

# 场发射环境扫描电子显微镜在宝玉石研究中的应用

唐 宾 张 波 孙丽华

(北京大学 地球与空间科学学院, 北大宝石鉴定中心, 北京 100871)

**摘 要:**介绍了一套 SEM-EBSD-EDS-CL 联合分析系统(FEI Quanta 650 FEG 场发射环境扫描电子显微镜)的功能和特点,并使用该系统开展了石榴石、白云石的矿物学研究以及和田玉仔料研究。多工作模式、待试样品要求低和制备简单、高质量的分析图谱、信息数字化处理以及多技术结合应用是场发射环境扫描电子显微镜系统的显著优点。SEM-EBSD-EDS-CL 联合分析系统在宝玉石研究中将具有广泛应用前景。

**关键词:**场发射环境扫描电子显微镜;电子背散射衍射;能谱仪;阴极荧光谱仪;宝玉石

中图分类号:O657

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2011)S0-0212-07

## Some applications of FESEM to the study of gems

TANG Bin, ZHANG Bo and SUN Li-hua

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Gem Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** This paper briefly describes the functions and characteristics of the SEM-EBSD-EDS-CL system(FEI Quanta 650 FEG SEM). Based on the system, the authors studied mineral and elemental characteristics of garnet, dolomite and nephrite. This system has many significant advantages, such as multi-work mode, easiness of sample preparation, high quality spectra, digital information processing and application of technological integration. The SEM-EBSD-EDS-CL system has a good vista in its application to the study of gems.

**Key words:** FESEM; EBSD; EDS; CL; gems

对宝玉石进行结构构造、成分表征以及岩石学矿物学研究是宝玉石研究的主要内容。目前,开展宝石表面形态分析和岩石学特征、矿物学特征、化学组分及宝石学特征的研究分析,需要用到几种不同类别型号的仪器,如扫描电镜、电子探针、X射线荧光光谱仪、阴极发光仪、质谱仪等等,而这些仪器在分析样品处理方法、图像分辨率、数据信息化处理等方面存在一些不足。

2011年北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室组建了一套由目前世界先进的场发射环境扫描电镜系统(SEM)、能谱系统(EDS)、电子背散射衍射(EBSD)、阴极荧光光谱系统(CL)四部分组成的

SEM-EBSD-EDS-CL联合分析系统(FEI Quanta 650 FEG 场发射环境扫描电子显微镜),该系统是一套可同时进行样品的表面微观形貌、结构构造、化学组分、岩石学矿物学和晶体学特征以及相关成因分析等多技术集成的仪器设备。国内外学者利用该系统开展了岩矿组构分析(Prior *et al.*, 1999)、岩石的矿物生长机制(陈莉等, 2005; Terry and Heidelbach, 2006)、合成材料(徐军等, 1998; 曹春娥等, 2008)、环境监测(时宗波等, 2003)等领域的研究。目前,国内外学者鲜有应用该系统综合地开展宝玉石的研究。本文将简要介绍 SEM-EBSD-EDS-CL 联合分析系统的功能特点和特点,并探讨该系统在宝玉石研究中的一些应用。

# 1 场发射环境扫描电子显微镜的功能和特点

## 1.1 场发射环境扫描电镜(FESEM)

扫描电镜主要是利用样品表面产生的二次电子成像来对物质的表面结构进行研究,是探索微观世界的有力工具。1963年,A. V. Grewe将研制的场发射电子源用于扫描电镜,大大提高了分辨率,此后还增加了许多图像观察,如电子荧光图像、吸收电子图像、电位对比图像、X射线图像、扫描透射电子图像,还安装了X射线显微分析装置等,因而场发射环境扫描电镜一跃而成为各科学领域和工业部门广泛应用的有力工具(徐军等,1998;时宗波等,2003;陈莉等,2005;曹春娥等,2008),从地学、生物学、医学、冶金、机械加工、材料、半导体制造、微电路检查等均大量应用扫描电镜作为研究手段。

扫描电镜在向追求高分辨率、高图像质量发展的同时,也在向复合型、数字化发展。这种把扫描、透射、微区分析结合为一体的复合电镜,使得同时进行显微组织观察、微区成分分析和晶体学分析等成为可能。

实验室的场发射环境扫描电镜分辨率达到0.8~3 nm,景深大,视野大,成像富有立体感,可直接观察各种样品凹凸不平表面的细微结构,4幅图像显示,放大倍数 $6\times\sim 1\,000\,000\times$ ,扫描像素最大可到 $4\,096\times 3\,536$ ,可观察矿物、金属、合金、陶瓷、塑料、软物质等物体的纳米表征,并基于网络结构进行数字化扫描控制,采用了100%数字化的电子束扫描技术,电子束扫描控制精度更高。

## 1.2 电子背散射衍射(EBSD)

电子背散射衍射(Electron Backscattered Diffraction,简称EBSD)或称取向成像显微技术(Orientation Imaging Microscopy,简称OIM)。该技术通过采集样品在高能电子束轰击下产生的电子背散射衍射图像(Electron Backscatter Diffraction Pattern,简称EBSP),并将之与数据库中不同晶体的EBSP模拟结果进行匹配,从而反演出样品中晶体的相分布特征及其三维取向关系等显微构造信息(Dingley,1984;Day,1993;Casey and McGrew,1999)。EBSD是利用背散射衍射花样(EBSP)实现晶粒测量的,其获得一个晶粒的晶体取向数据是相对直接的(Dingley,1984)。

实验室的EBSD系统,测量数据的空间分辨率优于 $1\,\mu\text{m}$ ,装配在场发射环境扫描电镜上的EBSD可为10 nm左右,角度分辨率可达到 $0.15^\circ\sim 1^\circ$ (Prior *et al.*,1996)。通过SEM电子束和样品台的自动控制,EBSD系统可自动在样品表面进行快速的点扫描、线扫描和面扫描工作,并输出最基本数据:每一个测量点在测量区域中的位置坐标、晶体的相、晶粒的三维取向以及标定误差。

## 1.3 工作模式

扫描电镜有高真空和低真空两种工作模式。高真空模式是传统扫描电子显微镜都具备的工作模式,待试样品需置于高真空的样品室内,因而要求样品是干燥的,样品表面应具有导电性。因此,在传统扫描电子显微镜中,对于通常不具导电性的宝石类样品,需要在样品表面蒸镀导电膜(金、碳等),对含水样品的研究必须首先进行样品的干燥处理。

低真空模式对待观察试样只需进行干燥处理,但不要求样品表面具有导电性。在低真空模式进行岩石、矿物以及宝玉石类不导电样品的分析时可以避免在其表面蒸镀导电层。

场发射环境扫描电镜可在各种操作模式(高真空、低真空和环境真空)下分析导电和不导电样品,得到二次电子像和背散射电子像,这些特有的功能使得场发射环境扫描电镜可以直接观察包括宝玉石在内的几乎所有类型的非导电性固体样品,同时避免了对分析样品的污染和损伤,并获得高质量的样品原始形貌图像。

## 1.4 待试样品的要求

在样品的要求方面,Quanta 650 FEG场发射环境扫描电子显微镜最大程度降低了样品的制备要求,低真空/环境真空技术使得不导电样品和/或含水样品不经导电处理即可直接成像和分析,样品表面无电荷累积现象。

除了对样品进行静态观察之外,还可对样品进行动态过程观察和分析。如样品脱水过程、样品增湿过程,还可进行加热、凝固等动态过程的观察和分析。

Quanta 650 FEG场发射环境扫描电子显微镜具有大的样品室,左右内径284 mm,样品台直径150 mm,能适合各形态和较大的样品进行分析。

在对样品进行操作过程中,仪器配备直观、简便易用的软件。

2 场发射环境扫描电子显微镜(FES-EM)在宝玉石研究中的应用

场发射环境扫描电子显微镜系统可提供高质量且立体感强的表面微观形貌图像,在微观形貌分析过程中可以即时进行 EDS、EBSD 和 CL 扫描分析,获取全息扫描图谱数据。

2.1 应用 SEM 和 EDS 研究石榴石斑晶及其基质的元素分布

FEI Quanta 650 FEG 场发射环境扫描电子显微镜具有强大的数字化数据管理平台,一次扫描,全部数据采集,可多次重复调用。如若干年后发现漏掉某些元素或特征,无需重新开启仪器测试样品,即可

得到全部所需数据(如任何点的定量,线/面扫描,特征分析等)。

采自北喜马拉雅穹窿带雅拉得波穹窿内的片麻岩手标本,内含石榴石斑晶。为了解基质与石榴石斑晶的化学元素分布差异,以探讨其成因,对样品进行了元素线和面扫描。图 1a 为 SEM 二次电子图像,两桃红色线条区域为线扫描区域。图 1b~d 为扫描后获得的 Si、Na、Fe 元素分布图谱,其中黄色直线为线扫描路径,桃红色曲线分别为 Si、Na、Fe 元素对应的黄线扫描位置上的元素含量变化曲线,亮色斑块为 Si、Na、Fe 元素含量相对较高的区域。从图 1b~d 可以清晰得出石榴石斑晶内部的成分变化情况以及与基质元素含量对比的情况。应用数字化信息处理系统,全息扫描数据保存在对应的工程文件

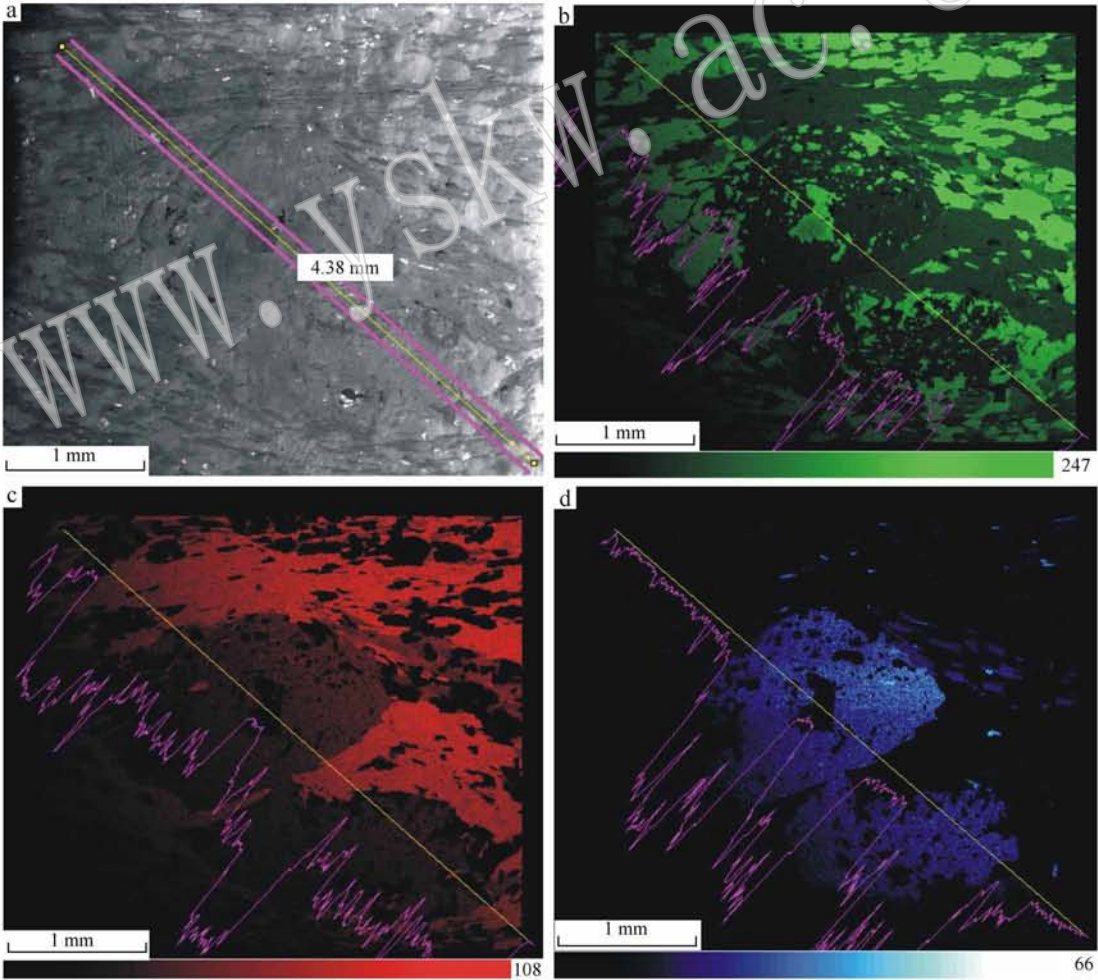


图 1 石榴石斑晶及基质 LFD(a)、基质 Si(b)、Na(c)、Fe(d)元素面分布及线扫描图

Fig. 1 LFD image (a), distribution of Si (b), Na (c), Fe (d) elements in garnet phenocrysts and groundmass of gneiss

中,可随时在研究者电脑中调用数据进行分析,方便快捷地将相应的信息集成在一张图谱中,数字化、直观、准确地在图谱中分析基质与石榴石斑晶的化学成分差异和确定石榴石的类别,并从元素空间分布精确分析矿物的物质流动过程 and 特点,进而分析矿物的生长机制以及岩石的变质过程和成因环境(郭敬辉等,1999;肖玲玲等,2011)。

2.2 应用 SEM 和 EBSD(电子背散射衍射)研究白云石晶体

采集四川盆地威远隆起下三叠统灰岩中白云石样品制作成薄片,抛光度 0.05 nm,样品未做导电处理。在 高能电子束作用下,晶体的所有晶面都会产生相应的电子衍射锥形体,并在荧光屏上形成电子

背散射花样(EBSP)(图 2a),也就是菊池花样。EBSD 软件自动计算菊池条带的位置,并与相关晶相的理论值对比,快速计算出该点对应矿物颗粒的三维取向,整个过程时间少于 0.02 s。经过与数据库匹配处理后,就可获得样品衍射菊池条带与数据库匹配图(图 2b),据此可以进行未知矿物相的鉴定。

图 2c 为 SEM 和 EBSD 连续工作扫描获得的海量数据(300 多万个点的晶体参数数据)经软件处理而成的高质量白云石的 EBSD 图。应用数据处理软件,就可了解图中任一点的晶体参数数据。从图中各点的晶体学参数可以方便、精确地研究相邻矿物的相互关系和成长机制,以实现数字化开展晶体学和矿物学的研究。

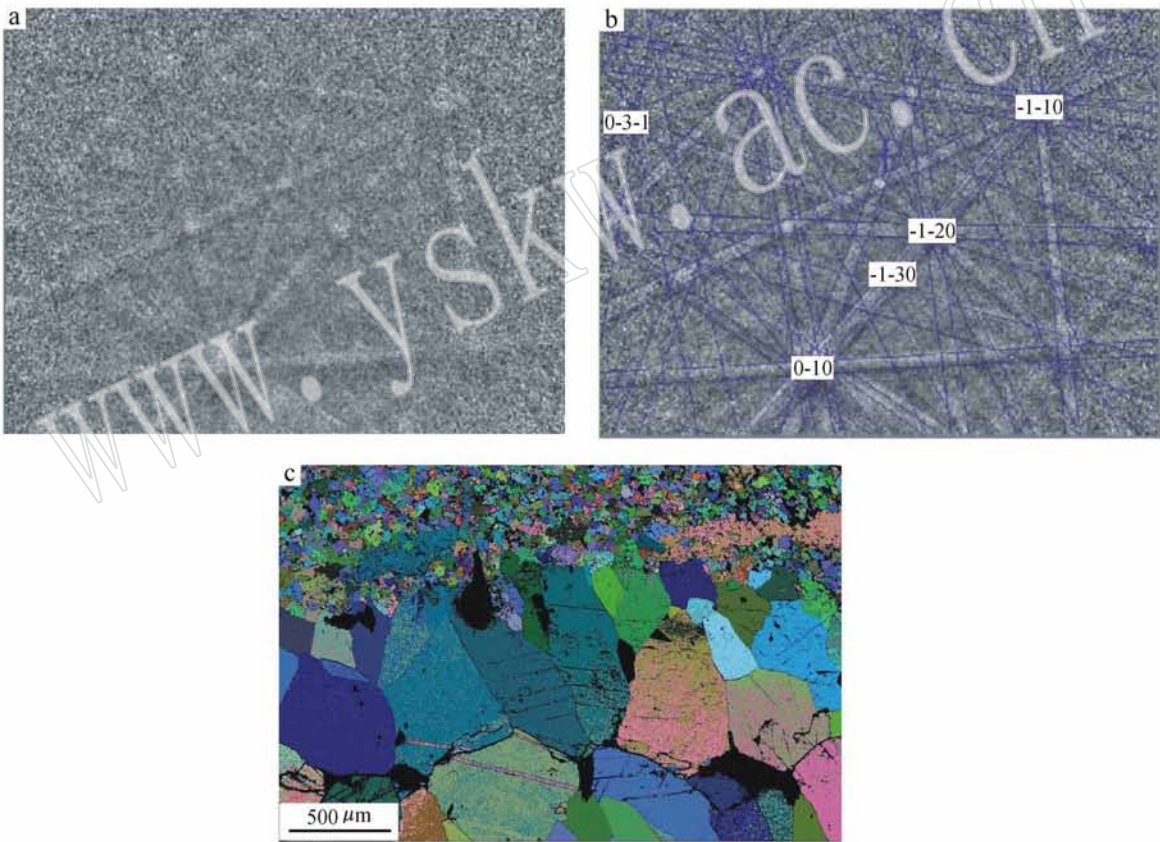


图 2 白云石的电子背散射花样图(a)和电子背散射衍射图(b,c)  
Fig. 2 EBSD image (a) and EBSD images (b, c) of dolomite

2.3 应用 LFD 与 EDS 研究和鉴定和田玉仔料

应用 LFD(低真空下的二次电子)和 EDS 开展了和田玉仔料皮的真伪鉴别研究。图 3a 为天然的和和田玉仔料,图 3b、c 分别为待研究的 2 块和田玉仔料样品 B、C。

2.3.1 天然和田玉仔料的 LFD 与 EDS 研究

和田玉以透闪石矿物( $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ )为主。对天然的和和田玉仔料样品 A 在低真空模式下场发射环境扫描电镜(FESEM)放大至 20 000 倍(图 4a)进行微观形貌观察分析,可以观察到和田玉的纤

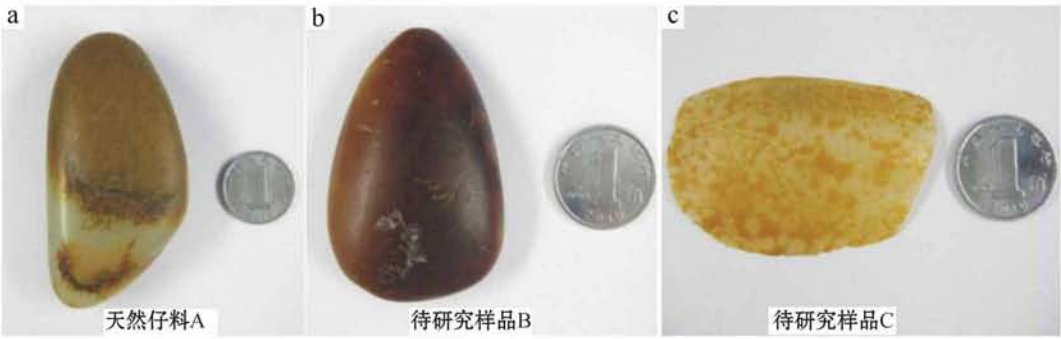


图 3 和田玉仔料样品  
Fig. 3 Samples of nephrite

维状结构。能谱扫描结果(图 4b)显示主要为 Ca、Mg、Si、O 等元素,其中 Ca、Mg、Si 元素含量分别为 6.51%、11.74%、21.05%。

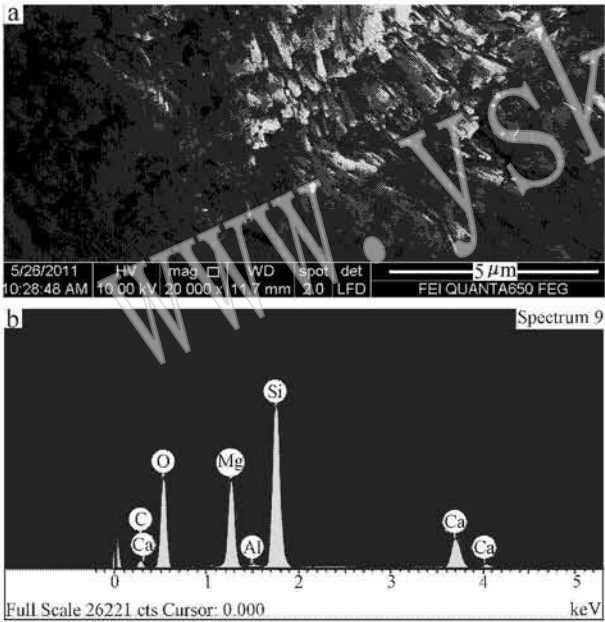


图 4 天然和田玉仔料样品 A 的 LFD 图(a)和 EDS 图(b)  
Fig. 4 LFD image(a) and EDS image(b) of nephrite sample A

2.3.2 碘染色和田玉仔料鉴定

不规则形状的仔料样品(B)标本,从外观上没有明显的异常现象(图 3b)。低真空模式下场发射环境扫描电镜(FESEM)放大进行微观形貌观察分析,以观察仔料皮的微观形貌上的异常。在视域右下角区域发现有异常斑块显示(图 5a),即时在异常显示区域进行能谱点扫描,以分析其化学组分与和田玉的化学组分有无差异。扫描结果(图 5b)显示样品 B 的

皮中 Ca(元素含量 14.08%)、Mg(元素含量 10.95%)、Si(元素含量 28.85%)等元素组成与天然和田玉的元素组成及含量相近,但含有天然和田玉中含量很低或几乎没有的元素碘(I,元素含量 1.11%)、锌(Zn,元素含量 0.77%)、硫(S,元素含量 0.28%)等元素,且样品中这些元素的含量也远比天然和田玉中含有的同类元素含量高。由此可以判断此块仔料经过人工处理,其皮非天然形成的,EDS 测试区域(异常区域)为含碘染料在样品表面的富集区。

2.3.3 树脂玉石粉和田玉假皮鉴定

仔料样品 C,低真空模式下场发射环境扫描电

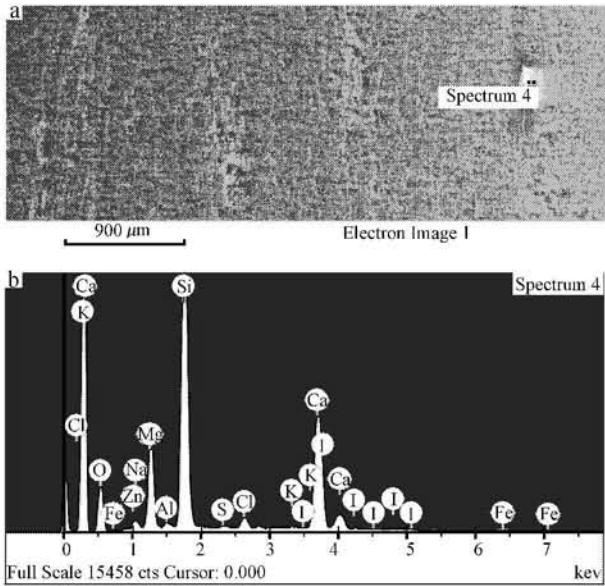


图 5 仔料样品 B 的 LFD 图(a)和 EDS 图(b)  
Fig. 5 LFD image(a) and EDS image(b) of nephrite sample B

镜放大观察 50 倍下可见许多规则 and 密集分布的圆形坑(图 6a),这与天然和田玉仔料的不规则形 and 无规律分布的磨蚀坑不同。8 000 倍下观察(图 6b),可见样品 C 表面果冻状的非晶质颗粒物质,其结构与和田玉的纤维状结构明显不同。为了解样品 C 表面的元素组分的情况,对该样品进行能谱(EDS)元素点扫描,结果如图 6c、d。spectrum 4 元素点扫描结果发现 Si、Mg、Ca 等在透闪石矿物[Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>

(OH)<sub>2</sub>] 中含量较高的元素,在此块样品表面,其 Si (元素含量 0.18%)、Ca(元素含量 0.2%)的元素含量均非常低,Mg 元素几乎没有,而 C 元素的含量非常高,达到 57.16%;再对该区域进行能谱元素线扫描,结果显示 Ca、Si 的元素含量线扫描与点扫描的结果基本相近,都非常低。据此判断样品 C 的皮为非天然和田玉仔料的皮。经其他仪器再验证,该样品的皮为树脂和玉石粉人工处理而成。

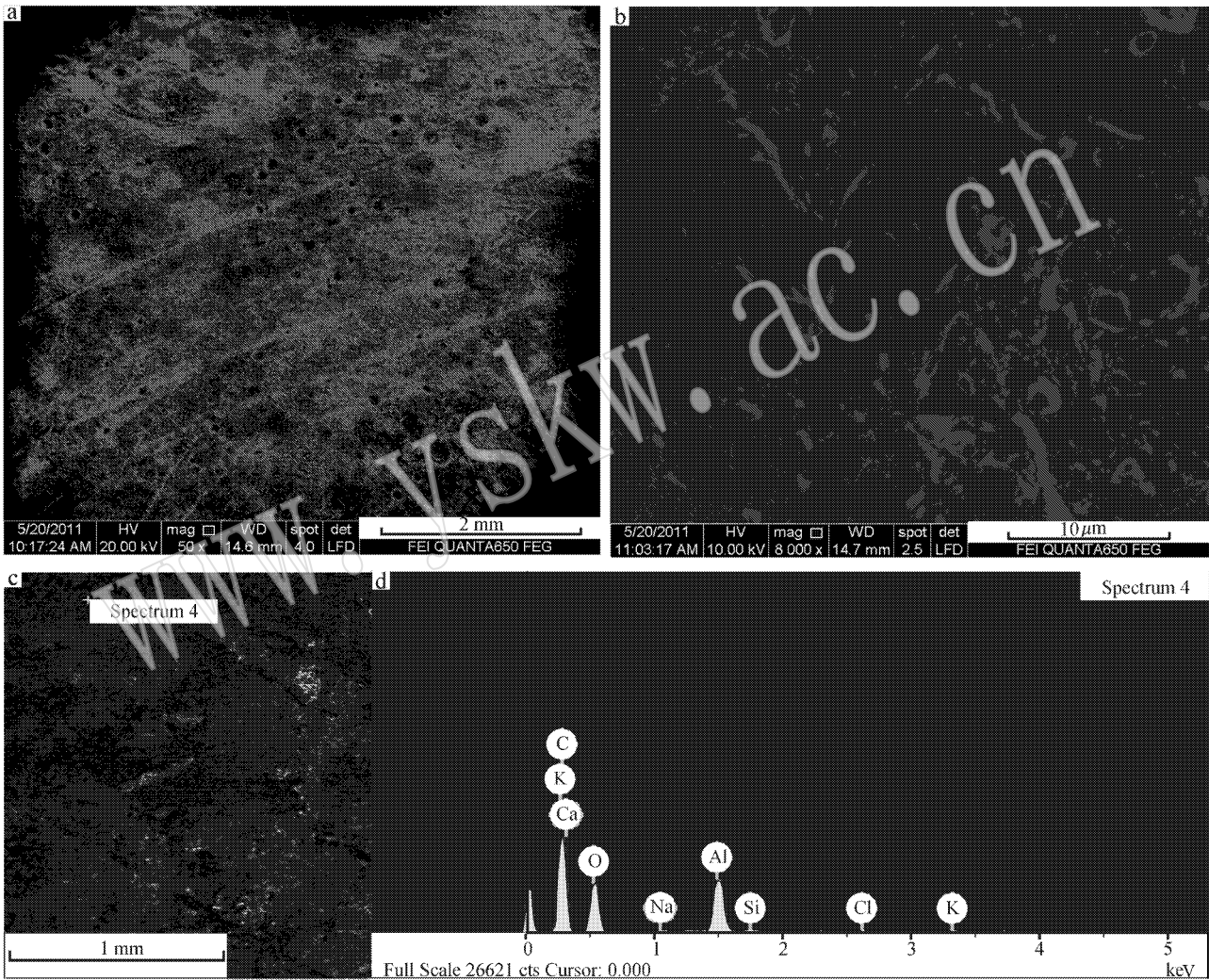


图 6 样品 C 的 LFD 图(a、b、c)和 EDS 图(d)  
Fig. 6 LFD image(a、b、c) and EDS images(d) of sample C

3 讨论

场发射环境扫描电子显微镜技术(SEM)和能谱技术(EDS)已较多应用于岩石矿物和宝玉石的研究中。在此系统中,SEM 是 EBSD、EDS、CL 的寄主仪

器系统,为它们提供真空样品室和高能电子束,并共同实现对样品台和电子束以及图像采集的控制。在此基础上,SEM-EBSD-EDS-CL 联合分析系统提供了一个全新的观测视野和分析手段,可实现多技术结合综合对样品进行分析和研究。  
场发射环境扫描电子显微镜(SEM)结合高性能

阴极荧光谱仪( CL )构成的阴极荧光分析系统( SEM + CL )在矿物的显微特征分析、结晶生长条件研究和成因类型鉴别上有着重要的应用前景( 陈莉等, 2005 )。

理论上,EBSD 可以对所有对称晶系的晶体进行显微构造分析( Prior *et al.*, 1996 ),EBSD 技术的开发和研制拓展了扫描电镜的应用范围,使其不仅能够对宝玉石样品进行形貌结构的观察和成分分析,而且能够对其进行晶体结构、晶粒取向等晶体学特征分析和未知矿物相的鉴定。利用 EBSD 技术和相关的晶体学参数,结合二次电子图像( LFD )和光学显微镜图像的对比分析,既可进行宝玉石的微观结构构造的分析和解释,也可以将 EBSD 技术与微区化学分析( EDS )相结合( EBSD + EDS ),进行相鉴定和元素或物质流动迁移的精确认识和形成过程研究,以及开展宝玉石中矿物生长机制和成因研究。

## 4 结论

综上所述,FEI Quanta 650 FEG 场发射环境扫描电子显微镜( SEM-EBSD-EDS-CL 联合分析系统 )优点显著:具备多工作模式,对待试样要求低和样品制备简单,拥有多技术结合的分析研究手段和先进的数字化信息处理技术,并可提供高质量的分析图谱。目前,国内外学者鲜有应用该系统多技术结合开展宝玉石的综合研究,SEM-EBSD-EDS-CL 联合分析系统在宝玉石的研究中将具有广泛的应用前景。

致谢 感谢北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室闫淑玉博士帮助实验操作。

## References

- Cao Chun'e, Cao Huifeng, Lu Xilong, *et al.* 2008. FE-SEM studies on calcium borates synthesized by hydrothermal method[ J ]. *Journal of Synthetic Crystals*, 37( 5 ): 1 228~1 232( in Chinese with English abstract ).
- Casey M and McGrew A J. 1999. One-dimensional kinematic model of preferred orientation development[ J ]. *Tectonophysics*, 303( 1~4 ): 131~140.
- Chen Li, Xu Jun and Su Li. 2005. The characteristics of FEM CL and some applications about research on Zircon[ J ]. *Progress in Natural Science*, 15( 11 ): 1 403~1 408( in Chinese with English abstract ).
- Day A. 1993. Developments in EBSD technique and their application to grain imaging[ D ]. Bristol, University of Bristol.
- Dingley D J. 1984. Diffraction from sub-micron area using electron backscattering in a scanning electron microscope[ J ]. *Scanning Electron Microscopy*, 2 : 569~575.
- Guo Jinghui, Zhai Mingguo, Li Yonggang, *et al.* 1999. Metamorphism, PT paths and tectonic significance of garnet amphibolite and granulite from Hengshan, north China craton[ J ]. *Scientia Geologica Sinica*, 34( 3 ): 311~325( in Chinese with English abstract ).
- Prior D J, Boyle A P, Brenker F, *et al.* 1999. The application of Electron Backscatter Diffraction and Orientation Contrast Imaging in the SEM to textural problems in rocks[ J ]. *American Mineralogist*, 84( 11~12 ): 1 741~1 759.
- Prior D J, Trimby P W, Weber U D, *et al.* 1996. Orientation contrast imaging of microstructures in rocks using forescatter detectors in the scanning electron microscope[ J ]. *Mineralogical Magazine*, 60 : 859~869.
- Shi Zongbo, Shao Youyi, He Tao'e, *et al.* 2003. Field emission scanning electron microscope study of inhaible pteiles in Being anlbient air[ J ]. *Journal of Beijing Vocational & Technical Institute of Industry*, 2( 2 ): 31~34( in Chinese with English abstract ).
- Terry M P and Heidelbach F. 2006. Deformation-enhanced metamorphic reaction and the rheology of high-pressure shear zones, western gneiss region, Norway[ J ]. *Journal of Metamorphic Geology*, 24( 1 ): 3~18.
- Xiao Lingling, Jiang Zongsheng, Wang Guodong, *et al.* 2011. Metamorphic reaction textures and metamorphic P-T-t loops of the Precambrian Zhanhuang metamorphic complex, Hebei, north China[ J ]. *Acta Petrologica Sinica*, 27( 4 ): 980~1 002( in Chinese with English abstract ).
- Xu Jun, Wang Liduo and Chen Wenxiang. 1998. Study on The Nanostructural Morphology of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN Multilayers with Field Emission SEM[ J ]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 17( 6 ): 716~721( in Chinese with English abstract ).
- 曹春娥,曹惠峰,卢希龙,等. 2008. 水热法合成硼酸钙的场发射扫描电镜分析[ J ]. *人工晶体学报*, 37( 5 ): 1 228~1 232.
- 陈莉,徐军,苏犁. 2005. 场发射环境扫描电子显微镜上阴极荧光谱仪特点及其在锆石研究中的应用[ J ]. *自然科学进展*, 15( 11 ): 1 403~1 408.
- 郭敬辉,瞿明国,李永刚,等. 1999. 恒山西段石榴石角闪岩和麻粒岩的变质作用、PT 轨迹及构造意义[ J ]. *地质科学*, 34( 3 ): 311~325.
- 时宗波,邵友义,贺桃娥,等. 2003. 利用场发射扫描电镜对北京市大气可吸入颗粒物的研究[ J ]. *北京工业职业技术学院学报*, 2( 2 ): 31~34.
- 肖玲玲,蒋宗胜,王国栋,等. 2011. 赞皇前寒武纪变质杂岩区变质反应结构与变质作用 P-T-t 轨迹[ J ]. *岩石学报*, 27( 4 ): 980~1 002.
- 徐军,王立铎,陈文雄. 1998. 氮化硅/氮化钛陶瓷多层膜纳米组织结构的场发射扫描电镜观察研究[ J ]. *电子显微学报*, 17( 6 ): 716~721.