

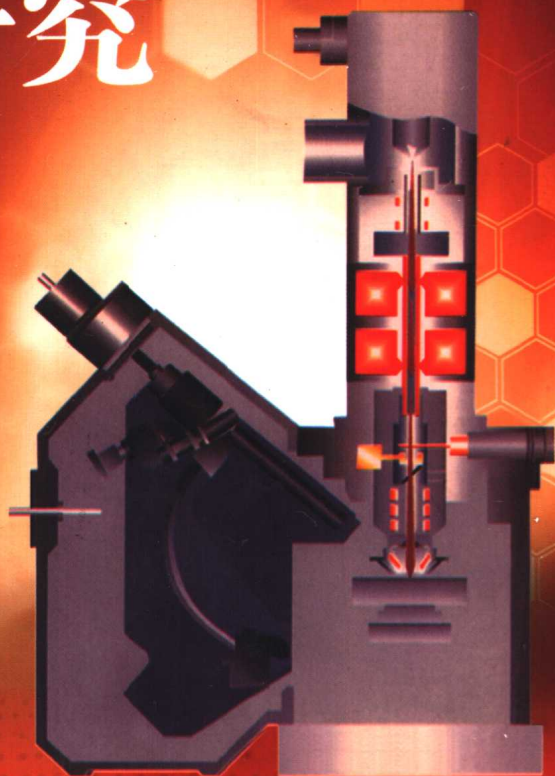


国家科学技术学术著作出版基金
煤炭科学研究总院西安分院

资助出版

中国煤的 扫描电子 显微镜研究

张 慧 李小彦 郝 琦
何德长 庄 军 著



地质出版社



国家科学技术学术著作出版基金
煤炭科学研究总院西安分院

资助出版

中国煤的扫描电子显微镜研究

张 慧 李小彦 郝 琦 何德长 庄 军 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书是利用扫描电子显微镜来研究煤的一部专著，是作者多年分析测试工作和多项科研成果的积累与总结。

全书共分7章，首先概述了研究方法，然后介绍了煤的物质组成，通过对有机显微组分、特殊煤种、矿物质不同层次及不同角度的观察，揭示出煤的许多新成分、新现象，最后，全面而系统地研究了煤的孔隙、裂隙和煤体结构，论述了原生煤和变形煤的储层特征。该书内容丰富，涉及众多学科和领域，并对一些问题的分析具有新思路、新认识、新见解。

本书可供从事煤地质、微古生物、矿井瓦斯、煤岩煤质及煤利用、煤层气地质、石油天然气地质等方面的科研技术人员和大专院校师生，以及从事微观分析测试的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

中国煤的扫描电子显微镜研究 / 张慧等著. -北京: 地质出版社, 2003.7
ISBN 7-116-03807-8

I. 中… II. 张… III. 煤-研究-中国 IV. TD94

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 022383 号

ZHONGGUO MEI DE SAOMIAO DIANZI XIANWEIJING YANJIU

责任编辑: 王学明 江晓庆

责任校对: 黄苏晔

出版发行: 地质出版社

社址邮编: 北京海淀区学院路 31 号, 100083

电 话: (010) 82324508 (邮购部)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

电子邮箱: zbs@gph.com.cn

传 真: (010) 82310759

印 刷: 北京地大彩印厂

开 本: 787mm×1092mm¹/₁₆

印 张: 9.75 图版: 75 页

字 数: 465 千字

印 数: 1—700 册

版 次: 2003 年 7 月北京第一版·第一次印刷

定 价: 60.00 元

ISBN 7-116-03807-8/T·108

(凡购买地质出版社的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行处负责调换)

前 言

20世纪60年代末,性能较好的商品扫描电子显微镜(以下简称扫描电镜)(分辨率达6nm)投入市场后,很快被地学领域广泛应用,至今已取得了诸多令人瞩目的成果。较早应用扫描电镜进行研究的项目主要是古生物微细结构、微古生物形貌观察和某些生物矿化作用,其后,在月岩、陨石、石英砂、油气储层、矿物形貌与晶面结构等方面做了大量的研究工作。从70年代开始,国外地质学方面的扫描电镜研究专著先后出版(Krinsley, 1973; Derbyshire等, 1978);到80年代,国内研究成果纷纷报道,周剑雄(1980和1988)、谢又予(1984)、陈丽华(1986)、韩宝平(1998)等先后推出专著。扫描电镜的性能和分析技术现已比较完善,不少学科和部门将其作为常规分析测试手段,研究的深度和广度在进一步拓展。

煤作为一种固体可燃有机岩,是我国长期依靠的重要能源,也一直是多学科和多领域研究的对象。随着社会可持续发展的要求,由煤的开采和利用而引起的地质问题、环境问题、资源再生问题等需要解决,进一步揭露和研究煤的物质组成与结构,无疑是解决这些难题的途径之一。近20多年来,在煤田地质学、煤岩学以及正在发展和成熟中的煤层气地质学中,应用扫描电镜从不同角度进行了有益探索和研究:成煤植物细微形貌和解剖结构的观察(叶道敏, 1985; Herendeen, 1991; 何德长, 1995等);菌藻类化石与病毒化石的发现与研究(潘随贤, 1983; 庄军, 1987; 余江宾等, 1991);煤中矿物质的形态观察与微区分析(Ward, 1992; Singh, 1993; 任德贻等, 1992);煤中孔隙和裂隙的剖析(Gan, 1972; 郝琦, 1987; 张慧等, 2001);变形煤显微构造的揭示(吴俊, 1994; К и р ю к о в, 1994; 张慧, 1998)等等。近年出版的有关煤的研究专著,如《中国煤岩学》(韩德馨等, 1996)、《中国煤岩图鉴》(陈佩元等, 1996)、《中国煤岩学图鉴》(中国煤田地质总局, 1996)和有关刊物文献中,多附有数量不等的扫描电镜图版。此外,利用透射电镜和电子探针研究煤的报道(Oberlin, 1980; MaCartney, 1982; Ward, 1999; 秦勇, 1994)也有不少。总的来看,以往的研究虽取得不少进展,但比较零散和局限,有些方面的研究工作仅是开始,有些研究结果仍需再探讨。到目前为止,国内外尚未出版过利用扫描电镜研究煤的专著。

作者在地质学领域,长期从事煤岩煤质、沉积、岩石矿物、煤层气、显微构造等方面的科研和电子显微镜分析测试工作,应用扫描电镜观察和研究了我国不同成煤时代、不同地区、不同煤级、不同煤体结构的煤样1500余块,拍摄照片16600余张,积累了较丰富的第一手资料。本书既是多年测试结果和科研成果的提炼与升华,又是集体劳动和智慧的凝聚。作者将以往煤的扫描电镜研究工作和成果完整化、系统化和理性化,首次推出煤的扫描电镜研究专著,意在实现已有研究成果的使用价值,使其在科研和生产中发挥积极作用,同时也开拓煤的研究广度和深度,为以后的深层次研究奠定基础。

微观测试过程的每一个环节都对其结果有影响,作者熟悉并亲手操作不同型号的扫描电镜,剔除了取样、制样、喷镀及镜下荷电效应等造成的假象。本书以相关各学科理论为基础,综合宏观地质资料和旁证测试,始终把握微观研究的真实性、重复性和合理性,逐步认识煤的各种扫描电子显微图像。研究内容涉及煤田地质学、煤岩学、植物学、微古生物学、沉积学、矿物学、选煤学、地质构造学、瓦斯地质和煤层气地质学等基础学科和应用学科。

全书共分7章,第1章简要介绍了各种煤样的特殊处理和研究工作流程中应注意的问题。第2、3章研究煤的有机组分,首先建立了有机组分识别标志。通过不同层次、不同角度的观察,揭示出有机显微组分的许多新特征,描述和确定了数十种成煤古植物和低等生物(菌藻类)新属(种)。第4章研究煤中矿物质,按成因和化学组成对矿物进行分类与描述;描述了30多种煤中常见矿物,划分出6种成因的粘土矿物,4种成因的硫化铁矿物和氧化硅矿物,3种成因的方解石;讨论了矿物质在煤化过程中的变化和难选矿物质的成因、类别、区域分布等。第5、6章研究煤的孔隙和裂隙,将煤孔隙的成因类型划分为4大类9小类,阐述了各类孔隙的储集性、连通性、演变规律及其在煤储层中的作用,分析了气孔的成因,讨论了气孔与显微组分、煤级、煤沉积环境的关系。将煤田地质学中的内生裂隙和外生裂隙进一步划分为7小类,借鉴金属学中位错密度的计算方法估算了煤中裂隙密度,分析了有机显微组分、组分厚度、矿物质、煤变质程度等内在因素对裂隙发育的影响。以煤的孔隙-裂隙系统研究为基础,建立了煤层气储运模式。第7章研究煤体结构,通过对原生煤微米级断口形状的描述,深化了对煤的层状结构的认识;鉴别变形煤的显微构造10多种,讨论了煤层的变形差异、渗透性及瓦斯突出等问题。

图版排序与文字部分大体一致,中文说明与图同版,英文说明单独排在文字部分的最后。样品地质时代以野外采样单或送样单记录的为准,有些是按聚煤期记录,有些按纪或世记录。

全书由张慧主笔和编排;李小彦参加了第2、3章的编写并修改、校对了全书;郝琦参加了第5章和部分图版说明的编写;何德长参加了第2章的编写;庄军参加了第3章的编写;图版由张慧和郝琦拍摄。

中国工程院韩德馨院士浏览了全书图版,并对主要内容提出了宝贵意见。中国地质科学院周剑雄研究员引导作者掌握、应用电子显微分析技术,热情帮助和支持本书的出版。西安科技大学王晓刚教授提供了系统的变形煤样品及相关资料,并审阅了部分书稿。煤炭科学研究总院西安分院(作者所在单位)杨锡禄、李濂清、张泓3位研究员对本书的完稿和出版给予了指导和帮助;张新民研究员、白清昭研究员、余江滨高级工程师等提供了以往积累的照片和研究成果。山西大同矿物局四台矿李智慧总工程师、太原理工大学周安朝教授等提供了样品。吴亚利洗印了大部分图版。在此,作者一并致以真诚的谢意。

囿于作者的水平和条件,书中难免有不妥和错误,敬请读者予以指正。扫描电镜在煤地质、煤利用、煤层气等领域应用前景广阔,煤的微观世界丰富多彩,很多现象和问题还有待揭露与探讨。

目 录

前 言

| | |
|-----------------------------|------|
| 1 研究方法概述 | (1) |
| 1.1 研究手段 | (1) |
| 1.1.1 扫描电子显微镜结构与成像原理 | (1) |
| 1.1.2 扫描电子显微镜各种信息及其用途 | (2) |
| 1.2 研究对象的特点 | (4) |
| 1.3 扫描电子显微镜研究煤的优势 | (5) |
| 1.4 研究工作流程 | (5) |
| 1.4.1 样品制备 | (5) |
| 1.4.2 上机观察 | (6) |
| 1.4.3 图像解译 | (6) |
| 1.5 扫描电子显微镜与煤岩光学显微镜比较 | (7) |
| 1.6 样品来源与产地 | (8) |
| 2 煤的有机显微组分 | (10) |
| 2.1 有机显微组分的识别标志 | (10) |
| 2.2 镜质组 | (10) |
| 2.2.1 结构镜质体 | (11) |
| 2.2.2 无结构镜质体 | (13) |
| 2.2.3 碎屑镜质体 | (14) |
| 2.3 惰质组 | (14) |
| 2.3.1 丝质体和半丝质体 | (15) |
| 2.3.2 酸浸解丝炭 | (15) |
| 2.3.3 粗粒体和微粒体 | (20) |
| 2.3.4 碎屑惰质体 | (20) |
| 2.4 壳质组 | (20) |
| 2.4.1 孢子体 | (21) |
| 2.4.2 角质体 | (21) |
| 2.4.3 树脂体 | (21) |
| 2.4.4 木栓质体 | (21) |
| 2.4.5 碎屑壳质体 | (22) |
| 2.5 低等生物 | (22) |
| 2.5.1 菌类体 | (22) |
| 2.5.2 藻类体 | (23) |
| 2.5.3 后生低等生物和不明析出物 | (23) |
| 2.6 不同煤级煤的有机显微组分 | (23) |
| 2.6.1 泥炭和褐煤 | (23) |

| | | |
|----------|----------------------------|-------------|
| 2.6.2 | 低煤级烟煤 | (26) |
| 2.6.3 | 高煤级烟煤 | (26) |
| 2.6.4 | 无烟煤 | (26) |
| 2.7 | 不同地区、不同时代煤的有机显微组分 | (27) |
| 2.7.1 | 早古生代煤 | (27) |
| 2.7.2 | 早石炭世煤 | (27) |
| 2.7.3 | 华北石炭—二叠纪煤 | (28) |
| 2.7.4 | 华南晚二叠世煤 | (29) |
| 2.7.5 | 晚三叠世煤 | (30) |
| 2.7.6 | 西北早—中侏罗世煤 | (31) |
| 2.7.7 | 东北晚侏罗世—早白垩世煤 | (32) |
| 2.7.8 | 第三纪煤 | (33) |
| 3 | 特殊煤种 | (34) |
| 3.1 | 残植煤 | (34) |
| 3.1.1 | 江西乐平、浙江长广树皮残植煤 | (34) |
| 3.1.2 | 辽宁抚顺琥珀煤和煤精 | (35) |
| 3.2 | 腐泥煤 | (36) |
| 3.2.1 | 腐泥煤的有机显微组分和分类 | (37) |
| 3.2.2 | 腐泥煤的物化性质 | (37) |
| 3.3 | 重点矿区腐泥煤特征 | (40) |
| 3.3.1 | 山西浑源腐泥煤 | (40) |
| 3.3.2 | 山西蒲县腐泥煤 | (41) |
| 3.3.3 | 贵州水城腐泥煤 | (41) |
| 3.3.4 | 甘肃窑街腐泥煤 | (42) |
| 3.3.5 | 山西大同腐泥煤 | (42) |
| 4 | 煤的无机显微组分——矿物质 | (43) |
| 4.1 | 煤中矿物质的扫描电镜研究 | (43) |
| 4.2 | 煤中矿物质分类与成因 | (43) |
| 4.2.1 | 同生矿物 | (44) |
| 4.2.2 | 后生矿物 | (45) |
| 4.3 | 粘土矿物显微形态特征与成因分析 | (46) |
| 4.3.1 | 碎屑粘土矿物 | (46) |
| 4.3.2 | 胶体化学成因的粘土矿物 | (47) |
| 4.3.3 | 硅酸盐碎屑矿物风化的粘土矿物 | (47) |
| 4.3.4 | 火山灰蚀变的粘土矿物 | (47) |
| 4.3.5 | 充填空隙的后生粘土矿物 | (48) |
| 4.3.6 | 变质作用改造的粘土矿物 | (48) |
| 4.4 | 硫化物矿物显微形态特征与成因分析 | (49) |
| 4.4.1 | 自形晶—半自形晶硫化物矿物 | (49) |

| | | |
|-------|----------------------|------|
| 4.4.2 | 胶体化学成因的硫化物矿物 | (50) |
| 4.4.3 | 具生物组构的黄铁矿 | (50) |
| 4.4.4 | 变质作用改造的硫化物矿物 | (51) |
| 4.4.5 | 有机硫的微区分析 | (51) |
| 4.5 | 碳酸盐矿物显微形态特征与成因分析 | (51) |
| 4.5.1 | 自生碳酸盐矿物 | (52) |
| 4.5.2 | 后生常温方解石和热液方解石 | (52) |
| 4.5.3 | 其他碳酸盐矿物 | (53) |
| 4.6 | 氧化硅矿物显微形态特征与成因分析 | (54) |
| 4.6.1 | 碎屑石英 | (54) |
| 4.6.2 | 胶体化学成因的氧化硅矿物 | (54) |
| 4.6.3 | 后生常温石英和热液石英 | (55) |
| 4.7 | 其他矿物 | (55) |
| 4.7.1 | 含水硅酸盐矿物 | (55) |
| 4.7.2 | 氢氧化物矿物 | (56) |
| 4.7.3 | 硫酸盐矿物 | (56) |
| 4.7.4 | 其他表生矿物 | (56) |
| 4.8 | 不同煤级煤的矿物质特征 | (56) |
| 4.8.1 | 褐煤、烟煤的矿物质特征 | (56) |
| 4.8.2 | 无烟煤的矿物质特征 | (57) |
| 4.9 | 难选煤中的难选矿物质特征 | (58) |
| 4.9.1 | 矿物质与有机质接触形式 | (59) |
| 4.9.2 | 难选矿物质赋存状态 | (59) |
| 4.9.3 | 难选矿物质种类、成因及其区域分布 | (59) |
| 5 | 煤的孔隙 | (62) |
| 5.1 | 概述 | (62) |
| 5.1.1 | 煤的双重孔隙系统 | (62) |
| 5.1.2 | 煤孔隙、裂隙研究方法 | (62) |
| 5.2 | 煤中孔隙的成因类型 | (64) |
| 5.2.1 | 原生孔 | (64) |
| 5.2.2 | 后生孔 | (65) |
| 5.2.3 | 外生孔 | (65) |
| 5.2.4 | 矿物质孔 | (66) |
| 5.3 | 煤中气孔的发育特征、分布规律及其成因分析 | (67) |
| 5.3.1 | 气孔的形貌特征 | (67) |
| 5.3.2 | 气孔与煤岩有机显微组分的关系 | (68) |
| 5.3.3 | 气孔与煤级的关系 | (69) |
| 5.3.4 | 气孔与煤沉积环境的关系 | (71) |
| 5.3.5 | 气孔及其破裂与连通的成因分析 | (72) |

| | | |
|----------|---------------------|-------------|
| 5.3.6 | 煤中气孔与焦炭气孔的比较 | (73) |
| 5.4 | 孔隙的演变 | (73) |
| 5.5 | 孔隙在煤储层中的作用 | (74) |
| 5.5.1 | 孔隙的储集性 | (74) |
| 5.5.2 | 孔隙的连通性和渗透性 | (75) |
| 5.5.3 | 不同级别孔隙对煤储层的作用 | (75) |
| 5.6 | 煤孔隙的研究意义 | (76) |
| 6 | 煤的裂隙 | (77) |
| 6.1 | 裂隙的宏观研究 | (77) |
| 6.2 | 裂隙的扫描电镜研究 | (78) |
| 6.3 | 裂隙的成因类型 | (78) |
| 6.3.1 | 内生裂隙及其发育特征 | (79) |
| 6.3.2 | 外生裂隙及其发育特征 | (81) |
| 6.4 | 裂隙密度与网络 | (82) |
| 6.4.1 | 裂隙密度的计算 | (82) |
| 6.4.2 | 微区裂隙密度与网络 | (84) |
| 6.4.3 | 统计裂隙密度与网络 | (85) |
| 6.5 | 影响裂隙发育的内生因素 | (87) |
| 6.5.1 | 有机组分的影响 | (87) |
| 6.5.2 | 矿物质的影响 | (88) |
| 6.5.3 | 组分厚度的影响 | (88) |
| 6.5.4 | 变质程度的影响 | (88) |
| 6.6 | 裂隙的演变 | (90) |
| 6.7 | 裂隙成因类型的识别 | (91) |
| 6.8 | 裂隙对煤储层渗透率的贡献 | (91) |
| 6.9 | 裂隙发育程度的预测 | (92) |
| 6.10 | 煤的孔隙-裂隙系统和煤层气储运模式探讨 | (92) |
| 7 | 煤体结构 | (95) |
| 7.1 | 原生煤及其岩石结构特征 | (95) |
| 7.1.1 | 层面和层理 | (95) |
| 7.1.2 | 断口形态 | (96) |
| 7.1.3 | 原生煤的层状结构 | (97) |
| 7.2 | 变形煤及其研究概况 | (97) |
| 7.3 | 变形煤的显微构造 | (98) |
| 7.3.1 | 角砾与褶皱 | (98) |
| 7.3.2 | 碎粒与糜棱质 | (99) |
| 7.3.3 | 滑移面、磨擦面和脱落膜 | (100) |
| 7.3.4 | 变形煤中的裂隙 | (101) |
| 7.4 | 煤层的变形特征 | (103) |

| | |
|-------------------------|-------|
| 7.4.1 组分的变形差异 | (103) |
| 7.4.2 不同煤级煤的变形差异 | (104) |
| 7.4.3 煤层纵向上的变形差异 | (105) |
| 7.4.4 煤层横向上的变形差异 | (106) |
| 7.5 煤体结构的定量参数 | (108) |
| 7.6 煤体结构对煤储层性能的影响 | (110) |
| 参考文献 | (111) |
| 英文目录 | (115) |
| 英文摘要 | (119) |
| 图版英文说明 | (123) |
| 图版及中文说明 | (147) |

1 研究方法概述

1.1 研究手段

研究工作所用仪器主要为 JCSA-733 电子探针(日本电子公司产品),本书大部分图版都是在该仪器上拍摄的。这是一部兼有电子探针微区分析、扫描电子显微镜、反光显微镜等多种功能的大型综合分析仪器。有些研究工作在 JSM-840(配有 EDAX-9100 能谱仪)、JSM-5800(配有 ISIS 型能谱仪)、日立 S-570 等扫描电镜上进行。

研究工作使用的电子显微分析仪器有:扫描电子显微镜(Scan Electron Microscope,通常简称为扫描电镜或 SEM)、电子探针(Electron Probe X-ray Analyzer,简称为 EPA)、X 射线能谱仪(Energy Dispersive X-ray Spectrometer,简称为能谱或 EDX)、透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope,简称为透射电镜或 TEM)等。关于这些仪器的基本结构、成像原理、分析步骤、样品制备等,20 世纪 80 年代出版的有关专著(姚俊恩,1980;周剑雄,1980 和 1988;陈丽华等,1986)中已有较系统的介绍,本书不再赘述。下面仅就应用最多的扫描电镜及其在煤研究方面的特点和优势进行简要说明。

1.1.1 扫描电子显微镜结构与成像原理

扫描电镜由电子光学系统、信息检测系统、扫描系统、真空系统和电源系统组成(图 1-1)。电子光学系统由电子枪(一般为热钨丝)、电磁透镜、扫描线圈、样品室组成,信息检测

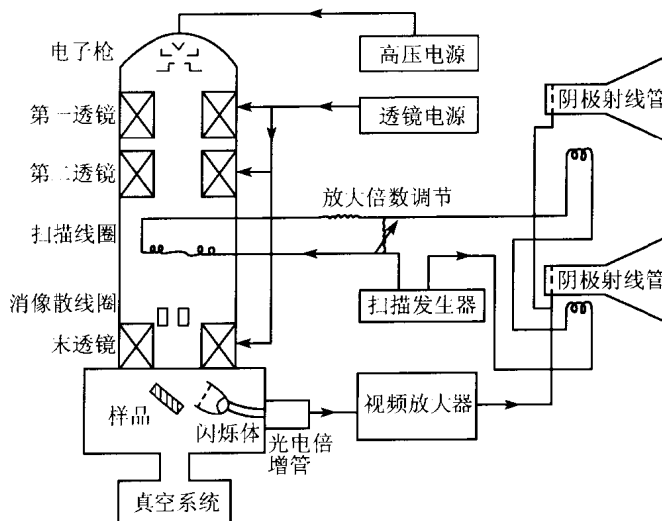


图 1-1 扫描电子显微镜结构示意图

Fig. 1-1 Frame schematic diagram of scan electron microscope

系统由各种类型的探测器、放大器、电信息处理单元、显示器及相应的记录设备组成,扫描系统由扫描信号发生器、扫描放大器组成,这三个系统共同完成扫描电镜的成像过程。真空系统由机械泵、油扩散泵、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,这两个系统是实现扫描电镜功能的基本环境要求。

当给电子枪一定的电压和电流时,便从灯丝发射出一束电子,在加速电压(1~50kV)的作用下,形成直径为5nm左右的高能入射电子束。具有一定能量的入射电子束直接轰击固体样品表面时,从样品中激发出二次电子、背散射电子、特征X射线等电子信息(图1-2),这些信息分别被检测系统和扫描系统收集、处理,使其转变为各种图像,并输送到显示器(荧光屏)上,以供观察、分析、照相等。

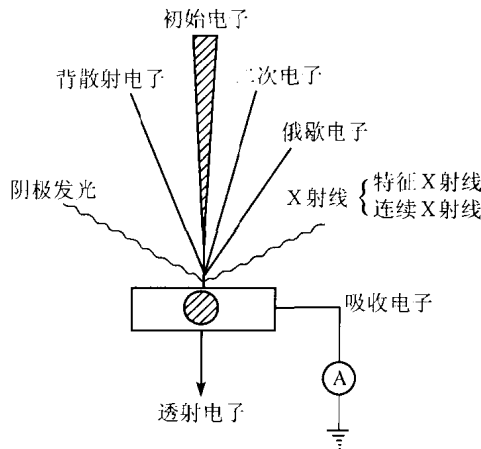


图 1-2 电子束激发的各种信息
Fig. 1-2 Signals excited by electron beam

1.1.2 扫描电子显微镜各种信息及其用途

图 1-2 所示各种信息是样品表面形貌、结构和元素组成的反映。每种信息的形成、特点和用途不尽相同(表 1-1),由此构成了扫描电镜的多种功能。

二次电子及其图像

电子束轰击样品表面时,与原子外层电子进行能量交换所激发出来的电子称为二次电子,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。从成分上讲,原子平均序数高的部位二次电子产率高,原子平均序数低的部位产率低,但成分对二次电子产率影响不大。

二次电子经收集、放大、调制等一系列处理后,在荧光屏上成的像为二次电子图像。二次电子产率高的部位在荧光屏上亮度(或称灰度)大,产率与亮度呈正比,样品不同部位亮暗不同,即在图像上形成反差。如煤层断面上,矿物一般比较突出,平均原子序数也大于其他组分,二次电子产率最高,图像亮度最大。而孔隙、裂隙等没有二次电子产生,亮度最小,图像全黑。

二次电子图像的空间分辨率为 5~6nm,是扫描电子图像中分辨率最高、立体感最强的图像。该图像能够真实而清晰地反映样品表面形貌,并能使粗糙的表面,甚至是空洞中的细微结构显示出来。二次电子图像在研究煤方面应用最多。

表 1-1 电子束激发的各种信息及其基本特征和用途

Table 1-1 Signals excited by electron beam and their basic properties and uses

| 信 息 | 能量 eV | 发射深度 nm | 图像分辨率 nm | 用 途 |
|---------|----------|------------|-------------|-------------|
| 二次电子 | 0~50 | 5± | 5~6 | 研究表面形貌 |
| 背散射电子 | 接近于入射电子 | 较小 | 50~200 | 研究表面形貌和成分 |
| 吸收电子 | 低 | | 100~1000 | 研究表面形貌和成分 |
| 俄歇电子 | 10~3000 | 1± | 数千 | 研究微区轻元素和化学键 |
| 特征 X 射线 | 取决于原子序数 | 3000± | 数千 | 研究微区成分 |
| 阴极发光 | 1.7~3.1 | 变化范围大 | 1000 ± | 研究发光微粒,晶格缺陷 |
| 透射电子 | 接近于入射电子 | 超薄样品 | 0.25 | 研究微粒和晶格结构 |

背散射电子及其图像

当电子束轰击样品表面时,被样品弹射回来的方向不固定的电子称为背散射电子,其能量与入射电子相当或为零电子伏,能量变化大,发射深度小于二次电子。背散射电子的产率主要取决于样品各部位的平均原子序数,其次也与电子束和样品表面入射角的大小有关。原子序数越大,产率越高。样品表面凸起的部位,背散射电子也增多。因此,背散射电子产率实际上是样品表面成分和形态两种因素的综合反映。

背散射电子经收集、处理后,在荧光屏上成的像为背散射电子图像,其分辨率为 50~200nm。利用背散射电子图像,可以研究样品表面成分和形貌,与二次电子图像结合,效果更佳。

吸收电子及其图像

电子束轰击样品表面时,被样品吸收的电子,即为吸收电子。仪器上一般把从样品到地的电流作为吸收电子的信号。吸收电子能量很低,其产率与二次电子和背散射电子互补,即二次电子和背散射电子任一局部的增加,都会引起吸收电子减少。

测得样品与地间的电流,获得吸收电子,经处理后在荧光屏上成的像为吸收电子图像,其分辨率为 100~1000nm。吸收电子图像与二次电子图像和背散射电子图像结合,被用来研究样品表面形貌和成分。

俄歇电子及其谱仪

当样品受到电子束轰击后,若从原子的内层溅射出一电子,留下的空位必由高能级的电子来补充。在这跃迁中释放出能量,这能量可再导致一外层电子溅射出来,此电子即俄歇电子。由于跃迁能量是由被激发原子的结构特征所决定的,所以俄歇电子能谱对于各元素总是特征的。俄歇电子的能量为 10~3000eV,发射深度为 1nm 以内。其产率与原子序数及其原子壳层结构相关,低原子序数的元素产生俄歇电子的几率往往要比产生 X 射线的几率

大很多倍。因此,用俄歇电子能谱法分析轻元素效果较理想,尤其是对样品表面小于 1nm 厚度范围内的化学成分检测更能显示其优势。

特征 X 射线及其谱仪和图像

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 射线光量子的发射。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,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 3000nm 左右。利用特征 X 射线波长的不同作为分析基础的仪器称为 X 射线波谱仪,利用特征 X 射线能量的不同作为分析基础的仪器称为 X 射线能谱仪,这两种谱仪都有分析区域小、速度快、灵敏度高的特点。

若将 X 射线的信号加以转换,即可获得一种表示元素分布情况的 X 射线图像,其图像分辨率为几个微米。在 X 射线图像上,亮点越密的地方,元素含量越高,反之,含量越低。二次电子图像和 X 射线能谱的结合使用,即把微区形貌和成分有机地结合在一起,构成了扫描电镜最有效的分析方法,在实际工作中应用最广。

阴极发光及其图像

电子束轰击样品表面时产生的发光现象称为阴极发光,有些样品也可以激发出红外光或紫外光。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有双目实体显微镜,可直接观察样品的阴极发光。

收集从样品中激发出来的阴极发光光子,把它作为信号源,经处理后在荧光屏上成的像称为阴极发光图像。阴极发光光子的能量很小,激发体积较大,因此阴极发光图像的分辨率低,大约为 1000nm 左右。阴极发光可以用来研究矿物中的发光微粒、半导体材料的晶格缺陷、金属中的夹杂物等。

透射电子及其图像

当样品被制作成很薄的薄膜时,透过薄膜样品的电子即为透射电子。多数情况下,扫描电镜都是厚样品,电子束无法穿透,也就没有透射电子。少数情况下,制取薄膜样品,在样品台下面安装一个透射电子探测器,收集透射电子,经处理后在荧光屏上成像,称为扫描透射电子图像。

扫描电镜上的扫描透射电子图像与透射电子显微镜的透射电子图像(周剑雄,1980)不完全一样,扫描电镜是逐点扫描形成的,透射电镜是照射式的,扫描透射电子图像分辨率最好为 0.25nm,低于透射电子图像(0.1nm \pm)。

本书图版绝大部分为二次电子图像,个别为背散射电子图像和透射电子图像,其他几种图像在实际工作中,主要用来作综合分析。

1.2 研究对象的特点

研究对象为煤,从岩石学的角度来看,煤是一种非均质各向异性的可燃有机岩。对扫描电镜来讲,煤有导电性差、组成复杂、分离困难、结构多变、内容丰富等特点。

煤不像金属那样导电性好,所有煤都导电性差,这是煤的特点之一。样品的导电处理是

扫描电镜研究煤的第一个环节。

从成煤原始质料上讲,高等古植物门类齐全,低等生物种类繁多,它们都参与成煤作用。除有机质外,煤中还有许多无机矿物质,矿物质又有同生、后生、晶质、非晶质等之分。煤的组成复杂且各组分分离困难,这是其特点之二。

不同地质环境中,煤体结构不同,常遇到的煤样有块状、粒状、片状、楔状、粉末状、蜂窝状等,煤体结构多变是煤的特点之三。

煤层经历了沉积、成岩、变质及变形等多种地质作用,每种作用都会在煤层中留下痕迹或标志,如孔隙、裂隙、显微构造等,煤的微观世界丰富多彩,这是其特点之四。

煤的这些特点为扫描电镜提供了广阔的研究天地,本书图版所揭示的很多现象是以往用其他观测手段很难见到的。对这些现象的认识,涉及煤岩学、植物学、微古生物学、沉积学、矿物学、有机地球化学、构造地质学等学科。

1.3 扫描电子显微镜研究煤的优势

与光学显微镜及其他电子显微分析测试仪器相比,扫描电镜具有样品制备简便快速,不破坏和损伤样品,观察视域广,图像景深大,放大倍数范围宽且连续可调,能对样品表面进行多种信息综合分析等特点。这对煤的研究来讲,更显示出扫描电镜的优势。

扫描电镜研究煤的优势之一是可在不破坏、不损伤煤样原始状态的情况下开展研究工作;优势之二是不必进行组分分离,即可进行单组分细微结构的多方位观察;优势之三是对煤体结构不同的各种样品,如受地质构造破坏严重的变形煤,通过采用适当的制样方法即可进行观察;优势之四是光学显微镜无法观察的一些现象,如构造面、组分界面、微米级及其更小的孔隙、裂隙等可在扫描电镜上较方便地观察,并获得优质图像和照片。

1.4 研究工作流程

鉴于上述煤的特点和扫描电镜优势,研究工作大体可分为样品制备、上机观察和图像解译三个步骤。每个步骤的简要过程及其应注意的事项如下。

1.4.1 样品制备

样品制备过程和细节直接影响到观察内容和结果,需要很好地把握。扫描电镜样品制备,总的来说比较简单,一般要求样品大小合适、干燥清洁、基本平整即可。样品种类和结构不同,采取的制样方法不同。多年研究工作中常遇到的煤样有煤岩块样、单组分样、粉煤样等。

1.4.1.1 煤岩块样

从较大的煤岩块样上用小锤子(或用手掰)敲取 $1\sim 2\text{cm}^3$ 的小块,选相对平整的自然断面 $1\sim 2\text{cm}^2$ 作观察面,用吸气球吹去表面附着物,然后对观察面作导电处理,通常是镀金膜(或称金导电层)。对于煤体破坏严重的松散煤样(如碎粒煤、糜棱煤),用锡纸或其他可用作包裹的材料将选好的小块固定,然后镀金导电层,这类样品的每一步操作都应轻拿轻放。对于(光学)反光显微镜观察过的块煤光片或粉煤砖,擦去表面浸油后镀金导电层或碳导电层

也可上扫描电镜观察。

制备扫描电镜煤岩块样时应注意两个事项,一是不能拿起块样就敲,须先做宏观描述,划分出宏观煤岩类型,并进行详细观察和记录,尽可能多地获取宏观信息,这是上机观察和图像解译的基础;二是观察面不能随意选取,扫描电镜小块样不管是用手掰开的,还是用锤子敲开的,都是机械断裂的过程,在此过程中,样品优先沿着内部已有的各种界面(层面、组分界面、裂面、滑移面、磨擦面等)断开,在制取煤岩块样时这些界面的出现是不可避免的。因此,应仔细观察多个断面的表面特征,尽可能选取垂直层理的新鲜断面作扫描电镜的观察面。宏观上,新鲜断面参差不齐,棱角锋利,而煤中原有界面比较平整。有时根据研究目的,也可选取已有的某种界面。

1.4.1.2 单组分样

工作中会遇到要对煤岩单组分样进行观测,对经过挑选(人工或化学方法)的单组分样,根据研究目的作不同处理。欲对镜质组或惰质组进行单组分观察时,人工挑选一般可达到目的;欲对丝炭进行解剖结构观察时,要作酸浸解处理(何德长,1995);欲对壳质组进行表面细微结构观察时,要作洁面处理。处理完毕的单组分样粘贴在双面胶带或乳胶上,镀金导电层后即可上机观察。

1.4.1.3 粉煤样

对于浮沉试验的粉状煤样、矿井下采取的碎粒煤和糜棱煤及一些做过其他试验的粉煤样,观测时常采用双面胶带,一面贴在扫描电镜专用的样品墩上,一面粘贴粉样,用吹气球吹去未粘住的部分,然后镀金导电层。

粒度很细的粉末样也可用透射电镜观察,采用悬浮液制样法(洪志奋,1987)。其过程为:将粉末样品放入蒸馏水或酒精等溶液中沉淀,粒级很细的部分悬浮于溶液中,取其中一滴,置于透射电镜专用的铜网(有支持膜)上,待干燥后,便可上机观察。

1.4.1.4 喷镀导电层

各种煤样均需喷镀导电层,一方面使样品导电,另一方面可防止电子束损伤样品。以图像观察为主时镀金膜,以成分分析为主时镀碳膜。此过程要注意的是掌握好镀膜厚度和均匀度,镀膜过薄达不到导电的目的,过厚则影响微区成分分析,使得一些含量少的元素检测不出来。

1.4.2 上机观察

上机观察要讲究顺序、步骤和技巧,很多图像要在观察时就识别出来。应注意以下事项:①不管是那种煤样,首先要确定(或大致确定)组分,在此基础上观察分析其他信息,不要盲目关注一些特殊现象;②先在低倍下仔细观察之后再提高倍数,放大倍数可由低到高,再由高到低,反复观察,以便弄清各种局部现象与整体的关系,不要一味追求高倍数;③对特殊现象,最好做能谱分析,获取成分依据,有助于图像解译。

1.4.3 图像解译

煤在扫描电镜下可研究的内容很丰富,信息很多。图像解译需要多方面的专业知识和经验,正确解译微观图像一般应从以下几个方面着手:①熟悉样品的地质背景,如采样地点、层位、煤体结构、各种宏观特征等,这是图像解译的基础。②了解样品的其他物理、化学分析

结果,这是图像解译的旁证。③清楚试验过程中的每一个细小环节,以便剔除各种可能的人为假象。④对特殊现象的解译,要善于跨越不同学科,广泛查阅国内外有关资料,以求得正确认识。

1.5 扫描电子显微镜与煤岩光学显微镜比较

煤岩学作为一门独立学科,不仅有其完善的基础理论,而且也有一整套测试分析技术手段和方法。反射偏光(光学)显微镜(以下简称光学镜)是煤岩学最基本、最有效的手段之一。

光学镜的成像原理简要地讲,是把一定波长的光照射到样品的抛光表面,由于样品中不同物质成分(组分)对入射光的吸收和反射能力不同,进入人的视觉或进入光电系统的反光强度不同,经过人的感官识别或通过电信号,得到差异性的定性或量化信息(如显微组分的识别、镜质体反射率的测定)。煤岩学分析建立在同一平面的基础上,将煤块磨制成光片、薄片,或将煤粒制成粉煤光片,经研磨抛光等多道工序,使被观察的对象处于同一个平面上,依据光学镜下的颜色、灰度、突起、形态、大小等光性特征,识别和划分煤的岩石学组成。

扫描电镜与光学镜相比,有许多不同之处,表 1-2 从 10 个方面对二者在研究煤方面进行了比较。由此可以看出,扫描电镜在观察煤的孔隙、裂隙、矿物质和显微构造等方面明显优于光学镜,但在分辨组分和亚组分方面不如光学镜直观、准确。扫描电镜补充了光学镜的许多不足,扩大了煤岩学研究范围,丰富了其内容。

表 1-2 扫描电镜与煤岩光学镜比较

Table 1-2 Comparing scan electron microscope with reflectic microscope

| 比较项目 | 扫描电镜 | 煤岩光学镜 |
|----------|--|--|
| 样品制备 | 以块样为例,仅施加很小外力,即可制取满足要求的试样,制样过程对样品没有损伤和破坏 | 以煤岩块光片为例,需经煮胶、切割、抛光等过程,可能会使样品少有受损 |
| 放大倍数 | 15~200000 倍 | 50~1000 倍 |
| 分辨率 | 6nm | 250nm |
| 焦深 | 500 倍时,1000 μ m 5000 倍时,100 μ m | 500 倍时,2 μ m >500 倍,很少用 |
| 图像质量 | 图像立体感强,清晰度高 | 图像清晰、完整,但立体感差 |
| 成像系统 | 电子信息接收、处理、显示系统 | 光电系统 |
| 识别有机组分 | 识别某些组分困难,准确性低。一般识别出比较典型的显微组分组和部分亚显微组分,不能定量 | 识别组分方便,准确性高。可识别出显微组分、亚组分和过渡组分数十种,并可做定量分析 |
| 识别微小低等生物 | 不仅可以不同方位观察微小低等生物的全貌,还可以观察其局部和表面微观结构,为定名提供较多的依据 | 在抛光面上观察微小低等生物,获得的信息量少 |