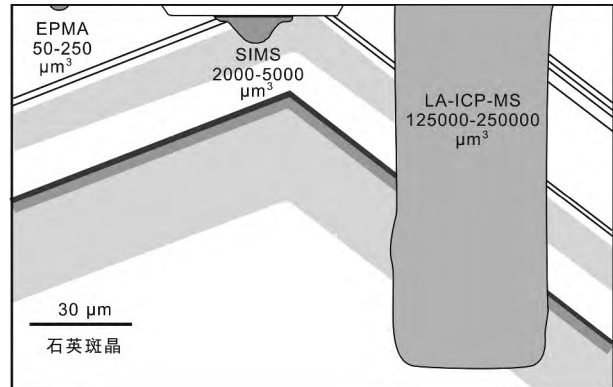


图 1 EPMA、SIMS、LA-ICP-MS 对石英斑晶作用体积对比图(据 Müller *et al.*, 2003 修改)

EPMA 作用体积远远小于 SIMS 及 LA-ICP-MS

Fig. 1 Schematic illustration showing the typical sampling volumes of EPMA, SIMS and LA-ICP-MS in a quartz phenocryst (modified after Müller *et al.*, 2003)

The sampling volume of EPMA is much smaller than those of SIMS and LA-ICP-MS

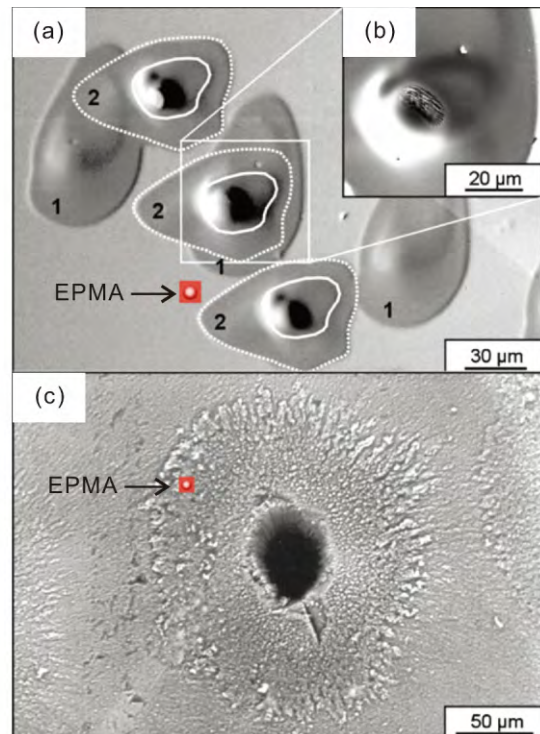


图 2 石英样品在 SIMS (a, b) 和 LA-ICP-MS (c) 及 EPMA 测试下的分析区域背散射电子图像(据 Götze and Möckel, 2012 修改)

电子探针分析条件: 加速电压 20kV, 测试束流 80nA, 分析束斑 $7\mu\text{m}$, 分析时间 10min

Fig. 2 Backscattered electron images showing the ablation craters of SIMS (a, b) and LA-ICP-MS (c) and EPMA (modified after Götze and Möckel, 2012)

Analytical conditions for EPMA: 20kV accelerating voltage, 80nA beam current, $7\mu\text{m}$ beam size and 10min bombardment

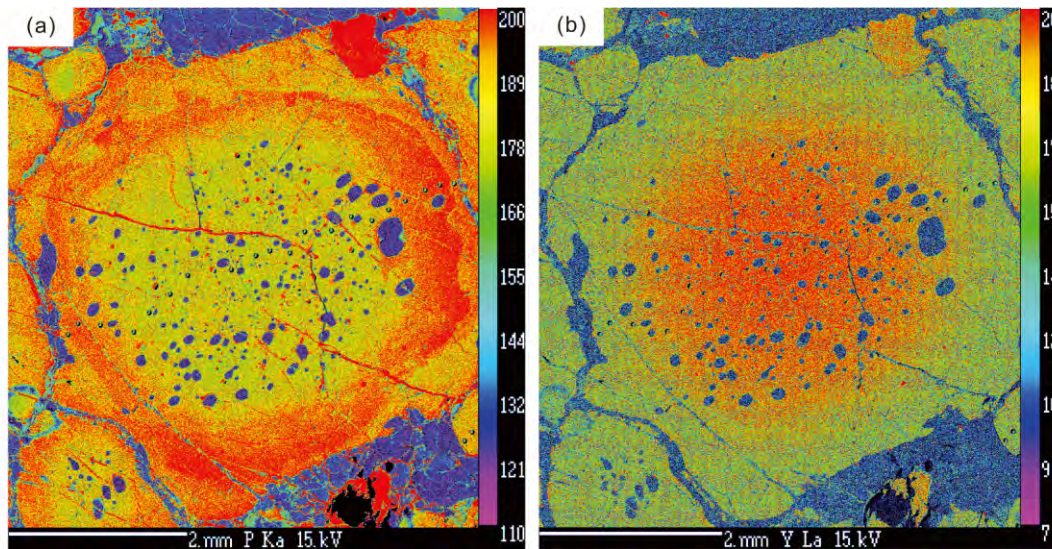


图3 石榴石微量 P (a) 和 Y (b) 元素 X 射线面扫描图(焦淑娟, 私人通讯)

Fig. 3 X-ray mapping of P (a) and Y (b) in garnet (Jiao Shujuan, personal communication, unpublished data)

2013; Treiman and Irving, 2008; Lin *et al.*, 2013; Pang *et al.*, 2017) 以及具有复杂成分环带的矿物 (Jiao *et al.*, 2013; Batanova *et al.*, 2015)。

目前, 电子探针可以分析元素周期表中 $^4\text{Be} \sim ^{92}\text{U}$ 之间的元素。对于硅酸盐矿物, 常规测试的主量元素一般包括 Si、Ti、Al、Cr、Fe、Mn、Mg、Ni、Ca、Na 和 K; 对于含水矿物, 还可加测 F 和 Cl。对于硫化物, 常规测试的主量元素一般包括 S、As、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pb 和 Bi。根据硫化物类型, 还可增加测试 Cr、Mn、Ga、Se、Sb、Te、Au 和 Ag 等元素。电子探针基底效应小, 不同于 LA-ICP-MS 和 SIMS 需要过度依赖外标校准, 因此分析对象范围较广。

但是, 与 SIMS 和 LA-ICP-MS 相比, 电子探针检测限较高。在常规测试条件下, 主量元素分析精度约 1% ~ 2%。检测限为百 $\times 10^{-6}$ 级 (Reed, 2005; Goldstein *et al.*, 2003)。在特殊测试条件下 (如加大束流、延长峰位分析时间等), 部分元素的检测限可以降至十 $\times 10^{-6}$ 级 (Donovan *et al.*, 2011; Batanova *et al.*, 2015; 王娟等, 2017)。除了单点化学成分分析外, 电子探针还可以对研究样品进行线分析和面分析, 展示样品中特定区域主、微量元素的详细分布特征 (Li *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2016)。图 3 为使用 Cameca SX Five 钨灯丝电子探针获取的石榴石中微量 P 和 Y 元素的 X 射线面扫描图, 直观地展示了 P 和 Y 元素清晰的核-边环带特征。

电子探针的高空间分辨率、无损分析等优点使得其在地球科学研究中得到了广泛应用。除了常规样品的分析测试外, 它在新矿物发现 (Rao *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2017; Pang *et al.*, 2018)、元素扩散效应研究 (Storm and Spear, 2005; Carlson, 2006)、矿物地质温压计开发 (Wark and Watson, 2006; Hayden *et al.*, 2008; Thomas *et al.*, 2010)、副矿物定年 (Williams *et al.*, 2007; Jercinovic *et al.*, 2008;

Hetherington *et al.*, 2008) 等领域也发挥至关重要的作用。

2 电子探针分析技术进展

近年来, 电子探针分析技术在微量元素分析、稀土矿物测试、副矿物定年、矿物 Fe^{3+} 分析、场发射电子探针和软 X 射线分析谱仪应用等方面取得了重要突破。

2.1 提高微量元素分析精度

微量元素分析是电子探针发展最为迅猛的技术, 主要得益于电子光学系统在高束流时稳定性的提高、新型衍射晶体和高计数率波谱仪的使用以及分析校正软件的开发等 (Jercinovic *et al.*, 2011; Rinaldi and Llovet, 2015; Batanova *et al.*, 2018)。本文以石英、橄榄石、金红石微量元素为例介绍电子探针在这一方向上的最新进展。

2.1.1 石英

石英 (SiO_2) 是地壳岩石主要的造岩矿物之一, 广泛分布于各种地壳岩石和热液矿脉中。它的化学成分虽然单一, 但少量的 Al、Ti、Mn、Fe、Li、Ga 和 P 等元素也能够进入石英晶格中, 致使不同地质环境下石英微量元素的种类和含量存在较大差异 (Götze and Möckel, 2012)。因此, 石英微量元素在示踪成矿岩浆/流体来源和演化、变质作用过程以及沉积环境等方面具有重要意义 (Rusk *et al.*, 2008, 2011; Götze *et al.*, 2004; Müller *et al.*, 2003; Wark and Watson, 2006; Landtwing and Pettke, 2005)。例如, 石英 Ti 温度计的提出 (Wark and Watson, 2006; Thomas *et al.*, 2010; Huang and Audétat, 2012) 被广泛应用于计算岩浆岩和变质岩的形成温度条件; 石英中 Al 含量的变化能够反演热液矿床成矿流体酸碱度的改变 (Rusk *et al.*, 2008; 蓝廷广等, 2017)。

目前,石英微量元素原位分析方法包括 SIMS(Jourdan *et al.*, 2009; Lehmann *et al.*, 2009; Behr *et al.*, 2011)、LA-ICP-MS(Tanner *et al.*, 2013; Audétat *et al.*, 2015; Cruz-Uribe *et al.*, 2017) 和 EPMA(Müller *et al.*, 2003; Donovan *et al.*, 2011)。SIMS 分析具有最高的灵敏度和分析精度,并能分析 H 元素,但它缺乏高质量的基底匹配外标,分析时间较长且成本较高。LA-ICP-MS 虽能同时分析几十种元素且检测限较低,但其空间分辨率低,受不同元素的干扰、分馏效应及记忆效应影响较大(Audétat *et al.*, 2015)。再者,由于石英是激光能量吸收度较小的矿物,在激光下剥蚀行为较差,剥蚀坑会出现菱角并发生溅射(吴石头等, 2017),极大影响测试的准确度。EPMA 是目前最为适合分析石英微量元素的原位微束分析技术,一是因为石英中具有重要指示意义的 Ti 和 Al 的含量通常在十到百 $\times 10^{-6}$ 级,适合 EPMA 分析检测;二是因为 EPMA 高空间分辨率和样品无损的特性,可以最大程度获取石英 Ti 和 Al 的高精度成分信息。

Müller *et al.* (2003) 首次报道使用 EPMA 在 20kV 和 200nA 的工作条件下分析石英中 Na、Al、K、Ti 和 Fe 五种元素的含量,并获得 $10 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ 的检测限(1σ),而相对误差为 $6 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ 。此后, Wark and Watson (2006) 利用电子探针在 15kV、150nA、300s 峰位测试时间的条件下对实验样品进行分析并建立石英 Ti 温度计。Ti 的检测限为 20×10^{-6} (1σ),单点分析时间为 11min。目前,国际上技术先进的电子探针实验室正不断地开发新方法,致力于降低石英 Ti 和 Al 的检测限。尽管有少量的实验室能将 Ti 和 Al 的检测限降至 10×10^{-6} 以下,但都存在分析时间较长的缺陷。Donovan *et al.* (2011) 等通过改变背景模型、采用多谱仪计数方式成功将 Ti 的检测限降至 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$,并将 Al 的检测限降至 $6 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6}$,但其单点分析时间长达 33min。此外,缺乏对测试结果准确度和精确度的可靠性评估是目前石英微量元素电子探针分析存在的关键问题。

2.1.2 橄榄石

橄榄石 [(Mg, Fe)₂SiO₄] 是上地幔最主要的造岩矿物 (>60%)。除 Mg、Fe 和 Si 外,橄榄石还含有丰富的 Ni、Mn、Ca、Al、Ti、Cr、Co、Zn 和 P 等微量元素。这些微量元素在揭示基性岩浆源区物质组成、地幔岩石温压条件、氧逸度环境和岩浆演化动力学过程等方面发挥着重要作用(Sobolev *et al.*, 2007, 2016; Le Roux *et al.*, 2011; De Hoog *et al.*, 2010; Coogan *et al.*, 2014; Foley *et al.*, 2013)。尽管 LA-ICP-MS 能够准确获得橄榄石微量元素的成分,但是对于具有复杂成份环带和大量包裹体的岩浆结晶成因的橄榄石来说, LA-ICP-MS 分析束斑过大 (>60 μ m),无法准确获得岩浆演化的精确信息,因此需要更高空间分辨率的电子探针 (<5 μ m) 对橄榄石微量元素进行分析。

Sobolev *et al.* (2007) 率先使用电子探针分析洋岛玄武岩中橄榄石斑晶 Ni、Ca、Mn、Cr、Co 和 Al 元素,在 20kV、

300nA 的条件下,检测限达到了 $6 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$ (1σ),而误差为 $15 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ 。Batanova *et al.* (2015) 为了提高测试效率,在 25kV、900nA 的条件下,采用能谱仪(EDS) 分析主量元素,所达到的误差分别为 Mg(0.2%)、Fe(0.04%) 和 Si(0.14%),同时使用波谱仪(WDS) 精确分析 Ni、Mn、Ca、Al、Cr、Co、Ti、Zn、P 和 Na 等微量元素,误差为 $4 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$,检测限降至 $3 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$ (1σ),各微量元素分析结果与 LA-ICP-MS 测试结果在误差范围内一致。尽管该方法中由 EDS 获得的主量元素误差与 WDS 相当,但主量元素含量无法加入 WDS 微量元素的基底校正,会增加分析误差。更准确、严谨的方法应当是采用 WDS 同步分析主、微量元素,让获得的主量元素含量直接参与基底校正。除此之外,该方法需要配备 EDS 定量分析软件,存在使用兼容性的局限。

2.1.3 金红石

金红石(TiO₂) 是地壳岩石中常见的定年副矿物之一,其稳定的温压范围非常宽泛(Brenan *et al.*, 1994; Ewing *et al.*, 2013; Meinhold, 2010)。金红石是高场强元素和过渡族元素的重要载体,除 Ti 之外,金红石还富含 Nb、Zr、Fe、Cr、V、Ta、Hf、Al 和 Si 等微量元素,可用于反演寄主岩石的原岩类型、岩石平衡的温压条件和氧逸度环境、大陆地壳演化过程以及俯冲带熔流体活动等(Zack *et al.*, 2004; Triebold *et al.*, 2007; Tomkins *et al.*, 2007; Sutton *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2014; Rudnick *et al.*, 2000; Liang *et al.*, 2009)。

目前对金红石微量元素的测定分析大多依赖于 LA-ICP-MS,仅有少数实验室可利用电子探针进行高精度分析。Zack *et al.* (2002) 使用电子探针 JEOL JXA 8900RL 测试榴辉岩和石榴云母片岩中的金红石,包括 Ti、Fe、Mg、Al、Si、Ca、V、Cr、Mn、Zr、Nb 和 W 共 12 个元素。在 30kV 和 80nA 的条件下,不同元素的峰位测试时间分别为 Ti、Fe(60s), Mg、Al、Si、Ca、V、Cr(120s), Mn、Zr、Nb(300s) 和 W(600s),从而获得的检测限分别为 Mg、Al、Si、Ca、Cr($20 \times 10^{-6} \sim 35 \times 10^{-6}$), Mn、Fe、Nb、W($40 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$) 和 Zr(80×10^{-6}) (1σ)。此后,王汝成等(2005) 采用 Fialin *et al.* (1999) 报道的方法测试中国大陆科学深钻(CCSZ) 东海超高压榴辉岩中金红石的 Cr、Nb 和 Zr 含量。具体工作条件为:加速电压 20kV,束流 100nA,峰位测试时间分别为 Cr(100s)、Nb(200s) 和 Zr(300s),所获得的 Cr、Nb 和 Zr 的检测限分别为 28×10^{-6} 、 28×10^{-6} 和 17×10^{-6} (1σ)。余金杰等(2006) 也同样在 20kV、100nA 的条件下对 CCSZ 主孔榴辉岩中金红石的 Cr、Nb 和 Zr 含量进行了分析,通过延长峰位测试时间(Cr(150s)、Nb(240s) 和 Zr(300s)),获得更低的检测限,分别为 19×10^{-6} 、 21×10^{-6} 和 36×10^{-6} (1σ)。陈振宇等(2006) 以苏鲁超高压带榴辉岩中不同产状的金红石为对象,分析其 Zr、Nb、Cr、V、Fe 和 Al 的含量。他们采用与前人相同的加速电压及束流,利用 5 μ m 束斑直径,在峰位测试时间 Zr 为 300s, Nb、Cr 为 240s, V、Fe 和 Al 为 180s 的条件下,获得了 $20 \times 10^{-6} \sim 30 \times$

表1 金红石 R10 标样电子探针分析条件对比(据 Luvizotto *et al.*, 2009; 王娟等, 2017)Table 1 Comparison of EPMA conditions for trace element analysis of rutile R10 (after Luvizotto *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2017)

元素		Ti	V	Cr	Fe	Zr	Nb	Sn	Sb	Hf	Ta	W
JEOL JXA-8900 25kV 80nA (Luvizotto <i>et al.</i> , 2009)	分析晶体	LIF	LIF	LIF	LIF	PETH	PET	PET	PET	PETH	LIFH	LIFH
	特征 X 射线	K β	K α	K α	K α	L α	L α	L α	L α	L α	L α	L α
	峰位计数时间(s)	30	200	200	150	300	300	200	300	300	300	200
	背景计数时间(s)	15	100	100	50	150	150	100	150	150	150	100
	检测限($\times 10^{-6}$)	922	40	30	40	40	70	60	40	50	50	80
	误差(1σ , $\times 10^{-6}$)	4050	160	30	60	30	100	40	100	50	100	140
元素		Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Zr	Nb	Ta	-	-
SX Five 20kV 200nA (王娟等, 2017)	分析晶体	TAP	TAP	LIF	LIF	LLIF	LLIF	LPET	LPET	LLIF	-	-
	特征 X 射线	K α	K α	K α	K α	K α	K α	L α	L α	L α	-	-
	峰位计数时间(s)	120	240	10	120	120	120	240	120	240	-	-
	背景计数时间(s)	60	120	5	60	60	60	120	60	120	-	-
	检测限($\times 10^{-6}$)	30	18	353	42	77	63	59	72	105	-	-
误差(2σ , $\times 10^{-6}$)	-	5	-	15	66	29	19	31	87	-	-	

10^{-6} 的检测限 (1σ)。尽管以上四项工作都获得了较低的检测限,然而由于缺乏监测标样,对测试数据的可靠性仍需要进一步的论证和探讨。针对这一问题, Luvizotto *et al.* (2009) 对金红石标样 R10 进行一系列的对比分析(工作条件见表 1)。结果显示 LA-ICP-MS、SIMS 和 EPMA 的测试结果在误差范围内基本一致。最近,王娟等(2017)利用 Cameca SX Five 电子探针对金红石标样 R10 进行系统分析,测试 Al、Si、Ti、Fe、Cr、Zr、V、Nb 和 Ta 共 9 个元素(工作条件见表 1) 结果显示 Zr、Nb、V、Fe 和 Cr 分析结果与推荐值在误差范围内一致,其中大部分元素数据波动范围在 10% 以内,而 V 和 Fe 元素的数据波动范围仅在 5% 以内。V、Fe 和 Nb 测试精度比以往电子探针分析结果有较大提高,表明电子探针分析方法已经实现对金红石部分重要微量元素的分析检测。

除了上述矿物外,电子探针在硫化物(Gervilla *et al.*, 2004)、金刚石(Weiss *et al.*, 2008) 和玻璃熔体(Jochum *et al.*, 2005; Mallik *et al.*, 2016) 等微量元素分析中也取得了重要进展,这里不再做详细介绍。

2.2 完善稀土矿物测试方法

由于缺乏合适的校正标样和严重的谱峰重叠,稀土元素测试一直是电子探针分析的难点(庄世杰, 1983; 王树根, 1987; Donovan *et al.*, 2003; Jercinovic *et al.*, 2008; Goemann, 2011; Allaz *et al.*, 2013; Lowers *et al.*, 2017)。近年来,研究人员围绕上述难点不断完善稀土矿物测试分析方法,促进了电子探针在稀土矿物学中的应用与研究。

稀土元素校正标样目前多采用稀土 Ca-Al 硅酸盐玻璃与稀土五磷酸盐,其中稀土 Ca-Al 硅酸盐玻璃性质稳定,适合于分析稀土元素含量较低的矿物(王树根, 1987),稀土五磷酸盐标样制备容易,不易发生氧化,对稀土磷酸盐分析更

为有效(王树根, 1987; Donovan *et al.*, 2003; Hetherington *et al.*, 2008)。Donovan *et al.* (2003) 通过实验发现部分 CePO_5 标样会含有微量的 Pb(约 0.5% ~ 2%) 这些 Pb 污染来自于标样制备时的 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 熔炉,会对 Ce 测试带来误差,而其他标样成分纯净,未受污染。综合来讲,稀土五磷酸盐标样仍是电子探针测试稀土磷酸盐矿物的首选。

由于稀土元素物理化学性质相近, X 射线谱峰干扰严重,既有 $L\beta$ 线对 $L\alpha$ 线的干扰,又有其他弱线对 $L\alpha$ 的干扰。除此之外,不同仪器 X 射线出射角、谱仪结构和各衍射晶体性质的差别,导致同一谱线在不用仪器的干扰程度不一。因此,各学者通过慎重选择分析谱线、精确厘定背景位置、合理扣除干扰杂峰,不断完善稀土元素分析的测试条件。王树根(1987)测定了各稀土元素 X 射线谱峰之间的干扰系数,认为谱峰干扰严重时,对于 La、Ce、Gd、Tb、Er、Yb、Lu 和 Y 等元素可选用 $L\alpha$ 线,对于 Pr、Nd、Sm、Dy、Ho 和 Tm 等元素,可选用 $L\beta$ 线,以避免重叠峰而不进行干扰校正,提高分析精度。Hetherington *et al.* (2008) 指出在不同的加速电压下,由于电离作用的差异,稀土元素背景会发生微弱变化,不宜使用相同背景条件,对于 Pr、Sm、Gd 和 Ho 测试,建议选用 $L\beta$ 线。在上述条件基础上, Allaz *et al.* (2013) 测试了 Pr $L\beta$ 线对 Eu $L\alpha$ 线的影响,并进行了校正。Lowers *et al.* (2017) 使用 EDS 定量分析独居石和磷钇矿,稀土元素测试结果与电子探针、溶液法 ICP-MS 存在微小差别,但分析元素种类有限、谱峰干扰严重。

稀土元素能与 Ca、Sr、Ba、U、Th、Pb 等元素置换,形成磷酸盐、碳酸盐、氟碳酸盐、硅酸盐等矿物,种类多样,成分复杂。因此,稀土矿物电子探针分析更需要针对不同样品,区别设置分析元素,准确剥离测试峰位,合理扣除谱峰干扰,不断完善稀土矿物测试方法。

2.3 改进副矿物定年技术

Suzuki 教授在二十世纪九十年代开始以独居石为目标开发适用于电子探针化学定年的方法 Chemical Th-U-total PbIsochron Method (CHIME) (Suzuki and Adachi, 1991a, b), 从而开启了副矿物电子探针化学定年的序章 (Williams *et al.*, 2007; Kusiak *et al.*, 2018)。随后,越来越多的实验室开始建立并不断完善独居石定年和数据处理方法 (Montel *et al.*, 1996; Williams *et al.*, 1999; Jercinovic and Williams, 2005; Jercinovic *et al.*, 2008; Konečný *et al.*, 2018)。Montel *et al.* (1996) 对 Suzuki 提出的基本公式进行了改进,提出通过迭代方法计算单点表观年龄和误差的计算公式,可更直接地判定测年数据在误差范围内是否同期。电子探针年龄面分析 (age mapping) 法由 Williams *et al.* (1999) 提出,该方法可以快速而全面的显示单颗独居石演化过程中的年龄变化。Jercinovic and Williams (2005) 详细探讨了副矿物定年测试过程中背景选择、峰位干扰和束流损伤对测试年龄的影响,指出 U M β 峰位 0.008cps/nA 计数的误差可能导致 70Ma 的年龄误差。最近, Konečný *et al.* (2018) 提出的独居石年龄参考标样校正 (monazite age reference correction) 方法尤其适用于分析年龄不均一的独居石样品。经历近三十年的发展,独居石电子探针定年方法逐渐完善和成熟,但由于年轻独居石 Pb 含量较低,导致其年龄测试结果误差很大,如何准确测定此类独居石仍是一大难点。此外,更多不同年龄的独居石标样也急需开发。

除独居石外,电子探针化学定年法还推广到了磷钇矿、锆石、黑稀金矿和沥青铀矿等矿物 (Suzuki and Adachi, 1991a, b; Hetherington *et al.*, 2008; Suzuki and Kato, 2008)。

2.4 优化 Fe³⁺ 分析方法

矿物及玻璃熔体中 Fe³⁺ 的含量在岩石氧化-还原反应、金属成矿元素迁移富集等地质过程中发挥了重要作用。目前分析矿物 Fe³⁺ 的方法通常包括穆斯堡尔谱分析 (Dyar *et al.*, 2006)、X 射线近边结构谱分析 (XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure) (Bajt *et al.*, 1994) 和 X 射线光电子光谱分析 (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) (Raeburn *et al.*, 1997) 等。然而,上述这些方法实验设备依赖性高,分析束斑通常在 50 μ m 以上,且都会对样品造成破坏,不利于小颗粒矿物的原位分析。

二十多年来,众多研究者开发了电子探针 Fe³⁺ 分析方法,并应用到铁氧化物 (Höfer *et al.*, 1994, 2000)、石榴石 (Höfer and Brey, 2007; Li *et al.*, 2018)、角闪石 (Enders *et al.*, 2000; Lamb *et al.*, 2012) 和硅质玻璃 (Fialin *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2018) 中。测试的原理是依据 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 不同能量的 L α 和 L β 峰位漂移现象,即从 Fe²⁺ 变化到 Fe³⁺ Fe L α 和 Fe L β 的能量会增强,并且 Fe L β 的强度会优先衰减 (Höfer *et al.*, 1994)。目前电子探针测试矿物 Fe³⁺ 主

要有两种方法:一种是“峰漂移法 (peak-shift method)”,另外一种“峰肩法 (flank method)”。 “峰漂移法”采用 Fe L α 峰位与 Fe³⁺ / Σ Fe 比值的校正关系 (Fialin *et al.*, 2004),测试过程中需要确认每一种样品准确的 Fe L α 峰位。由于实验过程繁琐,在 FeO 含量低于 5% 时,测试不确定性较大,此外此方法忽略了 Fe L α 和 Fe L β 强度的变化,所以“峰漂移法”实际应用并不广泛。“峰肩法”不仅充分考虑了 Fe L α 和 Fe L β 峰位漂移现象,还考虑了二者之间的强度变化。Fe L α 和 Fe L β 侧翼峰位强度的比值与 Fe²⁺ 含量存在函数关系。由于矿物晶体结构与 Fe²⁺ 占位不同,不同矿物之间的函数关系有所区别,通过与合适匹配的标样进行校正,可以准确获得目标矿物的 Fe³⁺ 含量。因此,利用“峰肩法”测试 Fe³⁺ 含量应用更为广泛。

目前“峰肩法”已能准确测试出石榴石及玻璃熔体中 Fe³⁺ 含量。Höfer and Brey (2007) 使用良好表征的合成石榴石标样与经验校正公式建立了石榴石 Fe³⁺ 准确分析方法。对均一样品多次重复实验表明该方法 Fe³⁺ / Σ Fe 测试误差为 ± 0.02 (1 σ)。对于 Fe 含量在 10% 的石榴石样品,该方法 Fe³⁺ / Σ Fe 测试准确度能够达到 ± 0.04 。Zhang *et al.* (2018) 基于“峰肩法”开发了以石榴石作为标样校准的硅酸盐玻璃熔体中 Fe²⁺ 的分析方法,拓宽了“峰肩法”的使用对象范围。当硅酸盐玻璃熔体 FeO_T 含量大于 5% 时,该方法 Fe²⁺ / Σ Fe 的分析准确度达到 ± 0.1 ,当 FeO_T 含量小于 5% 时,其分析精度在 ± 0.3 以内。在未来,基于“峰肩法”测试其他矿物 Fe³⁺ 含量的方法亟待开发。这其中最关键的工作有两点,一是寻找合适、准确的校正标样,二是提高贫铁矿物 Fe³⁺ 的分析精度。

2.5 场发射电子探针广泛应用

场发射电子探针是近年来电子探针硬件设备发展的重大突破,它实现了从传统的钨灯丝和六硼化镧 (LaB₆) 电子枪向场发射电子枪的转变。虽然场发射电子探针采用的阴极材料仍是钨,但是它通过一个强大的磁场吸取电子束,把电子束从固体单晶锥的形态转换成一个非常细小的点,从而大大缩小电子束的尺寸并且提高束流连贯性和密度 (Rinaldi and Llovet, 2015),使得它能在低加速电压下仍然保持足够小的束斑和稳定的大束流。因此,信噪比、空间分辨率和电子枪寿命等仪器指标都得到了改善,这极大地拓展了仪器在图像和成分分析上的功能。图 4 展示了在不同电子枪下金颗粒的二次电子图像,对比显示,场发射电子探针在较低加速电压 (10kV) 和较大束流 (100nA) 条件下,仍能获得清晰度高、衬度强的图像,性能远远超出六硼化镧和钨灯丝电子探针。

除了在图像功能上的改进,场发射电子探针在成分分析功能上也取得很大的进步,主要表现为空间分辨率显著提升。它的电子束可以达到亚微米级的束斑尺寸 (10 ~ 80nm, Berger and Nissen, 2014),比传统电子枪小 3 倍。在较低加

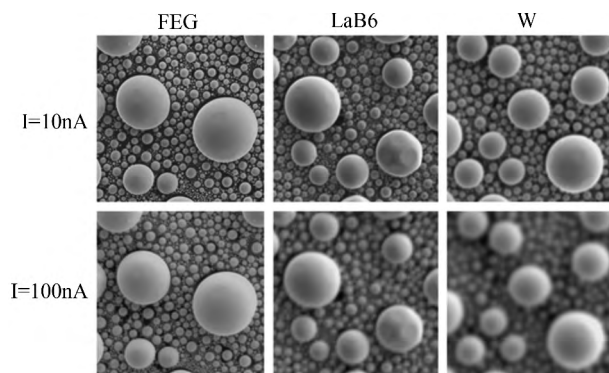


图4 金颗粒的二次电子图像(据 Rinaldi and Llovet , 2015 修改)

从左至右的图像依次为场发射、六硼化镧(LaB₆)和钨灯丝电子枪条件下获得。分析条件:加速电压10kV,5000放大倍数,束流为10nA和100nA

Fig. 4 Secondary electronic images from Au particles (modified after Rinaldi and Llovet , 2015)

Images were obtained by a field-emission gun, a LaB₆ cathode, and a W filament, respectively. Analytical conditions: 10kV accelerating voltage, 5000 magnification, 10 and 100nA beam current

速电压(5~7kV)下,电子束作用的深度和体积虽然显著降低,但是获得的X射线信号强度仍然足够适用于能谱和波谱分析。因此,场发射电子探针可以在较低加速电压下工作(Barkshire *et al.*, 2000; Newbury, 2002; Merlet and Llovet, 2012)这将拓展电子探针在测定亚微米尺度不均一复杂样品中的应用前景,尤其在发育反应边结构、具有复杂成分环带或者经历缓慢元素扩散的样品研究中发挥重要作用(Rinaldi and Llovet, 2015)。图5展示使用场发射电子探针获得的已出溶钛铁矿与钛尖晶石的钛磁铁矿元素面扫描图(Rinaldi and Llovet, 2015),其中清晰展示了Al、Mg、Ti、Fe元素的分布特征,对于研究钛磁铁矿出溶作用机理及元素行为有重要意义。

2.6 软X射线分析谱仪应用于超轻元素分析

软X射线分析谱仪(soft X-ray emission spectrometer, 简写SXES)是最新报道的一种新型电子探针配备谱仪,为轻元素测试提供一个全新的视角(Takahashi *et al.*, 2014)。该设备通过组合新开发的衍射光栅来分散X射线,然后利用CCD摄像机作为探测器对X射线进行收集(图6)。因此,SXES测试轻元素能力出众,对于钢铁中含量只有几十 $\times 10^{-6}$ 的B元素亦非常敏感(Takahashi *et al.*, 2016),这对常规电子探针测试来说是非常困难的。由于分析的元素特征X射线绝大多数从价带发生电子跃迁并携带丰富的化学键信息,所以SXES还可以分析元素化学状态,比如在金属Li中,它的光谱仅仅是K线系的单独一个明显的峰位,而在LiF中,还存在一个对应于占据价带的额外峰位(Terauchi *et al.*, 2014)。Takahashi *et al.* (2016)拓宽了该光谱仪的应用,他们对不同

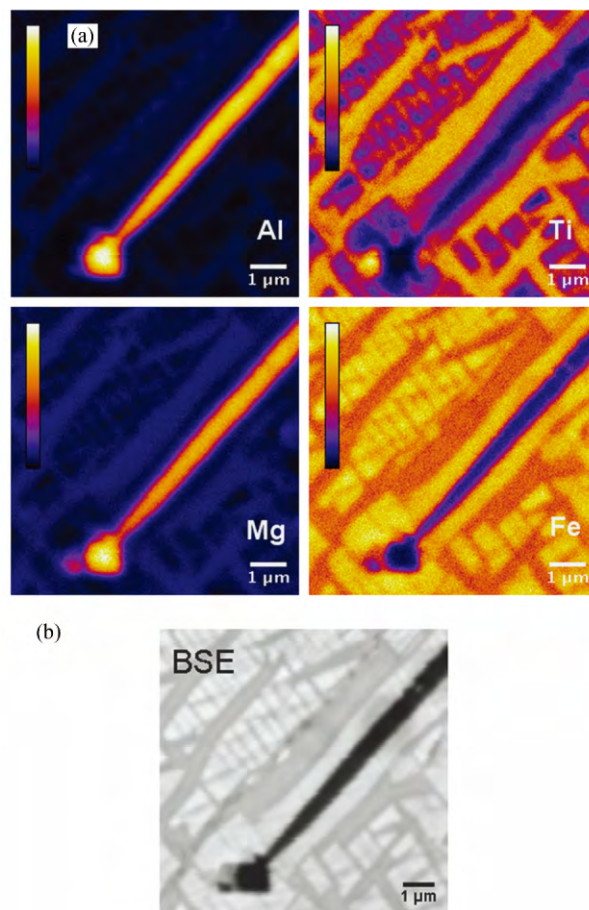


图5 钛磁铁矿 Al、Mg、Ti、Fe 元素 X 射线面扫描图 (a) 及背散射电子图像 (b) (据 Rinaldi and Llovet , 2015 修改)

分析仪器:日本电子8500F场发射电子探针。分析条件:加速电压10kV,10000放大倍数,束流为50nA

Fig. 5 X-ray maps of Al, Mg, Ti, and Fe (a) and backscattered electron (BSE) image (b) of Ti-magnetite (modified after Rinaldi and Llovet , 2015)

Analytical instrument: JEOL 8500F field-emission gun electron probe microanalyzer. Analytical conditions: 10kV accelerating voltage, 10000 magnification, 50nA beam current

元素K、L、M、N线系的X射线进行了检测和观察,认为软X射线分析谱仪可以分析从Li到U的绝大多数元素,且可分析钢铁中几十 $\times 10^{-6}$ 到几百 $\times 10^{-6}$ B、C、N等元素的含量。

3 电子探针分析面临的挑战

电子探针分析测试在上述几个新兴方向上取得显著进展,与此同时也面临着诸多测试难点和挑战,主要包含以下几个方面。

3.1 微量元素分析的局限

矿物学发展的重要方向之一是为研究地球科学重大前

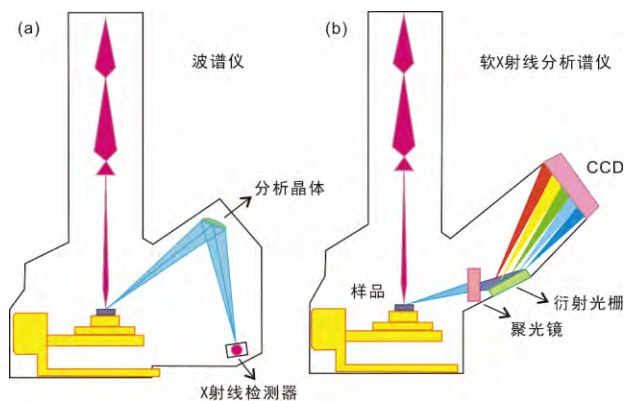


图6 软X射线分析谱仪与传统波谱仪示意图(据 Takahashi *et al.*, 2014 修改)

Fig. 6 Schematics of soft X-ray emission spectrometer and a traditional wavelength dispersive systems spectrometer (modified after Takahashi *et al.*, 2014)

沿问题提供依据,微量元素成分是矿物所包含重要的信息。如前所述,电子探针分析微量元素在过去十余年间取得了较大进展。然而,该方向的工作目前仍处于探索阶段,存在以下局限:(1)当元素含量为百 $\times 10^{-6}$ 级及以下时,测试数据的准确度及精确度有待提高;(2)由于缺乏匹配标样,无法评估测试数据的准确度及精确度;(3)分析时间延长可以降低检测限,但导致分析效率降低,二者无法兼顾。

测试数据的准确度(Accuracy)及精确度(Precision)是电子探针分析微量元素最重要的两个评估指标。数据的准确度是指分析结果与真实值的距离,越接近真实值,表明准确度越高;精确度是指分析结果的稳定性,即在同一测试条件下对同一均匀矿物多次分析,获得的结果波动越小,数据的稳定性越好,精确度也越高。在微量元素测试时,由于测试峰位和背景选择、束流损伤以及仪器稳定度等因素的影响,测试的准确度和精确度会不同程度地降低(Jercinovic *et al.*, 2011)如何调节合适的测试条件成为提高微量元素分析准确度和精确度的关键。

峰位及背景选择是影响测试准确度与精确度的最主要的因素。绝大多数实验室通过对某些特征矿物进行详细的定性分析(Jercinovic and Williams, 2005; Donovan *et al.*, 2011; Batanova *et al.*, 2015; 王娟等, 2017),准确查明了待测元素特征X射线峰位,尤其注意到存在线系干扰的元素,之后通过PHA(脉冲高度分析器)或重叠峰扣除(Overlap Progress)降低其他元素的线系干扰,以提高分析的准确度和精确度。以上研究是微量元素测试时背景选择的良好示范,然而大多数矿物尚缺乏如此细致的背景测试研究。

束流损伤是影响测试准确度及精确度的另一重要因素。通常选用高束流和延长峰位测试时间来降低电子探针分析的检测限,然而并不是所有矿物都能经受长时间、高强度的电子束轰击(Götze and Möckel, 2012),如石英和独居石等矿

物在100nA时会出现束流损伤(Jercinovic *et al.*, 2008),玻璃熔体在更低的束流(如20nA)时就会出现损伤(Morgan VI and London, 1996, 2005)。该损伤会引起矿物晶格的破坏,进而影响元素测试的准确度和精确度。降低电流和峰位测试时间以及增大分析束斑,虽然一定程度上可以减小束流损伤,但是检测限会相应提高,空间分辨率也会降低。如何兼顾这些因素是目前分析的一个难点。

缺乏匹配标样导致难以评估微量元素测试的准确度与精确度。通常判断电子探针测试准确度的方法是将测试结果与LA-ICP-MS和SIMS的测试结果进行对比(Audétat *et al.*, 2015)然而实际分析中更有效的手段是使用监测标样随时监视仪器的测试状态。通常使用主量元素矿物来监测微量元素测试的方式容易导致较大的误差,因此,监测标样应选择微量元素含量较高的相应矿物。最近,Batanova *et al.* (2015)使用San Carlos橄榄石标样来监测橄榄石微量元素测试;王娟等(2017)使用金红石R10标样详细评估了金红石中Al、Si、Ti、Fe、Cr、Zr、V、Nb和Ta的测试准确度和精确度。然而,能用于电子探针分析的微量元素监测标样的种类及数目都较为稀少,根源在于微米级成分均匀的标样很难寻找,加大了标样研发的难度。鉴于地球科学研究对关键矿物微区、微量元素测试的迫切需求,更多均一、稳定的矿物标样亟待开发。

延长峰位测试时间可以降低检测限,但却会牺牲分析效率。实验表明当峰位测试时间较长时,只能微弱降低检测限,如在加速电压为25kV、束流为900nA的条件下,当峰位测试时间从120s延长至180s时,橄榄石中Zn的检测限只降低 1×10^{-6} (Batanova *et al.*, 2015)。在上述情况下,通过延长峰位测试时间获取低检测限的效果微弱。电子探针分析微量元素的发展趋势不是追求极致的低检测限,而是应当更加注重分析数据的准确度与精确度,同时兼顾分析效率。如何设置合理的实验条件以兼得上述因素,是未来微量元素分析需要着重注意的问题。

受以上电子探针微量元素测试局限的影响,研究人员在测试分析过程及应用数据结果时应注意以下几方面的内容:(1)当能够匹配微量元素标样时,应每隔几个测试点分析标样以监测实验状态,并依据测试结果对监测标样进行准确度及精确度分析;(2)当缺乏匹配标样时,对同一类均匀的样品应多次分析检查测试数据的重现性,并取多次测量结果的平均值进行计算,在测试数据重现性较好的情况下,使用同一仪器同批次分析获得的数据可以进行对比;(3)测试结果仅稍高于检测限的数据可信度较低,不宜进行数据探讨;(4)应用微量元素分析结果时,需清晰给出单点分析误差和检测限。

3.2 二次荧光效应

二次荧光效应是指当分析点位置靠近两相边界时,电子束与样品作用产生的X射线会激发临近相所含元素的特征

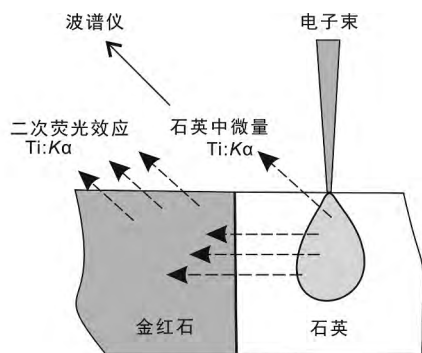


图7 石英-金红石边界二次荧光效应示意图

Fig. 7 Schematic illustration of secondary fluorescence effects close to the boundary between quartz and rutile

X射线的现象。由于这些X射线能够运移几十微米,因此会显著影响分析样品的微量元素测试信号。例如,当石英(SiO_2)分析点靠近金红石(TiO_2)包裹体时,由于电子束与石英作用产生的X射线会激发临近金红石的Ti K α 特征X射线,因此波谱仪接收到的Ti K α 信号增强,导致分析获得的石英Ti含量值将明显高于真实值(图7)。在高束流($>100\text{nA}$)条件下,为了降低二次荧光效应的影响,分析点需远离包裹体或矿物边界 $200\mu\text{m}$ 以上(Götze and Möckel, 2012)。

二次荧光效应在电子探针测试中是普遍现象,忽略该效应带来的影响,则很可能获得错误的结果,导致地质解释不合理。比如Sato and Santosh (2007)在研究印度Karur麻粒岩中含金红石石英脉时,在 12nA 条件下,将石英分析点设定在距金红石包裹体 $10\mu\text{m}$ 处,获得Ti含量 $>1420 \times 10^{-6}$,进而依据石英Ti温度计计算出的最小温度为 1190°C 。因此,他们认为该富含金红石的石英脉可能是地壳发生极端高温变质的一个标志。然而,受二次荧光效应影响,分析点距金红石包裹体 $10\mu\text{m}$ 处获得的Ti含量实际上远远高于真实值,导致该计算温度也应显著偏高。Jercinovic and Williams (2005)指出独居石U的M β 特征X射线会受到临近富K矿物(如钾长石或云母)的影响。这是因为独居石中丰富的稀土元素X射线会激发临近富K矿物K的K α 特征X射线,而该X射线与U的M β 峰位重叠,导致U含量测试值升高至少 100×10^{-6} ,产生多达 100Ma 的年龄误差。因此,二次荧光效应应引起广泛重视并急需校正。

尽管已有研究针对二次荧光效应提出了多种处理方式,但均存在不足。最简单的处理方式是将分析点选在远离边界 $200\mu\text{m}$ 以上的位置(Götze and Möckel, 2012),但该方法对于微小矿物并不适用。研究表明,使用能量较低的X射线(L或M线系)代替高能量X射线(K线系)分析,可以降低二次荧光效应的影响(Rinaldi and Llovet, 2015)。然而低能量X射线分析存在较大误差(Gopon et al., 2013; Heikinheimo et al., 2016)。此外,一些学者通过数据计算来扣除该效应的影响。例如,Bell (2016)分析锆石中微粒硅酸

盐矿物(如钠长石、云母等)包裹体时,它们普遍含有 $2\% \sim 3\% \text{ZrO}_2$,基于此含量可扣除锆石的影响,从而获得包裹体的近似成分。然而,此种方法没有考虑元素的基底效应,所测结果依然存在偏差。最后,通过软件校正或可规避二次荧光效应(Llovet et al., 2000; Llovet and Galan, 2003; Fournelle et al., 2005; Llovet and Salvat, 2016; Borisova et al., 2018)。PENELOPE软件模拟了电子和光子在样品中的行为,充分考虑到了特征X射线及韧兹辐射(连续X射线)所引起的二次荧光效应(Llovet et al., 2000; Llovet and Galan, 2003)。近年来,Llovet et al. (2012b)开发了更先进的FANAL程序,对于成分复杂的矿物具有较好的校正效果。然而,这些软件仅模拟了电子与X射线在理想样品中的行为,无法准确代表自然样品(如存在晶格缺陷)的真实情况,实际应用还未得到标准样品的测试检验。

3.3 场发射电子探针低电压下元素分析测试

场发射电子探针最突出的优点是高空分辨率和低电压下稳定大束流。然而,选取的测试电压需达到特征X射线能量的 $2 \sim 3$ 倍,因此低电压条件只能激发低能量的X射线,如L和M线系(Goldstein et al., 2003)。这些低能量的X射线会面临峰位漂移和重叠峰校正的问题(Rinaldi and Llovet, 2015; Heikinheimo et al., 2016),导致元素分析准确度和精确度降低、检测限升高(Merlet and Llovet, 2012; McSwiggen, 2014)。因此,低电压模式下元素分析面临的主要问题有:(1)如何正确地选择分析元素的特征X射线、有效扣除重叠峰;(2)如何合理地设置电压和束流等实验条件;(3)如何通过有效校正来降低检测限并提高分析准确度和精确度。

在低电压条件下,电子探针多应用于测试过渡族元素,一般选用能量较强的L α 和L β 两个特征X射线,但仍存在较多问题。Llovet et al. (2012a)在 $5 \sim 6\text{kV}$ 下分析单晶合成钢样品,结果显示Cr含量比参考值低 $0.7\% \sim 17\%$,Fe和Ni测试相对偏差分别为 $-4\% \sim 30\%$ 和 $14\% \sim 42\%$ 。因此,Gopon et al. (2013)建议使用其他L线系的X射线,如L γ 特征X射线。然而,由于L γ 能量较低,且易受L η 干扰,加之现有的绝大多数电子探针还无法分析L γ ,因此该方法应用十分局限。此外,Ohnuma et al. (2012)通过匹配标样的方式来提高低电压模式下分析的准确度,即选用与未知样品成分接近的标样来降低X射线峰位漂移和重叠峰的影响。然而,一方面电子探针目前还缺乏与各种矿物匹配的监测标样,另一方面人们对于L α 和L β 射线的激发和吸收行为还缺乏深入理解,因此仍需进一步深化研究。

目前低电压条件测试和校正的系统研究还比较少,场发射电子探针通常仍采用传统的高电压($15 \sim 20\text{kV}$)条件,极大地限制了场发射电子探针高空间分辨率及低电压下大束流稳定的优势。因此,该方向测试技术的开发迫在眉睫。

4 展望

目前随着研究的不断深入,电子探针分析已在微量元素分析、副矿物定年、矿物 Fe^{3+} 分析、场发射电子探针和软 X 射线分析谱仪的应用、波谱仪的完善及微区多种分析技术集成等方面取得了重要突破,但仍存在诸多挑战。在未来,电子探针将在以下几个方向有较大的发展空间:

(1) 微量元素监测标样的开发。微量元素监测标样极少,并且部分标样的微量元素含量较低($< 10 \times 10^{-6}$),不适用电子探针分析。如 Audétat *et al.* (2015) 开发的石英监测标样,其中仅 Ti($57 \pm 4 \times 10^{-6}$) 和 Al($154 \pm 15 \times 10^{-6}$) 两个元素适用于电子探针微量元素分析,而 Fe($2.2 \pm 0.3 \times 10^{-6}$)、Mn($0.34 \pm 0.04 \times 10^{-6}$)、Ge($1.7 \pm 0.2 \times 10^{-6}$) 和 Ga($0.020 \pm 0.002 \times 10^{-6}$) 的含量都显著低于电子探针检测限。电子探针微量元素监测标样必须是成分均匀、微量元素含量较高、个体较大的样品,可通过寻找合适的天然样品或人工合成来获得。通过多种分析仪器(如 SIMS、LA-ICP-MS 和溶液法 ICP-MS) 相结合以及多家实验室合作定值将加快天然微量元素监测标样的开发。人工合成标样由于可控制含量、生长速度快等优点也是监测标样开发的良好途径。在众多矿物种类中,微量元素含量较高的硅酸盐矿物、硫化物和玻璃样品是亟待优先开发的监测标样。

(2) 二次荧光效应的校正。通过厘清不同分析条件(电压、电流等)影响二次荧光效应的机理,合理调节分析测试条件,如降低电压及电流来解决或降低二次荧光效应。场发射电子探针在较低加速电压(5~7kV)下,可使电子束与样品作用的深度和体积显著降低,尽管降低了 X 射线强度,但能减弱二次荧光效应。在该条件下获得的 X 射线信号强度仍满足能谱和波谱分析,使得场发射电子探针成为解决二次荧光效应的潜在途径之一。

(3) 场发射电子探针低电压分析模式的建立。随着电子探针的更新换代,更多的场发射电子探针将投入使用,其应用拓展将是未来电子探针分析技术的重要发展方向。针对不同样品,正确选择分析元素的特征 X 射线、充分理解低能量 X 射线的激发和吸收行为及机理、有效扣除重叠峰、合理设置电压和束流等实验条件、使用合适的校正模式是场发射电子探针未来发展的方向,进一步充分发挥其高空间分辨率和高稳定性的优势。

(4) 软 X 射线分析谱仪的应用。软 X 射线分析谱仪的出现使得电子探针可以准确测试轻元素(如 Li、Be、B、C 和 N),解决长久以来电子探针分析轻元素的难题。目前,轻元素分析测试主要集中在材料学领域,对地学样品还缺乏研究。例如,目前电气石和绿柱石等矿物中富含的 Li、Be 和 B 元素仅能通过化学计算获得,软 X 射线分析谱仪恰好能解决这一难题。由于 Li 和 Be 属于稀有元素范畴,是重要的“三稀”金属矿产资源,新能源汽车、原子能、电子工业和超导材

料等新兴产业对锂金属需求尤其旺盛。软 X 射线分析谱仪有望推动“三稀”矿产的矿物学研究,对于我国稀有金属矿床的研究与评价具有重要意义。

(5) 波谱仪的完善。衍射晶体与计数器的性能完善是波谱仪未来发展的主要方向,有利于提高定量分析的精度,尤其是微量元素分析的质量。应用全聚焦型晶体能够更大面积地覆盖罗兰圆,区分波长相近的特征 X 射线,提高峰背比,增强波谱仪的灵敏度与分辨率。开发稳定测试轻元素的衍射晶体能够拓宽波谱仪分析元素的种类范围。提高计数器的加工精度、光洁度以及电离工作气体的纯度能够提高计数器的能量分辨率,从而提高计数器的精度。

(6) 微区多种分析技术的集成。电子探针目前能将波谱仪(WDS)、能谱仪(EDS)和阴极发光(CL)探测器集成,获得样品的成分信息,未来若能集成电子背散射衍射(EBSD)等微区结构分析技术,将实现多重信号分析,提供研究样品在原位微区尺度更详细的化学成分和结构信息,体现矿物研究的整体性。若能将聚焦离子束(FIB)与场发射电子探针集成,既可发挥 FIB 微区切割样品的优势,同时又可以利用场发射电子探针高空间分辨率的优点实现矿物成分分析。此外,将电子探针和其它定量光谱学方法联用可以提高变价元素含量分析的有效性。不同微区分析技术与电子探针相集成将极大地拓宽当前电子探针使用的范畴,更好地服务于地球科学研究。

经历 60 多年的发展,电子探针分析技术日趋完善,从最初的矿物主量元素分析,逐渐拓展到关键矿物重要微量元素测试、副矿物电子探针化学定年和矿物 Fe^{3+} 分析等领域。同时,随着场发射电子探针、软 X 射线分析谱仪新测试分析技术的开发及应用,电子探针测试的新模式和新时代正在开启。虽然目前这些新兴技术和方向还面临诸多挑战,但是随着仪器硬件和分析软件不断发展以及相关技术环节的深入研究,电子探针将为科研人员提供更加准确和丰富的原位微区成分信息,成为地学前沿和基础科学研究的重要“利器”。

致谢 感谢美国威斯康辛大学麦迪逊分校 John Fournelle 教授和南京大学地球科学与工程学院张文兰教授在本文撰写过程中给予的帮助。

恰逢著名矿物学家叶大年院士八十华诞,以此文祝叶先生健康长寿、家庭幸福!

References

- Allaz J, Selleck B, Williams ML and Jercinovic MJ. 2013. Microprobe analysis and dating of monazite from the Potsdam Formation, New York: A progressive record of chemical reaction and fluid interaction. *American Mineralogist*, 98(7): 1103–1119
- Audétat A, Garbe-Schönberg D, Kronz A, Pettko P, Rusk B, Donovan

- JJ and Lowers HA. 2015. Characterisation of a natural quartz crystal as a reference material for microanalytical determination of Ti, Al, Li, Fe, Mn, Ga and Ge. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(2): 171–184
- 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
- Barkshire I, Karduck P, Rehbach WP and Richter S. 2000. High-spatial-resolution low-energy electron beam X-ray microanalysis. *Microchimica Acta*, 132(2–4): 113–128
- Batanova VG, Sobolev AV and Kuzmin DV. 2015. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser. *Chemical Geology*, 419: 149–157
- Batanova VG, Sobolev AV and Magnin V. 2018. Trace element analysis by EPMA in geosciences: Detection limit, precision and accuracy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 304: 012001
- Behr WM, Thomas JB and Hervig RL. 2011. Calibrating Ti concentrations in quartz for SIMS determinations using NIST silicate glasses and application to the TITANIUM geothermobarometer. *American Mineralogist*, 96(7): 1100–1106
- Bell EA. 2016. Preservation of primary mineral inclusions and secondary mineralization in igneous zircon: A case study in orthogneiss from the Blue Ridge, Virginia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(3): 26
- Berger D and Nissen J. 2014. Measurement and Monte Carlo simulation of the spatial resolution in element analysis with the FEG-EPMA JEOL JXA-8530F. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 55: 012002
- Borisova AY, Zagrtedov NR, Toplis MJ, Donovan JJ, Llovet X, Asimow PD, de Parseval P and Gouy S. 2018. Secondary fluorescence effects in microbeam analysis and their impacts on geospeedometry and geothermometry. *Chemical Geology*, 490: 22–29
- 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
- Carlson WD. 2006. Rates of Fe, Mg, Mn, and Ca diffusion in garnet. *American Mineralogist*, 91(1): 1–11
- Chen ZY, Yu JJ, Xu J and Zhou JX. 2006. Electron microprobe trace element analysis of rutile in eclogite. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 25(Suppl.): 295–296 (in Chinese)
- Coogan LA, Saunders AD and Wilson RN. 2014. Aluminum-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces. *Chemical Geology*, 368: 1–10
- Cruz-Urbe AM, Mertz-Kraus R, Zack T, Feineman MD, Woods G and Jacob DE. 2017. A new LA-ICP-MS method for Ti in quartz: Implications and application to high pressure rutile-quartz veins from the Czech Erzgebirge. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(1): 29–40
- De Hoog JCM, Gall L and Cornell DH. 2010. Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry. *Chemical Geology*, 270(1–4): 196–215
- Donovan JJ, Hanchar JM, Piolli PM, Schrier MD, Boatner LA and Jarosewich E. 2003. A re-examination of the rare-earth-element orthophosphate standards in use for electron-microprobe analysis. *The Canadian Mineralogist*, 41(1): 221–232
- Donovan JJ, Lowers HA and Rusk BG. 2011. Improved electron probe microanalysis of trace elements in quartz. *American Mineralogist*, 96(2–3): 274–282
- Dyar MD, Agresti DG, Schaefer MW, Grant CA and Sklute EC. 2006. Mössbauer spectroscopy of Earth and planetary materials. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 34: 83–125
- Enders M, Speer D, Maresch WV and McCammon CA. 2000. Ferric/ferrous iron ratios in sodic amphiboles: Mossbauer analysis, Stoichiometry-based model calculations and the high-resolution microanalytical flank method. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140(2): 135–147
- 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-Verbanese Zone, northern Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(4): 757–779
- 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, Bézou A, Wagner C, Magnien V and Humler E. 2004. Quantitative electron microprobe analysis of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$: Basic concepts and experimental protocol for glasses. *American Mineralogist*, 86(4): 654–662
- Foley SF, Prelevic D, Rehfeldt T and Jacob DE. 2013. Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 363: 181–191
- Fournelle JH, Kim S and Perepecko JH. 2005. Monte Carlo simulation of Nb K α secondary fluorescence in EPMA: Comparison of PENELOPE simulations with experimental results. *Surface and Interface Analysis*, 37(11): 1012–1016
- Gervilla F, Cabri LJ, Kojonen K, Oberthür T, Weiser TW, Johanson B, Sie SH, Campbell JL, Teesdale WJ and Laflamme JHG. 2004. Platinum-group element distribution in some ore deposits: Results of EPMA and Micro-PIXE analyses. *Microchimica Acta*, 147(3): 167–173
- Goemann K. 2011. Challenges in electron probe microanalysis 60 years after castaing: Examples from complex uranium and rare earth element minerals from Northern Australian ore deposits. *Microscopy and Microanalysis*, 17(Suppl. 2): 578–579
- Goldstein J, Newbury DE, Joy DC, Lyman CE, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L and Michael JR. 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd Edition. Boston, MA: Springer
- Gopon P, Fournelle J, Sobol PE and Llovet X. 2013. Low-voltage electron-probe microanalysis of Fe-Si compounds using soft X-rays. *Microscopy and Microanalysis*, 19(6): 1698–1708
- Götze J, Plötze M, Graupner T, Hallbauer DK and Bray CJ. 2004. Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18): 3741–3759
- Götze J and Möckel R. 2012. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. Berlin, Heidelberg: Springer
- Grove TL and Juster TC. 1989. Experimental investigations of low-Ca pyroxene stability and olivine-pyroxene-liquid equilibria at 1-atm in natural basaltic and andesitic liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 103(3): 287–305
- Guo S, Yang YH, Chen Y, Su B, Gao YJ, Zhang LM, Liu JB and Mao Q. 2016. Grain-scale Sr isotope heterogeneity in amphibolite (retrograded UHP eclogite, Dabie terrane): Implications for the origin and flow behavior of retrograde fluids during slab exhumation. *Lithos*, 266–267: 383–405
- Hayden LA, Watson EB and Wark DA. 2008. A thermobarometer for sphene (titanite). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(4): 529–540
- Heikinheimo E, Pinard PT, Richter S, Llovet X and Louhenkilpi S. 2016. Electron probe microanalysis of Ni-silicides at low voltage: Difficulties and possibilities. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 109: 012005
- Hetherington CJ, Jercinovic MJ, Williams ML and Mahan K. 2008. Understanding geologic processes with xenotime: Composition, chronology, and a protocol for electron probe microanalysis. *Chemical Geology*, 254(3–4): 133–147
- 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 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 RF and Audétat A. 2012. The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 75–89
- Jercinovic MJ and Williams ML. 2005. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects. *American Mineralogist*, 90(4): 526–546
- Jercinovic MJ, Williams ML and Lane ED. 2008. In-situ trace element analysis of monazite and other fine-grained accessory minerals by EPMA. *Chemical Geology*, 254(3–4): 197–215
- Jercinovic MJ, Williams ML, Allaz J and Donovan JJ. 2011. Addressing accurate trace element analysis at high spatial resolution in EPMA. *Microscopy and Microanalysis*, 17(Suppl. 2): 576–577
- Jiao SJ, Guo JH, Harley SL and Peng P. 2013. Geochronology and trace element geochemistry of zircon, monazite and garnet from the garnetite and/or associated other high-grade rocks: Implications for Palaeoproterozoic tectonothermal evolution of the Khondalite Belt, North China Craton. *Precambrian Research*, 237: 78–100
- Jochum KP, Willbold M, Raczek I, Stoll B and Herwig K. 2005. Chemical characterisation of the USGS reference glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and Bir-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3): 285–302
- Jourdan AL, Vennemann TW, Mullis J, Ramseyer K and Spiers CJ. 2009. Evidence of growth and sector zoning in hydrothermal quartz from Alpine veins. *European Journal of Mineralogy*, 21(1): 219–231
- Konečný P, Kusiak MA and Dunkley DJ. 2018. Improving U-Th-Pb electron microprobe dating using monazite age references. *Chemical Geology*, 484: 22–35
- Kusiak MA, Dunkley DJ, Kato T, Sajejev K and Mezger K. 2018. A tribute to Professor Kazuhiro Suzuki Chemical Geology special issue “Accessory mineral and trace element geochemistry”. *Chemical Geology*, 484: 1–3
- Lamb WM, Guillemette R, Popp RK, Fritz SJ and Chmiel GJ. 2012. Determination of Fe³⁺/Fe using the electron microprobe: A calibration for amphiboles. *American Mineralogist*, 97(5–6): 951–961
- Lan TG, Hu RZ, Fan HR, Bi XW, Tang YW, Zhou L, Mao W and Chen YH. 2017. In-situ analysis of major and trace elements in fluid inclusion and quartz: LA-ICP-MS method and applications to ore deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 33(10): 3239–3262 (in Chinese with English abstract)
- Landtwing MR and Petke T. 2005. Relationships between SEM-cathodoluminescence response and trace-element composition of hydrothermal vein quartz. *American Mineralogist*, 90(1): 122–131
- Le Roux V, Dasgupta R and Lee CTA. 2011. Mineralogical heterogeneities in the Earth's mantle: Constraints from Mn, Co, Ni and Zn partitioning during partial melting. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(3–4): 395–408
- Lehmann K, Berger A, Götze J, Ramseyer K and Wiedenbeck M. 2009. Growth related zonations in authigenic and hydrothermal quartz characterized by SIMS-, EPMA-, SEM-CL- and SEM-CC-imaging. *Mineralogical Magazine*, 73(4): 633–643
- Li JL, Klemm R, Gao J and John T. 2016. Poly-cyclic metamorphic evolution of eclogite: Evidence for multistage burial-exhumation cycling in a subduction channel. *Journal of Petrology*, 57(1): 119–146
- Li XL, Song SG, Zhang LF and Höfer EH. 2018. Application of microprobe-based flank method analysis of Fe³⁺ in garnet of North Qilian eclogite and its geological implication. *Science Bulletin*, 63(5): 300–305
- 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
- Lin YT, Hu S, Miao BK, Xu L, Liu Y, Xie LW, Lu F and Yang J. 2013. Grove Mountains 020090 enriched lherzolitic shergottite: A two-stage formation model. *Meteoritics & Planetary Science*, 48(9): 1572–1589
- 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(6): 1026
- Llovet X, Valovirta E and Heikinheimo E. 2000. Monte Carlo simulation of secondary fluorescence in small particles and at phase boundaries. *Microchimica Acta*, 132(2–4): 205–212
- Llovet X and Galan G. 2003. Correction of secondary X-ray fluorescence near grain boundaries in electron microprobe analysis: Application to thermobarometry of spinel lherzolites. *American Mineralogist*, 88(1): 121–130
- Llovet X, Heikinheimo E, Galindo AN, Merlet C, Almagro Bello JF, Richter S, Fournelle J and van Hoek CJG. 2012a. An inter-laboratory comparison of EPMA analysis of alloy steel at low voltage. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 32: 012014
- Llovet X, Pinaud PT, Donovan JJ and Salvat F. 2012b. Secondary fluorescence in electron probe microanalysis of material couples. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(22): 225301
- Llovet X and Salvat F. 2016. PENEPMA: A Monte Carlo programme for the simulation of X-ray emission in EPMA. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 109: 012009
- Lowers HA, Adams DT and Ritchie NWM. 2017. EPMA and quantitative EDS of rare earth elements in geochronological reference materials. *Microscopy and Microanalysis*, 23(S1): 1056–1057
- 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 trace element and isotope mineral standards for microanalysis. *Chemical Geology*, 261(3–4): 346–369
- Mallik A and Dasgupta R. 2013. Reactive infiltration of MORB-eclogite-derived carbonated silicate melt into fertile peridotite at 3Gpa and genesis of alkalic magmas. *Journal of Petrology*, 54(11): 2267–2300
- Mallik A, Dasgupta R, Tsuno K and Nelson J. 2016. Effects of water, depth and temperature on partial melting of mantle-wedge fluxed by hydrous sediment-melt in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 195: 226–243
- McSwiggen P. 2014. Characterisation of sub-micrometre features with the FE-EPMA. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 55(1): 012009
- Meinhold G. 2010. Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews*, 102(1–2): 1–28
- Merlet C and Llovet X. 2012. Uncertainty and capability of quantitative EPMA at low voltage: A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 32: 012016
- Montel JM, Foret S, Veschambre M, Nicollet C and Provost A. 1996. Electron microprobe dating of monazite. *Chemical Geology*, 131(1–4): 37–53
- Morgan VI GB and London D. 1996. Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 81(9–10): 1176–1185
- Morgan VI GB and London D. 2005. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 90(7): 1131–1138
- Müller A, René M, Behr HJ and Kronz A. 2003. Trace elements and cathodoluminescence of igneous quartz in topaz granites from the Hub

- Stock (Slavkovsky Les Mts. , Czech Republic) . Mineralogy and Petrology , 79(3 - 4) : 167 - 191
- Newbury DE. 2002. Barriers to quantitative electron probe X-ray microanalysis for low voltage scanning electron microscopy. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology , 107(6) : 605 - 619
- Ohnuma I, Abe S, Shimenouchi S, Omori T, Kainuma R and Ishida K. 2012. Experimental and thermodynamic studies of the Fe-Si binary system. ISIJ International , 52(4) : 540 - 548
- Pang RL, Zhang AC and Wang RC. 2017. Complex origins of silicate veinlets in HED meteorites: A case study of Northwest Africa 1109. Meteoritics & Planetary Science , 52(10) : 2113 - 2131
- Pang RL, Harries D, Pollok K, Zhang AC and Langenhorst F. 2018. Vestatite, (Ti⁴⁺ Fe²⁺) Ti₃⁴⁺ O₉ , a new mineral in the shocked eucrite Northwest Africa 8003. American Mineralogist , 103(9) : 1502 - 1511
- 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
- Rao C, Wang RC, Hatert F, Gu XP, Ottolini L, Hu H, Dong CW, Bo FD and Baijot M. 2014. Strontiohurlbutite, SrBe₂(PO₄)₂ , a new mineral from Nanping No. 31 pegmatite, Fujian Province, southeastern China. American Mineralogist , 99(2 - 3) : 494 - 499
- Reed SJB. 2005. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. 2nd Edition. Cambridge: Cambridge University Press
- Rinaldi R and Llovet X. 2015. Electron probe microanalysis: A review of the past, present, and future. Microscopy and Microanalysis , 21(5) : 1053 - 1069
- 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
- Rusk BG, Lowers HA and Reed MH. 2008. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. Geology , 36(7) : 547 - 550
- Rusk BG, Koenig A and Lowers HA. 2011. Visualizing trace element distribution in quartz using cathodoluminescence, electron microprobe, and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. American Mineralogist , 96(5 - 6) : 703 - 708
- Sato K and Santosh M. 2007. Titanium in quartz as a record of ultrahigh-temperature metamorphism: The granulites of Karur, southern India. Mineralogical Magazine , 71(2) : 143 - 154
- Sobolev AV, Hofmann AW, Kuzmin DV, Yaxley GM, Arndt NT, Chung SL, Danyushevsky LV, Elliott T, Frey FA, Garcia MO, Gurenko AA, Kamenetsky VS, Keer AC, Krivolutskaya NA, Matvienkov VV, Nikogosian IK, Rocholl A, Sigurdsson IA, Sushchevskaya NM and Teklay M. 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. Science , 316(5823) : 412 - 417
- Sobolev AV, Asafov EV, Gurenko AA, Arndt NT, Batanova VG, Portnyagin MV, Garbe-Schönberg D and Krashenninnikov SP. 2016. Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir. Nature , 531(7596) : 628 - 632
- Storm LC and Spear FS. 2005. Pressure, temperature and cooling rates of granulite facies migmatitic pelites from the southern Adirondack Highlands, New York. Journal of Metamorphic Geology , 23(2) : 107 - 130
- Sutton SR, Karner J, Papike J, Delaney JS, Shearer C, Newville M, Eng P, Rivers M and Dyer 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
- Suzuki K and Adachi M. 1991a. Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime. Geochemical Journal , 25: 357 - 376
- Suzuki K and Adachi M. 1991b. The chemical Th-U-Total Pb isochron ages of zircon and monazite from the gray granite of the hida terrane, Japan. Journal of Earth Sciences Nagoya University , 38: 11 - 38
- Suzuki K and Kato T. 2008. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data. Gondwana Research , 14(4) : 569 - 586
- Takahashi H, Mcswiggen P and Nielsen C. 2014. A unique wavelength-dispersive soft X-ray emission spectrometer for electron probe X-ray microanalyzers. Microscopy and Analysis , 15: 5 - 8
- Takahashi H, Murano T, Takakura M, Asahina S, Terauchi M, Koike M, Imazono T, Koeda M and Nagano T. 2016. Development of soft X-ray emission spectrometer for EPMA/SEM and its application. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering , 109: 012017
- Tanner D, Henley RW, Mavrogenes JA and Holden P. 2013. Combining in situ isotopic, trace element and textural analyses of quartz from four magmatic-hydrothermal ore deposits. Contributions to Mineralogy and Petrology , 166(4) : 1119 - 1142
- Terauchi M, Koshiya S, Satoh F, Takahashi H, Handa N, Murano T, Koike M, Imazono T, Koeda M, Nagano T, Sasai H, Oue Y, Yonezawa Z and Kuramoto S. 2014. Chemical state information of bulk specimens obtained by SEM-based soft-X-ray emission spectrometry. Microscopy and Microanalysis , 20(3) : 692 - 697
- Thomas JB, Watson EB, Spear FS, Shemella PT, Nayak SK and Lanzirotti A. 2010. TitaniQ under pressure: The effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. Contributions to Mineralogy and Petrology , 160(5) : 743 - 759
- Tomkins HS, Powell R and Ellis DJ. 2007. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer. Journal of Metamorphic Geology , 25(6) : 703 - 713
- Treiman AH and Irving AJ. 2008. Petrology of Martian meteorite Northwest Africa 998. Meteoritics & Planetary Science , 43(5) : 829 - 854
- Triebold S, von Eynatten H, 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
- Wang J, Chen Y, Mao Q, Li QL, Ma YG, Yang YH and Song CZ. 2017. Electron microprobe trace element analysis of rutile. Acta Petrologica Sinica , 33(6) : 1934 - 1946 (in Chinese with English abstract)
- Wang RC, Wang S, Qiu JS and Ni P. 2005. Rutile in the UHP eclogites from the CCSD Main Drillhole (Donghai, eastern China) : Trace-element geochemistry and metallogenetic implications. Acta Petrologica Sinica , 21(2) : 465 - 474 (in Chinese with English abstract)
- Wang SG. 1987. Study on quantitative analysis of rare-earth minerals with electron probe. Minerals and Rocks , 7(3) : 99 - 105 (in Chinese with English abstract)
- Wark DA and Watson EB. 2006. TitaniQ: A titanium-in-quartz geothermometer. Contributions to Mineralogy and Petrology , 152(6) : 743 - 754
- Weiss Y, Griffin WL, Elhrou S and Navon O. 2008. Comparison between LA-ICP-MS and EPMA analysis of trace elements in diamonds. Chemical Geology , 252(3 - 4) : 158 - 168
- Williams ML, Jercinovic MJ and Terry MP. 1999. Age mapping and dating of monazite on the electron microprobe: Deconvoluting multistage tectonic histories. Geology , 27(11) : 1023 - 1026
- Williams ML, Jercinovic MJ and Hetherington CJ. 2007. Microprobe monazite geochronology: Understanding geologic processes by integrating composition and chronology. Annual Review of Earth and Planetary Sciences , 35(1) : 137 - 175
- Wu ST, Xu CX, Simon K, Xiao YL and Wang YP. 2017. Study on ablation behaviors and ablation rates of a 193nm ArF excimer laser system for selected substrates in LA-ICP-MS analysis. Rock and Mineral Analysis , 36(5) : 451 - 459 (in Chinese with English abstract)
- Yang ZM, Giester G, Mao Q, Ma YG, Zhang D and Li H. 2017. Zincobotryogen, ZnFe³⁺(SO₄)₂(OH) · 7H₂O: Validation as a

- mineral species and new data. *Mineralogy and Petrology*, 111(3): 363–372
- 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. 2004. Temperature dependence of Zr in rutile: Empirical calibration of a rutile thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148(4): 471–488
- Zhang C, Almeev RR, Hughes EC, Borisov AA, Wolff EP, Höfer HE, Botcharnikov RE and Koepke J. 2018. Electron microprobe technique for the determination of iron oxidation state in silicate glasses. *American Mineralogist*, 103(9): 1445–1454
- Zhang JZ and Herzberg C. 1994. Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1 from 5.0 to 22.5 GPa. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 99(B9): 17729–17742
- Zhuang SJ. 1983. Microprobe analysis of REE minerals. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, (1): 45–51 (in Chinese with English abstract)
- 电子探针分析. *电子显微学报*, 25(增刊): 295–296
- 蓝廷广, 胡瑞忠, 范宏瑞, 毕献武, 唐燕文, 周丽, 毛伟, 陈丽华. 2017. 流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 分析方法的建立及其在矿床学中的应用. *岩石学报*, 33(10): 3239–3262
- 王娟, 陈意, 毛骞, 李秋立, 马玉光, 石永红, 宋传中. 2017. 金红石微量元素电子探针分析. *岩石学报*, 33(6): 1934–1946
- 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
- 王树根. 1987. 稀土矿物电子探针定量分析研究. *矿物岩石*, 7(3): 99–105
- 吴石头, 许春雪, Simon K, 肖益林, 王亚平. 2017. 193nm ArF 准分子激光系统对 LA-ICP-MS 分析中不同基体的剥蚀行为和剥蚀速率探究. *岩矿测试*, 36(5): 451–459
- 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
- 庄世杰. 1983. 稀土矿物的电子探针分析. *电子显微学报*, (1): 45–51

附中文参考文献

陈振宇, 余金杰, 徐珏, 周剑雄. 2006. 榴辉岩中金红石的微量元素