



· 青年编委专刊(地球科学) ·

电子探针 Fe 价态原位分析的原理和方法

张超, 李晓彦

(西北大学 地质学系/大陆演化与早期生命全国重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要 氧化还原状态不仅是评估星球宜居性的关键因素,也是地球内部圈层和表层环境之间物质循环和耦合演化的重要驱动力。铁(Fe)是类地行星中含量最高的变价元素,因此 Fe 价态(通常用 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 或 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 表示)是反映体系氧逸度的关键参数。该文详细探讨了电子探针在测定地质样品 Fe 价态的理论基础及其应用方法,分析了与之相关的 X 射线的激发与吸收原理、自吸收效应以及配位场理论,阐释了 Fe 价态测定依赖的 L 线系谱线特征。在此基础上,对比了峰肩法与峰位漂移法的优缺点,展示了不同样品在电子轰击下的损伤情况。研究表明,电子探针直接测定 Fe 价态方法具有广泛的应用前景和明显的技术优势,但仍需根据不同样品的特点优化测试条件和流程,以提高测试的准确性和可靠性。该研究为进一步开发和推广 Fe 价态测定方法提供了理论支持和实践指导,具有重要的地球科学研究意义。

关键词 氧逸度; Fe 价态; 电子探针; 峰位漂移法; 峰肩法; 自吸收效应

中图分类号: P575; P595 **DOI**: 10.16152/j.cnki.xdxbzr.2025-03-008

Review of the principle and method for EPMA in-situ analysis of Fe oxidation state

ZHANG Chao, LI Xiaoyan

(State Key Laboratory of Continental Evolution and Early Life/Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract The redox state is not only a key factor in assessing planetary habitability, but also a crucial variable connecting Earth's interior spheres and surface environment via mass recycling and co-variation. Iron (Fe), as the most abundant multivalent element in terrestrial planets, its oxidation state (expressed as $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ or $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) being the most important parameter reflecting the oxygen fugacity of the system. This study thoroughly investigates the application and theoretical foundation of electron probe microanalysis (EPMA) in the determination of Fe oxidation states in geological samples. We comprehensively analyzed the principles of X-ray emission and absorption, self-absorption effect, and crystal field theory, providing a detailed elucidation of the spectral characteristics of Fe's L-series lines. Accordingly, we compared the advantages and disadvantages of the peak shift method and the flank method, and examined the damage inflicted on samples under electron bombardment. The results demonstrate that EPMA holds extensive application potential and overwhelming advantages in the determination of Fe oxidation state, but the analytical protocol and condition must be optimized to enhance test accuracy and reliability according to the characteristics of different samples.

收稿日期: 2025-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(42372069); 科技部重点研发计划(2023YFF0804200)。

第一作者: 张超, 男, 教授, 博士生导师, 从事实验岩石学和电子探针分析技术研究, zhangchao@nwu.edu.cn。

This research offers theoretical support and practical guidance for further development and promotion of Fe valence determination methods, holding significant implications for earth science research.

Keywords oxygen fugacity; Fe oxidation state; EPMA; peakshift method; flank method; self-absorption effect

氧含量和氧化还原状态是星球宜居性的最重要评价标准之一,也是驱动地球以及类地行星各圈层形成和协同演化的重要变量之一,深刻影响了核幔分异、大陆形成、大气成分、生物演化等重大地质过程。在固体地球科学领域,通常用氧逸度(fO_2)来描述体系的氧化还原状态。氧逸度是一种热力学强度变量,用于反映特定系统内氧的化学活度,逸度表示其是偏离理想气体定律而校正的氧分压。岩浆作用是行星内外圈层之间物质交换和循环的重要途径之一,氧逸度强烈影响岩浆的形成、演化、运移、脱气、元素分配等一系列物理化学过程,并且控制了变价元素(Fe、C、S、V、Mn、Ce、Eu 等)的氧化还原电势和物理化学性质。氧逸度的估算通常是利用变价元素在矿物相或熔体相之间的平衡反应或分配行为来实现。Fe 是地球中含量最高的变价元素(质量分数 32.7%),其具有 Fe、Fe²⁺、Fe³⁺ 三种价态,基于矿物和熔体的 Fe 价态(通常用 Fe³⁺/ΣFe 或 Fe²⁺/ΣFe 表示)是定量表征体系氧逸度的最重要和最常用的参数。

穆斯堡尔谱方法(Mössbauer spectroscopy)和湿化学法(wet chemistry)长期以来作为地质样品 Fe³⁺/ΣFe 分析的常规手段,其准确性和精确性得到了广泛验证,用这 2 种方法测得的标样 Fe³⁺/ΣFe 比值通常作为其他测试方法准确度的参照值或校准标样^[1-2]。这 2 种方法的局限性在于都需要一定量的固体粉末样品(>50 mg),要求样品 Fe 的质量分数达到一定范围(>2%),因此不适用于具有环带或者包裹体的样品以及低 Fe 含量的样品,属于非原位测试方法。近年来,电子探针(EPMA)^[3-5]、X 射线近边吸收结构谱(XANES)^[6-8]、X 射线光电子能谱(XPS)^[9-11]、电子能量损失谱(EELS)^[12-14]、微探针法穆斯堡尔谱(Mössbauermilliprobe)^[15-17]、同步辐射穆斯堡尔谱^[18-19]、显微拉曼法(micro-Raman)^[20-22]等原位分析技术在测定地质样品 Fe 价态方面获得了持续发展和广泛应用。其中 EPMA、XANES、XPS 和 EELS 方法测定 Fe 价态的理论依据都是基于 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的外层价电子参与的激发或吸收过程中的能级差异。除了都需要制备一系列具有不

同氧化状态的标准样品这一共同要求之外,上述每种方法均存在自身固有的优势与不足。以 X 射线吸收近边结构(XANES)技术为例,由于技术难度高、机时成本昂贵,XANES 难以普及大规模应用。同时,XANES 的准确度受到晶体各向异性^[23]以及校正方法^[24]等因素的影响,但是在荧光模式下对低 Fe 含量的样品具有较高的测试精度^[25],这一优势也使其在特定样品分析中具有不可替代的作用。

EPMA 测定方法由于仪器普及率高而具有重要的推广意义。本文详细探讨了运用电子探针对于 Fe 价态进行测定的物理原理和方法流程,基于 X 射线的激发和吸收原理、自吸收效应以及配位场理论等多方面,阐释了与 Fe 价态测定相关的 L 线系的谱线特征,并且全面对比分析了目前常用的 2 种 EPMA 流程(峰肩法与峰位漂移法)的特点和优劣。

1 电子探针 Fe 的 L 线系

1.1 特征 X 射线的原理及谱线展宽

电子探针发射高能电子束轰击样品表面,入射电子与样品原子之间的相互作用产生特征 X 射线、二次电子、背散射电子、俄歇电子和阴极发光等信号,可用于分析样品表面形貌和化学组成。当电子与原子发生非弹性碰撞(inelastic scattering)时,若其能量高于内层电子的结合能(binding energy),就有一定概率击出原子内层电子并使其发生电离,从而产生内层电子空穴(core hole),这时整个原子处于不稳定的激发态,将会自发地发生弛豫/退激发而变为稳定状态,这一过程分为辐射弛豫和非辐射弛豫。在辐射弛豫过程中满足跃迁规则的高能级外层电子瞬时(1 ps)向内层电子空穴跃迁并发射特征 X 射线。特征 X 射线的能量是外层电子所处能级能量和内层电子空穴所在层级能量的差值。跃迁概率是指两能级间的跃迁在所有可能发生的跃迁中的概率,根据费米黄金定则(Fermi's golden rule),退激发的速率是确定的,大量原子的退激发服从统计规律。X 射线的

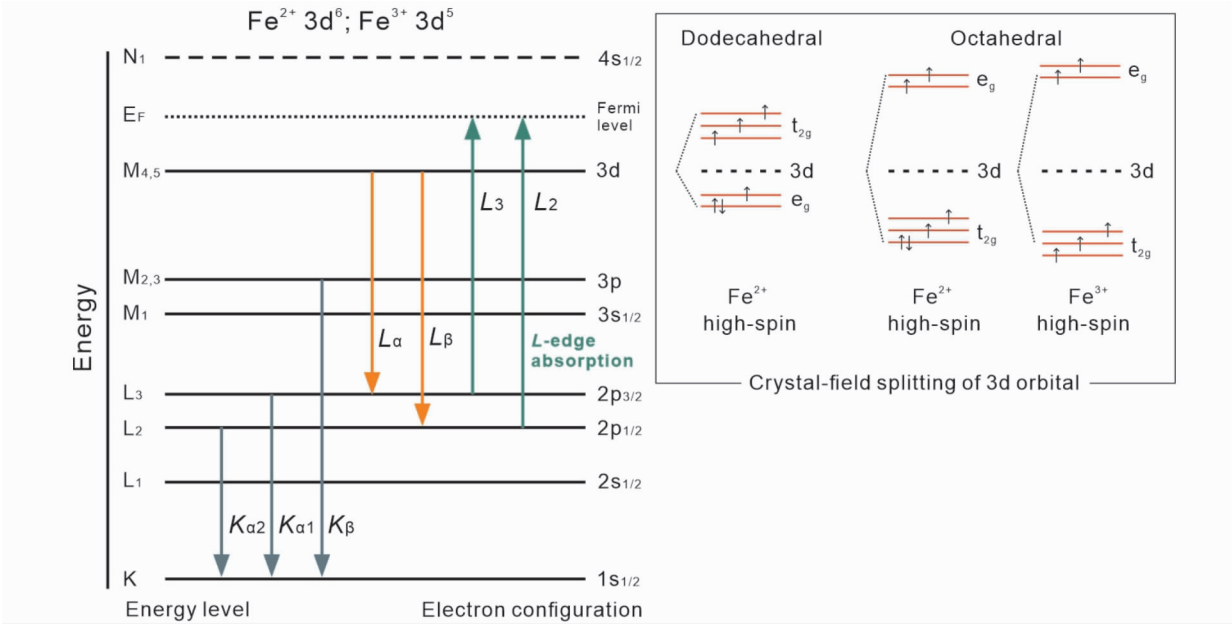
谱线强度与跃迁概率和样品中处于基态的原子数成正比。

能量和时间之间的海森堡不确定关系可以表达为 $\Delta E \Delta t \gg \hbar/2$ 或者 $\Gamma \tau \gg \hbar/2$, 其中, 约化普朗克常数 $\hbar = h/2\pi$, 特征 X 射线的谱线能级宽度 (Γ) 与能级寿命 (τ) 成反比。当原子处于稳定的基态时, $\tau = \infty$, 对应 $\Gamma = 0$; 低激发态的能级寿命一般为 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ s, 相应的自然线宽一般为 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ eV。仪器的发射源 (非同步辐射) 以及分光晶体导致的谱线展宽约为 10^{-3} eV 以上。由自发辐射的阻尼振子模型得到的谱线线形具有洛伦兹线形, 而仪器导致的谱线加宽为高斯线形, 因此, 理论上总的特征 X 射线线形是高斯线形和洛伦兹线形的卷积构成的 voigt 线形, 但在实际应用中常近似为高斯线形, 其谱线半峰宽 (FWHM) 与 X 射线的强度和平均能量成正比。电子探针能谱 (EDS) 和波谱 (WDS) 所获得的 Fe 的 K_{α} 线 (位于 6.4 keV) 的理论分辨率分别约为 100 eV 和 10 eV^[26]。金属 Fe 的 L_{α} 的强度和半峰宽随加

速电压的增高而降低, FWHM 在 3 kV 加速电压下为 4.1 eV, 在 7 kV 加速电压下为 2.63 eV^[27]。

1.2 Fe 原子 L 线系的激发和吸收

Fe 原子的核外电子排布方式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 作为 3d 过渡族金属元素, 其阳离子 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的价电子构型通常简略表示为 $[Ar] 3d^6$ 和 $[Ar] 3d^5$, 其中 Fe^{3+} 具有更为稳定的半满 d 轨道。用于样品全 Fe 含量定量分析的特征 X 射线来源于电子从 2p 轨道向 1s 轨道辐射跃迁过程中释放的 K_{α} 线, 而与价电子有关的特征 X 射线则主要是电子从 3d 轨道分别向低能级 $2p_{3/2}$ (L_3) 和 $2p_{1/2}$ 轨道 (L_2) 辐射跃迁所释放的 L_{α} 线和 L_{β} 线 (见图 1), 相应地由这 2 组轨道向高能级空轨道的吸收跃迁在吸收谱 (XAS) 中一般称为 L_3 吸收边 (absorption edge) 和 L_2 吸收边。过渡族金属的 2p 轨道电子的吸收跃迁通常用来表征 3d 轨道价电子的排布, 也是 XPS、EELS 和 XANES 等测试方法测定变价元素氧化还原状态的理论基础^[28-29]。



注: 右侧为处于高自旋的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在十二面体场和弱八面体场内 3d 轨道分裂后的电子排布。

图 1 Fe 原子的 K 线系和 L 线系的发射谱线以及 L 线系吸收边的简化能量示意图 (据文献[3]修改)

Fig. 1 Schematic diagram illustrating energy levels and electron transitions in FeK and FeL X-ray emissions and L-edge absorption (Modified from literature [3])

由于满足电偶极跃迁 (dipole) 规则的吸收跃迁的终态轨道是接近费米能级的束缚态空轨道 ($2p \rightarrow 3d$) 或者费米能级之上的连续域 (continuum band)^[28], 吸收跃迁能量必然接近或大于 2p 轨道的电子结合能 (binding energy), 因此 L_3 和 L_2 吸

收边的能量要分别高于 L_{α} 和 L_{β} , 波长则分别小于 L_{α} 和 L_{β} 。如果将 Fe 原子的发射谱 (XES) 和吸收谱 (XAS) 放在一张能量谱图中进行比较, 可以发现 L_3 和 L_2 吸收边与 L_{α} 和 L_{β} 相比整体向高能方向偏移, L_3 吸收边与 L_{α} 之间以及 L_2 吸收边与 L_{β} 之间存在能量重叠区域, 且重叠最大的部分都位

于 L_{α} 和 L_{β} 的高能一侧。 L_3 和 L_2 的间距与 L_{α} 和 L_{β} 的间距基本相同,都为 13 eV 左右^[30],大约等于 $2p_{3/2}$ (706.7 eV) 和 $2p_{1/2}$ 轨道 (719.9 eV)^[31] 电子结合能的能量差值。 L_3 和 L_2 向高能方向偏移约 1~2 eV,约为 3d 轨道顶部距费米能级之上连续域的能量差值。

由于 L 线系发射谱的终态与吸收谱的基态都为 2p 轨道,那么发射谱线 L_{α} 线和 L_{β} 线的强度反映的是 3d 轨道被占据轨道的态密度(发射谱的基态电子状态数)与跃迁概率的乘积,而吸收谱线 L_3 边和 L_2 的强度反映了空轨道的态密度(吸收谱的终态电子状态数)与跃迁概率的乘积。同时含有不同价态元素(Fe^{2+} 和 Fe^{3+})样品的整体谱线反映的是处于不同晶格位置以及不同价态的 Fe 原子发射和吸收的电子态密度的线性叠加之后的统计结果^[32]。

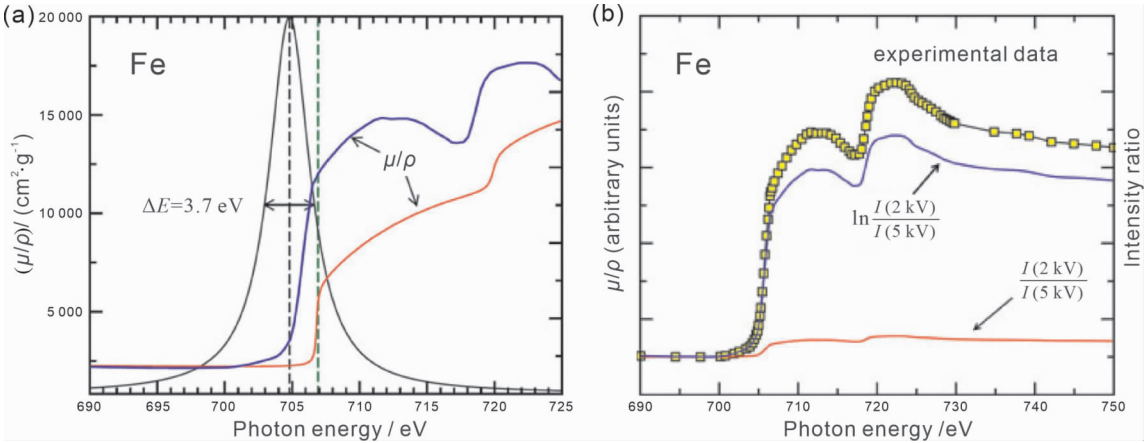
1.3 自吸收效应

电子探针进行峰位扫描之后给出的谱图是未校正的 X 射线激发谱(emission spectra),它是原始特征 X 射线能谱与原子序数效应、吸收效应、荧光效应线性叠加之后的产物。原子序数效应和荧光效应往往伴随着吸收效应一起发生,在实际物理过程中并不能把三者严格分开,探针定量计算元素含量所使用的 ZAF 校正系数是一种将三者进行独立计算的数学近似处理方法^[33]。电子探针中的吸收效应指的是目标原子激发的特征 X 射线在向表面的传递过程中与样品内原子之间发生的光电吸收现象^[26],其涉及 2 个类似的物理过程:①被样品内其他原子的电子跃迁/电离(能量

低)所吸收,此种吸收的概率大,质量吸收系数较大;②被周围同种原子的电子跃迁/电离(能量相同或稍高)所吸收,此种吸收的概率小,质量吸收系数较小。

对于传统的吸收系数谱图(如 XANES),横坐标为能量,纵坐标为标准化后的总吸收系数,不仅包括目标原子的光电跃迁造成的吸收,也包括样品中其他原子的吸收。在 XANES 测试中,由于入射 X 射线可以进行能量连续可变的扫描,对目标原子来说,当 X 射线的能量恰好大于等于特定电子层吸收跃迁的临界阈值时,质量吸收系数具有最大值,因此质量吸收系数随着能量变化呈现出阶跃形态^[25]。以 Fe 的 L_3 吸收边为例,当不考虑边前(pre-edge)的吸收峰时,吸收边的整体形态与阶跃形态类似,此时电子跃迁的能量临界阈值(critical excitation energy)大约对应 $2p_{3/2}$ 轨道的电离能,出现阶跃形态后吸收系数最大的峰值位置称为白线(white line),其能量约等于 $2p_{3/2}$ 轨道的电离能加上功函数的值。两者之间的连线或者陡峭跳跃边代表吸收能量由临界阈值到白线的连续变化,通常以一阶导数的最大值的能量作为 edge 的校正值,一般位于跳跃边的中部。

EPMA 的 Fe 价态测定方法所涉及的自吸收效应(self-absorption)指的是上文第 2 种吸收过程。根据能量不确定原理,特征 X 射线具有一定的谱线展宽(见 1.1 节),激发的特征 X 射线谱线的高能部分有一定概率被同种原子具有稍高能量的电子跃迁/电离所吸收,比如 L_{α} 的高能部分能量被 L_3 的吸收跃迁所吸收(见图 2(a))。



(a) 质量吸收系数与 L 线系的相关性 (b) 2 kV 和 5 kV 加速电压下的质量吸收系数差分光谱
注:黑色竖线为 L_{α} 峰的中心;绿色竖线为 L_3 的 edge 位置。

图 2 金属 Fe 的 L_{α} 峰及其与 L_3 吸收边的重叠(据文献[34]修改)

Fig. 2 The L_{α} emission line of metallic Fe and its overlap with the L_3 edge on the high energy side(Modified from literature [34])

EPMA 自吸收效应的原理与 XANES 类似,但是吸收的能量来源不一样,后者的能量来源为能量连续可变的 X 射线,但是对于 EPMA 则为电子与原子相互作用所生成的特征 X 射线。

必须强调的是,吸收效应本身从原理上仅减弱激发谱线的强度,不改变谱线的能量大小^[26],因此本身不引起峰位漂移,只是由于谱线的展宽变化而在外部形态上表现出漂移现象。自吸收效应能量范围高于发射谱线,通常两者之间能量不重叠或重叠部分较少。如果吸收谱线和发射谱线之间的能量范围出现重叠时,则会出现 X 射线的共振吸收过程^[32],由于吸收谱线的能量最小处必须大于等于发射谱的能量中心位置,两者的重叠区必然位于激发谱线的高能一侧。当重叠范围扩大时,由于高能量区域的激发谱线强度下降更大,谱线中心将向低能区移动且出现不对称峰形,总体则表现为峰位向低能级漂移。金属 Fe 和 Ni 的 L_3 -edge 与 L_α 的高能一侧重叠区域较大〔见图 2(a)〕,自吸收效应强;金属 Cu 的 L_3 -edge 与 L_α 高能一侧重叠区域较小,自吸收效应弱;而金属 Zn 的 L_3 -edge 与 L_α 不发生能量重叠,因此不受到自吸收效应的影响^[34]。

EPMA 的加速电压越高,电子束能量越高,其与物质发生作用的体积越大,例如 5 kV 和 15 kV 加速电压下电子束与 Fe 的交互体积(interactive volume)半径分别为 0.1 μm 和 0.56 μm ^[35]。更大的交互体积也意味着 X 射线需要经过更长的传播路径,发生自吸收的概率更高。实验和理论推导表明,将同一样品在不同加速电压下得到的 2 组激发谱进行点对点相除后再取自然对数所获得的谱线与传统的吸收光谱相似^[36-38]。Llovet 等人^[34]对电子探针中的自吸收效应进行了理论推导,所获得的质量吸收系数的理论公式为

$$\frac{\mu}{\rho}(E) \approx \frac{1}{(x_2 - x_1)} \left(\ln \left(\frac{I_1(E)}{I_2(E)} \right) - \ln \left(\frac{I_{1,g}}{I_{2,g}} \right) \right) \quad (1)$$

式中:左侧代表能量为 E 时的平均质量吸收系数(mass absorption coefficient); ρ 为质量分数; E 为特征 X 射线的能量; $I_{1,g}$ 和 $I_{2,g}$ 分别代表理论上无自吸收效应时由 $E_{0,1}$ 和 $E_{0,2}$ 两个不同电子束能量下(加速电压)所激发的 X 射线的强度值; $I_1(E)$ 和 $I_2(E)$ 则分别代表受到自吸收效应影响之后的强度值; x_1 和 x_2 为在一定的仪器掠出角(takeoff angle)下由 $E_{0,1}$ 和 $E_{0,2}$ 加速电压下所产生的 X 射

线的吸收路径长度。如果进一步将式(1)右侧部分的常数项移到左侧,式(1)可以进一步简化为

$$\frac{\mu}{\rho}(E)^* \approx \ln \left[\frac{I_1(E)}{I_2(E)} \right] \quad (2a)$$

或者

$$\frac{\mu}{\rho}(E)^* \approx \frac{I_1(E)}{I_2(E)} \quad (2b)$$

式(2a)和(2b)左侧为质量吸收系数的相对近似值。将式(2)获得的质量吸收系数与实验测得的 Fe、Ni、Cu、Zn 等元素的吸收系数相比较可以发现,若 2 个加速电压相差较小(如 2 kV 和 5 kV),式(2a)的结果与实测值更接近〔见图 2(b)〕,若相差很大(如 2 kV 和 30 kV),则式(2b)的结果更能代表实测值^[34]。利用此原理所获得的吸收系数谱被称为自吸收差分光谱(self-absorption difference spectra)^[39]。这一方法已经成功应用于金属 Ti、TiO₂ 和 Ti₂O₃ 的 L_2 、 L_3 的发射谱和吸收系数谱^[38], Cu 的氧化物发射谱和吸收系数谱^[40],以及 Ni 的 L_3 结合能估算^[39]等方面。

在数学上对 2 个值比较接近的正数进行除法再取对数的过程,可以跟据中值定理运用一阶泰勒展开近似表示为

$$\ln \left(\frac{x}{y} \right) = \ln x \approx \frac{x - y}{(\ln \alpha)'} \approx \frac{(x - y)}{\alpha} \quad (3)$$

式中: $(\ln \alpha)'$ 为自然对数的一阶导数在 α 处的值; α 为介于 x 和 y 之间的正数。因此,式(2a)的右侧可以进一步简化为

$$\frac{\mu}{\rho}(E)^* \approx \ln \left[\frac{I_1(E)}{I_2(E)} \right] \approx I_1(E) - I_2(E) \quad (4)$$

式(4)的减法过程相当于对原始自吸收差分图谱进行了一阶求导,因此由减法获得的差分谱线最大值处的能量与 edge 的能量相对应^[35]。与之类似,XANES 吸收谱标准化过程的第一步就是采用一阶导数最大值处的能量位置进行能量校准^[25]。

Terauchi 等人^[35]注意到由电子探针所获得的发射谱的谱线具有显著振荡现象,原始激发谱的低信噪比在经过除法之后〔式(2a)〕所获得的自吸收差分图谱中表现的更为明显^[35]。此外,对由除法获得的 Fe、Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 的自吸收差分图谱进行对比发现,Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 的吸收最大值的能量位于单质 Fe 的吸收系数最大值的能量的低能一侧,这与理论上预测的化学位移方向正好相反^[34, 41];Terauchi 等人^[35]推断这种冲突可能源于原始发射谱的低信噪比,并且认为使用减法

所获得的自吸收差分谱具有更高的信噪比,并且吸收峰最高处能量可以正确地反映金属和氧化物的能量漂移方向。但是,由除法所获得的自吸收差分图谱中吸收峰最高处实际代表了 L_3 的白线位置,而 L_3 吸收边(edge)的位置应该在白线的低能一侧,通常位于跳跃边的中间位置而不是最高峰。

1.4 晶体场理论和配位场理论与 L 线系的关系

晶体场理论(crystal field theory)认为,当 1 个自由的过渡族金属原子进入一个抽象的、由具有均匀分布负电荷的配体所组成的球形电场,由于配体的电荷与 d 轨道的互斥造成金属原子 5 个 d 轨道的能量升高,当配体(ligand)的配位数(coordination number)和对称性改变时,5 个 d 轨道会发生能级分裂^[42]。当中心原子和配体相同时,按分裂能大小排序,八面体场分裂能(Δ_o) > 十二面体场分裂能(Δ_d) > 四面体场分裂能(Δ_t) (见图 1)。通常以 $10Dq$ 来代表晶体场分裂能,根据微扰理论得到的 Dq 近似解为

$$Dq = \frac{Ze^2r^4}{24\pi\epsilon_0R^5} \quad (5)$$

式中: Z 为金属价态; ϵ_0 为介电常数; e 为电子价态; r 代表 d 层电子距金属原子原子核的平均距离; R 为金属原子与配体的距离。对于给定的金属原子和配体而言,分裂能 $10Dq$ 随着金属配体键长 R 的减小以 $1/R^5$ 的理论比例增高,随着中心金属价态的增大而升高约 30% ~ 80%^[43]。因此当配体相同时,以 Fe^{3+} 为中心原子的晶体场分裂能大于以 Fe^{2+} 为中心原子的晶体场分裂能。在具有 O_h 对称的 6 次配位八面体场中,5 个 d 轨道分裂为低能级的 t_{2g} 和高能级的 e_g 两组简并轨道(见图 1),以 Fe 原子为中心的晶体场分裂能 $10Dq$ 大约为 0.8 ~ 2.4 eV,具体数值取决于配体的类型。当八面体变形并导致局部对称性降低时,这 2 组简并轨道内部之间也会出现微弱的能级差异(~ 0.1 eV)^[44]。在八次配位的十二面体中,5 个 d 轨道分裂为低能级的 e_g 和高能级的 t_{2g} 两组简并轨道(见图 1)。

对同一种金属原子 M ,不同配体对分裂能的影响能力不同^[42],例如在八面体场中,对熔体和矿物中常见配体按照其对 d 轨道的分裂能力影响从小到大可以排序为: $Cl < F < OH \approx O^{2-} \approx H_2O$ 。这些配体皆为弱场配位体,晶体场分裂能小于电子成对能,因此配位场中的电子处于高自

旋(high spin)状态。自旋状态决定了 Fe 的 3d 轨道电子的排布,从而控制空轨道的比例和跃迁几率。生物分子中的配体(如 CN 等)多为强场配体,晶体场分裂能大于电子成对能,因此 Fe 的电子状态为低自旋。地质样品中氧化物和硅酸盐矿物中的 Fe 在低压下都处于高自旋状态,但是在极高压力下会发生自旋状态的改变,例如钙钛矿中的 Fe^{3+} 、铁方镁石中的 Fe^{2+} 、以及富 Fe 硅酸盐熔体中的 Fe^{2+} 在下地幔或核幔边界的高压下,可以从高自旋状态转变为低自旋状态^[45-47]。

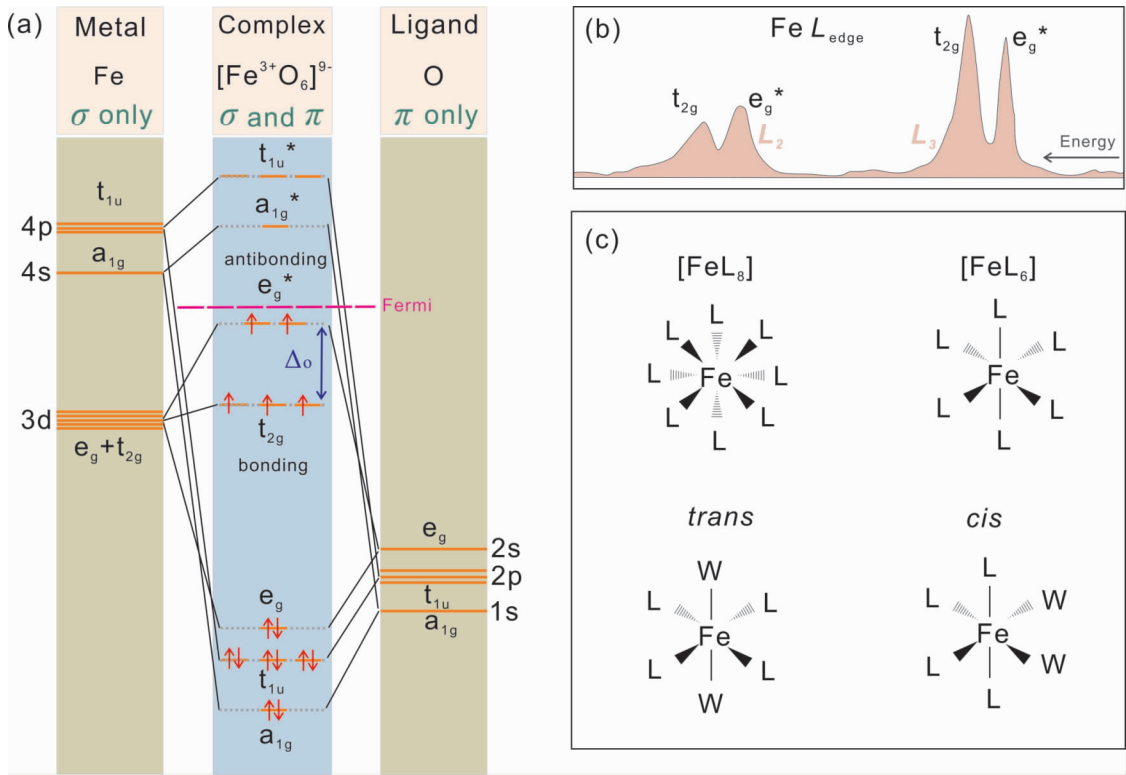
弱八面体场 FeO_6 和弱十二面体场 FeO_8 的对称性都为 O_h ,但是 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在前者中的高自旋电子轨道占据状态分别为 $t_{2g}^4e_g^2$ 和 $t_{2g}^3e_g^2$,在后者中的高自旋状态分别为 $e_g^4t_{2g}^2$ 和 $e_g^3t_{2g}^2$ 。由于 3d 轨道分裂为 2 组,与其有关的每个激发谱和吸收谱也相应地分裂为 2 个峰。例如 Fe 的氧化物和硅酸盐矿物都具有 1 对 L_2 吸收峰和 1 对 L_3 吸收峰[见图 3(b)]。2 个相邻的 L_2 位于高能方向,强度低且峰形平缓;2 个相邻的 L_3 峰位于低能方向,强度高且峰形尖锐^[48-50]。在具有混合价态的样品,随着氧化程度增加, L_3 的峰向着高能级方向移动,但是 L_2 的整体变化不明显^[51]。激发谱线中的 L_α 和 L_β 也分别由 2 个晶体场分裂所导致的次级峰构成,2 个次级峰之间的距离随着晶体场分裂能的增大而增大, L_α 和 L_β 整个峰的宽度也随之增大。但是由于 Fe 的氧化物中弱八面体场 FeO_6 的分裂能大约为 1.8 eV^[44],石榴石中弱十二面体场分裂能约为 0.45 eV^[52],都小于 EP-MA 获得的 Fe 的 L 线系谱线展宽的能量范围(见 1.1 节),因此激发谱线中无法区分 L_α 和 L_β 内由晶体场分裂所导致的次级峰。

配位场理论(ligand field theory)结合了晶体场理论与分子轨道理论,用以阐明配位化合物的电子结构^[53]。配体 L 与中心原子 M 根据对称性匹配和能量匹配原则组成新的分子轨道。分子轨道按照能级高低划分为成键轨道和反键轨道,成键轨道的能级低于反键轨道,优先被电子占据或充满,反键轨道的占据状态与其相对于费米能级的位置有关,高于费米能级的反键轨道处于未占据状态[见图 3(a)]。氧化物和硅酸盐中的配体 Cl 、 F 、 OH 、 O^{2-} 等都属于 π 给予体,电负性大,配体的 π 轨道为被填满的 p 轨道,且能量低于金属的 d 轨道。在八面体配位场中,当这些 π 给予体

与金属的 t_{2g} 轨道形成分子轨道时,新的成键轨道的能级低于配体轨道并由配体主导,新的反键轨道的能量高于金属原子的 t_{2g} 并由金属主导,从而导致晶体场分裂能的降低[见图 3(a)]。

以 6 次配位的 FeO_6 八面体为例,中心 Fe 原子的电子轨道与 O 原子的 sp^3 杂化轨道构成新的分子轨道[见图 3(a)],此时来自配体 O 原子的

电子轨道占据 2p 轨道能级的比例更大。由于配体原子电负性的不同,由 2p 杂化轨道向费米能级空轨道的吸收跃迁所需的能量随着配体电负性的增大而升高,从而导致 L_2 和 L_3 吸收边的能量向高能级方向移动,吸收边与激发谱线的重叠区域逐渐减小,自吸收效应的影响减弱。



(a) 八面体场 FeO_6 中 Fe^{3+} 与 O 构成的新的成键和反键轨道;(b) Fe 的 L 线系吸收边的简化示意图及其与晶体场中分子轨道的对应关系;(c) 常见硅酸盐矿物中 Fe 的配位构成

图 3 Fe 的配位体对 L 线系吸收边的影响

Fig. 3 Effect of coordination structures of Fe on L -line absorption edge

1.5 硅酸盐熔体和矿物中 Fe 的配位

Fe 的峰位漂移和强度变化受样品的配位数及其相邻原子的影响,为了理解和评估硅酸盐熔体和矿物中 Fe 价态测定的方法流程和误差来源,有必要了解常见地质样品的化学结构和配位形式,总结如下。

硅酸盐熔体中 Fe 的配位数在含水花岗岩体系 and 干的玄武岩体系中不发生改变,都以 4 次、5 次和 6 次配位混合并存的形式存在^[6, 54-55]。

方铁矿(FeO)和赤铁矿(Fe_2O_3)中的 Fe 为 6 次配位的八面体 FeO_6 。尖晶石结构为 AB_2O_4 ,其中 A 为四面体位置,B 代表八面体位置。磁铁矿(Fe_3O_4)中的 Fe^{2+} 处于八面体配位, Fe^{3+} 分别位

于四面体和八面体位置,属于反尖晶石结构。在纯的铁尖晶石($FeAl_2O_4$)中, Fe^{2+} 全部位于正尖晶石结构的四面体位置。由两者构成的固溶体系列中,随着铁尖晶石摩尔含量升高接近 70%,固溶体结构由反尖晶石结构逐渐转变为正尖晶石结构, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的配位数相应发生改变。

石榴石中 Fe 所占位置分为 2 种^[56],铁铝石榴石端元($Fe_3Al_2Si_3O_{12}$)的 Fe^{2+} 所占位置为 8 次配位的十二面体 FeO_8 ,钙铁石榴石端元($Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$)的 Fe^{3+} 所占位置为 6 次配位的八面体 FeO_6 。穆斯堡尔谱研究表明,在铁铝石榴石-铁榴石-钙铁榴石系列变化中, Fe^{3+} 通常占据八面体位置,但是其八面体场的能量受到邻近十二面体的影响^[57]。

黑云母具有 3 个由 $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ 构成的八面体位置^[58],其中 M 代表阳离子,八面体顶点由 4 个桥氧(bridging oxygen)和 2 个 OH 组成,1 个八面体位置为顺式构型(trans),其 2 个 OH 位于八面体顶部,中心对称,标记为 M(1);另外 2 个八面体位置为反式构型(cis),其两个 OH 位于八面体的一条边上,空间稍小,标记为 M(2)[见图 3(c)]。黑云母中的 Fe^{2+} 更倾向于进入空间较小的反式构型 M(2) 中位置。此外,穆斯堡尔谱研究表明部分 Fe^{3+} 可以通过替代 Al 进入黑云母的四面体位置^[59-60]。

对称性为 C2/m 的单斜角闪石具有 5 个八面体位置和 2 个正四角反棱柱(square antiprism)位置^[61],进一步细分为:1 个 M(3) 为顺式构型的 $\text{MO}_4(\text{OH})_2$,2 个 M(1) 为反式构型的 $\text{MO}_4(\text{OH})_2$,与黑云母中的 3 个八面体位置对应;2 个 M(2) 位置由 MO_6 构成;2 个 8 次配位的正四角反棱柱位置 M(4) 由 MO_8 构成,在钙质角闪石中通常被 Ca 所占据,在钠质角闪石中被 Na 所占据。穆斯堡尔谱研究表明,钙质角闪石中的 Fe^{3+} 更倾向于进入 M(2) 位置, Fe^{2+} 倾向于进入 M(1) 和 M(3),少量进入 M(2) 和 M(4),通常 Fe^{2+} 在晶格中的富集程度顺序为 $\text{M}(1) > \text{M}(3) > \text{M}(2) \geq \text{M}(4)$ 。

黑云母和角闪石中八面体的 OH 位置常被 F 或 Cl 所替代,此外 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的过程往往伴随着 OH 位置的脱氢作用^[62-63],这些配体的变化会导致 Fe 原子所处八面体的变形,从而引起八面体场分裂能以及轨道能级状态的变化,例如 F 的替代导致 Fe^{2+} 更倾向于进入 M(2) 位置^[42]。此外,配体 F 的电负性(4) 大于 O^{2-} (3.5),理论上 F 对 Fe-O 键中 O 的替代作用会导致 L_3 对 L_α 的自吸收效应减弱并造成 L_α 强度相对升高,但是 flank 位置上的 L_β 强度基本不受影响,因此在相同的 Fe^{2+} 含量的样品中,应用峰肩法(flank 法)测得的 L_β/L_α 比值会出现降低现象,此时如果将比值投在无 F 样品所构成的校正线上,所获得的 Fe^{3+} 含量将比实际含量偏高。反之,由于 Cl 的电负性(3) 小于 O^{2-} ,其替代作用将导致测得的 Fe^{3+} 含量比实际含量偏低。由于很难区分配体电负性和电子轰击损伤造成的影响,目前关于这一方面的研究仍然欠缺。

2 电子探针测定 Fe 价态的方法

基于 Fe 的 L 线系的能量和强度变化反映了外层价电子的电子排布状态,电子探针测定 Fe 价态主要有 3 种途径^[30, 64-65]:①测定 L_α 的峰位漂移;②测定 L_β/L_α 的强度比值或面积比值;③混合方法,即同时测定峰位漂移和 L_β/L_α 的强度比值。由于电子探针所获得的 L_α 和 L_β 的位置和强度受控于 Fe 含量、氧化状态、配位数等多种因素,单纯地测定 L_β/L_α 的比值或面积比值(途径②)可以定性地评估样品的相对的氧化程度^[66],但由于其耗时且误差大^[30],而无法系统性地建立与样品 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 的定量统计关系,因此缺乏实用价值。下文详细介绍基于途径①的峰位漂移法和基于途径③的峰肩法。

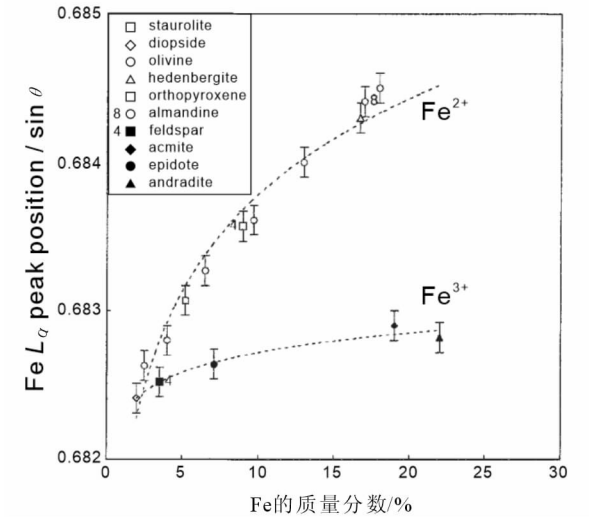
2.1 峰位漂移法

峰位漂移法(peakshift method)是由法国巴黎第六大学的 Michel Fialin 博士开发的一种利用电子探针测定 Fe 价态的方法^[64, 67],其基本原理如下。①价电子增加使屏蔽效应增强,降低电子的束缚能;反之,价电子减少则有效正电荷增加,束缚能增加。因此 Fe^{2+} 的电子束缚能小于 Fe^{3+} 的电子束缚能。②随着 Fe 的氧化数增大,2p 轨道来自于氧(O)的杂化轨道的占比增大,束缚能也移向较高能量。③束缚能的大小不改变发射谱线 L_α 的能量,但会改变吸收边的能量大小。④ Fe^{3+} 的 L_3 吸收边能量与 L_α 差距较大,因此 Fe^{3+} 的 L_3 吸收边对 L_α 的影响较小;与之相反, Fe^{2+} 的 L_3 吸收边能量与 L_α 差距较小,因此 Fe^{2+} 的 L_3 吸收边对 L_α 的影响较大。⑤ Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的峰位漂移情况取决于 L_α 峰的展宽与吸收边的重叠程度。Fe 的含量越高,自吸收效应越强,显示的峰位漂移程度越大。事实上,峰位漂移法与峰肩法的原理实质一致,区别在于峰位漂移法考虑的是峰强度最大值处的能量漂移。

Fialin 等人^[64, 67]利用电子探针谱线扫描研究了常见硅酸盐矿物和铁氧化物的 L_α 峰位,获得了 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 峰位随 Fe 含量变化的趋势[见图 4(a)]。实验结果与理论一致,表明 Fe^{2+} 的峰位漂移程度显著大于 Fe^{3+} 。此外,不同矿物之间的趋势未显示出显著的统计差异。图 4(a) 中 2 条曲线之间的距离随 Fe 含量的变化趋势近似表达为

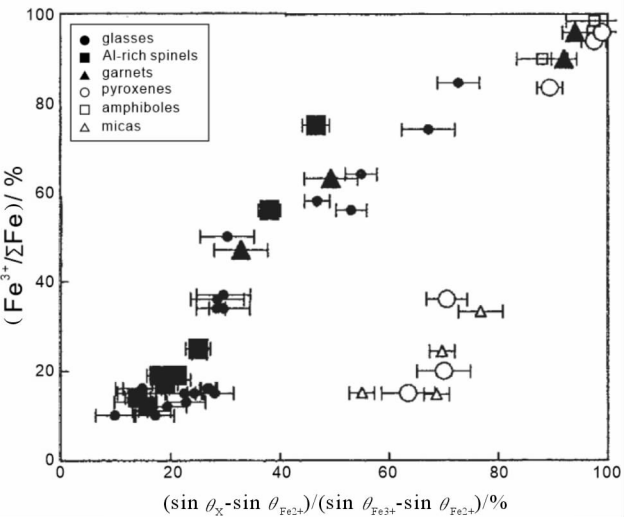
$$\sin \theta_{\text{Fe}^{3+}} - \sin \theta_{\text{Fe}^{2+}} = 0.355 m_{\text{Fe}}^2 - 14.716 m_{\text{Fe}} + 27.339 \tag{6}$$

式中: m_{Fe} 表示 Fe 的质量分数。式(6)左侧表示 CAMECA 电子探针测定的纯 Fe^{3+} 矿物 L_{α} 谱线的



(a) L_{α} 峰位随总 Fe 含量的变化

峰位和纯 Fe^{2+} 矿物 L_{α} 谱线的峰位之间的差值,即 L_{α} 谱线峰位的定量漂移程度。



(b) L_{α} 峰位漂移相对百分比随 $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$ 的变化关系

图4 不同矿物中 Fe 的峰位与铁价态的关系(据文献[67]修改)
Fig. 4 Relation between the peak position of L_{α} and Fe oxidation state(Modified from literature [67])

该测试方法的精度与准确度取决于样品的全铁质量分数。对于具有质量分数 8% Fe 和 $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$ 比值为 0.1 左右的玄武质玻璃,其准确度可达到 ± 0.05 ^[64]。然而,当 Fe 质量分数低于 3.5% 时,绝对准确度会降低至 ± 0.7 ,因此不适用于此类样品^[67]。实际上,该方法的低精度[见图 4(b)]还源于其测试原理固有的问题,即峰位漂移程度的范围较小,精确测定难度大,例如在相同测试条件下,FeO 和 Fe_2O_3 之间的 L_{α} 的峰位漂移仅为 1 eV^[30]。在标样分析曲线上,对于 Fe 的质量分数为 2% ~ 22% 的样品, Fe^{2+} 的 $\sin \theta$ 的变化范围为 0.682 ~ 0.685, Fe^{3+} 的 $\sin \theta$ 的变化范围为 0.682 ~ 0.683[见图 4(a)]。这种极窄的变化范围对仪器的精度提出了极高的要求,由窄范围所导致的低分辨率难以区分由矿物化学成分或者配位数导致的峰位漂移变化^[67]。此外,由于该方法需要从背景开始对 L_{α} 峰的整个谱线进行扫描,耗时较长,并且 Fe 的 L_{α} 峰的位置、峰高、峰宽和对称性都随着 Fe 价态发生改变^[5],使得该方法难以推广使用。

2.2 峰肩法

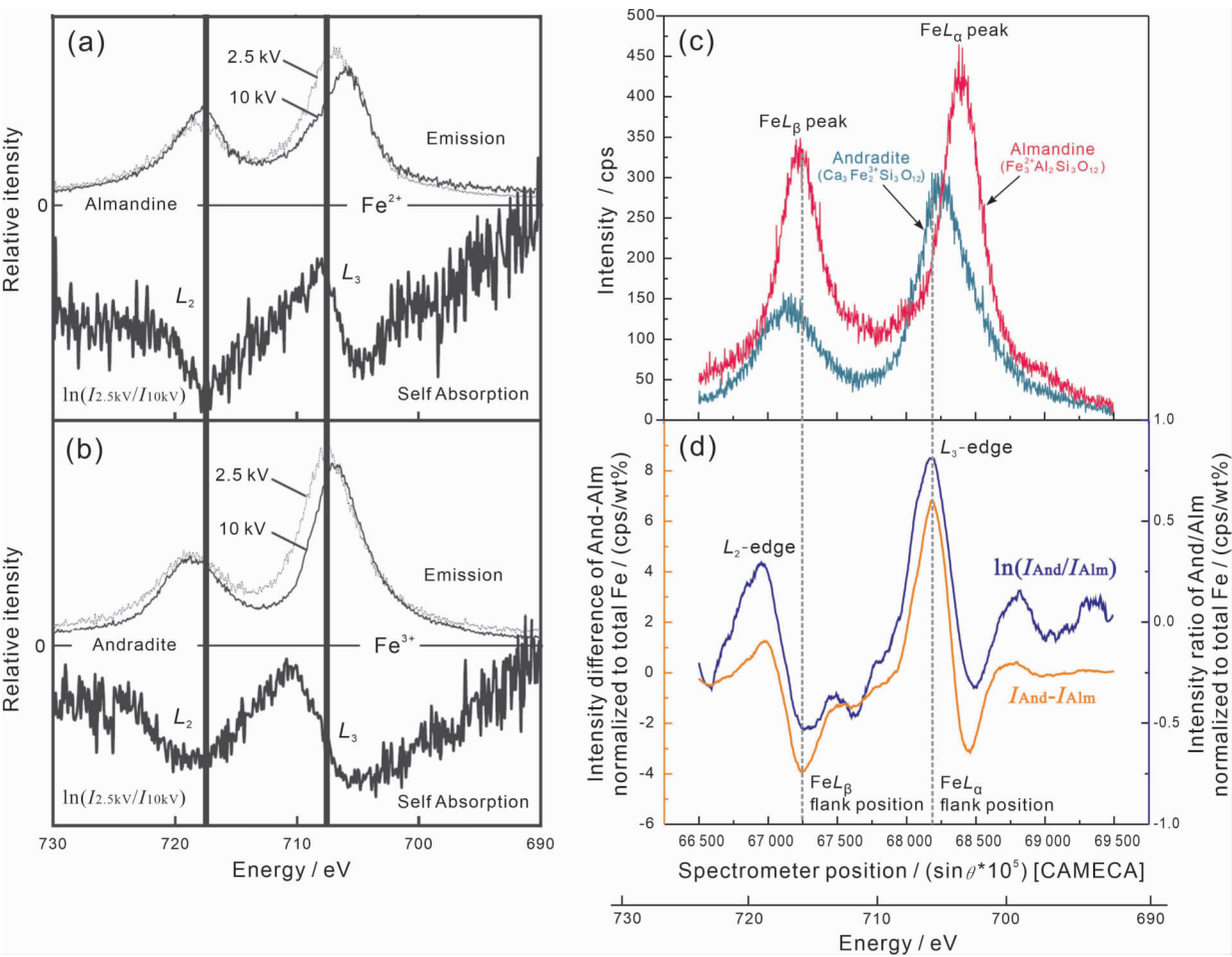
峰肩法(flank method)是由德国法兰克福大学 Heidi Höfer 博士开发的一种运用电子探针进行矿物 Fe 价态测定的分析方法^[30, 65],目前已经

取得了较为广泛的应用^[68-72]。Höfer 等人^[30]通过系统研究电子探针获得的 Fe 单质和氧化物($\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)的 L_{α} 和 L_{β} 峰的强度和位置变化,并且与由除法所获得的自吸收差分图谱(见 1.3 节)相对比,认为 Fe 的自吸收效应是造成 L_{α} 谱线峰位漂移和强度发生显著变化的根本原因,以特定 flank 位置所获得 L_{β} / L_{α} 比值来计算样品的 $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$ 比值,与峰位漂移法相比具有更高的准确度和精确度。

在后续对一批人工合成的具有标准 Fe^{3+} 含量的石榴石样品的分析研究中,Höfer 等人^[65, 73]对 flank 位置的选取进行了进一步的定义和分析(见图 5),将具有纯 Fe^{3+} 的钙铁榴石(Andradite, 简称为 And, 分子式 $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$)和具有纯 Fe^{2+} 的铁铝榴石(Almandine, 简称为 Alm, 分子式 $\text{Fe}_2^{2+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)的 L_{α} 和 L_{β} 谱线的强度[图 5(c)]经过全 Fe 含量标准化之后进行相减($I_{\text{And}} - I_{\text{Alm}}$),所获得的自吸收差分谱中最大值处定义为 L_{α} 的 flank 位置,处于 L_{α} 峰的高能侧,最小值处定义为 L_{β} 的 flank 位置,处于 L_{β} 峰的低能侧。在 Alm 的 $\ln(I_{2.5\text{kV}} / I_{10\text{kV}})$ 自吸收差分图谱中^[65],可以看到 L_{α} 的 flank 位置对应于 L_3 吸收边接近白线(最高点)的位置,质量吸收系数最大,此处 L_{α} 强度降低程度最大, L_{β} 的 flank 位置对应于 L_2 吸收边的起

步位置,质量吸收系数最小,此处 L_β 强度基本无变化[见图 5(a)];在 And 的 $\ln(I_{2.5\text{kV}}/I_{10\text{kV}})$ 自吸收差分图谱中^[65],由于 Fe^{3+} 造成的吸收谱线向高能方向显著移动, L_α 的 flank 位置位于 L_3 吸收边的中部,质量吸收系数处于中位数,此处 L_α 强度降低程度中等, L_β 的 flank 位置依然位于 L_2 吸收边的起步位置,质量吸收系数最小,此处 L_β 强度基本无变化[见图 5(b)]。此外,在分别由 Alm [见图 5(a)] 和 And [见图 5(b)] 经过除法获得的

自吸收差分图谱中, L_α 的 flank 位置与 L_3 吸收边的相对位置不同,因此混合价态的 flank 位置必然在 L_3 吸收边上滑动。但是,如果选取由两者之间进行除法($\ln(I_{\text{And}}/I_{\text{Alm}})$)或减法($I_{\text{And}} - I_{\text{Alm}}$)获得自吸收差分图谱[见图 5(d)], L_α 的 flank 位置与 L_3 吸收边的位置一致, L_β 的 flank 位置与 L_2 吸收边的边前起步位置一致,并且减法差分图谱的波动性更小,精确度更高。



(a) ~ (b) 2.5 kV 和 10 kV 加速电压下的 L_α 和 L_β 线以及相应的自吸收差分图谱(据文献^[65]修改);(c) 由 2 个最大差值位置所确定的 flank 位置(据文献^[3]修改);(d) 由除法和减法所得到的自吸收差分光谱

图 5 铁铝榴石和钙铁榴石端元矿物的 L_α 和 L_β 谱线特征

Fig. 5 L_α and L_β emission spectra of almandine and andradite endmembers

根据上文可知,flank 位置的 L_α 强度与样品 Fe^{2+} 含量呈反比,flank 位置的 L_β 与价态变化无关,可以近似代表样品的全 Fe 含量,flank 位置的 L_β/L_α 比值必然与样品 Fe^{2+} 的质量分数呈正比,并且由于内嵌了对 Fe 含量的校正,而不需要进行进一步的基底校正^[65]。在相同测试条件下,对同一种族具有不同 Fe 价态的一系列矿物标样所获

得的 flank 位置的 L_β/L_α 与 Fe^{2+} 含量可以近似表达为一个线性公式,而不同种矿物所获得的线性关系具有不同的截距 a 和斜率 b ^[65],

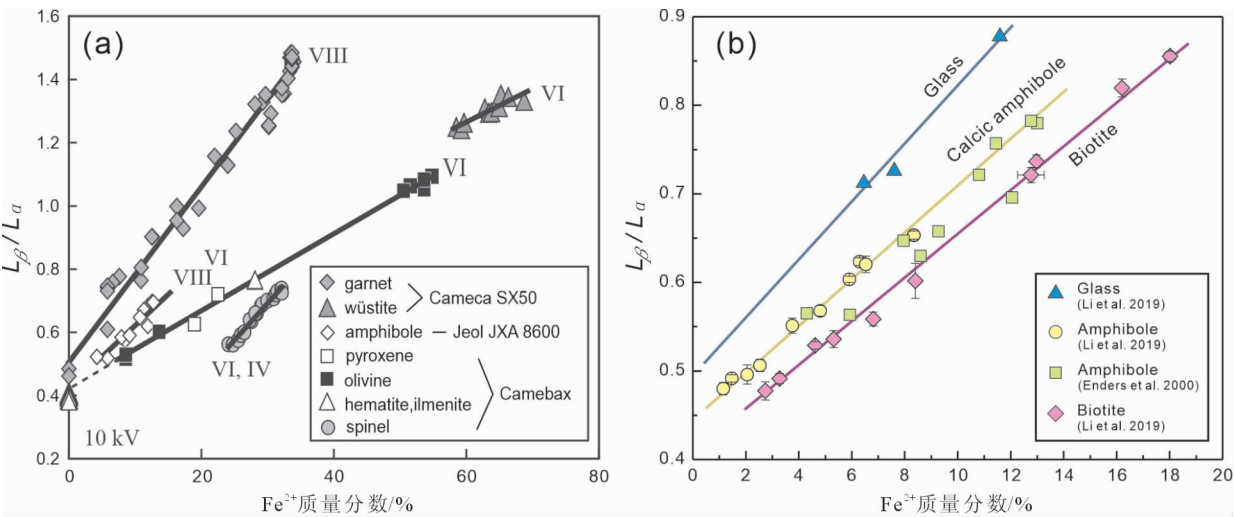
$$L_\beta/L_\alpha = a + b m_{\text{Fe}^{2+}} \tag{7}$$

根据上述原理,峰肩法的主要步骤可以总结为:①具有纯 Fe^{3+} 的钙铁榴石和在对具有纯 Fe^{2+} 的铁铝榴石在相同测试条件下进行 L_α 和 L_β 的谱线扫描;②将经过各自全 Fe 含量校正 ($I_{\text{And}}/I_{\text{Alm}}$ /

Fe_T) 的 2 个强度相减($I_{And} - I_{Alm}$)获得自吸收差分谱;③将自吸收差分谱中最大值处定义为 L_α 的 flank 位置,最小值处定义为 L_β 的 flank 位置,扫描未知样品在这 2 个位置的 X 射线强度值;④对样品邻近位置进行短时间的多次测定以降低测试误差;⑤将 flank 位置获得的 L_β/L_α 比值投影在标样校正线从而计算出未知样品的 Fe^{2+} 含量;⑥结合 K_α 测定的全 Fe 含量,计算 $Fe^{2+}/\Sigma Fe$ 比值。

与峰位漂移法相比,峰肩法同时考虑了峰位漂移和强度的变化,并且不需要对每个样品点进行谱线的全扫描,分析耗时大大减少,并且准确度和精确度显著提高。Höfer 等人^[65, 73]利用该方法成功测定了石榴石、橄榄石、辉石、尖晶石等矿物的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ [见图 6(a)],测试准确度可以达到 $0.02(1\sigma)^{[65]}$ 。Zhang 等人^[4]利用石榴石(And 和 Alm)标定 flank 位置,将该方法成功运用到人工合成和天然的火山岩(硅酸盐)玻璃样品, $Fe^{2+}/\Sigma Fe$ 的准确度在 FeO_T 质量分数 $>5\%$ 时可以达到

± 0.1 , 当在 FeO_T 质量分数 $\leq 5\%$ 时降低为 ± 0.3 。Hughes 等^[74]选用了一种低 FeO_T 和高 Fe^{3+} (对应 And) 的玻璃以及一种高 FeO_T 和高 Fe^{2+} (对应 Alm) 的玻璃样品,并利用两者标准化谱线的差值来确定 flank 位置,成功测定了一系列不同水含量和不同 SiO_2 含量的硅酸盐玻璃样品的 $Fe^{2+}/\Sigma Fe$, 在 FeO_T 质量分数 $>5\%$ 时精确度和准确度分别为 ± 0.03 和 ± 0.1 。Li 等人^[3]选用石榴石(And 和 Alm)标定 flank 位置,对一批经过湿化学法标定的黑云母和钙质角闪石标样进行了 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 测定,所获得的测试准确度约为 ± 0.1 [见图 6(b)]。Enders 等人^[75]利用一个富 Fe^{3+} 镁质钠铁闪石(magnesio-arfvedsonite)和一个富 Fe^{2+} 铁蓝闪石(ferro-glaucophane)来确定 flank 位置,测定了一系列经过穆斯堡尔谱标定 Fe^{3+} 含量的钠质角闪石的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值,认为对 FeO_T 质量分数高于 7% 的样品可以获得精度约为 $\pm 5\%$ 的测试结果。



(a) 不同硅酸盐矿物和氧化物的标准校正线(据文献[65]修改,数字为 Fe 的配位数);(b) 硅酸盐玻璃以及黑云母和角闪石的标准校正线(据文献[3]修改)

图 6 峰肩法所获得的各种硅酸盐矿物和氧化物的标准校正线

Fig. 6 Standard calibration lines of various silicate minerals and oxides obtained using the flank method

由于仪器稳定性,分析晶体、测试电压和电流、房间温度等各种因素都会对 flank 位置和谱线强度造成影响^[76],因此直接对比不同条件下获得的标准校正直线(截距 a 和斜率 b)是没有意义的。但是,在尽量保持分析条件稳定的情况下,对于同一测试批次(session),可以进一步分析不同矿物标准线的物理意义。理论上,当不考虑自吸收效应和俄歇(Auger)过程时,如果矿物中的 Fe

全部为 Fe^{3+} , L_α 和 L_β 特征 X 射线跃迁的基态($3d$ 轨道)态密度一致,此时 X 射线强度与终态($2p$ 轨道)的态密度呈正比,也即与芯孔(core-hole)电子的可能空位数呈正比,此时 L_β/L_α 的比值应该是 $0.5^{[3, 38, 77]}$ 。大多数硅酸盐矿物和玻璃的截距位于 $0.4 \sim 0.6$ 范围^[3, 4, 65, 74],在 0.5 附近更为集中[见图 6(a)],其变化或许受到了与 L 层电子空位有关的 Coster-Kronig 类型的俄歇过程^[27] 或者

电子振离(shake-off)的影响^[64]。各种矿物或玻璃的曲线斜率与各自的平均配位数呈正比[见图 6(a)],但是尖晶石由于存在特殊的正反结构转变而表现出显著的不同趋势^[30]。

2.3 样品的电子轰击损伤

电子探针测试中长时间的电子轰击会导致样品损伤 (beam damage),具体体现为元素含量和元素价态的降低或升高,这一类问题在 EELS 和 XANES 等测试方法中也同样存在^[2]。不同样品在长时间轰击测试下呈现出不同表现,其信号稳定性与晶体结构的稳定程度具有正相关关系。对于常见的硅酸盐样品,按照特征 X 射线的信号稳定性进行排序:石榴石>角闪石>黑云母>玻璃。

石榴石为具有岛状结构的均质体晶体,其谱线强度极为稳定。当入射电流值为 200 nA,测试时间 20 min 以内,石榴石中 Fe 的 K_{α} 线强度以及 L_{α} 线强度、 L_{β} 线强度稳定不变^[3];当电子轰击时间超过 30 min, L_{α} 线强度仍然保持不变,此时 L_{β} 线强度才表现出明显的降低现象, L_{β}/L_{α} 比值也随之降低,这表明样品开始被氧化并导致之后的 L_{β} 线强度持续降低^[65]。

玻璃样品由于非晶质且结构松散而表现出显著的损伤现象。易活动性元素 Na 和 K 含量即使在低电流(2~5 nA)的情况下也可能出现显著降低^[78],并且 Na 的 K_{α} 线强度随着玻璃含水量的升高而加速降低。由于补偿效应,Fe 的 K_{α} 线强度随着玻璃含水量的升高而升高^[4]。当电压和电流不变时,Na 和 K 的 K_{α} 线强度在小束斑(4 μm)时以指数形式快速降低,随着束斑增大到 20 μm ,强度基本保持不变^[4, 74]。玻璃样品可出现氧化损伤或还原损伤^[79],其变化方向和速度与玻璃化学成分和初始氧化状态密切相关,无水贫碱(alkali-poor)样品出现还原趋势,而含水/富碱样品往往出现被氧化的趋势^[74]。玻璃样品的 L_{β}/L_{α} 比值随测试时间的变化程度与水含量呈正相关,无水玻璃中 L_{β}/L_{α} 比值基本保持不变,高水含量玻璃的 L_{β}/L_{α} 比值在电子轰击下表现为显著下降趋势,且随着样品水含量的升高其下降速度也升高,反映了 Fe 的氧化程度加剧^[4, 74]。含水玻璃的轰击损伤通常伴随着 O-H 键的断裂、H 的扩散丢失以及 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的过程^[2, 74],或者通过 Fe^{2+} -O 键断裂并与自由氧结合生成纳米级的 Fe_2O_3 颗粒^[74, 79]。

角闪石(链状结构)和黑云母(层状结构)的

信号稳定性介于石榴石和玻璃之间。当入射电流值为 200 nA,角闪石中 Fe 的 K_{α} 线强度较为稳定,不随测试时间和束斑大小发生改变;黑云母中 Fe 的 K_{α} 线强度在 2 μm 束斑下于 2 min 之后出现升高趋势,在 10 μm 和 20 μm 束斑下保持稳定^[3]。角闪石的 L_{β}/L_{α} 比值在小束斑下($\leq 10 \mu\text{m}$)于测试初期(<1 min)出现微弱的降低趋势,之后信号趋于稳定,在 20 μm 束斑下则稳定不变。黑云母的 L_{β}/L_{α} 比值变化趋势与角闪石类似,在小束斑情况下在 2 min 内从 0.8 下降为 0.7,在 20 μm 束斑下保持不变^[3]。也有研究显示,某些角闪石在高电流(100 nA 和 240 nA)轰击下出现显著的 H 丢失和 Fe 氧化现象,其变化程度与角闪石的初始 H_2O 含量呈正相关^[80]。

理论上,对某一种矿物的测试,选取同一种矿物具有不同氧化状态的一组样品作为标样来选择 flank 位置更为理想,例如测试玻璃样品时选择 2 个接近完全还原和接近完全氧化的标准玻璃^[74]。但是,根据不同种类样品受电子轰击损失程度的差异,石榴石能够较好地满足标样所需的成分和信号的稳定性要求,而其他样品(特别是玻璃)在长时间谱线扫描时有很大机率出现峰位漂移和强度下降,因此基于玻璃选择的 flank 位置可能并不理想。Hughes 等人^[74]和 Zhang 等人^[4]测定了同一批标样玻璃,但是前者选取了 2 组玻璃标样来选定 flank 位置,而后者采用了石榴石作为 flank 位置的标样,这可能是导致前者测试结果的离散程度高于后者的主要原因。类似地,Li 等人^[3]选用石榴石确定 flank 位置,而 Enders 等人^[75]选用角闪石确定 flank 位置,或许也是前者数据精度高于后者的主要原因。此外,在建立其他含 Fe 硅酸盐矿物的分析测试流程时,必须对其在不同电流以及不同束斑下长时间测试的信号变化进行系统地研究,从而选取合适的仪器测试条件。

3 结论和展望

Fe 价态能够影响熔体或矿物的弹性系数、黏度、电导率、磁性、氧化还原势等多种物理性质,而这些物理性质的变化会影响地球内部物质的运动、能量传递以及磁场形成等过程,因此 Fe 价态分析对于固体地球科学研究意义重大。准确的 Fe 价态数据是应用氧逸度计和多种地质温度压力计的必要条件,对于估算地壳和下地幔的温度、

压力和氧逸度有着重要的地质意义,从而更好地了解地球内部的热状态、物质的相态转变等,为研究地球的深部地质过程提供关键线索。近半个世纪以来,电子探针在国际和国内的材料学和地学领域迅速普及,为开发和利用电子探针测定 Fe 价态创造了良好的基础设施。电子探针凭借其强大的微区分析能力,不仅能够精确测定元素的含量与分布,还可以实现对 Fe 价态的同步检测。随着分析流程的不断优化和更多标准样品的建立,分析准确性和可靠性不断提升,电子探针 Fe 价态原位分析方法必将得到更加广泛的应用,更好地服务于地球科学研究。

参考文献

- [1] BÉZOS A, HUMLER E. The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(3): 711-725.
- [2] COTTRELL E, LANZIROTTI A, MYSEN B, et al. A Mössbauer-based XANES calibration for hydrous basalt glasses reveals radiation-induced oxidation of Fe [J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(4): 489-501.
- [3] LI X Y, ZHANG C, ALMEEV R R, et al. Electron probe microanalysis of $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in calcic and sodic-calcic amphibole and biotite using the flank method [J]. *Chemical Geology*, 2019, 509: 152-162.
- [4] ZHANG C, ALMEEV R R, HUGHES E C, et al. Electron microprobe technique for the determination of iron oxidation state in silicate glasses [J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(9): 1445-1454.
- [5] LAMB W M, GUILLEMETTE R, POPP R K, et al. Determination of Fe^{3+}/Fe using the electron microprobe: A calibration for amphiboles [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(5/6): 951-961.
- [6] WILKE M, BEHRENS H, BURKHARD D J M, et al. The oxidation state of iron in silicic melt at 500 MPa water pressure [J]. *Chemical Geology*, 2002, 189(1/2): 55-67.
- [7] ZHANG H L, COTTRELL E, SOLHEID P A, et al. Determination of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of XANES basaltic glass standards by Mössbauer spectroscopy and its application to the oxidation state of iron in MORB [J]. *Chemical Geology*, 2018, 479: 166-175.
- [8] COTTRELL E, KELLEY K A, LANZIROTTI A, et al. High-precision determination of iron oxidation state in silicate glasses using XANES [J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3/4): 167-179.
- [9] GROSVENOR A P, KOBE B A, BIESINGER M C, et al. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(12): 1564-1574.
- [10] SCHINGARO E, LACALAMITA M, SCORDARI F, et al. 3T-phlogopite from Kasenyi kamafugite (SW Uganda): EPMA, XPS, FTIR, and SCXRD study [J]. *American Mineralogist*, 2013, 98(4): 709-717.
- [11] ARONNIEMI M, SAINIO J, LAHTINEN J. Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: The effect of the background subtraction method [J]. *Surface Science*, 2005, 578(1/2/3): 108-123.
- [12] GARVIE L A J, BUSECK P R. Ratios of ferrous to ferric iron from nanometre-sized areas in minerals [J]. *Nature*, 1998, 396: 667-670.
- [13] MIEDEMA P S, DE GROOT F M F. The iron L edges: Fe 2p X-ray absorption and electron energy loss spectroscopy [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2013, 187: 32-48.
- [14] VAN AKEN P A, LIEBSCHER B. Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: New evaluation schemes of Fe L_{23} electron energy-loss near-edge spectra [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2002, 29(3): 188-200.
- [15] MCCAMMON C A. A Mössbauer milliprobe: Practical considerations [J]. *Hyperfine Interactions*, 1994, 92(1): 1235-1239.
- [16] MCCAMMON C A, GRIFFIN W L, SHEE S R, et al. Oxidation during metasomatism in ultramafic xenoliths from the Wesselson kimberlite, South Africa: Implications for the survival of diamond [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001, 141(3): 287-296.
- [17] SOBOLEV V N, MCCAMMON C A, TAYLOR L A, et al. Precise Mössbauer milliprobe determination of ferric iron in rock-forming minerals and limitations of electron microprobe analysis [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84(1/2): 78-85.
- [18] MCCAMMON C. Mössbauer spectroscopy with high spatial resolution: Spotlight on geoscience [M]//YOSHIDA Y, LANGOUCHE G. *Modern Mössbauer spectroscopy: New challenges based on cutting-edge techniques*. Singapore: Springer Singapore, 2021: 221-266.
- [19] GABORIEAU M, LAUBIER M, BOLFAN-CASANOVA N, et al. Determination of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of olivine-hosted melt inclusions using Mössbauer and XANES spectroscopy [J]. *Chemical Geology*, 2020, 547:

- 119646.
- [20] LE LOSQ C, BERRY A J, KENDRICK M A, et al. Determination of the oxidation state of iron in Mid-Ocean Ridge basalt glasses by Raman spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 2019, 104(7): 1032-1042.
 - [21] WELSCH A M, KNIPPING J L, BEHRENS H. Fe-oxidation state in alkali-trisilicate glasses: A Raman spectroscopic study [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 471: 28-38.
 - [22] DI MURO A, MÉTRICH N, MERCIER M, et al. Micro-Raman determination of iron redox state in dry natural glasses: Application to peralkaline rhyolites and basalts [J]. *Chemical Geology*, 2009, 259(1/2): 78-88.
 - [23] DYAR M D, BREVES E A, GUNTER M E, et al. Use of multivariate analysis for synchrotron micro-XANES analysis of iron valence state in amphiboles [J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(5): 1171-1189.
 - [24] DYAR M D, BREVES E A, EMERSON E, et al. Accurate determination of ferric iron in garnets by bulk Mössbauer spectroscopy and synchrotron micro-XANES [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(10): 1726-1740.
 - [25] CALVIN S. XAFS for everyone [M]. Oxfordshire, UK: Taylor & Francis, 2013.
 - [26] GOLDSTEIN J, NEWBURY D E, ECHLIN P, et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis [M]. 3rd ed. New York: Springer US, 2012.
 - [27] RÉMOND G, MYKLEBUST R, FIALIN M, et al. Decomposition of wavelength dispersive X-ray spectra [J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2002, 107(6): 509-529.
 - [28] FM D G, FUGGLE J C, THOLE B T, et al. 2p X-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field [J]. *Physical Review B*, 1990, 42(9): 5459-5468.
 - [29] FM D G, FUGGLE J C, THOLE B T, et al. $L_{2,3}$ x-ray-absorption edges of d^0 compounds: K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , and Ti^{4+} in O_h (octahedral) symmetry [J]. *Physical Review B*, 1990, 41(2): 928-937.
 - [30] HÖFER H E, BREY G P, SCHULZ-DOBRICK B, et al. The determination of the oxidation state of iron by the electron microprobe [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1994, 6(3): 407-418.
 - [31] FUGGLE J C, MÅRTENSSON N. Core-level binding energies in metals [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1980, 21(3): 275-281.
 - [32] DE GROOT F. High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(6): 1779-1808.
 - [33] POUCHOU J L, PICHOU F. Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP" [M] // HEINRICH K F J, NEWBURY D E. *Electron Probe Quantitation*. Boston, MA: Springer US, 1991: 31-75.
 - [34] LLOVET X, MOY A, FOURNELLE J H. Electron probe microanalysis of transition metals using L lines: The effect of self-absorption [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2022, 28(1): 123-137.
 - [35] TERAUCHI M, SATO Y K, YOKOYAMA T D, et al. Simple derivation of L-absorption spectra of 3d transition metal elements by the self-absorption effect observed in soft X-ray emission spectra [J]. *Microscopy*, 2024, 73(5): 451-455.
 - [36] LIEFELD R J. Soft X-ray emission spectra at threshold excitation [M] // FABIAN D J. *Soft X-ray band spectra the electronic structure of metals materials*. London and New York: Academic Press. 1968: 133.
 - [37] FISCHER D W. Molecular-orbital Interpretation of the soft X-ray $L_{II,III}$ emission and absorption spectra from some titanium and vanadium compounds [J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, 41(9): 3561-3569.
 - [38] FISCHER D W, BAUN W L. Band structure and the titanium $L_{II,III}$ X-ray emission and absorption spectra from pure metal, oxides, nitride, carbide, and boride [J]. *Journal of Applied Physics*, 1968, 39(10): 4757-4776.
 - [39] EL-KHOLY S, ULMER K. Absolute determination of L_{III} -binding energy in nickel from self-absorption measurements [J]. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1980, 38(1): 1-9.
 - [40] BURGÁZY F, JAEGER H, SCHULZE K, et al. X-ray emission and X-ray self-absorption in the high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ and other copper oxides [J]. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1989, 44(3): 180-188.
 - [41] YOKOYAMA T D, TAKAHASHI H, KOSHIYA S, et al. Analytical technique for self-absorption structure of iron L-emission spectra obtained by soft X-ray emission spectrometer [J]. *Microscopy*, 2022, 71(3): 169-174.
 - [42] BURNS R G. Mineralogical applications of crystal field theory [M]. 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1993.
 - [43] LEVER A B P. Inorganic electronic spectroscopy

- [M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1984.
- [44] DROUBAY T, CHAMBERS S A. Surface-sensitive Fe 2p photoemission spectra for α -Fe₂O₃(0001): The influence of symmetry and crystal-field strength [J]. Physical Review B, 2001, 64(20): 205414.
- [45] LIN J F, SPEZIALE S, MAO Z, et al. Effects of the electronic spin transitions of iron in lower mantle minerals: Implications for deep mantle geophysics and geochemistry [J]. Reviews of Geophysics, 2013, 51(2): 244-275.
- [46] HSU H, UMEMOTO K. Structural transition and re-emergence of iron's total electron spin in (Mg,Fe)O at ultrahigh pressure [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2780.
- [47] NOMURA R, OZAWA H, TATENO S, et al. Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's deep mantle [J]. Nature, 2011, 473: 199-202.
- [48] VAN DER LAAN G, KIRKMAN I W. The 2p absorption spectra of 3d transition metal compounds in tetrahedral and octahedral symmetry [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1992, 4(16): 4189-4204.
- [49] CRESSEY G, HENDERSON M B, VAN DER LAAN G. Use of L-edge X-ray absorption spectroscopy to characterize multiple valence states of 3d transition metals; a new probe for mineralogical and geochemical research [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1993, 20(2): 111-119.
- [50] DE GROOT F M F. Differences between L₃ and L₂ X-ray absorption spectra [J]. Physica B: Condensed Matter, 1995, 208: 15-18.
- [51] GARVIE L A J, CRAVEN A J, BRYDSON R. Use of electron-energy loss near-edge fine structure in the study of minerals [J]. American Mineralogist, 1994, 79: 411-425.
- [52] WHITE W B, MOORE R K. Interpretation of the spin-allowed bands of Fe²⁺ in silicate garnets [J]. American Mineralogist, 1972, 57(11/12): 1692-1710.
- [53] ATKINS P, OVERTON T, ROURKE J, et al. Shriver and Atkins' inorganic chemistry [M]. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [54] WILKE M, PARTZSCH G M, BERNHARDT R, et al. Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge [J]. Chemical Geology, 2004, 213(1/2/3): 71-87.
- [55] BOTCHARNIKOV R E, KOEPKE J, HOLTZ F, et al. The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(21): 5071-5085.
- [56] HOÄFER H E. Quantification of Fe²⁺/Fe³⁺ by electron microprobe analysis: New developments [M]. Berlin: Springer. 2002: 239-248.
- [57] WOODLAND A B, ROSS C R. A crystallographic and mössbauer spectroscopy study of Fe₃²⁺Al₂Si₃O₁₂-Fe₃²⁺Fe₂³⁺Si₃O₁₂, (almandine-"skiagite") and Ca₃Fe₂³⁺Si₃O₁₂-Fe₃²⁺Fe₂³⁺Si₃O₁₂ (andradite-"skiagite") garnet solid solutions [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1994, 21(3): 117-132.
- [58] BRIGATTI M F, GUGGENHEIM S. Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002, 46(1): 1-97.
- [59] DYAR M. A review of Mössbauer data on trioctahedral micas: Evidence for tetrahedral Fe³⁺ and cation ordering [J]. American Mineralogist, 1987, 72: 102-112.
- [60] DYAR M D. Mössbauer spectra of biotite from metapelites [J]. American Mineralogist, 1990, 75(5/6): 656-666.
- [61] HAWTHORNE F C, OBERTE R. Amphiboles: Crystal chemistry [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2007, 67(1): 1-54.
- [62] LI X Y, ZHANG C, BEHRENS H, et al. Calculating biotite formula from electron microprobe analysis data using a machine learning method based on principal components regression [J]. Lithos, 2020, 356: 105371.
- [63] LI X Y, ZHANG C, BEHRENS H, et al. Calculating amphibole formula from electron microprobe analysis data using a machine learning method based on principal components regression [J]. Lithos, 2020, 362: 105469.
- [64] FIALIN M, BÉZOS A, WAGNER C, et al. Quantitative electron microprobe analysis of Fe³⁺/ΣFe: Basic concepts and experimental protocol for glasses [J]. American Mineralogist, 2004, 89(4): 654-662.
- [65] HÖFER H E, BREY G P. The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the flank method combined with major-element analysis [J]. American Mineralogist, 2007, 92(5/6): 873-885.
- [66] ALBEE A L, CHODOS A A. Semiquantitative electron microprobe determination of Fe²⁺/Fe³⁺ and Mn²⁺/Mn³⁺ in oxides and silicates and its application to petrologic problems [J]. American Mineralogist, 1970,

55(3/4): 491-501.

- [67] FIALIN M, WAGNER C, MÉTRICH N, et al. $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ vs. $\text{FeL}\alpha$ peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe [J]. *American Mineralogist*, 2001, 86(4): 456-465.
- [68] MALASPINA N, POLI S, FUMAGALLI P. The oxidation state of metasomatized mantle wedge: Insights from C-O-H-bearing garnet peridotite [J]. *Journal of Petrology*, 2009, 50(8): 1533-1552.
- [69] TAO R B, FEI Y W, BULLOCK E S, et al. Experimental investigation of Fe^{3+} -rich majoritic garnet and its effect on majorite geobarometer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 225: 1-16.
- [70] LI X L, SONG S G, ZHANG L F, et al. Application of microprobe-based flank method analysis of Fe^{3+} in garnet of North Qilian eclogite and its geological implication [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(5): 300-305.
- [71] SHAIKH A M, BUSSWEILER Y, VILJOEN F, et al. Redox state of the Dharwar craton root as inferred from eclogite and peridotite sourced mantle cargo, with implications for kimberlite and lamproite magma formation [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2023, 178(12): 86.
- [72] TANG M, LEE C T A, COSTIN G, et al. Recycling reduced iron at the base of magmatic orogens [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 528: 115827.
- [73] HÖFER H E, BREY G P, OBERHÄNSLI R. The determination of the oxidation state of iron in synthetic garnets by X-ray spectroscopy with the electron microprobe [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1996, 23(4): 241.
- [74] HUGHES E C, BEN B S, KEARNS S L, et al. High spatial resolution analysis of the iron oxidation state in silicate glasses using the electron probe [J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(9): 1473-1486.
- [75] ENDERS M, SPEER D, MARESCH W V, et al. Ferric/ferrous iron ratios in sodic amphiboles: Mössbauer analysis, stoichiometry-based model calculations and the high-resolution microanalytical flank method [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, 140(2): 135-147.
- [76] HÖFER H E, WEINBRUCH S, MCCAMMON C A, et al. Comparison of two electron probe microanalysis techniques to determine ferric iron in synthetic wüstite samples [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2000, 12(1): 63-71.
- [77] PARK R L, HOUSTON J E. L-shell soft-X-ray appearance-potential spectra of the 3d transition metals [J]. *Physical Review B*, 1972, 6(4): 1073.
- [78] MORGAN G B, LONDON D. Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses [J]. *American Mineralogist*, 1996, 81(9/10): 1176-1185.
- [79] FIALIN M, WAGNER C. Redox kinetics of iron in alkali silicate glasses exposed to ionizing beams: Examples with the electron microprobe [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(12/13): 1617-1623.
- [80] WAGNER C, DELOULE E, FIALIN M, et al. Dehydrogenation of kaersutitic amphibole under electron beam excitation recorded by changes in $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$: An EMP and SIMS study [J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(8/9): 1273-1281.

(编辑 李 静)

作者简介



张超,男,1982年生,教授,专业方向为岩浆岩岩石学和电子探针分析技术。2012年获德国汉诺威大学自然科学博士学位,2018年入职西北大学地质学系,入选陕西省高层次人才引进计划青年项目和国家高层次人才青年拔尖支持计划。研究兴趣包括利用高温高压实验模拟、高精度原位分析技术、大数据和机器学习方法研究矿物化学和 P-T-fO_2 模型、火山活动和深部挥发份循环、岩浆体系中的挥发份及其成矿意义。以第一作者或通讯作者已在 *EPSL*、*GCA*、*JGR-SE*、*JP*、*AM*、*CG* 等学术期刊发表论文 30 余篇。