

胡瑶瑶, 王浩铮, 侯玉杨, 等. 基于电子探针面扫描定量化的石英闪长岩微区成分分析[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 260 – 271.
HU Yaoyao, WANG Haozheng, HOU Yuyang, et al. A Method for Estimating Micro – area Composition of Quartz – diorite Based on Quantitative Mapping of Electron Probe Microanalysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 260 – 271.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202109280132】

基于电子探针面扫描定量化的石英闪长岩微区成分分析

胡瑶瑶, 王浩铮*, 侯玉杨, 宋皓然
(西南石油大学地球科学与技术学院, 四川 成都 610500)

摘要: 岩石的微区成分特征是精细化反演岩石演化的重要依据, 而常规的电子探针面扫描分析方法无法提供面扫描区域的定量分析结果。本文使用矿物分布相对均匀的代表性岩石样品开展了岩石薄片的面扫描和矿物的定量分析。通过对常规测试的主量元素的面扫描进行图像校正, 并利用 ZAF 校正后的点分析数据与面扫描图像的灰度值进行最小二乘法曲线拟合的方式, 实现了 X 射线强度与质量浓度的转换。对比全岩 X 射线荧光光谱(XRF)测试数据, 电子探针面扫描量化方法的主量元素 SiO_2 、 CaO 、 FeO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 的相对误差在 10% 以内, 且相对标准偏差(RSD)不高于 12%, 具有良好的一致性; MgO 和 Na_2O 的相对误差与标准偏差略大, 可通过多次测量加以改善; K_2O 由于缺乏富钾硅酸盐矿物的定量分析数据, 导致结果不精确。研究表明, 在仪器测试条件良好的情况下使用电子探针定量数据校正面扫描图像, 可对矿物分布较均匀的岩石开展微区成分分析, 给出估计结果, 并通过多个切面的多次测量等方式, 减少来自矿物形态、粒径大小、分布的影响。

关键词: 石英闪长岩; 电子探针; 面扫描数据量化; 微区有效全岩成分; 图像处理

要点:

- (1) 电子探针面扫描结果可以与定量分析数据建立较好的对应关系。
- (2) 结合电子探针定量分析与面扫描结果, 可开展面扫描量化数据处理。
- (3) 矿物分布均匀的岩石微区电子探针面扫描量化数据处理结果与 XRF 全岩分析结果基本一致。

中图分类号: P57 **文献标识码:** A

岩石经历多种地质事件作用后, 其微区结构和成分是反演矿物生长演化、物质交换等的重要依据^[1-3]。然而, 传统的化学分析方法不能满足精细化探讨地质演化过程的需求^[4-6]。基于此, 如何准确获取岩石的微区成分开展了广泛讨论^[7-9]。但是, 前人提出的分析方法中引入对区域面积或者对矿物含量的估计, 从而增大了微区成分估计结果的不确定性, 不利于开展后续的定量计算与结果比对。电子探针是近年来开展矿物主量元素定量分析的主要分析手段^[10-11]。面扫描通常使用波谱仪对

特征 X 射线进行分析, 得到相应元素的二维浓度分布图像, 但常规条件下测试的停留时间短、精度低, 结果往往是半定量的^[12-14]。前人从测试方法的角度提出了相应的量化面扫描的分析手段。如 Lanari 等^[15]通过机器学习方法对矿物相进行分类, 使用校准曲线对原始 X 射线强度进行校正, 降低了面分析的误差; Donovan 等^[16]通过对接收到的计数进行死时间修正及计数时间和束流归一化, 将产生 X 射线强度进行校正, 利用平均原子序数校正连续背景的方法, 提高了面扫描测试的准确性。这些方

收稿日期: 2021 – 09 – 28; 修回日期: 2021 – 11 – 03; 接受日期: 2021 – 11 – 27
基金项目: 国家自然科学基金项目(41702199, 42072225); 国家留学基金委西部人才计划项目(201708515142); 国家级创新创业训练项目(S202010615029)
第一作者: 胡瑶瑶, 硕士研究生, 地质学专业。E – mail: 1317969211@qq.com。
通信作者: 王浩铮, 副研究员, 主要从事变质岩石学、前寒武纪地质学研究。E – mail: cugwanghaozheng@sina.com。

法普遍存在耗费时间长、对面扫描测试方法的要求过高等问题,不利于广泛推广^[15-16]。

随着图像分析手段的应用,如何利用电子探针面扫描数据获取岩石的微区成分,从而为微区成分的合理估计提供新的途径^[17-18]成为了新的关注点。本文在综合参考前人研究进展的基础上,选取矿物分布相对均匀的石英闪长岩为研究对象,对其开展 X 射线荧光光谱(XRF)全岩成分分析、岩石薄片的电子探针(EPMA)定量分析和面扫描分析。提出将 ZAF 校正的定量分析数据和波谱仪测试的面扫描图像结合起来的方法,利用 Python 程序开展图像处理以修正区域计数误差的像素灰度值,再通过最小二乘法进行曲线拟合,并使用 Image J 软件中的定量转换功能,将面扫描图像转换为定量数据。该定量数据与 XRF 全岩成分分析数据基本一致。

1 实验部分

1.1 样品采集及处理

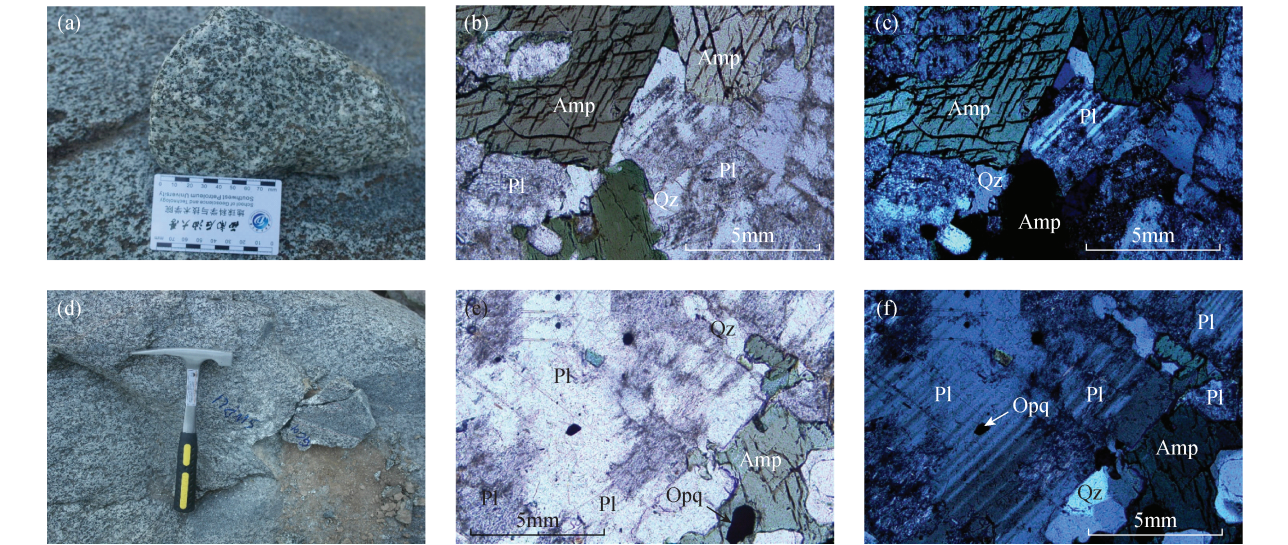
岩石样品为采自川北米仓山地体中的新元古代的石英闪长岩。将矿物分布均匀的部分切制探针片用于岩相学观察与电子探针分析。岩石主要矿物组成为斜长石(53% ~ 58%)、角闪石(25% ~ 30%)、

石英(12% ~ 15%)、蚀变矿物(~ 2%)、磁铁矿(~ 1%),副矿物以锆石、磷灰石和钛铁矿为主。斜长石呈半自形-自形板状,石英、角闪石、磁铁矿以半自形至它形为主,部分矿物局部包含少量包裹体(图 1 中 e,f)。选取矿物分布均匀和受蚀变影响较小的区域用于电子探针的定量分析与面分析。全文采用 Whitney 和 Evans(2010)推荐的矿物代号。

1.2 样品分析测试

矿物成分的定量分析与岩石微区的面扫描分析在西南石油大学电子探针实验室装备的日本电子公司生产的 JXA-8230 型电子探针谱仪上完成。分析条件为:加速电压 15kV,电流 20nA,定量分析斜长石、钾长石、角闪石的束斑直径为 2 ~ 5μm,石英、磁铁矿等不含水矿物的束斑直径为 1μm,并使用 SPI 公司提供的参考物质进行数据校正。面分析在 1cm × 1cm 的范围内进行,设定的步长为 1μm(图 2)。定量与面分析过程中,涉及元素的氧化物包括 Al₂O₃、CaO、FeO、K₂O、MgO、Na₂O、SiO₂、TiO₂。

为检验 EPMA 面扫描定量化的可靠性,采用 XRF 法对样品开展全岩中主量元素分析。将样品粉碎到 200 目后,在 105℃ 的烘箱中烘干 2h 去除自由水,再置于干燥器中冷却至室温;然后采取熔片

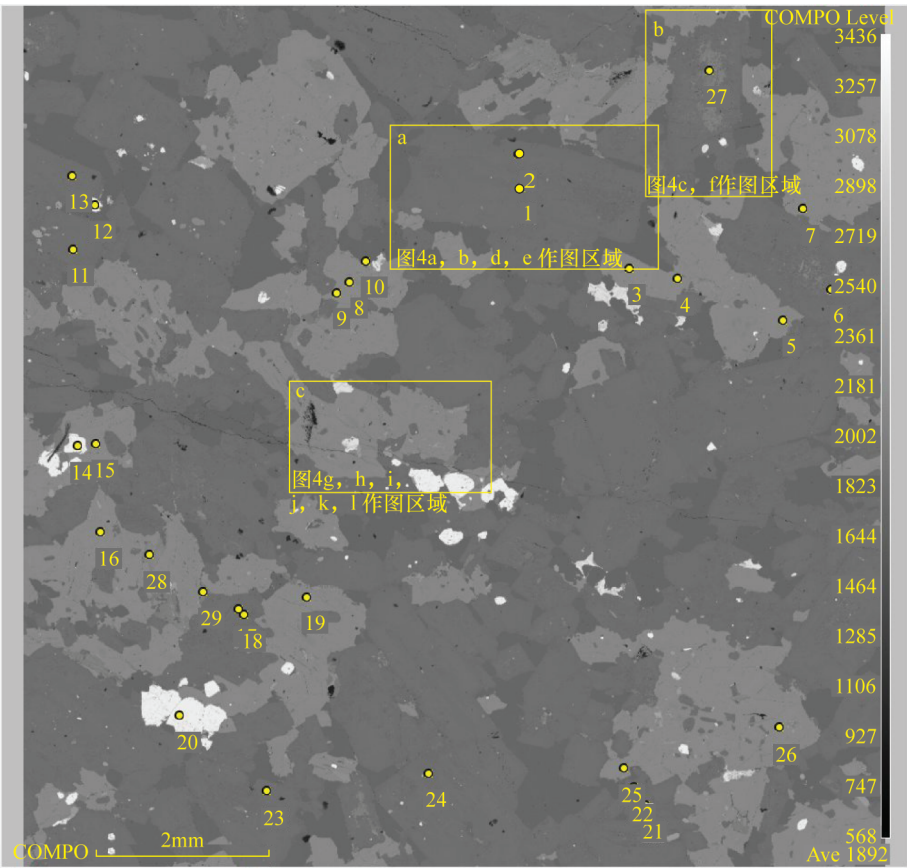


a、d—石英闪长岩野外特征,发育半自形粒状结构,块状构造; b、c—斜长石表面浑浊呈自形; 石英呈半自形-它形分布在角闪石和斜长石周围; e、f—角闪石呈半自形到它形,不透明金属矿物分布在角闪石和斜长石内部。

矿物代号: Pl—斜长石; Amp—角闪石; Qz—石英; Opq—不透明矿物。

图 1 川北米仓山地体新元古岩浆岩基底石英闪长岩岩相学特征

Fig. 1 Field outcrop and microscopic characteristics of Neoproterozoic magmatic quartz-diorite in Micangshan, northern Sichuan. (a, d—Field photos of quartz-diorite which has subhedral granular texture and massive structure; b, c—Plagioclase is anhedral with a turbid surface, and the quartz is subhedral to anhedral distributed around amphibole and plagioclase; e, f—Amphibole is subhedral to anhedral, and contain opaque metallic minerals are founded in amphibole and plagioclase. Mineral abbreviation: Amp—amphibole; Pl—plagioclase; Qz—quartz; Opq—opaque mineral)



图中圆点代表模拟的探针点位,数字代表定量分析测试的序号。a—早期形成的斜长石自形程度较好; b—自形的斜长石中部蚀变为绿帘石; c—它形角闪石边部分布着不自形的石英、钛铁矿、富钾硅酸盐矿物,内部存在磷灰石、钛铁矿等包裹体; d—半自形钛铁矿和磁铁矿分布在斜长石和角闪石边部。

图 2 面扫描分析区域的背散射图像与定量分析点位

Fig. 2 Backscattered electron image of mapping area and positions of point analyses (Dots represent the position of the simulated point analyses and the numbers in the figure represent the serial number of the article test data. a—The plagioclase formed in the early stage is enhedral crystal. b—The middle part of enhedral plagioclase is altered into epidote. c—The edge of anhedral amphibole is covered with quartz, ilmenite and K-rich silicate minerals, while apatite, ilmenite and other inclusions exist in it. d—Subhedral ilmenite and magnetite are distributed at the edge of plagioclase and amphibole)

法,将全岩粉末制备成玻璃熔片待测。通过 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)对玻璃熔片进行测量。其闪烁计数器为 1500kcps,流气正比计数器为 3000kcps;动态长期稳定性:0.04%,定位准确性:0.00025°,定位精度:小于 0.0001°。相关分析在中科矿岩分析测试公司完成。

2 数据处理方法

电子探针的面扫描图像是 X 射线信号的收集和分析的结果,其灰度代表了波谱仪通道上特征 X 射线的计数强度。获取的图像因受样品状态、仪器稳定性及测试条件等影响存在很大误差,因此像素的灰度不能直接进行定量化。为了更好地解读面扫描图像,本文对图像进行灰度校正和图像处理,在

此基础上结合定量分析数据构建相应的估计模型来计算微区成分。本次图像分析与校正使用的是图像处理软件 ImageJ,详情参见 <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/index.html> 网站。

2.1 灰度校正

电子探针面扫描的特征 X 射线光谱是叠加在韧致辐射产生的连续背景上的。若两者相互偏离较小,常常导致其峰背比较低不能进行准确扣除。在常规测试条件下,波谱仪峰背比较高,大部分元素都能扣除背景,而一些低浓度和低检测线矿物往往容易与背景混淆,需要进行灰度校正,但这会导致一些元素的灰度频率分布不均匀^[19-20]。Newbury 等^[21]认为通过调整亮度的方法可以修正低计数矿物的浓度,使灰度分布较均匀。Image J 软件的直方图均衡

化功能可以将输出图像的频率映射到指定区间来调整图像的亮度,用于像素亮度转换,增强对比度^[22-23],从而实现灰度校正。

2.2 图像处理

在测量面扫描图像时,电子探针波谱仪受分析时间、束斑大小等测试条件波动的影响,特征 X 射线存在计数不稳定、计数丢失以及微量元素计数率低等问题^[19,24]。Joseph 等^[25]指出电子探针分析计数虽具有不确定度,但所有元素浓度的不确定度可用高斯定律模拟逼近泊松统计量,其频率呈正态分布。同时,研究表明对于电子仪器在测试过程中造成的噪音可通过滤波器进行有效过滤,并且对于计数丢失以及微量元素计数率低的问题可通过设置卷积和利用卷积运算进行平滑、模糊等处理来修正计数偏差,降低分析误差^[23,26-27]。

本文使用 Python 编程语言的第三方库 OpenCV 编写代码,采用滤波器与图像形态学算法叠加的方式来修正面扫描量化中计数率的不确定度。根据图像的计数差异选择有效的滤波器过滤噪音,使用闭运算对有效像素点进行平滑,并采用双边滤波函数修正计数的不稳定性,具体方法参见 <https://github.com/skvark/opencv-python> 网站。

2.3 定量拟合

为了建立图像处理后的面扫描的灰度与定量数据拟合误差最小的函数对应关系,提高图像的定量分析结果,通过 Image J 软件使用最小二乘法建立拟合曲线对全局像素进行校正,使图像处理后的灰度定量拟合为氧化物含量,可以得到微区矿物组成和含量信息^[28-29]。

3 结果与讨论

3.1 面扫描量化结果分析

在常规测试条件下,电子探针对主量元素测试的分析误差大约为 1%~2%^[30]。对于密集电子束下呈稳定相中的微量元素,在高的加速电压、束流以及长时间计数下,检测极限和精度可以降低到 $\mu\text{g/g}$ (ppm) 级别^[13]。然而,面扫描结果受测试时间、峰位和背景选择、束流损伤以及仪器稳定度等因素的影响仍存在误差,但经量化处理后,可提供精度更高、用途更广的信息。

3.1.1 曲线拟合结果分析

本文选用传统的线性、二次多项式和幂函数模型进行拟合研究,并根据相关系数 (R^2) 评估其结果。在单矿物相(图 3a)中有精确的定量分析数据

来准确拟合,多数元素的数据表现出强烈的两极性,显示出较好的对应关系。因此, SiO_2 、 CaO 、 K_2O 、 FeO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 的拟合曲线都表现出很强的相似性,且拟合函数的拟合结果显示相关系数 R^2 均在 94% 以上,仅 Na_2O 含量存在部分离散点(图 3b)。当定量数据来自多个矿物相(图 3 中 c~f)时,定量数据的缺少将导致拟合曲线在中间段有不同的变化趋势,则会造成一定的分析误差,而减小误差的方法是增加元素含量范围内量化分析点的数量,如一些富钾的硅酸盐矿物(图 3e)。Donovan 等^[16]提出若某种元素在矿物中具有较大变化时,相应的对应关系仍然是定性分析,且需要更多的中间数据制约,甚至在一个单矿物相中显示出明显的成分环带,若其浓度不在校准曲线趋势上,则无法正确拟合,本文结果与此认识一致。基于多项式的拟合模型具有较平稳的变化趋势,最接近定量数据的中间值,而基于幂函数的拟合模型则表现出与实际情况最接近的拟合结果。因此,本文采用基于最小二乘法的幂函数拟合法来得到最接近点测数据的定量模型,并对面扫描结果中不同矿物的氧化物含量进行估计。

3.1.2 矿物组成及成分特征

电子探针背散射图像(图 2)显示,岩石的主要矿物为斜长石(55%)、角闪石(26%)、石英(12%),副矿物主要为磁铁矿(1.3%)、钛铁矿(0.9%)、磷灰石(0.5%),与镜下分析的含量(图 1)基本一致。面扫描定量分析显示,斜长石以中长石为主(An 值为 30~40)且少量边界存在交代蚀变的绿帘石和黑云母(图 4 中 a~f),其含有 6%~10% 的 CaO , 25%~28% 的 Al_2O_3 , 56%~58% 的 SiO_2 。同时,角闪石以普通角闪石为主(图 4 中 g~l),其含有约 11% 的 CaO , 13% 的 MgO , 16% 的 FeO , 8% 的 Al_2O_3 , 47% 的 SiO_2 , 此外还含有大约 2% 的 TiO_2 和 0.5% 的 K_2O 。这些基于面扫描量化所估计的矿物成分,均与电子探针定量分析测试数据(表 1、表 2)一致。一些富钾硅酸盐矿物(7%)呈它形,分布在斜长石内部和边缘(图 4 中 h,k), K_2O 含量在 1%~10% 之间。由于用于校正的定量数据范围窄, K_2O 拟合曲线在富钾硅酸盐矿物处拟合含量差异较大,会对其含量估计造成一定的分析误差,但根据 K_2O 所占全岩总面积约 7% 计算其分析误差不会高于 0.63%。原始图像具有较高的计数率和准确度,处理后的面扫描图像消除了矿物成分不均一的像素点,对成分的梯度变化也作了保留,但 Na_2O 面扫描图还存在

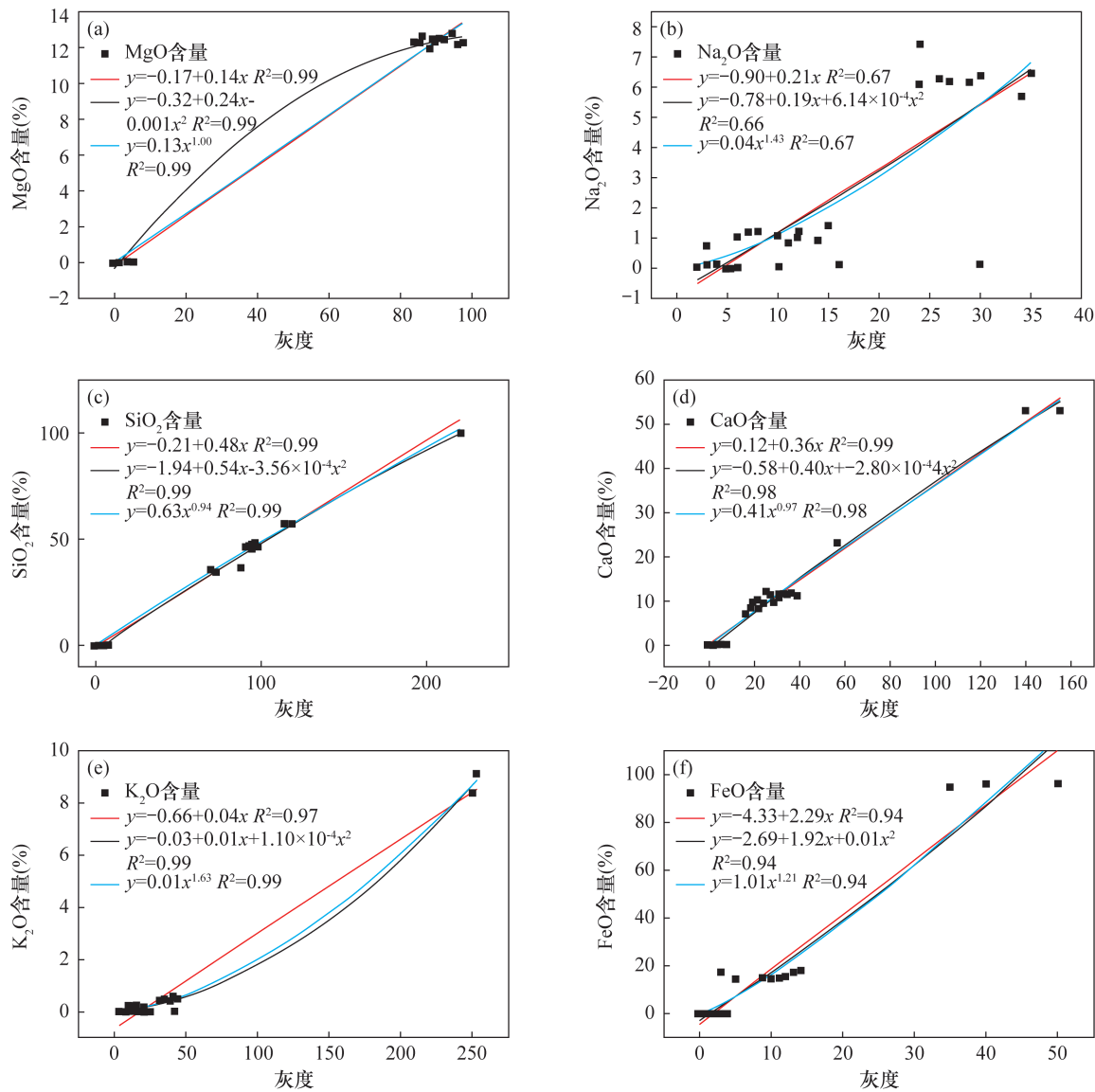


图 3 面扫描像素灰度与定量数据的曲线拟合结果
Fig. 3 Curve fitting results of grayscale of pixels and point analyses

计数率丢失的问题(图 4b),这可能与 Na⁺在高真空条件下会获取电子还原成低熔点的金属(熔点约为 97.7℃),并在电子束轰击下局部升温熔融气化造成的辐射损伤有关,从而导致富 Na₂O 矿物发生含量损失^[31-32],可以通过改变元素测试顺序与电子束轰击时间等方式进行优化。

3.2 数据可靠性分析

假设矿物在岩石中呈球状均匀分布,那么估测的微区成分可以近似地代表全岩成分。然而,天然样品中的矿物显然难以呈球状均匀分布,因此二维切面对矿物含量的准确估计会受到矿物形态、粒径大小、分布的影响^[33-34]。同时,当矿物不均匀性强时,电子探针面扫描定量化的单次测量结果与粉末

样品的 XRF 测试结果可能会存在较大差异^[35]。

测试数据的准确度及精确度是电子探针评估的两个重要指标^[30]。相对误差常用来衡量测量值的误差与真实值的准确度。相对标准偏差(RSD)常用来衡量不同测试结果的精确度。对比全岩 XRF 结果和电子探针面扫描定量化测试的平均值(表 3)可知,电子探针面扫描定量化单次测量结果与 XRF 全岩测试结果显示出较好的一致性,但一些元素测试的准确度和精确度还有待提升。其中,广泛赋存于主要矿物中的 SiO₂、CaO、FeO、Al₂O₃、TiO₂的相对误差在 10% 以内,且 RSD 不高于 12%;MgO 的相对误差约 9%,且 RSD 为 20%,其主要赋存于角闪石中。在二维的岩石薄片上对长柱状矿物体积含量进行估

表 1 斜长石和角闪石电子探针分析结果

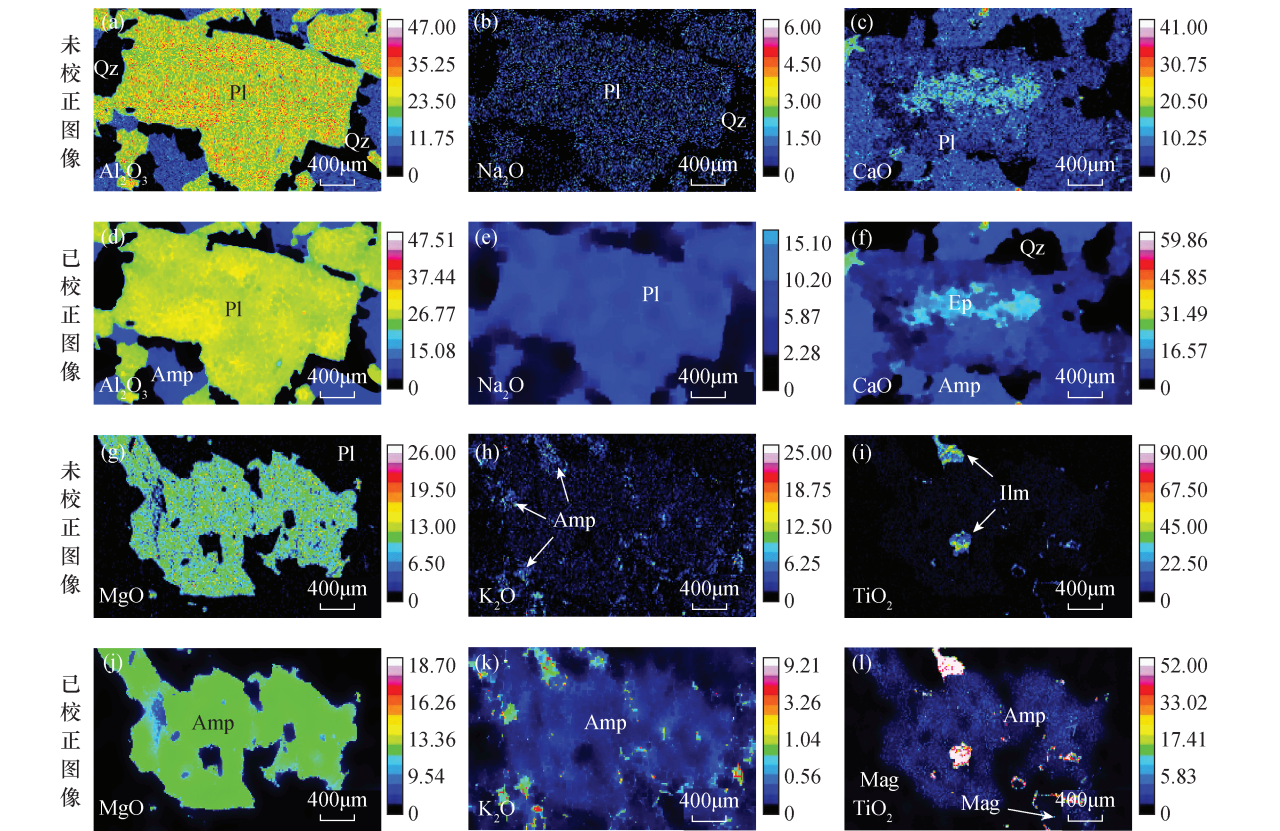
Table 1 Electron probe microanalysis results of plagioclase and amphibole

成分	斜长石不同测试点位的分析结果(%)								角闪石不同测试点位的分析结果(%)										
	1	2	11	13	17	18	23	24	3	4	5	7	8	9	15	16	19	25	26
SiO ₂	57.83	56.74	56.74	56.54	56.89	57.67	57.78	57.25	45.82	47.71	47.08	46.36	47.17	46.72	46.50	45.66	46.68	47.66	45.85
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	2.28	1.03	1.14	1.28	1.31	1.47	1.95	2.39	1.85	1.19	2.26
Al ₂ O ₃	27.03	27.80	28.07	28.28	28.28	28.28	27.57	25.23	8.30	7.33	7.64	7.20	7.63	7.82	8.00	8.58	7.80	7.17	8.35
FeO	0.19	0.13	0.18	0.08	0.11	0.10	0.10	0.04	15.22	15.12	15.35	15.01	14.44	15.49	14.88	14.27	14.66	14.63	14.88
MnO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.47	0.44	0.38	0.48	0.50	0.48	0.45	0.48	0.45	0.50	0.49
MgO	0.02	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	12.24	12.54	12.47	12.76	12.41	12.32	11.92	12.27	12.49	12.64	12.29
CaO	8.49	9.47	9.47	9.91	9.59	8.88	8.62	6.96	11.10	11.74	11.73	11.34	11.35	11.24	11.28	11.41	11.16	11.68	10.94
Na ₂ O	6.44	6.26	6.17	5.71	6.08	6.18	6.37	7.41	1.23	0.85	0.74	1.00	1.06	1.05	1.23	1.17	1.16	0.92	1.39
K ₂ O	0.19	0.16	0.17	0.08	0.13	0.21	0.11	0.08	0.49	0.50	0.52	0.44	0.47	0.49	0.49	0.54	0.44	0.49	0.49
总含量	100.19	100.61	100.80	100.67	101.11	101.33	100.57	96.98	97.14	97.26	97.05	95.86	96.33	97.08	96.70	96.76	96.69	96.87	96.94
O	8.02	7.99	8.00	8.03	8.00	8.02	8.02	7.98	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
Si	2.59	2.53	2.53	2.53	2.53	2.56	2.58	2.63	6.55	6.79	6.71	6.70	6.77	6.67	6.67	6.55	6.68	6.80	6.57
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.11	0.12	0.14	0.14	0.16	0.21	0.26	0.20	0.13	0.24
Al	1.42	1.46	1.47	1.49	1.48	1.48	1.45	1.37	1.40	1.22	1.28	1.23	1.29	1.32	1.35	1.45	1.32	1.21	1.40
Fe	0.01	0.01	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	1.82	1.80	1.83	1.82	1.73	1.85	1.78	1.71	1.75	1.75	1.78
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.60	2.66	2.65	2.75	2.65	2.62	2.55	2.62	2.67	2.69	2.62
Ca	0.41	0.45	0.45	0.48	0.46	0.42	0.41	0.34	1.70	1.80	1.80	1.76	1.74	1.72	1.73	1.75	1.71	1.79	1.69
Na	0.56	0.54	0.53	0.50	0.52	0.53	0.55	0.66	0.34	0.24	0.20	0.28	0.30	0.30	0.34	0.32	0.32	0.26	0.39
K	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.09	0.09	0.10	0.08	0.09	0.09	0.09	0.10	0.08	0.09	0.09
总阳离子数	5.00	5.00	5.00	5.00	5.04	5.00	5.00	5.01	16.81	16.75	16.75	16.81	16.77	16.78	16.77	16.83	16.79	16.77	16.83
An	41.64	45.13	45.46	48.74	46.20	43.73	42.52	34.01											
Ab	57.22	53.96	53.56	50.81	53.03	55.04	56.85	65.51											
Or	1.13	0.90	0.98	0.45	0.77	1.23	0.63	0.48											

表 2 石英、磁铁矿、磷灰石、绿帘石和黑云母电子探针分析结果

Table 2 Electron probe microanalysis results of quartz, magnetite, apatite, epidote and biotite

成分	石英不同测试点位 分析结果(%)	磁铁矿不同测试点位 分析结果(%)				磷灰石不同测试 点位分析结果(%)		绿帘石不同测试 点位分析结果(%)	黑云母不同测试 点位分析结果(%)	
	10	6	12	14	20	21	22	27	28	29
SiO ₂	99.77	0.04	0.04	0.05	0.06	0.06	0.11	36.52	35.49	34.87
TiO ₂	0.00	0.06	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	2.831	2.59
Al ₂ O ₃	0.00	0.04	0.06	0.07	0.18	0.00	0.01	20.97	15.79	15.83
FeO	0.06	95.10	96.12	95.98	95.44	0.00	0.05	17.22	17.57	18.30
MnO	0.00	0.05	0.07	0.12	0.14	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.02	0.00	0.00	12.12	12.24
CaO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	53.01	53.06	23.05	0.03	0.09
Na ₂ O	0.01	0.03	0.01	0	0.04	0.09	0.14	0.00	0.08	0.09
K ₂ O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	9.14	8.36
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	46.77	46.56	—	—	—
总含量	99.86	95.32	96.30	96.27	95.90	99.99	100.00	97.76	93.05	92.37
O	2.00	4.00	4.00	4.00	4.00	12.00	12.00	12.50	12.00	12.00
Si	0.997	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.008	2.92	2.73	2.73
Ti	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.00	0.15	0.15
Al	0.000	0.002	0.004	0.004	0.010	0.000	0.001	1.98	1.46	1.46
Fe	0.000	3.984	3.987	3.981	3.967	0.000	0.003	1.15	1.20	1.20
Mn	0.000	0.002	0.003	0.005	0.006	0.003	0.004	0.00	0.00	0.00
Mg	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.002	0.000	0.00	1.43	1.43
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	4.367	4.377	1.97	0.01	0.01
Na	0.000	0.002	0.001	0.000	0.004	0.013	0.021	0.00	0.01	0.01
K	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.00	0.83	0.83
P	—	—	—	—	—	3.045	3.035	—	—	—
总阳离子数	1.00	4.00	4.00	4.00	3.99	7.43	7.45	9.02	7.82	7.82



a、d—对比未校正的面扫描图像,在校正后的图像中,斜长石的 Al_2O_3 成分分布较均一且显示出微弱的模态丰度变化; b、e—在 Na_2O 面扫描图中,斜长石成分分布不均一,存在计数率缺失,而在校正后的图像中,斜长石成分分布较均一; c、f—在 CaO 面扫描图中,斜长石内部发生蚀变; g、j—对比未校正的面扫描图像,在校正后的图像中,角闪石具有较高的 MgO 含量,存在钛铁矿等包裹体且成分分布较均一; h、k—在 K_2O 面扫描图中,角闪石和斜长石不易区分且边部存在富 K 的硅酸盐矿物,而在校正后的图像中,角闪石的 K_2O 含量高于斜长石且边部的富 K 的硅酸盐矿物可以被明显鉴别; i、l—对比未校正的面扫描图像,在校正后的图像中,角闪石含有微量的 TiO_2 晶界清晰且边部分布着钛铁矿、磁铁矿。

矿物代号: Pl—斜长石; Amp—角闪石; Qz—石英; Ilm—钛铁矿; Mag—磁铁矿。

图4 部分区域的矿物面扫描图像

Fig. 4 Phase composition mappings of the minerals. (a, d—The composition of Al_2O_3 of plagioclase is relatively homogeneous in the corrected image compared to the uncorrected mapping, showing a weak change in modal abundance. b, e— In mapping of Na_2O , the composition of plagioclase is inhomogeneous and the count is lost. However, after image processing the composition of plagioclase is homogeneous. c, f— In CaO mapping, the interior of plagioclase is altered. g, j—The composition of minerals is homogeneous and MgO content of amphibole is relatively high in the corrected image compared to the uncorrected mapping, containing ilmenite and other inclusions. h, k—In K_2O mapping, amphibole and plagioclase are difficult to distinguish and K - rich silicate minerals exist at the edge. However, after image processing the K_2O content of amphibole is obviously higher than that of plagioclase and K - rich silicate minerals are obvious. i, l—Amphibole contains a small amount of TiO_2 , grain boundary is clear, and ilmenite and magnetite are distributed at the edge in the corrected image compared to the uncorrected mapping. Mineral abbreviation: Amp—amphibole; Pl—plagioclase; Qz—quartz; Ilm—ilmenite; Mag—magnetite)

计时,由于其切面不均匀性,在一定程度上会增大随机误差。另外, Na_2O 主要存在于斜长石 (Ab 为 50 ~ 65) 以及角闪石 (Na_2O 约 0.5%) 中, Na 元素在测试过程中易受多种因素影响,可能会导致较大的系统误差^[31-32], 所以本文中 Na_2O 的相对误差达到 12% 左右。 K_2O 主要以较低的含量分布在角闪石

(K_2O 约 1%) 以及少量的后期蚀变矿物中, 如黑云母及富钾的硅铝酸盐矿物, 这些因素都可能导致 K_2O 含量的估计误差增大, 使得本文中 K_2O 估计的相对误差约 40%, RSD 约 38%。 因此, 提升面扫描定量化准确度和精确度, 可通过选择矿物分布相对均匀的切面和增加测量次数来实现。

表 3 面扫描定量化微区分析结果与全岩 XRF 分析结果对比

Table 3 Comparison between estimated results from quantified mapping and bulk XRF data

原样品号	SiO ₂	CaO	K ₂ O	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
XRF:全岩 GC01-1(%)	52.12	7.20	1.50	8.72	4.28	4.75	18.16	1.16
XRF:全岩 GC01-3(%)	57.09	6.72	1.15	6.98	4.19	3.38	16.95	0.99
电子探针面扫描定量化(%)	56.10	7.40	0.66	7.38	3.50	3.52	16.80	0.93
相对误差(%)	1.81	4.13	-40.18	-4.07	-12.28	-9.36	-2.91	-9.42
RSD(%)	4.77	4.92	38.24	11.85	10.70	19.41	4.31	11.62

注: 相对误差 = (实际值 - 真实值)/真实值×100; 标准偏差: $s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$; 相对标准偏差 (RSD) = 标准偏差/平均值×100;
FeO = 0.9 × Fe₂O₃。

3.3 数据处理方式对比分析

通常,面扫描图像是由多点测量的半定量数据组成。定量分析主要是将实验测得的计数率进行背景校正、死时间修正和谱线重叠修正,以得到真实的 X 射线强度比,并通过 ZAF 校正将特征 X 射线强度转换为质量浓度^[19]。比较前人基于改进测试方法的定量化面扫描与本文提出的基于数据处理与转换的面扫描定量化(表 4),相关学者采用的方法均具有较广泛的应用范围,其中,在仪器上进行面扫描定量化和计数校正具有准确度高特点,但需要选择准确的积分时间、加速电压和束流,同时消耗时间较长^[15];使用原始 X 光谱通过设定死区时间、强度漂移等校准并利用校准曲线对氧化物含量进行转换,但其空间分辨率小于原始图像^[16]。本文通过直方图均衡化和图像处理的方式,校正面扫描图像并采用 ZAF 定量数据进行最小二乘法拟合,空间分辨率与原始图像基本一致,具有快捷方便、操作简单特点。

表 4 定量化面扫描与面扫描定量化处理方式的对比

Table 4 Comparison of different processing methods of quantitative mapping

处理类型	定量化面扫描		面扫描定量化
	Donovan 等 ^[16]	Lanari 等 ^[15]	本文
操作方式	电子探针仪器	原始 X 光谱	面扫描半定量图像
背景校正	平均原子序数	点分析的 背景值	原始校正方式及 直方图均衡化
仪器误差	死时间、束流漂移校正、标准强度校正、矩阵校正、光谱干扰校准等	死时间、束流 漂移等校准	双边滤波、闭运算 等图像处理算法
错误计数	增加计数时间、 加速电压和束流大小	均值滤波	均值滤波、中值 滤波、高斯滤波等 图像处理算法
质量浓度 转换	使用参考物质 校准仪器上的 X 射线强度再量化 多个面扫描图像	校准曲线 转换	结合 ZAF 定量 数据进行最小二 乘法曲线拟合

3.4 实验方法应用策略

基于以上分析可知,电子探针的面扫描分析与定量数据的联合使用,能够对矿物形态以粒状或短柱状为主且分布均匀的岩石中含量较高的元素实现较好的微区成分估计,而对于主要存在于少量矿物或副矿物中的元素,其微区成分估计在误差范围内仍可接受。若岩石中含有较多的易蚀变矿物或针状、柱状矿物含量较大时,采用本文的估计方法适用性较差。对于此种情况,前人在探讨矿物粒径及含量统计时认为,通过增加矿物颗粒统计量和分析区域等方式可以增加相应估计的准确性^[33-34]。因此,增加同一切面中的分析区域和不同切面的测试分析并求其平均值,降低相应误差的方法或可对天然样品的微区成分含量进行更加准确的估计。电子探针面扫描定量化可以通过结合多个切面及多次测量计算微区平均成分,从而减少采样偏差和更好地分析化学组成信息,具有无损和重复利用性强的优势^[36-38]。随着高分辨率低检测线的分光晶体、电子探针场发射枪和软 X 射线分析谱仪等技术的开发和应用^[39-41],电子探针面扫描定量化有望成为研究岩石微区分析技术的有力工具。

4 结论

本文选取矿物分布均匀的代表性岩石样品,在获取相应切片的电子探针面扫描数据后,对图像的频率分布和灰度进行了校正,修正了电子探针测试的计数误差。将 ZAF 精确校正后的定量分析数据与灰度值进行最小二乘法曲线拟合后,对微区的氧化物含量作出定量分析。通过对比全岩 XRF 定量分析结果表明:电子探针面扫描定量化提供了一个相对可靠、快速和简单的微区成分估算方法,但受矿物形态、粒径大小、分布的影响,全岩成分的计算应结合多个切面的多次测量结果开展分析。

致谢:感谢西南石油大学地球科学与技术学院陈曦老师在样品分析过程中提供的帮助。感谢丁宁、宋辉、张瑾怡、张易、冯林峰同学在成稿过程中提供的帮助。特别感谢匿名专家在稿件修改过程中提出的细致且宝贵的建议。

5 参考文献

- [1] Wang H Z, Zhang H F, Zhai M G, et al. Granulite facies metamorphism and crust melting in the Huai'an terrane at ~1.95Ga, North China Craton: New constraints from geology, zircon U-Pb, Lu-Hf isotope and metamorphic conditions of granulites [J]. *Precambrian Research*, 2016, 286: 126-151.
- [2] 孙春青, 游海涛, 刘嘉麒, 等. 火山灰全岩与原岩分析差异: 以四海龙湾记录的 1600 年前金龙顶子火山喷发为例[J]. *地球科学*, 2016, 41(1): 97-104.
Sun C Q, You H T, Liu J L, et al. Differences between whole rock and *in situ* analysis on Tephra: Evidence from the 1600a cal. BP eruption of Jinlongingzi Volcano[J]. *Earth Science*, 2016, 41(1): 97-104.
- [3] Wang H Z, Laurent O, Zhang H F, et al. Recognition and significance of c. 800Ma upper amphibolite to granulite facies metamorphism in metasedimentary rocks from the NW margin of the Yangtze Block [J]. *Journal of the Geological Society*, 2020, 177(2): 424-441.
- [4] 许乃岑, 沈加林, 张静. X 射线衍射-X 射线荧光光谱-电子探针等分析测试技术在玄武岩矿物鉴定中的应用[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(1): 75-81.
Xu N C, Shen J L, Zhang J. Application of X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometry and electron microprobe in the identification of basalt [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(1): 75-81.
- [5] 周伟, 曾梦, 王健, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定稀土矿石中的主量元素和稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(3): 298-305.
Zhou W, Zeng M, Wang J, et al. Determination of major and rare earth elements in rare earth ores by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(3): 298-305.
- [6] 李小莉, 吴良英, 王力强, 等. X 射线荧光光谱法分析碳酸盐时两种制样方法的比较[J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, 52(6): 664-668.
Li X L, Wu L Y, Wang L Q, et al. Comparative study on the 2 methods for preparation of sample discs in XRFs analysis of carbonates [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(6): 664-668.
- [7] 汪方跃, 葛粲, 宁思远, 等. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用 [J]. *岩石学报*, 2017, 33(11): 3422-3436.
Wang F Y, Ge C, Ning S Y, et al. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(11): 3422-3436.
- [8] Spear F S, Wolfe O M. Evaluation of the effective bulk composition (EBC) during growth of garnet [J]. *Chemical Geology*, 2018, 491: 39-47.
- [9] 田作林, 张泽明, 董昕. 有效全岩成分的计算方法及其在变质相平衡模拟中的应用 [J]. *岩石学报*, 2020, 36(9): 2616-2630.
Tian Z L, Zhang Z M, Dong X. Calculation of effective bulk composition and its application in metamorphic phase equilibria modeling [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, 36(9): 2616-2630.
- [10] 聂潇, 王宗起, 陈雷, 等. 蚀变粗面岩中再平衡结构黑云母的电子探针分析 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(5): 565-574.
Nie X, Wang Z Q, Chen L, et al. Electron microprobe analysis of biotite with re-equilibration texture in altered trachyte [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(5): 565-574.
- [11] 秦玉娟, 余朝丰, 徐洋, 等. 应用电子探针原位微区分析技术测试硅硼钠石矿物 [J]. *电子显微学报*, 2016, 35(3): 217-222.
Qin Y J, Yu C F, Xu Y, et al. A microarea analysis technique of EPMA to probe reedmergnerite [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2016, 35(3): 217-222.
- [12] Reed S J B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 164.
- [13] Batanova V G, Sobolev A V, Magnin V. Trace element analysis by EPMA in geosciences: Detection limit, precision and accuracy [C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 304.
- [14] Ritchie N. Embracing uncertainty: Modeling the standard uncertainty in electron probe microanalysis—Part I [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2020, 26(3): 469-483.
- [15] Lanari P, Alice V, Thomas B, et al. Quantitative compositional mapping of mineral phases by electron probe micro-analyser [R]. London: Geological Society (Special Publications), 2019: 39-63.
- [16] Donovan J, Allaz J, Handt A, et al. Quantitative WDS compositional mapping using the electron microprobe [J].

- The American Mineralogist, 2021, 106: 1717 – 1735.
- [17] Yasumoto A, Yoshida K, Kuwatani T, et al. A rapid and precise quantitative electron probe chemical mapping technique and its application to an ultrahigh – pressure eclogite from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif (Nové Dvory, Czech Republic) [J]. American Mineralogist, 2018, 103 (10) : 1690 – 1698.
- [18] Ortolano G, Visalli R, Godard G, et al. Quantitative X – ray map analyser (Q – XRMA) : A new GIS – based statistical approach to mineral image analysis [J]. Computers and Geosciences, 2018, 115: 56 – 65.
- [19] 周剑雄, 毛水和, 陈克樵, 等. 电子探针分析 [M]. 北京: 地质出版社, 1988: 499.
- Zhou J X, Mao S H, Chen K Q, et al. Electron probe micro – analysis [M]. Beijing: Geological Publishing, 1998: 499.
- [20] 梁细荣, 姚立, 田地. 电子探针背景扣除和谱线干扰修正方法的进展 [J]. 岩矿测试, 2008, 27 (1) : 49 – 54.
- Liang X R, Yao L, Tian D. Progress in background subtraction and spectral interference correction in electron probe microanalysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27 (1) : 49 – 54.
- [21] Newbury D E, Marinenko R B, Myklebust R L, et al. Quantitative compositional mapping with the electron probe microanalyzer [M]. Springer Press, 1991: 335 – 369.
- [22] 毕秀丽, 邱雨檬, 肖斌, 等. 基于统计特征的图像直方图均衡化检测方法 [J]. 计算机学报, 2021, 44 (2) : 292 – 303.
- Bi X L, Qiu Y M, Xiao B, et al. Histogram equalization detection based on statistical features in digital image [J]. Chinese Journal of Computers, 2021, 44 (2) : 292 – 303.
- [23] Anupama S, Prajwalasimha S N, Swapna H. Image de – noising algorithm based on filtering and histogram equalization [C] // Proceedings of the Second International Conference on I – SMAC, 2019: 325 – 328.
- [24] 李明辉, 郜鲜辉, 吴金金, 等. 电子探针波谱仪和能谱仪在材料分析中的应用及对比 [J]. 电子显微学报, 2020, 39 (2) : 218 – 223.
- Li M H, Gao X H, Wu J J, et al. The application and comparison of EPMA WDS and EDS in material analysis [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2020, 39 (2) : 218 – 223.
- [25] Joseph D G, Charles H. High count rate electron probe microanalysis [J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2002, 107 (6) : 503 – 508.
- [26] Chen B H, Tseng Y, Yin J L. Gaussian – adaptive bilateral filter [J]. IEEE Signal Processing Letters, 2020, 27: 1670 – 1674.
- [27] 杨赞伟, 郑光亮, 曲宏松, 等. 联合均值滤波与泊松核双边滤波降噪算法研究 [J]. 计算机仿真, 2020, 37 (9) : 460 – 463, 468.
- Yang Z W, Zheng L L, Qu H S, et al. Image denoising research of combining mean filtering with Poisson Kernel improved bilateral filtering [J]. Computer Simulation, 2020, 37 (2) : 460 – 463, 468.
- [28] Kikongi P, Salvias J, Gosselin R. Curve – fitting regression: Improving light element quantification with XRF [J]. X – Ray Spectrometry, 2017, 46 (5) : 347 – 355.
- [29] Willis K V, Srogi L A, Lutz T, et al. Phase composition maps integrate mineral compositions with rock textures from the micro – meter to the thin section scale [J]. Computers and Geosciences, 2017, 109: 162 – 177.
- [30] 张迪, 陈意, 毛骞, 等. 电子探针分析技术进展及面临的挑战 [J]. 岩石学报, 2019, 35 (1) : 261 – 274.
- Zhang D, Chen Y, Mao Q, et al. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique [J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35 (1) : 261 – 274.
- [31] 李德忍. 电子探针分析过程中钠不稳定机理的新解释初探 [J]. 岩矿测试, 1995, 14 (3) : 224 – 226.
- Li D R. An explanation for the unstability of sodium determination in the electron microprobe analysis of Albite [J]. Rock and Mineral Analysis, 1995, 14 (3) : 224 – 226.
- [32] 张文兰, 胡欢, 谢磊, 等. Na 元素的 EPMA 定量分析: 矿物晶体结构对 Na 行为的制约 [J]. 高校地质学报, 2021, 27 (3) : 327 – 339.
- Zhang W L, Hu H, Xie L, et al. Quantitative analysis of Na by EPMA: Constraints for the behavior of Na by the crystal structure [J]. Geological Journal of China Universities, 2021, 27 (3) : 327 – 339.
- [33] 杨宗锋, 罗照华, 黄丹峰, 等. 花岗质岩石中矿物含量和粒径对代表性样品的约束 [J]. 北京大学学报 (自然科学版), 2010, 46 (6) : 951 – 959.
- Yang Z F, Luo Z H, Huang D F, et al. Constraints on representative samples from crystal contents and size in granitic rocks [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2010, 46 (6) : 951 – 959.
- [34] 杨宗锋, 李解, 姜晓杰, 等. 火成岩结构的二维定量分析方法 [J]. 地学前缘, 2020, 27 (5) : 23 – 38.
- Yang Z F, Li J, Jiang X J, et al. Two dimensional quantitative textural analysis method for igneous rock [J]. Earth Science Frontiers, 2020, 27 (5) : 23 – 38.
- [35] Hezel D C. A model for calculating the errors of 2D bulk analysis relative to the true 3D bulk composition of an object, with application to chondrules [J]. Computers and

Geosciences,2007,33(9):1162–1175.

[36] Richard M P,Owen M W,David J W,et al. Quantifying geological uncertainty in metamorphic phase equilibria modelling;a Monte Carlo assessment and implications for tectonic interpretations[J]. Geoscience Frontiers,2016,7(4):591–607.

[37] McCanta M C,Dyar M D,Dobosh P A. Extracting bulk rock properties from microscale measurements;Subsampling and analytical guidelines[J]. GSA Today,2017,27(7):4–9.

[38] Sharma J,Naik A,Pant N,et al. Estimation of effective bulk composition—Critical appraisal and a scanning electron microscope based approach [J]. Geological Journal,2021,56(6):2950–2962.

[39] Hombourger C,Outrequin M. Quantitative analysis and high-resolution X-ray mapping with a field emission electron microprobe [J]. Microscopy Today, 2013, 21(3):10–15.

[40] Takahashi H,Mcswiggen P,Nielsen C. A unique wavelength-dispersive soft X-ray emission spectrometer for electron probe X-ray microanalyzers [J]. Microscopy and Analysis,2014,15:5–8.

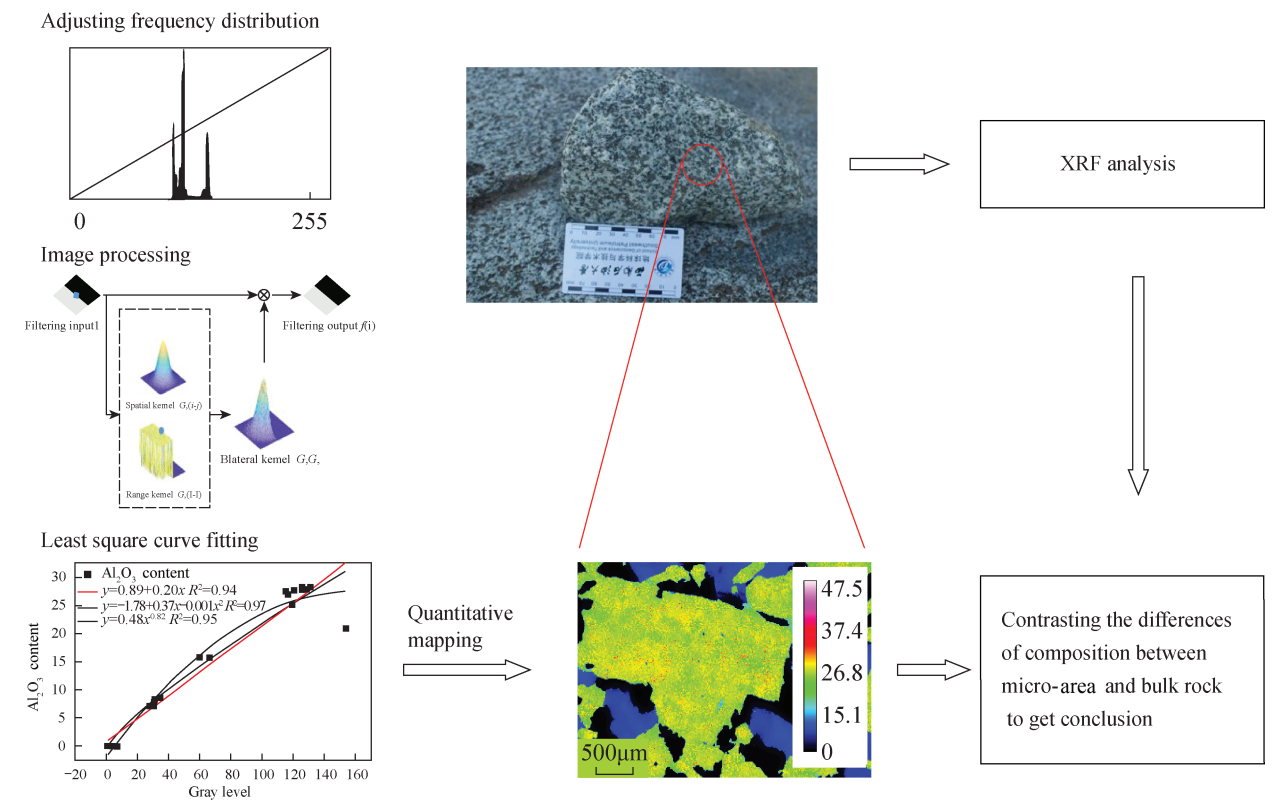
[41] Llovet X,Moy A,Pinard P T,et al. Electron probe microanalysis; A review of recent developments and applications in materials science and engineering[J]. Progress in Materials Science,2021,116:100673.

A Method for Estimating Micro – area Composition of Quartz – diorite Based on Quantitative Mapping of Electron Probe Microanalysis

HU Yaoyao, WANG Haozheng*, HOU Yuyang, SONG Haoran
(School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The mapping results of electron probe microanalysis establish a good relationship with the quantitative analysis results.
- (2) The quantitative data processing uses the relationship between the mapping and point analyses.
- (3) The quantitative mapping results of the micro – area of homogeneous rock was consistent with the results of bulk rock measured by X – ray fluorescence spectrometry (XRF).



ABSTRACT

BACKGROUND: The estimation of bulk composition of the micro – area of a rock is an important basis of tracing rock evolution. The conventional electron probe microanalysis (EPMA) mapping method cannot provide quantitative analysis results of the surface scanning area.

OBJECTIVES: In order to estimate the composition of the micro – area by quantitative mapping of EPMA.

METHODS: The mapping and point analyses were carried out to determine the composition of the micro – area of a homogeneous quartz – diorite. By performing image correction of the pixels of the mapping of the major elements, and using the point analysis data after ZAF correction and the gray value of the surface scan image to perform the least square curve fitting method, the X – ray intensity and concentration were converted.

RESULTS: By comparing to X – ray fluorescence spectrometry (XRF), the relative errors of SiO₂, CaO, FeO, Al₂O₃ and TiO₂ of EPMA method were within 10% , and the relative standard deviation was less than 10% . The relative error and standard deviation of MgO and Na₂O were slightly larger, which can be improved by multiple measurements. The K₂O content were not accurate due to lack of K – rich silicate minerals’ point analysis.

CONCLUSIONS: The results show that the estimation of micro – area composition of a rock with relatively homogeneous mineral distributions can be carried out by using point analyses of EPMA to correct the mapping under good instrument conditions, and the influence of mineral morphology, particle size, and distribution can be reduced by multiple measurements on different sections.

KEY WORDS: quartz – diorite; electron probe microanalysis; quantitative compositional mapping; bulk – rock composition of micro – area; image processing