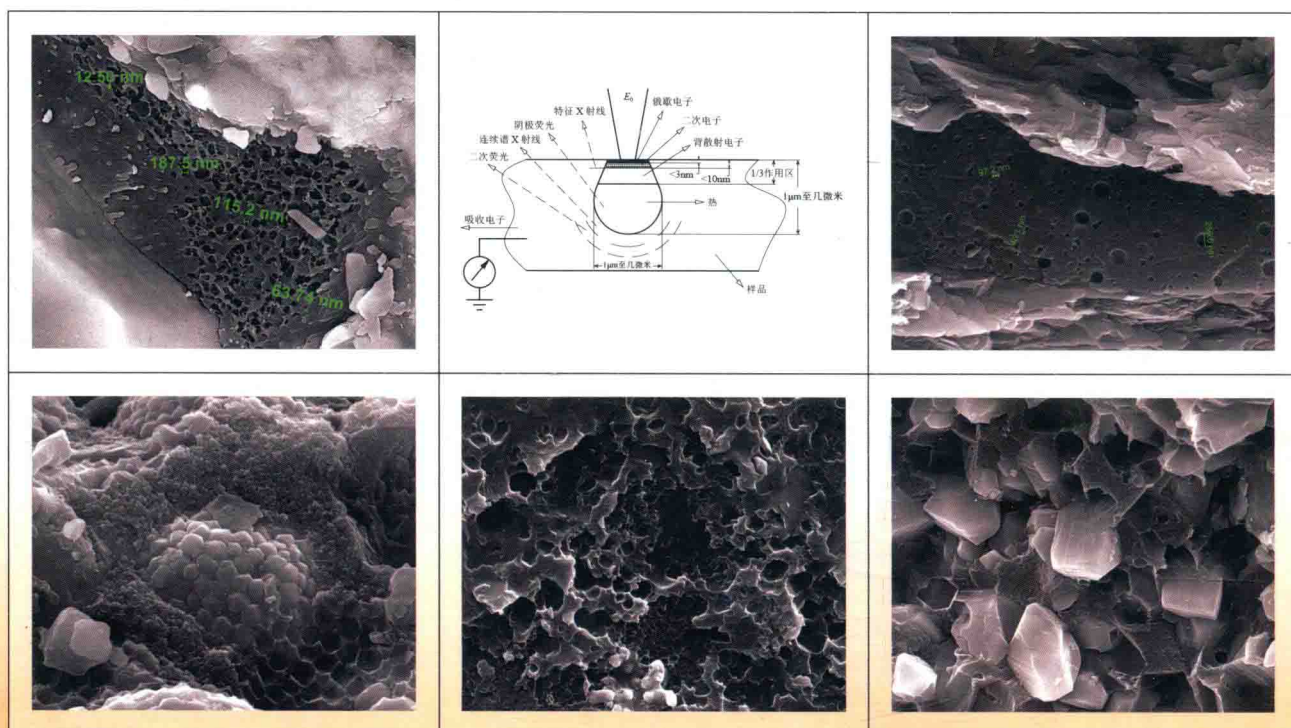




国家科学技术学术著作出版基金
中煤科工集团西安研究院有限公司 资助出版
SGS 瑞华通正非常规油气技术检测（北京）有限公司

非常规油气储层的扫描电镜研究

张 慧 焦淑静 李贵红 解丽琴 著



地 质 出 版 社

国家科学技术学术著作出版基金
中煤科工集团西安研究院有限公司 资助出版
SGS 瑞华通正非常规油气技术检测（北京）有限公司

非常规油气储层的扫描电镜研究

张 慧 焦淑静 李贵红 解丽琴 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书基础材料来源于作者近 10 多年来的非常规油气科研工作和场发射扫描电镜实测资料,是不同学科、多位学者、多年潜心研究的积累和提炼。书中概述了扫描电镜的研究方法与手段,指出了取样、制样、上机观测等具体操作环节上容易出现污染及其解决方法;对常规与非常规油气储层进行了对比研究,划分了二者的界限;从页岩的岩石矿物学入手,研究了页岩气储层的矿物质、有机质和孔隙;简单介绍了煤储层的基本性质,对高阶煤、中阶煤、低阶煤、变形煤(构造煤)开展了专题性研究。本书在岩石矿物学、有机岩石学、储层学等方面都揭示了许多新现象、新内容,并提出了许多新认识、新见解,多学科相互渗透,中英文兼之,便于广泛交流。

本书可供从事非常规油气研究、勘探、开发的企业科技工作者和相关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

非常规油气储层的扫描电镜研究 / 张慧等著. —北京:地质出版社, 2016. 12

ISBN 978 - 7 - 116 - 10136 - 4

I. ①非… II. ①张… III. ①油气藏 - 电镜扫描 - 研究 IV. ①P618. 130. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 299134 号

Feichanggui Youqi Chuceng de Saomiaodianjing Yanjiu

责任编辑:孙亚芸 杨 艺

责任校对:白秀君

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号, 100083

咨询电话: (010)66554528 (邮购部); (010)66554633 (编辑室)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

传 真: (010)66554686

印 刷:北京地大天成印务有限公司

开 本: 889mm × 1194mm 1/16

印 张: 16.5

字 数: 510 千字

版 次: 2016 年 12 月北京第 1 版

印 次: 2016 年 12 月北京第 1 次印刷

定 价: 100.00 元

书 号: ISBN 978 - 7 - 116 - 10136 - 4

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

非常规油气包括致密砂岩油、致密灰岩油、重油、油砂油、页岩油、油页岩油、致密砂岩气、煤层气、页岩气、天然气水合物等。进入 21 世纪,以美国页岩气、加拿大油砂、委内瑞拉重油为代表,全球非常规油气勘探开发取得了一系列突破性进展,现已成为油气生产的重要组成部分。据初步评价,中国非常规油气可采资源量为 $(890 \sim 1260) \times 10^8 \text{ t}$ 油气当量,是常规油气的 3 倍左右,大力发展非常规油气是未来能源客观的战略选择。目前我国非常规油气处于勘探开发初期阶段,基础理论和开发实践中有待探讨和研究的问题很多,储层微观结构表征(本书的主题)即是关键问题之一。

非常规油气储层具有组成矿物细微、有机质与矿物质共伴生、纳米级基质孔隙占优势等特点,这些特点使得常规油气测试手段和方法难以发挥其功效。非常规储层研究的手段和方法包括高压压汞、液氮吸附、核磁共振等,它们均以曲线和测值的方式表征储层特征,无法直接观察。CT 扫描、聚焦离子束扫描及其重构技术可以显示图像,但因图像类别和分辨率的关系,纳米级岩石矿物成分和孔隙类型难以识别。

自 1965 年英国剑桥科学仪器公司生产第一台商业化扫描电镜以来,从钨灯丝到场发射,从胶卷拍照到数码摄像,从旋钮控制到键盘操作,扫描电镜的性能、使用范围和操作的便捷程度得到了大幅度提高,为非常规油气储层纳米级尺度的直观性研究提供了条件。扫描电镜有观测面积大(厘米级块)、样品制备简单、基本不损伤样品、放大倍率高、分辨率强、直观性好等优势,无疑是非常规油气储层的最佳观测工具。

扫描电镜早已成为油气储层研究必不可少的得力手段。以往在常规油气储层(陈丽华, 1986; 韩宝平, 1998)、成煤古植物(何德长, 1995)、煤储层(张慧, 2003)以及微体古生物、黏土矿物等方面均取得了基础性研究成果,并先后出版了专著。非常规油气储层的大量扫描电镜研究与致密气、煤层气、页岩气的勘探开发同步相随,相关研究成果(Slatt, 2011; 邹才能, 2011; 焦淑静, 2012; 张慧, 2015)纷纷报出,扫描电镜图像在学术报告和期刊论文中频频展示。微观世界未知无限,内容浩瀚如海,研究样品不同,获得的信息有别,即使同样的样品、同样的设备,也会因取样、制样、上机观测方法及观测人员的不同而得到各异的信息。目前,非常规油气储层系统而全面的微观研究还比较欠缺。

作者从事油气地质研究和微观分析测试工作数十年,在常规储层、致密储层、烃源岩、煤储层等方面积累了较丰富的第一手资料。本书既是多年扫描电镜观测结果和研究工作的系统整理与理论升华,也是不同学科、多位学者多年潜心研究之成果。出版之意在于向业界介

绍作者的研究思路、方法、经验和成果，为以后的研究开拓广度和深度，力争本书能够对非常规油气研究、勘探和开发起到地质理论基础和应用指导作用。

全书共分4章，图版141幅，照片800余张。第1章由焦淑静执笔，简单介绍了扫描电镜及其最新发展、研究工作流程与操作细节，指出了取样、制样、上机观测等具体操作环节上容易出现的污染及其解决方法，以确保测试结果的真实性和可靠性。第2章由张慧执笔，研究了致密油气储层，附图版47幅。为了便于认识非常规储层与常规储层在微观上的区别，在讨论致密储层的同时也编排了常规储层的研究内容和图版，并划分了二者的界限；重点论述了南方下寒武统致密灰岩、华北马家沟组碳酸盐岩、鄂尔多斯盆地延长组常规砂岩和致密砂岩、陕北下石盒子组致密砂岩等储层。第3章由张慧执笔，研究了页岩油气储层，附图版52幅。从岩石矿物学的角度研究了页岩组成矿物及其与生烃母质的关系；从有机岩石学的角度研究了页岩有机质的赋存状态和显微组分；从储层学的角度研究了页岩的孔隙类型及其发育特征，提出了“沥青球粒孔”、“泥粒孔”、“顺层缝隙”等新概念，推荐了新的页岩储层评价指标。研究对象主要有南方下古生界海相页岩、新疆芦草沟组湖相页岩、华北石炭-二叠系陆相和海陆交互相页岩。第4章由张慧、李贵红执笔，研究了煤层气储层，附图版42幅。从煤的基本性质入手，尤其关注煤体结构。将沁水盆地南部高阶煤、鄂尔多斯盆地东缘中阶煤、新疆低阶煤、陕西韩城构造煤、重庆中梁山构造煤分别作为实例，研究不同煤阶、不同地区煤储层的显微组分、孔隙类型及其对储层物性的影响。全书编排和校对由张慧完成，汉-英翻译由李贵红完成，解丽琴参与了图版编排、图像解译和校对全书工作。书中所附图版主要由张慧和焦淑静拍摄。

本书系多个单位与科研项目成果的集成，主要由中煤科工集团西安研究院有限公司（张慧、李贵红）、SGS瑞华通正非常规油气技术检测（北京）有限公司（张慧）、中国石油大学（北京）能源材料微结构实验室（焦淑静）、长庆油田研究院（解丽琴）完成，项目研究受国家自然科学基金（项目编号：41402144）资助。太原理工大学宋晓夏教授和要素芳教授、贵州铜仁中能天然气有限公司龚大建总经理和冷济高博士等提供了系统样品。本书的出版得到了中国科学院戴金星院士、中煤科工集团西安研究院有限公司张群研究员和中国石油大学（北京）张遂安教授、王飞宇教授、崔立山教授的大力支持。在此，作者一并致以真诚的谢意。

书中所述仅基于研究所及样品，代表性、普遍性有限。有些问题只是提了出来，尚未开展深入研究，有待以后做工作。囿于作者水平，书中难免会有疏漏和不妥之处，敬请读者予以指正。

目 录

前 言

1 研究手段与方法	(1)
1.1 扫描电镜的基本工作原理	(1)
1.1.1 入射电子束激发的主要信号	(1)
1.1.2 扫描电镜的结构	(3)
1.1.3 放大倍率和分辨率	(4)
1.2 X 射线能谱分析技术	(4)
1.2.1 X 射线的产生和线系命名	(5)
1.2.2 能谱分析的几个基本概念	(5)
1.2.3 定性分析	(6)
1.2.4 定量分析	(6)
1.3 扫描电镜的最新发展	(7)
1.3.1 电子枪的发展	(7)
1.3.2 环境扫描电镜	(8)
1.3.3 场发射扫描电镜	(9)
1.3.4 聚焦离子束扫描电镜	(10)
1.3.5 扫描电镜矿物定量分析	(11)
1.4 样品制备方法	(11)
1.4.1 自然断面制备	(12)
1.4.2 氩离子抛光面制备	(12)
1.4.3 导电层喷镀	(13)
1.4.4 自然断面与抛光面的比较	(13)
1.4.5 页岩样品的制备与观测内容	(14)
1.5 上机观测与图像解译	(15)
参考文献	(15)
2 致密油气储层	(17)
2.1 常规砂岩储层	(17)
2.1.1 常规砂岩储层的基本特征	(17)
2.1.2 常规砂岩储层的孔隙类型及其发育特征	(19)
2.1.3 鄂尔多斯盆地延长组常规砂岩储层	(21)
2.2 致密砂岩储层	(21)
2.2.1 致密砂岩储层的基本特征	(21)
2.2.2 陕北下石盒子组致密砂岩	(23)
2.2.3 鄂尔多斯盆地延长组长 7 致密砂岩	(26)
2.3 构造变形砂岩	(28)
2.3.1 碎屑颗粒的破裂	(29)

2.3.2	碎屑颗粒的碎裂	(29)
2.3.3	糜棱质与擦痕	(29)
2.4	常规碳酸盐岩储层	(29)
2.4.1	碳酸盐岩储层的基本特征	(30)
2.4.2	华北马家沟组碳酸盐岩的岩石组成与储层物性	(31)
2.4.3	华北马家沟组碳酸盐岩的孔隙发育特征	(32)
2.5	致密碳酸盐岩储层	(33)
2.5.1	南方下寒武统致密灰岩的基本岩性	(33)
2.5.2	南方下寒武统致密灰岩的孔隙特征	(34)
2.5.3	南方下寒武统致密灰岩中的有机质	(34)
	参考文献	(35)
	图版	(38)
3	页岩油气储层	(85)
3.1	页岩的岩石矿物学微观特征	(85)
3.1.1	页岩的结构与粒度	(85)
3.1.2	页岩组成矿物的成因类型	(85)
3.1.3	脆性矿物的成因类型及其微观特征	(86)
3.1.4	黏土矿物的成因类型及其微观特征	(87)
3.2	页岩有机显微组分及其赋存状态	(87)
3.2.1	显微组分的分类与识别	(87)
3.2.2	页岩有机质赋存状态与含量目测	(89)
3.3	页岩孔隙的成因类型及其发育特征	(90)
3.3.1	页岩孔隙研究概况	(90)
3.3.2	页岩孔隙的形貌 - 成因类型	(91)
3.3.3	有机质孔隙发育特征及其在储层中的作用	(92)
3.3.4	矿物质孔隙发育特征及其在储层中的作用	(94)
3.3.5	构造孔隙发育特征及其在储层中的作用	(95)
3.3.6	其他孔隙及其发育特征	(96)
3.3.7	页岩储层孔隙总体评价	(97)
3.4	海相页岩储层	(97)
3.4.1	样品采集与地质背景	(98)
3.4.2	海相页岩的基本岩性	(98)
3.4.3	海相页岩组成矿物的成因类型与结构特征	(100)
3.4.4	海相页岩储层的孔渗特征	(103)
3.4.5	海相页岩的显微组分	(104)
3.4.6	海相页岩有机质赋存状态	(108)
3.4.7	海相页岩有机质与自生矿物的关系	(109)
3.4.8	海相页岩孔隙类型及其发育特征	(110)
3.5	湖相页岩储层	(111)
3.5.1	样品采集与地质背景	(111)
3.5.2	湖相页岩的岩石组成和储层物性	(111)
3.5.3	湖相页岩有机显微组分及其赋存状态	(111)
3.5.4	湖相页岩的孔隙类型及其发育特征	(115)
3.5.5	湖相页岩与海相页岩的比较	(115)
3.6	陆相和海陆交互相页岩储层	(116)

3.6.1	样品采集与地质背景	(116)
3.6.2	陆相和海陆交互相页岩的基本岩性	(116)
3.6.3	陆相和海陆交互相页岩中的有机质	(118)
3.6.4	陆相和海陆交互相页岩的孔隙发育特征	(119)
3.6.5	陆相和海陆交互相页岩储层的特点	(120)
	参考文献	(120)
	图版	(123)
4	煤层气储层	(175)
4.1	煤层气储层基本性质	(175)
4.1.1	煤岩宏观特征	(175)
4.1.2	煤的有机显微组分	(176)
4.1.3	煤中矿物质	(180)
4.1.4	煤的孔隙	(181)
4.1.5	煤的裂隙	(184)
4.1.6	煤体结构	(187)
4.1.7	煤的显微构造	(187)
4.1.8	煤的断口形貌	(189)
4.1.9	煤阶的划分及分布	(189)
4.2	高阶煤的储层特征	(190)
4.2.1	样品采集与地质背景	(191)
4.2.2	沁水盆地南部高阶煤的储层特征	(191)
4.2.3	沁水盆地南部高阶煤的微观煤岩学特征	(194)
4.2.4	沁水盆地南部高阶煤的孔隙	(195)
4.2.5	沁水盆地南部高阶煤的裂隙	(196)
4.2.6	沁水盆地南部高阶煤储层总体评价	(196)
4.3	中阶煤的储层特征	(197)
4.3.1	样品采集与地质背景	(197)
4.3.2	鄂尔多斯盆地东缘中阶煤的储层特征	(197)
4.3.3	鄂尔多斯盆地东缘中阶煤的微观煤岩学特征	(199)
4.3.4	鄂尔多斯盆地东缘中阶煤的孔隙和裂隙	(199)
4.3.5	鄂尔多斯盆地东缘中阶煤储层总体评价	(200)
4.4	低阶煤的储层特征	(200)
4.4.1	低阶煤的特点	(200)
4.4.2	样品采集与地质背景	(201)
4.4.3	低阶煤的微观煤岩学特征	(201)
4.4.4	低阶煤的孔隙和裂隙	(202)
4.4.5	低阶煤储层总体评价	(202)
4.5	变形煤(构造煤)的储层特征	(202)
4.5.1	陕西韩城煤储层的地质背景和基本物性	(203)
4.5.2	陕西韩城变形煤的微观储层特征	(205)
4.5.3	重庆中梁山煤储层的地质背景和基本物性	(206)
4.5.4	重庆中梁山变形煤的微观储层特征	(209)
4.5.5	变形煤储层总体评价	(209)
	参考文献	(209)
	图版	(212)

Contents

Introduction

1 Research measures and methods	(1)
1.1 Basic principle of SEM	(1)
1.1.1 Excitation signals of incident electron beam	(1)
1.1.2 SEM structure	(3)
1.1.3 Magnification and resolution ratio	(4)
1.2 X-ray energy spectrum analysis technology	(4)
1.2.1 The generation of X-rays and linear system name	(5)
1.2.2 Concepts about energy spectrum analysis	(5)
1.2.3 Qualitative analysis	(6)
1.2.4 Quantitative analysis	(6)
1.3 The recent progress on SEM	(7)
1.3.1 The development of the electron gun	(7)
1.3.2 Environment SEM	(8)
1.3.3 Field emission SEM	(9)
1.3.4 Focused ion beam SEM	(10)
1.3.5 Quantitative analysis for minerals by SEM	(11)
1.4 Sample preparation method	(11)
1.4.1 Sample preparation with natural fracture	(12)
1.4.2 Argon ion polishing sample preparation	(12)
1.4.3 The conductive layer coating	(13)
1.4.4 The contrast between natural fracture and polished surface	(13)
1.4.5 Shale sample preparation and observing contents	(14)
1.5 Instrument observation and image interpretation	(15)
References	(15)
2 Tight oil and gas reservoir	(17)
2.1 Conventional sand reservoir	(17)
2.1.1 Conventional sand reservoir characteristics	(17)
2.1.2 Types and development of conventional sand reservoir pores	(19)
2.1.3 Yanchang Formation conventional sand reservoir in Ordos basin	(21)
2.2 Tight sand reservoir	(21)
2.2.1 Tight sand reservoir characteristics	(21)
2.2.2 Lower Shihezi Formation tight sand reservoir in north Shaanxi	(23)
2.2.3 Yanchang Formation Chang 7 th tight sand reservoir in Ordos basin	(26)
2.3 Deformed sandstone	(28)
2.3.1 The fracturing of detritus	(29)

2.3.2	The fragmentation of detritus	(29)
2.3.3	Mylonite and striation	(29)
2.4	Conventional limestone reservoir	(29)
2.4.1	Limestone reservoir characteristics	(30)
2.4.2	Lithologic characteristics of Majiagou Formation limestone in north China	(31)
2.4.3	Pore development of Majiagou Formation limestone in north China	(32)
2.5	Tight limestone reservoir	(33)
2.5.1	Lithologic characteristics of Lower Cambrian tight limestone in south China	(33)
2.5.2	Pore characteristics of Lower Cambrian tight limestone in south China	(34)
2.5.3	Organic matter in Lower Cambrian tight limestone in south China	(34)
	References	(35)
	Plates	(38)
3	Shale oil and gas reservoir	(85)
3.1	Microscopic feature of shale petromineralogy	(85)
3.1.1	Shale structure and granularity	(85)
3.1.2	The genetic type of minerals in shale	(85)
3.1.3	The genetic type and microscopic feature of brittle minerals	(86)
3.1.4	The genetic type and microscopic feature of clay minerals	(87)
3.2	Organic maceral and its occurrence in shale	(87)
3.2.1	The maceral classification and identification	(87)
3.2.2	Organic matter occurrence and visual content	(89)
3.3	Pore genesis type and development of shale	(90)
3.3.1	The review of shale pores research	(90)
3.3.2	The morphology-genetic type of shale pore	(91)
3.3.3	Organic matter pores and its reservoir effect	(92)
3.3.4	Mineral pores and its reservoir effect	(94)
3.3.5	Tectonic pores and its reservoir effect	(95)
3.3.6	Other pores and development	(96)
3.3.7	Overall evaluation of shale reservoir pore	(97)
3.4	Marine shale reservoir	(97)
3.4.1	Sample collection and geological setting	(98)
3.4.2	Marine shale lithology	(98)
3.4.3	The genetic types and structure features of minerals in marine shale	(100)
3.4.4	The porosity and permeability of marine shale	(103)
3.4.5	The maceral composition in marine shale	(104)
3.4.6	Organic matter occurrence in marine shale	(108)
3.4.7	The relationship between organic matter and authigenic minerals in marine shale	(109)
3.4.8	Pore types and development in marine shale	(110)
3.5	Lacustrine shale reservoir	(111)
3.5.1	Sample collection and geological setting	(111)
3.5.2	Lithologic characteristics and reservoir features in lacustrine shale	(111)
3.5.3	Organic matter occurrence in lacustrine shale	(111)
3.5.4	Pore types and development in lacustrine shale	(115)
3.5.5	The contrast between lacustrine and marine shale	(115)
3.6	Terrestrial and marine-terrestrial shale reservoir	(116)

3. 6. 1	Sample collection and geological setting	(116)
3. 6. 2	Lithological characteristics of terrestrial and marine-terrestrial shale	(116)
3. 6. 3	Organic matter occurrence in terrestrial and marine-terrestrial shale	(118)
3. 6. 4	Pore types and development in terrestrial and marine-terrestrial shale	(119)
3. 6. 5	Terrestrial and marine-terrestrial shale reservoir features	(120)
References		(120)
Plates		(123)
4	Coal reservoir	(175)
4. 1	Coal reservoir characteristics	(175)
4. 1. 1	Macroscopical coal petrography characteristics	(175)
4. 1. 2	Organic maceral in coal	(176)
4. 1. 3	Minerals in coal	(180)
4. 1. 4	Pores in coal	(181)
4. 1. 5	Fissures in coal	(184)
4. 1. 6	Coal structure	(187)
4. 1. 7	Coal microstructure	(187)
4. 1. 8	Coal fracture morphology	(189)
4. 1. 9	Coal rank and distribution	(189)
4. 2	High rank coal reservoir characteristics	(190)
4. 2. 1	Sample collection and geological setting	(191)
4. 2. 2	High rank coal reservoir characteristics in the south of Qinshui basin	(191)
4. 2. 3	Microscopical petrography characteristics in high rank coal in the south of Qinshui basin	(194)
4. 2. 4	Pores in high rank coal in the south of Qinshui basin	(195)
4. 2. 5	Fissures in high rank coal in the south of Qinshui basin	(196)
4. 2. 6	Overall assessment on high rank coal reservoir in the south of Qinshui basin	(196)
4. 3	Medium rank coal reservoir characteristics	(197)
4. 3. 1	Sample collection and geological setting	(197)
4. 3. 2	Medium rank coal reservoir characteristics in the eastern Ordos basin	(197)
4. 3. 3	Microscopical petrography characteristics in medium rank coal in the eastern Ordos basin	(199)
4. 3. 4	Pore and fissure in medium rank coal reservoir in the eastern Ordos basin	(199)
4. 3. 5	Overall assessment on medium rank coal reservoir in the eastern Ordos basin	(200)
4. 4	Low rank coal reservoir characteristics	(200)
4. 4. 1	Low rank coal features	(200)
4. 4. 2	Sample collection and geological setting	(201)
4. 4. 3	Microscopical petrography characteristics of low rank coal	(201)
4. 4. 4	Pore and fissure in low rank coal	(202)
4. 4. 5	Overall assessment on low rank coal reservoir	(202)
4. 5	Deformed coal (tectonic coal) reservoir characteristics	(202)
4. 5. 1	Geological setting and coal reservoir characteristics in Hancheng in Shaanxi	(203)
4. 5. 2	Microscopical reservoir characteristics of Hancheng deformed coal in Shaanxi	(205)
4. 5. 3	Geological setting and coal reservoir characteristics in Zhongliang mountain in Chongqing	(206)
4. 5. 4	Microscopical reservoir characteristics of Zhongliang mountain deformed coal in Chongqing	(209)
4. 5. 5	The overall assessment for deformed coal reservoir	(209)
References		(209)
Plates		(212)

1 研究手段与方法

扫描电子显微镜（SEM）通常简称为扫描电镜。1965 年英国剑桥科学仪器公司生产了第一台商业化扫描电镜（分辨率达 25nm），它的问世立即受到地质、冶金、生物、材料等技术领域的广泛重视和应用，并一直影响和推动着科学技术的创新和发展。我国石油系统于 1974 年引进第一台扫描电镜，随后迅速扩大了其使用范围，现已普及至各个油田、科研机构及院校，成为石油天然气地质实验室必不可少的仪器设备、常规与非常规油气储层评价的重要手段。

1.1 扫描电镜的基本工作原理

扫描电镜是利用细聚焦的电子束，在样品表面逐点扫描，激发出各种不同功能的电子信号，由探测器选择性地收集、处理所需电子信号，并将信号转换成图像的综合性分析仪器。扫描电镜通常配有能谱仪附件，二者相结合，即可观测微米级至纳米级的形貌结构，也可进行微区元素分析。

1.1.1 入射电子束激发的主要信号

一束高能电子束（ E_0 ）入射到样品表面，与样品相互作用，产生二次电子、背散射电子、吸收电子、阴极荧光、特征 X 射线、俄歇电子等信号（图 1.1），这些信号可以反映样品表面形貌、成分、晶体结构等特征（孙福玉等，1990）。扫描电镜选择性地利用其中的特征信号成像，以达到分析测试的目的。

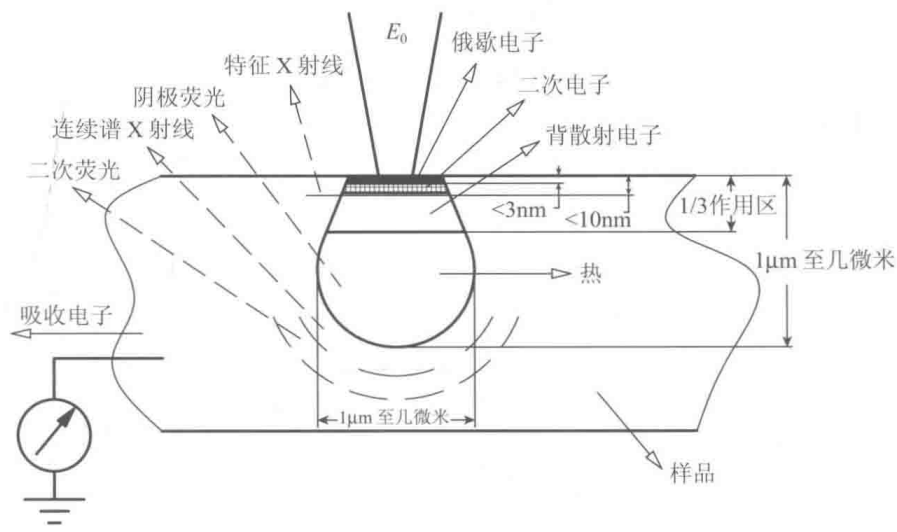


图 1.1 电子束入射深度及激发的信号
(据张大同，2009)

Fig. 1.1 The incident electron beam depth and excitation signals

在扫描电镜镜筒中，电子束通过电磁透镜聚集和电场加速，入射到样品上，高能电子束与样品核外电子或原子核发生多种相互作用并被散射，引起电子束的运动方向或能量（或两者同时）发生改

变，从而产生反映样品不同特征的各种信号。

电子束在样品中的作用范围，不是一个点，而是一个区域，这个区域形状类似梨形，深度和宽度为1μm至几微米（图 1.1）。区域大小与加速电压和样品原子序数有关。原子序数越大，电子穿过单位距离受到的弹性散射越多，对样品的穿透深度越小，相互作用区域越小；加速电压越大，电子束能量越高，则电子束穿透越深，作用区域越大。

样品表面受电子束激发产生二次电子、背散射电子、特征 X 射线、吸收电子、阴极发光、俄歇电子等信号。这些信号的能量、发射深度与用途各有不同（表 1.1），由此构成了扫描电镜的多种功能。

表 1.1 电子束激发的各种信号及其基本特征和用途
Table 1.1 All kinds of electron beam excitation signal characteristics and uses

信号	能量/eV	发射深度/nm	主要用途
二次电子	0 ~ 50	5 ±	形成二次电子图像，研究表面形貌
背散射电子	接近入射电子	1/3 作用区	形成背散射图像，研究表面成分
特征 X 射线	取决于原子序数	3000 ±	被能谱仪所用，检测微区成分
吸收电子	低		研究表面形貌和成分，应用较少
俄歇电子	10 ~ 3000	1 ±	被俄歇谱仪所用，检测轻元素和化学键
阴极发光	1.7 ~ 3.1	变化范围大	研究发光微粒、晶格缺陷

(1) 二次电子 (Secondary Electron, 缩写为 SE)

高能入射电子与样品原子核外电子相互作用，使核外电子电离形成二次电子，其能量为 0 ~ 50eV，发射深度为 5nm 左右。二次电子的产率主要取决于样品表面形貌，其次也受样品组成元素的影响。从形貌上讲，一般情况是样品表面凹的部位二次电子产率低，凸的部位产率高，孔隙、裂隙等空隙没有二次电子产生。从成分上讲，平均原子序数高的部位二次电子产率高，平均原子序数低的部位二次电子产率低。

二次电子经收集、放大、调制等一系列处理后，在荧光屏上形成的图像为二次电子图像 (SEM)。二次电子图像分辨率高（扫描电镜最佳分辨率通常指二次电子图像的分辨率），立体感强，能够真实地反映样品表面形貌结构，是各类储层样品采用最多的成像模式。

(2) 背散射电子 (Back Scattered Electron, 缩写为 BSE)

背散射电子是被原子核反弹回来的一部分入射电子，包括弹性背散射电子和非弹性背散射电子。某些电子可能仅受单次（或有限的几次）大角散射，即刻反转过来，离开样品，基本保持入射电子能量，通常称其为弹性背散射电子。还有些电子在样品中损失了不同程度的能量，经过多次非弹性散射，损失能量越来越多，方向也明显改变，这些称为非弹性背散射电子。

背散射电子产率主要取决于样品各部位的平均原子序数，其次也与电子束与样品的入射角有关，原子序数越大，产率越高，样品表面凸起部位，背散射电子也增多。由背散射电子形成的图像称为背散射图像，其分辨率比二次电子图像低。背散射模式多用来观察研磨、抛光后的平整样品，主要反映样品表面成分的分布特征。氩离子抛光后的页岩样品中，有机质与矿物质平均原子序数相差较大，故便于区别。

(3) 特征 X 射线 (Characteristic X-ray)

轰击样品表面的电子，若其能量超过样品中某一元素原子外层电子的激发能，则外层电子因吸收入射电子的能量而发生能级跃迁，跃迁的同时伴随 X 射线光量子发射。X 射线具有波动性和粒子性，即有波长和能量。不同元素发射的 X 射线的波长和能量不同，各种元素特有的 X 射线称为特征 X 射线，通过测定特征 X 射线的波长和能量即可测定元素成分和含量。特征 X 射线的产率取决于原子序数和原子壳层结构，发射深度为 3000nm 左右。扫描电镜附件能谱仪即接收特征 X 射线，依据其能量大小分析元素含量。

(4) 吸收电子 (Absorbed Electron, 缩写为 AE)

电子束轰击样品表面时被样品吸收了的电子即为吸收电子。一般把从样品到地面的电流作为吸收电子信号。吸收电子的能量很低,其产率与二次电子和背散射电子互补。吸收电子图像与二次电子图像和背散射电子图像结合,可以用来研究样品表面的形貌和成分。吸收电子的分辨率为 100 ~ 1000nm,也可成图像,但很少使用。

(5) 俄歇电子 (Auger Electron)

当样品受到电子束轰击后,若从原子的内层溅射出一个电子,留下的空位必由高能级的电子补充,在这跃迁过程中释放能量,该能量可再导致一个外层电子释放出来,此电子即为俄歇电子。

实际上,特征 X 射线与俄歇电子是在作用区内同时产生的,但两者在后期出射样品的过程不同。特征 X 射线除去被样品表面吸收外,发生非弹性散射的几率很低,因此离开样品时没有能量损失;而俄歇电子,发生非弹性散射的机会多,能量损失大。俄歇电子主要来自样品表面 2 ~ 3 个原子层,深度范围为 0.5 ~ 2nm,是材料表面化学分析的主要信号。俄歇电子是俄歇电子能谱仪采用的信号,多为单独的仪器设备。扫描电镜可配备俄歇能谱仪,但配备得很少。

(6) 阴极发光 (Cathodeluminescence)

电子束照射样品表面时产生的发光现象称为阴极发光。样品有无发光现象取决于其中是否含有发光微粒。有些扫描电镜上安装双目实体显微镜,可以直接观察样品的阴极发光。

阴极发光光子的能量很小,激发体积较大,因此阴极发光的图像分辨率低,大约为 1000nm 左右。阴极发光可以用来研究矿物中的发光微粒、半导体材料中的晶格缺陷、金属中的夹杂物等。分辨率低的扫描电镜有时配备阴极发光附件。

1.1.2 扫描电镜的结构

扫描电镜的硬件由电子光学系统 (镜筒)、信号检测和图像显示系统、真空和电源系统组成。不同生产厂家、不同型号的硬件系统略有差异,基本结构单元如图 1.2 所示。

(1) 电子光学系统 (镜筒)

电子光学系统由电子枪、电磁透镜、扫描线圈、样品室组成。其作用是获得扫描电子束,激发样品的各种信号。

电子枪的功能是提供一束高能聚焦电子束,目前有 3 种类型的电子枪——钨灯丝电子枪、六硼化镧电子枪和场发射电子枪。扫描电镜常用的是钨灯丝电子枪和场发射电子枪。

电磁透镜的功能是缩小、放大电子束斑,聚光镜 (第一透镜)、透镜 (第二透镜)、末透镜 (物镜) 为担任不同功能的电磁透镜。如第一、第二透镜的功能是使电子枪发射的束斑逐级缩小,把原来直径为几微米的电子束斑缩小成只有几纳米的细小束斑。

偏转系统 (也称扫描线圈) 的功能是使电子束偏转,并在样品表面做有规则的扫描动作,同时与显示器上的扫描动作保持严格同步,还可改变入射电子束在样品表面的扫描幅度,以获得不同放大倍率下的扫描图像。

样品室放置观测样品,同时安装有各种探测器,最常用的探测器有二次电子探测器、背散射电子探测器、特征 X 射线探测器等。

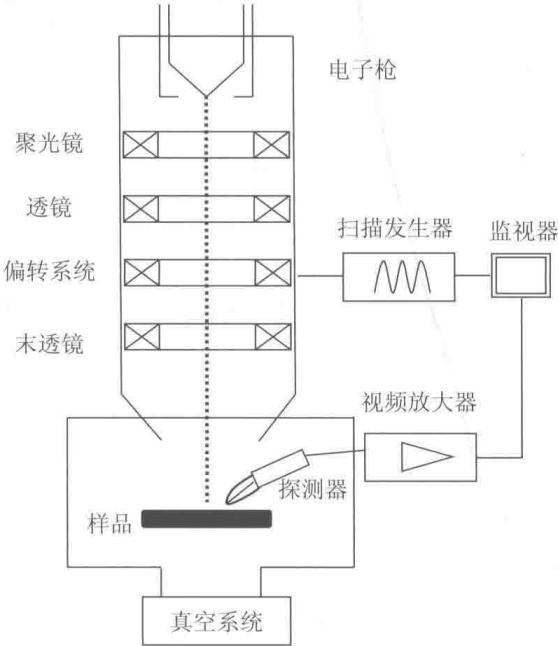


图 1.2 扫描电镜结构示意图
Fig. 1.2 The structure diagram of SEM

(2) 信号检测和图像显示系统

此系统的功能是检测并选择性地采集由样品产生的物理信号，然后进行视频放大，送入显示系统并在屏幕上成像。信号检测和显示系统由各种类型的探测器、放大器、电子信息处理单元、显示器及相应的记录设备组成。

(3) 真空和电源系统

真空系统用来满足镜筒真空度的要求，确保电子束畅通无阻地到达样品，避免电子枪氧化，提高电子枪寿命。真空系统由机械泵、分子泵、离子泵及各种真空阀和真空检测单元组成。

电源系统由一系列变压器、稳压器及相应的安全控制线路组成，为电镜各部分提供稳定可靠的电源。一般来说，扫描电镜需要配不间断电源（UPS），防止意外断电对电镜造成损伤。

1.1.3 放大倍率和分辨率

放大倍率和分辨率是扫描电镜的两个重要性能指标，日常测试工作用得也很多。

(1) 放大倍率

放大倍率（放大倍数）可分为3种：仪器最高放大倍率，图像放大倍率，有效放大倍率。

仪器最高放大倍率只是扫描电镜的一种放大能力，即电子束在样品表面扫描的最小距离。只有特制的样品会用到最高放大倍率，一般测试样品用得很少，因为此倍率下很难获得清楚的图像。

图像放大倍率是扫描显示的线形尺度与样品上的实际长度之比，即：图像放大倍率 = 放大后的线性长度 ÷ 图像实际长度。图像放大倍率也就是工作中拍摄照片用的放大倍率，即通常所说的放大倍数，在多数扫描电镜照片上都有记录，并显示线段比例尺。照片放大或缩小后，拍摄时的放大倍率已失去意义。线段比例尺随照片的缩放而缩放，使用方便，故扫描电镜照片需要标记和保持线段比例尺。

扫描电镜的图像是否清晰，与人眼的分辨率有关。人眼分辨率为0.2~0.3mm。观测图像达到人眼可分辨时需要的放大倍率为有效放大倍率。检测扫描电镜性能时常要计算有效放大倍率（李香庭，2006），日常测试工作中拍摄所用的放大倍率与有效放大倍率等同。

(2) 分辨率

分辨率指能够分开的两个物体之间的最小距离，是衡量扫描电镜性能优劣的一个综合性技术指标。20世纪60年代最初的商品扫描电镜（钨灯丝）的分辨率为25nm，现今中高档钨灯丝扫描电镜的分辨率达3~6nm。场发射扫描电镜的分辨率小于1nm，比钨灯丝扫描电镜提高了一个数量级之多，目前商品场发射扫描电镜的仪器最高分辨率达0.1nm。

几种常见微观研究手段的分辨率范围分别为：微米CT扫描为微米级，纳米CT扫描为几十至上百纳米，聚焦离子束扫描电镜与纳米CT相当。扫描电镜的分辨率是目前各种微观测试手段中最好的。

对扫描电镜而言，分辨率首先取决于整个仪器的设计，诸如电子光学系统的设计、高压的稳定性、电子透镜的磁性能等。当一台扫描电镜制造完成以后，就规定了这台仪器所能达到的最优分辨率，通过分辨率标样（如碳片蒸金颗粒）来测量（周剑雄等，2006）。日常工作中，实际的分辨率可能时高时低，这与仪器的调试对中状态、使用条件和环境等诸多因素有关。地质类样品一般很难实现仪器最优分辨率。

1.2 X射线能谱分析技术

如1.1.1节所述，特征X射线是入射电子与样品作用后发射出来的一个物理信号（图1.1），是微区元素分析的基础。利用晶体衍射分光检测感兴趣区的特征X射线波长，进行元素分析的称为波长色散谱仪（简称波谱仪，缩写为WDS），利用锂漂移硅探测器检测特征X射线能量进行元素分析的称为能量色散谱仪（简称能谱仪，缩写为EDS）。能谱仪因为分析区域小、速度快、操作简单、灵

敏度高等优点被广泛使用，是扫描电镜的必配附件。

1.2.1 X射线的产生和线系命名

当高能电子进入样品后，受到原子的非弹性散射，将其能量传递给原子而使其中某个内层电子被电离，并脱离该原子，内壳层上出现一个空位，原子处于不稳定的高能激发态，一系列的外层电子向内层空位跃迁，同时产生特征X射线和俄歇电子，释放多余能量。

核外电子分布在K、L、M、N壳层上，如图1.3所示。特征X射线能量等于在跃迁过程中相关壳层间的临界激发能之差(E_c)。例如，L层电子向K层空位跃迁发射的X射线能量 $E_c = E_K - E_L$ 。由于不同原子的K层与L层之间的能量差不同，所以特征X射线反映了不同原子内部壳层结构的特征，因此称为特征X射线。

当K层电子受激发，会有外层的电子跃迁到K层上填补空位，产生谱线为K线系。K壳层之外有3个壳层，如果L层电子发生跃迁填补空位，产生谱线为 K_α ，M层电子发生跃迁填补空位，产生谱线为 K_β 。以此类推，如果L层电子受激发，M层和N层电子填补空位，产生谱线为 L_α 与 L_β 。

原子序数 $Z > 10$ 的元素，K系包括 K_α 和 K_β 谱线； $Z > 20$ 的元素除去K系外还有L系谱线；原子序数 $Z > 50$ 的元素，有M线系的出现。随着原子序数增加，原子壳层组成越来越复杂，被激发产生的特征X射线由K系向L和M系过渡（张大同，2009）。

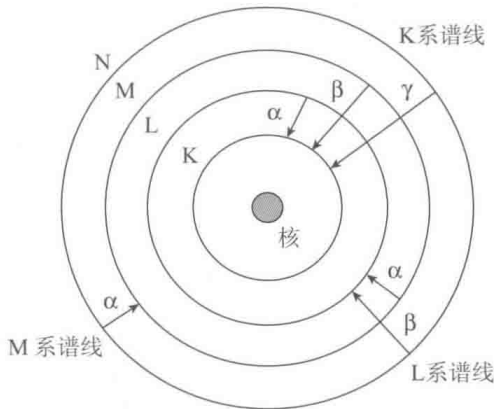


图 1.3 原子内部壳层与 X 射线线系示意图
Fig. 1.3 The diagram of the internal shell atoms and X-ray linear system

1.2.2 能谱分析的几个基本概念

能谱是扫描电镜非常重要的一个附件，尤其是观测地质类样品离不开能谱的配合。欲合理而有效地用好能谱，需要了解一些基本概念和使用过程中应注意的问题。

(1) 计数率 (Acquisition Rate)

计数率指的是系统每秒处理的X射线光子数，单位为cps (count per second)。为了定性或定量分析，必须采集数万个计数，如果计数率太低则需要延长采集时间。导致计数率低的因素有以下几个：①束流或束斑尺寸，增加束流或束斑尺寸可获得较高的计数率；②样品原子序数，原子序数低则计数率也相应较低；③工作距离，不同的能谱厂家设定的最佳工作距离会有所不同，有15mm、10mm不等，越接近最佳工作距离计数率越高；④是否有遮挡，如果样品高低不平，由于遮挡作用低处的计数率会较低，同样，背对探测器一方的计数率也会较低。

(2) 采谱时间 (Acquisition Time)

在定量分析时，从统计意义考虑，必须采集足够的计数。若计数率为1000cps，采谱时间一般设定为100s。当样品中有含量小于1%的微量成分时，应加长采谱时间，可以设定为200s以上。在定性分析时，可以设定几十秒甚至更短的时间。采谱时间一般设定为活时间，可以人为干预，在采谱过程中也可以根据需要随时停止。

(3) 死时间与活时间 (Dead Time and Live Time)

通常探测器接收大量的X射线光子，但脉冲处理器在某一时间内只能处理一个先期到达的计数脉冲，通道处于关闭状态，拒绝下一个到达的计数脉冲进入，并将其排斥掉，反而造成输出计数率下降，这个占用时间称为“死时间”，简称“DT” (Dead Time)。与DT对应，系统存在“活时间”，简称“LT” (Live Time)，这是系统等待接收和处理信号的时间区段，采谱设定的时间通常是LT。采谱

的真实时间为 LT、DT 之和（张大同，2009），DT 越长，系统造成有用信号的损失越大，采谱时最好控制计数率使 DT 小于 20%。

(4) 和峰 (Sum Peaks)

如果计数率过高，就会出现两个或几个光子同时到达的现象，处理器无法分辨它们，就计入几个光子的能量之和，形成和峰，这是一种伪峰。和峰出现在主峰右侧，能量为主峰的整数倍，定性分析时应把它剔除。采谱时应避免计数率过高，防止和峰产生，一般情况下，计数率为 1000 ~ 2000cps 较为合适。

(5) 逃逸峰 (Escape Peaks)

逃逸峰也是一种伪峰。由于一些进入探测器的光子撞击硅晶体而产生 Si 的 X 射线，能量是特征 X 射线能量减去 Si 的 K_{α} 的能量 (1.74keV)。只有入射 X 光子能量大于 Si 的元素才能产生逃逸峰。逃逸峰相对于产生它的母峰永远只是很小的比例，能谱软件中都有相应的功能去除伪峰。

1.2.3 定性分析

定性分析就是要识别和标定能谱中出现的所有谱峰分别属于哪个元素，其依据是识别元素的特征 X 射线的能量。各种元素的 K、L、M 线系的标准谱峰已经存储在分析软件中，在采谱过程中只需应用自动识别 (Auto ID) 功能，软件自动标定每个谱峰对应的元素。

由于谱峰有一定的宽度，相邻谱峰会发生重叠，分析时要注意识别，表 1.2 为常见的部分重叠谱峰。重叠峰通常较宽，且形状不对称，与单元素的 K、L、M 线系难以完全对应。当有重叠峰出现时，要适当增加采谱时间，注意观察其他线系的峰是否出现。例如，若要识别元素 S 的谱峰处是否有 Pb，可增加采谱时间，积累较多计数，如果观察到 Pb 的 L 线系谱峰出来，则说明有 Pb 存在。

定性分析时最好提前了解一下样品的基本元素组成，对样品里有什么元素做到心中有数，这样有利于进行准确的定性分析。定性分析中要设置合适的条件，如工作距离、束斑直径、计数率及采谱时间等，应特别注意伪峰的识别与剔除。

表 1.2 常见重叠谱峰及其能量
Table 1.2 Common overlapping spectral peaks and its energy

TiK _α (4.51)	SK _α (2.31)	AlK _α (1.49)	SiK _α (1.74)	MnK _α (5.90)	CK _α (0.28)
BaL _α (4.47)	MoL _α (2.29)	BrL _α (1.48)	TaM _α (1.71)	CrK _β (5.95)	KL _α (0.27)
	PbM _α (2.35)		WM _α (1.77)		

注：括号中的数字为谱峰能量，能量单位为 keV。

1.2.4 定量分析

在相同收谱条件下比较谱峰强度 (I_s) 和该纯元素的谱峰强度 (I_0)，即为该元素的含量 (K_i):

$$K_i = I_s/I_0 \tag{1.1}$$

式 (1.1) 为理想情况。实际上样品产生的 X 射线经探测器到最终形成谱峰是一个复杂的过程，谱线强度除与元素含量有关外，还受原子序数、吸收效应、二次荧光等因素的影响，故定量计算时必须进行修正。

(1) 原子序数修正

在电子束能量确定的条件下，不同原子序数激发特征 X 射线光子（也称 X 光子）的效率不同，原子序数低的元素原子内层电子的结合能低，激发率高；原子序数高的元素原子内层电子结合能高，激发率低。同样条件下，含量相同的两种元素，原子序数低的元素被激发的 X 射线光子数量多，原子序数高的元素被激发的 X 光子数量少，定量计算时要进行修正，这种原子序数修正称为 Z 修正。

(2) 吸收修正

特征 X 射线光子被激发出来后，要在试样内运行一定距离才能逸出，进而被探测器接收。X 光