

# 透射电子显微镜在关键矿产成因机制研究中的应用进展

于洪<sup>1,2</sup>, 王登红<sup>1\*</sup>, 李文渊<sup>3</sup>, 李红艳<sup>1</sup>, 诸泽颖<sup>1</sup>, 王栋<sup>1</sup>, 李以科<sup>1</sup>, 柯昌辉<sup>1</sup>,  
包晓明<sup>4</sup>, 张丽<sup>4</sup>, 郭宾<sup>4</sup>, 苑星宇<sup>4</sup>

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2 中国地质大学(北京), 北京 100083; 3 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054; 4 包钢(集团)公司白云鄂博铁矿, 内蒙古 包头 014080)

**摘要** 关键矿产的元素赋存形式对矿产超常富集机制和资源综合利用有着至关重要的作用。然而, 关键矿产的元素赋存形式大多以细小矿物、吸附或类质同象的方式存在, 不易于直接观察分析, 在一定程度上增加了对其进一步认识和综合利用的难度, 而透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)可以在微纳米尺度上从结构和成分方面提供有效的解决途径。文章扼要地介绍了 TEM 的基本原理、工作模式、样品制备的方法及工作流程, 并根据国内关键矿产的类型与元素赋存形式综述了 TEM 在关键性稀有金属、稀土金属、稀散金属、稀贵金属、能源金属以及黑色和有色金属等 6 类矿产中成因机制研究的应用进展情况, 指出了限制 TEM 广泛应用的瓶颈问题, 并提出了几点浅显的意见和建议。

**关键词** 地球化学; 关键矿产; 透射电子显微镜; 赋存状态; 成因机制; 微区分析  
中图分类号: P618.42 文献标志码: A

## Review on the research progress of genesis mechanisms in critical mineral resources by using Transmission Electron Microscopy

YU Hong<sup>1,2</sup>, WANG DengHong<sup>1</sup>, LI WenYuan<sup>3</sup>, LI HongYan<sup>1</sup>, ZHU ZeYing<sup>1</sup>, WANG Dong<sup>1</sup>, LI YiKe<sup>1</sup>,  
KE ChangHui<sup>1</sup>, BAO XiaoMing<sup>4</sup>, ZHANG Li<sup>4</sup>, GUO Bin<sup>4</sup> and YUAN XingYu<sup>4</sup>

(1 MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3 Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 4 Bayan Obo Iron Mine, Baotou Iron and Steel Company, Baotou 014080, Inner Mongolia, China)

### Abstract

The form of element occurrence in critical mineral resources plays a crucial role in the mechanism of mineral super-enrichment and the comprehensive utilization of resources. However, the element occurrence in critical mineral resources is mostly in the form of adsorption, isomorphism, and small mineral grains, which is not easily observed and analyzed directly, thereby increases the difficulty in further understanding and comprehensive utilization. Transmission Electron Microscopy (TEM) can provide an effective solution at the micro- and nano-scale for structural and compositional analysis. This paper briefly introduces the basic principles, working

\* 本文得到国家重点研发计划(编号:2022YFC2905301)、中国矿产地质志项目(编号:DD202211695、DD20190379、DD20160346)、国家科技基础资源调查专项(编号:20191FY202200)、国家自然科学基金面上项目(编号:42072114)和科技成果转化项目(编号:HE2224、HE2228)联合资助

第一作者简介 于洪, 男, 1984年生, 在职博士生, 助理研究员, 主要从事 TEM 在地学的应用研究。Email: coime\_yh@hotmail.com

\*\* 通讯作者 王登红, 男, 1967年生, 博士生导师, 研究员, 主要从事矿产研究。Email: wangdenghong@vip.sina.com

收稿日期 2023-02-27; 改回日期 2023-05-12。张绮玲编辑。

mode, sample preparation methods and workflow of TEM, and then summarizes the application of TEM in the study of the genetic mechanisms of six types of critical mineral resources, including rare metals, rare earth metals, scattered metals, rare valuable metals, energy metals (uranium), and traditional metals (ferrous and non-ferrous), based on the types and forms of element occurrence in domestic minerals. The bottleneck problems that restrict the widespread application of TEM are pointed out, and several simple suggestions are proposed.

**Key words:** geochemistry, critical mineral resources, transmission electron microscopy, occurrence state, genesis mechanisms, microanalysis

关键矿产是一个外来词汇,是近些年由美国和欧盟等西方国家提出的概念,但是其重要程度关乎人类社会的发展,甚至在各国的关键场合起着关键性作用(Sebastian Lara-Rodriguez et al., 2018; 王登红, 2019a; 2019b; 陈毓川, 2019; 李建武等, 2022)。关键矿产的种类并非固定不变,而是依据各国科技发展与经济需求,每隔一段时间各国就会进行适当的调整,当前中国、美国、澳大利亚和欧盟的关键矿产如图1所示(王登红, 2019a; EC, 2020; 李文昌等, 2022; AG, 2022; Applegate, 2022)。关键矿产虽和其他矿产均为地球演化过程中的产物,自然属性相同,均是不可再生资源,但它们的环境属性和经济属性却是有着巨大差别,如铀、汞等矿产的开发有利于环境的保护,且关键矿产的需求量虽远低于大宗矿产,但对科技发展起着关键的作用,具有非常大的短期经济效益(王登红, 2019a)。元素赋存形式对其综合利用至关重要,但大多数关键矿产的赋存状态常具有非常复杂的特征,不易于直接观察分析,在一定程度上增加了对其进一步的认识和综合利用的难度(李文昌等, 2022; 侯增谦等, 2020)。扫描电子显微镜(SEM)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICPMS)和电子探针(EPMA)是以往矿床学研究分析矿物微区的主要手段,但是对于元素以类质同象和纳米级矿物包裹体形式赋存于特定矿物中往往是难以达到理想的效果(周涛发等, 2020; 李文昌等, 2022; Scheverin et al., 2022)。铁、铜、锌等贱金属金属硫化物是关键分散矿产和关键稀贵矿产等元素的载体工业矿物,如钢以类质同象赋存于闪锌矿中(范裕等, 2007),铀替代铁进入黄铁矿晶格或以纳米铀粒子的形式包裹于黄铁矿中(王瑞江等, 2015),纳米尺寸的稀贵金属砷化物包裹体在黄铁矿和镍黄铁矿中(González-Jiménez et al., 2017)等等,这都是常规的光学显微镜,甚至SEM、EPMA难以准确分析的。越来越多的研究指出,透射电子显微镜(TEM)从微纳米尺度甚至是分子、原子尺度观察矿物,有助于理

解关键矿产中元素的赋存状态,并提高其被合理利用的可能性(毛景文等, 2019; 温汉捷等, 2019; 翟明国等, 2019; 侯增谦等, 2020; 李文昌等, 2022; Ciobanu et al., 2022)。

本文简要介绍了TEM的基本原理、工作模式、样品制备的方法及工作流程,并针对元素的赋存形式与成因机制综述了TEM在关键金属矿产(包括稀有、稀土、稀散、稀贵、能源金属以及关键黑色和有色金属6类)中的应用情况,希望能有助于推动TEM在关键矿产中元素赋存状态的研究和关键矿产清洁合理的综合利用。

## 1 TEM微区分析技术介绍

### 1.1 TEM的基本原理

透射电子显微镜以超高分辨率而闻名,可以获得原子尺度的结构与成分信息,是20世纪最伟大的发明之一(Eswara et al., 2019; 柯小行等, 2022)。在文献报道中,有关透射电子显微镜的英文名称通常有2种写法: Transmission Electron Microscope 和 Transmission Electron Microscopy,也有些报道会混用这2种写法,但它们的英文缩写均为TEM,前者通常专指仪器本身,后者主要表示一种科学技术,可用范围更广泛,可以用来描述仪器的技术功能和应用范围(Browning et al., 1993; Williams et al., 2009; Yi et al., 2018)。

TEM的工作原理与幻灯机原理大体相同,只是将幻灯机光源换成电子源,然后在荧光屏上放大成像。所不同的是,电子束可利用单级或多级电磁透镜对其偏转与会聚,获得更高倍数的放大,更为关键的是辐照到样品上的电子束与材料相互作用后可产生不同的信号,如透射电子、弹性散射和非弹性散射电子、特征X射线等,利用不同的探测器分析相应的信号,从而可以反映物质的结构与物理化学特征。1933年世界第一台商业化TEM分辨率是50 nm,而现在的TEM最高分辨率是0.039 nm(中国地质科学

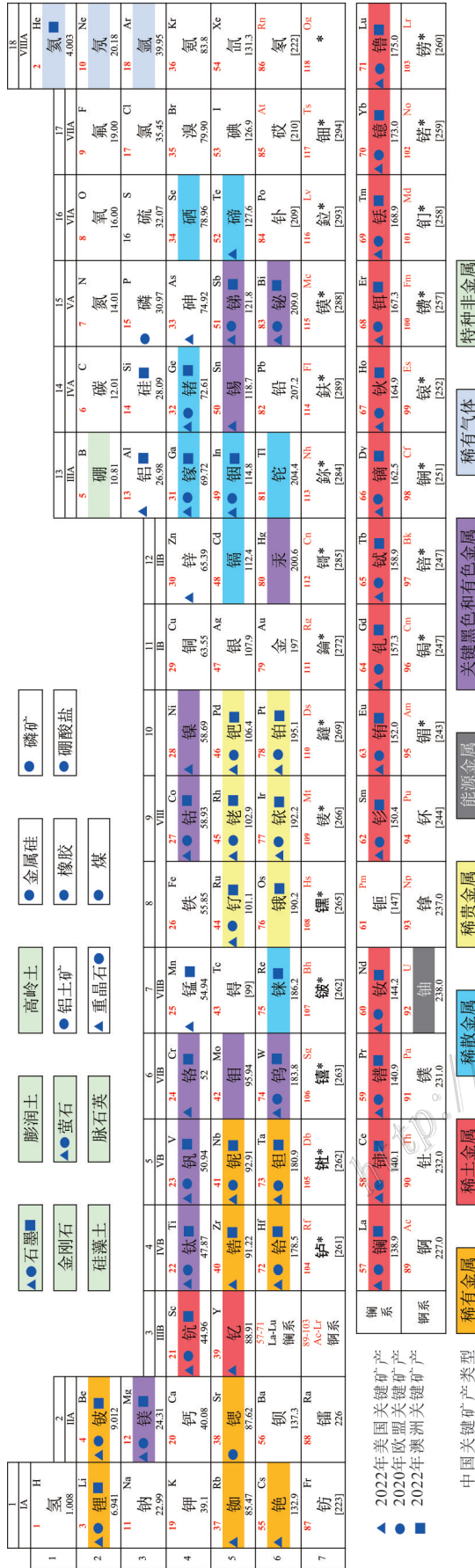


图 1 中、美、澳和欧盟关键矿产清单  
按照颜色进行区分中国 8 大类关键矿产(王登红, 2019a); 以实心、蓝色的三角形、圆形和正方形代表美国、欧盟和澳大利亚划定的关键矿产, 其中美国关键矿产数据来源于美国地质调查局 2022 年报告(Applegate, 2022), 欧盟关键矿产数据来源于欧盟委员会 2020 年报告(EC, 2020), 澳洲关键矿产数据来源于澳大利亚工业、科学、能源与资源部 2022 年报告(AG, 2022)

Fig. 1 List of critical minerals resources in China, US, Australia and EU  
The eight categories of critical minerals resources in China are distinguished by color (Wang, 2019a), solid blue triangles, circles and squares represent the critical minerals resources designated by United States, European Union and Australia respectively, and the data come from the report of U.S. Geological Survey 2022(Applegate, 2022), European Commission 2020(EC, 2020), and Australian Department of Industry, Science, Energy and Resources 2022(AG, 2022)

院矿产资源研究所现有JEM-2100(HR)型TEM,点分辨率为0.23 nm),技术的突飞猛进为观察微观世界开辟了新的途径,使科学家可以非常直接地观察原子的堆垛情况,这对生物学、物理学、化学、材料科学和地球科学等学科的发展起到巨大的推动作用(Erni et al., 2009; 李金华等, 2015; 章效峰, 2015; 王焰新等, 2016; Yi et al., 2018; 琚宜文等, 2018; 陈佳妮, 2021; 尹美杰等, 2023)。

## 1.2 TEM的工作模式

TEM是当前唯一能够结合纳米结构和纳米化学信息的技术。对比现有的成像技术与获取化学特征的方法,可以明显看出TEM更侧重于微米尺度下的结构与成分分析(图2)。通常来说,TEM的工作模式可简单分为衍射模式、成像模式和成分分析模式。衍射模式大体上可以细分为选区电子衍射(SAED)、会聚束电子衍射(CBED)和纳米束电子衍射(NBED),该模式是TEM的一个强大而独特的功能,与X射线衍射(XRD)相似,可以解析矿物的晶体结构,不同的是,TEM可以获得当前XRD难以分析的、尺寸小于10  $\mu\text{m}$ 的矿物结构,如利用SAED发现了小秦岭金矿区新矿物灵宝矿(Jian et al., 2020);同时,还可以研究矿物的生长方式(He et al., 2021)、出溶(Gao et al., 2019)及结晶度(Johnson et al., 2015)等。成像模式原理可类比光学成像,适用阿贝衍射成像理论来解释,是TEM最常规但却是研究人员持续追求极致的功能之一,即仪器更新迭代的终极目标之一就是获得更高的分辨率,该模式可细分为分辨率为纳米级的常规成像和原子级的高分辨结构成像,如矿物微观生长形貌和原子堆垛方式(Belluso et al., 2017; Capitani, 2020; Ciobanu et al., 2022)、晶体缺陷(Kumamoto et al., 2014; Iezzi et al., 2016)和微纳米尺度的包体或出溶(Wirth et al., 2013; González-Jiménez et al., 2017; Gao et al., 2019)等等。成像模式与衍射模式息息相关,明场、暗场或弱束成像均需要在衍射模式调整至合适的衍射谱下,才能获得有效的常规成像(Cherns et al., 1994; Morniroli et al., 1996; Cordier et al., 1998),原子级的高分辨成像更是在低指数的正带轴条件下才能获得,如原子堆垛形成的纳米通道(Arivazhagan et al., 2017)、原子排列方式与占位(Pennycook et al., 2011; Ciobanu et al., 2022)等等。成分分析模式主要是借助于其他谱仪和探测器等附件,如能谱仪(EDS)和能量损失谱(EELS)等,来实现矿物元素的组成与分布(Garvie et al., 2008;

Xu et al., 2019; McClenaghan et al., 2022)、价态(Kim et al., 2011; Tan et al., 2012)及其他化学信息(Singer et al., 2009; Lezama-Pacheco et al., 2015)的表征。

随着技术的逐渐发展,特别是近些年来球差与色差矫正器、高速高精度的能谱化学分析探测器、原位多功能样品杆(加热、拉伸和气体与液体氛围等功能)、高速相机、电脑智能系统等功能附件的加入与集成,极大扩展了TEM的研究领域,使得在TEM里创建特定的物理、化学和生物微型分析实验室成为可能,可在特定环境下实现物质精细结构的实时原位观察,以及局部物理特性的实时原位测量(章效峰, 2015; 白雪冬, 2019; 柯小行等, 2022; 尹美杰等, 2023),因而,TEM是21世纪纳米技术高速发展最重要的技术支撑之一。

## 1.3 TEM样品制备方法介绍

TEM样品制备的成功与否是实验结果是否可靠的前提和关键。TEM未能成为当前地学主流的实验分析方法的制约因素之一就是样品制备难度大,因为仪器通常要求样品直径尺寸为3 mm的小圆片,且厚度小于100 nm,如需要获得原子级高分辨图像甚至需要观察区域厚度小于10 nm,而且不同的样品要根据样品的特性和实验目的来选择样品制备的方法。

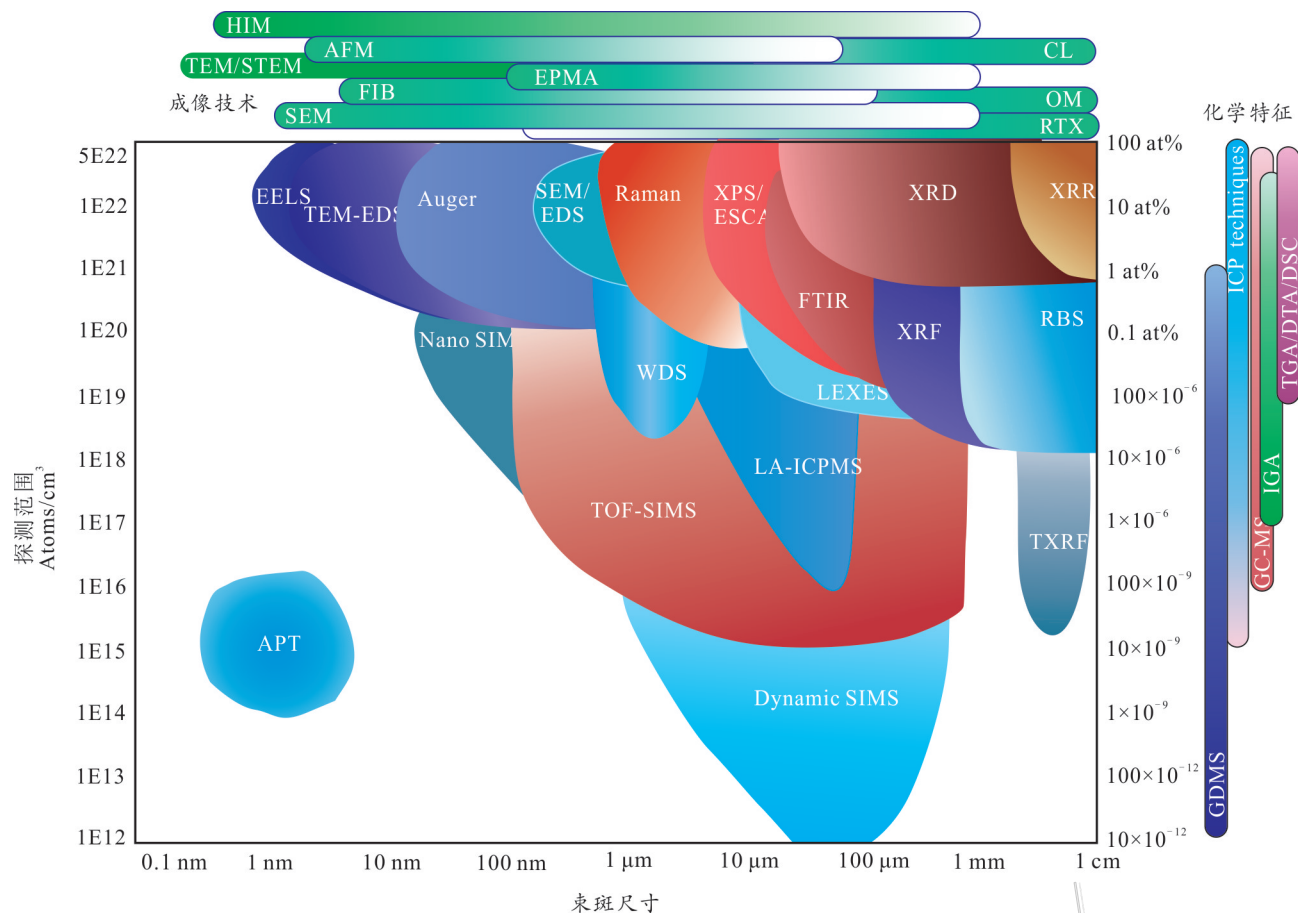
目前,TEM分析的样品制备方法较多,如复型、双喷、三角定位楔形磨抛、粉末萃取、研磨破碎、离子减薄、聚焦离子束(FIB)、超薄切片等(Ayache et al., 2010; Beaunier et al., 2010; Schaffer et al., 2012; 唐旭等, 2021; 陈佳妮, 2021)。

由于矿物岩石样品本身不导电,且硬度相差较大,样品制备难度更大,特别是稀土金属、稀贵金属等矿物的颗粒不仅细小,而且大多以矿物包裹体的形式存在,因而样品制备方法以楔形磨抛、离子减薄和聚焦离子束等方法最为合适,如需定点制备颗粒尺寸小于10  $\mu\text{m}$ 的样品,则只有聚焦离子束定点切割这种方法最为有效,但以Ga为离子源的聚焦离子束切割方法会造成样品产生非晶层,改变样品的结构特征,甚至会在观察样品的晶格中渗入Ga离子(Tang et al., 2010),因而在制备稀散金属矿物样品特别是含Ga样品时,需慎重考虑。

## 1.4 TEM应用的工作流程

目前,TEM测试并无一个标准化的工作流程,但整体上依次可分为4个环节:选取目标区域、样品制备、TEM测试和后期数据处理。

(1) 选取目标区域。首先,需要明确实验的目的,判断TEM能否直接或间接地解决问题,如微纳米尺



HIM—Helium Ion Microscopy, 氦离子显微镜; AFM—Atomic Force Microscopy, 原子力显微镜; STEM—Scanning Transmission Electron Microscopy, 扫描透射电子显微镜; EPMA—Electron Probe Microanalyzer, 电子探针; FIB—Focused Ion Beam, 聚焦离子束; SEM—Scanning Electron Microscopy, 扫描电子显微镜; APT—Atom Probe Tomography, 原子探针; EELS—Electron Energy Loss Spectroscopy, 电子能量损失谱; EDS—Energy Dispersive Spectrometer, 能谱仪; WDS—Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy, 波谱仪; Auger—俄歇电子能谱; Raman—拉曼; XPS—X-ray Photoelectron Spectroscopy, X射线光电子能谱; ESCA—Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 化学分析用电子能谱; XRD—X-ray Diffraction, X射线衍射; XRR—X-ray Reflectometry, X射线反射仪; Nano SIMS—Nano-scale Secondary Ion Mass Spectrometry, 纳米离子探针; LA-ICPMS—Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪; LEXES—Low energy Electron induced X-ray Emission Spectroscopy, 低能电子X射线发光谱; XRF—X-ray Fluorescence Spectrometer, X射线荧光光谱仪; RBS—Rutherford backscattering spectrometry, 卢瑟福背散射光谱法; TOF-SIMS—Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, 飞行时间二次离子质谱; TXRF—Total-reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy, 全反射X荧光; Dynamic SIMS—Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry, 动态二次离子质谱技术; GDMS—Glow Discharge Mass Spectrometry, 辉光放电质谱; GC-MS—Gas Chromatograph-Mass Spectrometry, 气相色谱质谱联用技术; IGA—Instrumental Gas Analysis, 仪器气体分析; TGA—Thermogravimetric Analysis, 热重分析; DTA—Differential thermal analysis, 差热分析; DSC—Differential Scanning Calorimetry, 差示扫描量热法

图 2 不同分析技术汇总图(据 Eswara et al., 2019 修改)

Fig. 2 Summary diagram of different analysis techniques (modified after Eswara et al., 2019)

度能否给出与宏观尺度相关的信息,或识别未知矿物的成分结构、分析特定元素在微纳米尺度范围的赋存状态、结构出溶的取向判断等等。其次,选择合适样品制备的目标矿物或晶体取向,如观察云母片层间原子的堆垛与替换,则需要尽量选择横截云母片层的区域,而要观察片层上原子的排列,则需要选择平行于云母

片层的区域。最后,由于TEM的样品制备相对于原样品(薄片、岩块等)是破坏性的,需在样品制备前完成目标区域所有的无损测试实验分析,如光学显微镜、红外光谱、拉曼、扫描电子显微镜和电子探针等分析。

(2) 样品制备。样品制备方法有多种,但需要根据不同样品的特性来选择具体的制备方法。例

如,样品尺寸从大至小可简单划分为手标本(或岩芯、岩块)、薄片或探针片(厚度通常为30~50  $\mu\text{m}$ )、单矿物颗粒(根据尺寸细分为2类:20~1000  $\mu\text{m}$ 和0.1~20  $\mu\text{m}$ )及纳米粉末(尺寸小于100 nm)等4类;对于手标本样品,如无充足的前期实验测试分析,直接制备后进行TEM测试,会造成后期难以对数据进行处理分析;薄片样品选定区域后,可直接钻石刀切割薄片、钻孔取样(于洪等, 2022)或用聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)定点切割;单矿物颗粒可用包埋后离子减薄(于洪等, 2018)、FIB或超薄切片技术制备;纳米粉末可直接用超声波萃取制备。

(3) TEM测试。TEM经过几十年的更新迭代,低倍成像、高倍成像、电子衍射和EDS(能谱仪)成分分析为常规TEM的标配,可满足大多数的测试需求,但通过进一步加载不同配件的设备在检测能力方面存在较大的差别,需根据前期的实验目的来选择合适的TEM设备和工作模式。例如,识别新矿物或出溶结构等,则主要以衍射模式为主,需优先选择样品台具有大角度倾转功能的设备,在同一位置获取一系列相关的衍射谱;如需获得元素在原子级的赋存形式,则需选择配有EDS和EELS探测器的球差矫正型场发射TEM,在合适正带轴的衍射模式下进行原子级的高分辨mapping成像。

(4) 后期数据处理。后期数据处理是TEM应用的重要一环,需根据样品类型、研究目的和数据性质等情况酌情分析。目前,主要包括图像处理、电子衍射分析和成分谱图分析等,而这些处理过程基本上可以通过各种图像处理软件和计算机程序来实现,例如,未知矿物的结构分析需要对衍射谱进行拟合标定,可利用SingleCrystal、Recipro、Landyne、ELD、EMS、JEMs和WebWMAAPS等软件来辅助分析;晶体结构或原子排列等分析与模拟可利用CrystalMaker、Vesta、Diamond、JEMs、CRISP和CrystalKit等来实现;成分谱图则可利用DTSA、GMS等软件来分析(Williams et al., 2009)。值得注意的是,数据分析时需要对数据进行严格的处理和验证,排除人为假象和实验假象,以确保得到的结果是可靠和准确的,如成分谱图中的Cu峰和Cr峰可能来自TEM样品台的杂散信号,Ga峰可能来自于FIB样品制备过程中,而晶体中的非晶区可能由于电子束轰击对敏感样品的改性。需要排除。

以上4个环节虽然是独立的,但却是息息相关的,选择了合适的目标区域,才能有效地选择样品制备方法和TEM测试的工作模式,后期的数据分析才

能根据原定实验目的,结合成分结构信息进行合理侧重的分析。

## 2 TEM在关键金属矿产中的应用进展

虽然近些年气液体样品杆的兴起,使得某些TEM扩展到可以直接用于观察在特定气体或液体氛围下的结晶或反应现象,但是目前主流的TEM分析的样品主要为固态样品,即关键金属组成的矿物,因而无法对稀有气体进行观察分析。因此,本文针对关键金属矿产中元素的赋存形式,主要阐述TEM在六类矿产中的应用进展。

### 2.1 关键金属矿产中元素的赋存形式

关键金属矿产中元素的赋存状态是决定矿床是否可供利用的重要因素之一。

关键金属矿产在矿床中具有复杂的特征,多数关键金属在地壳中丰度非常低(一般为 $10^{-6}$ 级别以下),富集成矿条件苛刻,且大部分关键金属以共伴生的方式存在,元素组合复杂多变,甚至部分关键金属矿产,如稀散金属、稀土金属、稀贵金属和能源金属等常呈吸附、类质同象或固溶体及细小矿物的形式存在。这些特征致使多数关键矿产不易形成独立的矿床,或形成的独立矿物少且小,非常不易被观察,矿化类型繁多,成矿机制多样,极大地增加了对赋存状态研究和综合利用的困难程度(王登红, 2019b; 翟明国等, 2019; 李文昌等, 2022; 侯增谦等, 2020)。

### 2.2 TEM在稀有金属矿产中的应用

TEM应用于稀有金属矿产的文献报道非常有限。对于Li、Be等稀有轻金属元素,由于核外电子跃迁产生X射线信号存在明显的局限性,导致基于现有的X射线技术的分析手段难以获得直接准确的结果,这也极大地限制了TEM在该类关键矿产中的应用,仅有少量学者从矿物本身物理特性和材料应用方面进行研究。

例如,锂辉石与锂云母等矿物除被用于提取锂外,很早之前就被用于陶瓷和玻璃产业。通过TEM研究发现,加入 $\alpha$ -锂辉石在常温变形过程中可产生大量的位错,进而降低熔制温度,提高机械性能和热稳定性(Iezzi et al., 2016)。环状硅酸盐绿柱石具有沿C轴的纳米通道,具有非常重要的应用价值,且曾被指出如在通道中嵌入单个氮原子可作为量子计算机的候选矿物(Mashkovtsev et al., 2005)。通过TEM直接测量,可知其通道的大小为0.5 nm(图3a),通道中

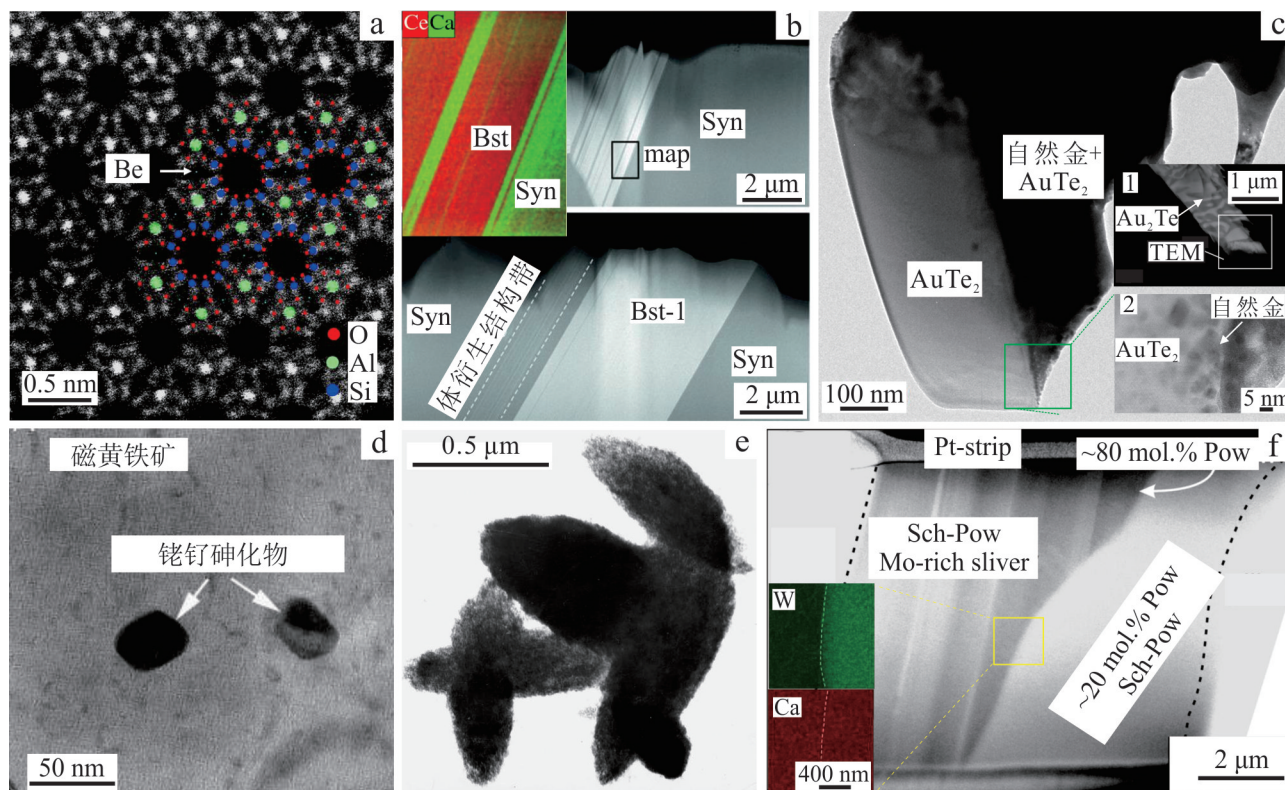


图 3 TEM在关键矿产中的应用实例

a. 稀有金属铍矿物绿柱石中Be、Al、Si和O等原子在{001}面堆垛形成尺寸为0.5 nm的沿c轴方向延伸,可供其他原子运移或存储的纳米通道(Arivazhagan et al., 2017); b. 稀土金属氟碳酸盐矿物, Bastnaesite与Synchysite形成纳米级的体衍生结构(Ciobanu et al., 2022), 图中左上角插图map方框位置为Ce(红色)和Ca(绿色)叠加的元素面分布图; c. 稀散金属碲的化合物, 亚稳态的 $Au_2Te$ 矿物分解成纳米尺度的自然金+ $AuTe_2$ 与 $AuTe_2$ 交替生长(Liu et al., 2017), 右下角小插图1为已制备成TEM样品的 $Au_2Te$ 矿物, TEM方框为TEM详细观察分析的位置, 右下角小插图2为 $Au_2Te$ 矿物分解界面的透射高分辨照片, 标尺为5 nm; d. 稀贵金属Ru-Rh砷化物以纳米颗粒的形式包裹于磁黄铁矿中(Wirth et al., 2013); e. 能源金属矿物水硅铀矿的形成被证实与生物成因有关的(Doynikova et al., 2022); f. 黑色和有色金属钨的化合物, Sch与Pow为非理想固溶体, 含20 mol.%Pow的Sch-Pow固溶体与含80 mol.%Pow的Sch-Pow固溶体可见明显的界线(Xu et al., 2019), 左下角小插图

为对应黄色方框的W和Ca的元素面分布图

Bst—氟碳铈矿; Syn—新奇钙铈矿; Sch—白钨矿; Pow—钼钙矿; Sch-Pow—白钨矿钼钙矿固溶体; 80mol.%Pow—含钼钙矿80%的固溶体, 20mol.%Pow—含钼钙矿20%的固溶体, Pt-strip—铂保护层

Fig. 3 Examples of TEM applications in Critical mineral resources

a. In the rare metal mineral beryl, the atoms of Be, Al, Si and O are stacked on {001} plane to form nanochannels with a size of 0.5 nm along c-axis direction, which can be used for migration or storage of other atoms(Arivazhagan et al., 2017); b. In the rare earth metal fluorocarbonate, bastnaesite and synchysite forms nanoscale syntaxial intergrowths(Ciobanu et al., 2022), the inset figure shows the chemical distribution mapping of Ce (red) and Ca (green) of the box position of map; c. Scattered metal tellurium minerals, sub-stable  $Au_2Te$  minerals decompose into two alternating growth minerals (nanoscale native gold +  $AuTe_2$  and  $AuTe_2$ ) (Liu et al., 2017), the inset 1 is the  $Au_2Te$  of a prepared TEM sample, the TEM box is the position for detailed analysis by TEM, and the inset 2 is the high resolution TEM of the interface, scale is 5 nm; d. Rare valuable metals Ru-Rh arsenide nano particles is included in pyrrhotite (Wirth et al., 2013); e. the formation of Energy Metal mineral coffinite was confirmed to be related to biogenesis (Doynikova et al., 2022); f. In the traditional metal (black and non-ferrous) tungsten minerals, the non-ideal solid solution between scheelite and powellite, 20 mol% Pow and 80 mol% Pow of Sch-Pow solid solution has clearly boundary by TEM(Xu et al., 2019), the inset is the chemical distribution mapping of W and Ca

Bst—Bastnaesite; Syn—Synchysite; Sch—Scheelite; Pow—Powellite; Sch-Pow—Scheelite-Powellite solid solution; 80mol.%Pow—A Sch-Pow solid solution containing 80% Powellite; 20mol.%Pow—A Sch-Pow solid solution containing 20% Powellite; Pt-strip—Platinum protective layer

填充的离子包括Fe离子等(Buseck et al., 1974; Arivazhagan et al., 2017)。对于其他的稀有金属, 如Nb、Ta等难熔稀有元素, 利用TEM发现在内蒙古赵井沟样品中, 铌钽铁矿与紧邻石英颗粒均存在纳米

流体的痕迹(Zuo et al., 2022)。

### 2.3 TEM在稀土金属矿产中的应用

氟碳铈矿( $CeCO_3F$ , Bastnaesite-(Ce), Bsn)是当前提取轻稀土金属最重要的工业矿物之一, 氟碳钙铈

矿 ( $\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ , Parisite-(Ce), Pst)、伦琴钙铈矿 ( $\text{Ca}_2\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_3$ , Röntgenite-(Ce), Rng)、新奇钙铈矿 ( $\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ , Synchysite-(Ce), Syn) 等为同族的钙系氟碳酸盐轻稀土元素矿物。Bsn 与钙系氟碳酸盐稀土元素矿物之间普遍会形成微纳米尺度沿(001)面交替排列的规则连生现象(图 3b), TEM 技术已经在白云鄂博(杨学明等, 1998; Li et al., 2021)、四川西昌-冕宁(吴秀玲等, 1996; 2000)和澳大利亚 Olympic Dam 等稀土矿床的研究中得到应用(Ciobanu et al., 2022), 且发现了稀土元素矿物的初次生长现象(Ni et al., 1993)或二次蚀变过程中微纳米尺度的交代现象(Capitani, 2019)。同时, 通过原子堆垛排列方式的分析, 可知钙系氟碳酸盐稀土元素矿物均是由于氟碳铈矿与新奇钙铈矿以不同比例排列叠加组合而成的, 如 Pst 为一层氟碳铈矿与一层新奇钙铈矿的叠加组合, Rng 为一层氟碳铈矿与二层新奇钙铈矿的叠加组合, 而详尽的晶体化学研究有助于了解矿床的形成条件(Van Landuyt et al., 1975; Ni et al., 2000; Capitani, 2019; 2020)。

离子吸附型稀土矿床是全球重稀土金属的主要提供者。利用 TEM, 可发现富含重稀土元素的纳米矿物, 并发现这些矿物可以以无序纳米晶和纳米聚集体的非经典结晶机制生长, 或随蒙脱石、蛋白石等矿物析出沉淀并逐渐富集于空隙中, 从而导致重稀土元素富集(Berti et al., 2022; Shi et al., 2022)。美国阿姆斯实验室已开始利用最新型的液体 TEM 研究云母及合成层状硅酸盐矿物稀土元素的吸附和保留机理(王彦, 2021)。近年来, 发现深海沉积物富含高浓度的稀土元素, 但其富集机制依然存在着争议, 利用 TEM 从纳米尺度解析稀土元素载体的晶体结构与成分分布情况, 有利于增强对生物磷灰石纳米晶体的形成、微细结构及稀土元素富集引起的变化等方面的理解, 揭示其富集的形成机制(Trotter et al., 2007; Liao et al., 2019)。

#### 2.4 TEM 在稀散金属矿产中的应用

稀散金属矿产在地壳中丰度极低, 在岩石中分散, 大多以伴生矿床的形式存在, 尽管存在少量的稀散金属独立矿床, 但在工业提炼生产中, 稀散金属元素大多赋存于其他硫化物中, 很少有独立的工业矿物可供综合使用(王瑞江等, 2015; 温汉捷等, 2019; 李文昌等, 2022)。因此, 这为从微纳米尺度寻找合适的区域来揭示稀散金属矿产富集的机理增加了很大的困难, 致使 TEM 至今在稀散金属矿产的应用并不多。

例如, 在湛岭斑岩型铼钼矿床中铼的不均一载体辉钼矿矿物, 即使利用 TEM 也未能发现细小含铼矿物晶体或原子团簇的情况, 因此, 推测铼除了可以铼-硫的形式吸附在矿物表面外, 也可以类质同象的形式赋存于辉钼矿晶格中(周涛发等, 2020; 陈雪峰等, 2021), 铜则同样被认为是空位替代和离子交换的形式赋存在都龙锡矿闪锌矿中(李晓峰等, 2020)。然而, 碲可与金、银和铜等金属形成非常稳定的矿物, 为 TEM 提供可研究的目标矿物(图 3c), 如黑龙江三道湾子金矿中亚稳态的  $\text{Au}_2\text{Te}$  矿物可分解形成纳米尺度的自然金与  $\text{AuTe}_2$  交替生长(Liu et al., 2017)。

#### 2.5 TEM 在稀贵金属矿产中的应用

稀贵金属矿产中的铂族元素(PGE)主要富集在岩浆硫化物矿床中, 通常形成极其细小的单矿物或以类质同象的形式赋存在贱金属硫化物中(Naldrett, 2004; 王登红等, 2007; 李文渊等, 2013), 这为这些矿物识别、其赋存形式研究带来了困难。然而, 利用 TEM 则可以从更加微观的角度进行研究分析。

研究发现贱金属硫化物中还存在纳米级或微米级的富 PGE 包裹体。TEM 研究发现南非 Bushveld 杂岩体 Merensky 层的黄铁矿和镍黄铁矿中包裹有小于 50 nm 的 Ru-Rh-Pt 硫化物及 Ru-Rh-Os、Ru-Rh-Pt-Ir 和 Ru-Rh-Pt 硫化物等矿物包体(图 3d)(Wirth et al., 2013; González-Jiménez et al., 2017)。甚至在热液成因的四川杨柳坪 Cu-Ni-PGE 矿床中, 发现有几微米大小富钯的碲镍系的未命名矿物(王登红等, 2000; 2002; 2007)。高硫化物/硅酸盐分配系数是目前公认的 PGE 矿床形成的必要条件, 由于在硅酸盐熔体中, PGE 能以纳米矿物相或原子团簇的形成存在于硫化物中, 因而熔体分离结晶过程不仅受元素化学性质的控制, 其物理性质对其赋存状态也起着至关重要的控制作用。如在西藏罗布莎豆荚状铬铁矿矿床中发现大量的铂族元素纳米颗粒, 结合 TEM 观察和实验岩石学判断其形成条件为高温高压下的地幔中, 结晶早于或与铬铁矿同时从硅酸盐熔体中熔离出来(王焰等, 2020; 黄阳等, 2020)。富铼金红石出溶于铬尖晶石和橄榄石, 证实了稀贵金属的地幔来源(Ferraris et al., 2008)。在四川杨柳坪 Cu-Ni-PGE 矿床中, 通过 TEM 发现 PGE 可以纳米颗粒的形式存在于磁黄铁矿、镍黄铁矿等硫化物中, 也可聚集成纳米簇(Liang et al., 2019), 甚至在南非 Bushveld 杂岩体 UG-2 和 Platreef 层中, PGE 既以纳米颗粒的形式离散分布在镍黄铁矿中, 也可以层状结构均匀有序的进入镍黄铁矿结



构中(Junge et al., 2015)。PGE 颗粒普遍细小,常包裹在其他矿物中,利用TEM从微纳米尺度研究其赋存状态及与贱金属硫化物之间的关系,对揭示PGE的形成、迁移、富集机制显得尤为重要。

## 2.6 TEM在能源金属矿产中的应用

砂岩型铀矿床占世界铀产量的一半以上,而生物成矿被认为是其形成的机制之一。通过TEM发现细菌活动可导致还原形式的 $U^{4+}$ 以纳米生物颗粒 $UO_2$ 沉积在砂粒表面(图3d),意味着成矿环境中微生物群体持续活动导致铀矿物的沉淀和富集,最后形成具有黑色胶结质的铀矿化(Singer et al., 2009; Lezama-Pacheco et al., 2015; Doynikova et al., 2022)。

中国花岗岩型铀矿中红色微晶石英含有高于0.1%的铀(闵茂中等, 1995),通过TEM发现铀主要以40~60 nm大小的沥青铀矿和铀石的超显微矿物包裹于红色微晶石英或填充、交代于晶粒边缘。

## 2.7 TEM在关键黑色和有色金属矿产的应用

关键黑色和有色金属矿产相对稀有、稀散和稀贵等矿产,在自然界的丰度较高,如镁、钛等,且大部分都以稳定的矿石矿物形式存在,如铬在自然界不存在游离态,主要以铬铁矿等形式存在,钨以黑钨矿和白钨矿等形式存在,便于TEM研究(王瑞江等, 2015)。比如在铬铁矿中通过TEM发现大量稀贵金属矿物的纳米颗粒(González-Jiménez et al., 2017; 黄阳等, 2020),还在超基性岩的硅酸盐矿物中发现纳米铬铁矿颗粒以及与锰的氧化物纳米颗粒在流体中的溶解与沉淀现象,这为铬铁矿矿床开采后废石的回收再利用提供了新思路(McClenaghan et al., 2022)。

白钨矿( $CaWO_4$ )与钼钙矿( $CaMoO_4$ )虽为等结构矿物,常被视为非理想的固溶体。通过TEM观察到在西藏冈底斯斑岩铜矿带中的白钨矿与其晶内的钼钙矿条带(图3f),不仅在成分上具有震荡环带,而且在界面上两者结构是连续共格的以及发现几个纳米宽的针状磷钼矿(Xu et al., 2019)。TiO<sub>2</sub>矿物通常在金矿化的早期阶段形成,被用于指示金矿的成因,利用TEM在江西东源金矿中识别出金红石与锐钛矿多型共生,证实成矿流体起源于更深更热的地壳(Wu et al., 2021),而且该矿物本身在不同的温压条件下可发生多种不同的相变反应,具有重要的地质意义。特别是天然纳米尺寸的超高压相变体,如 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>型结构(Hwang et al., 2000)、ZrO<sub>2</sub>型结构(El Goresy et al., 2001)和PbCl<sub>2</sub>型结构(Dubrovinskaia et al., 2001)等TiO<sub>2</sub>变体,在

超高压变质岩体其可用于指示大陆深俯冲的深度(孟大维等, 2008)。

## 3 TEM应用存在的问题

TEM作为一种测试方法,既有优势,也存在局限性,在关键矿产应用研究方面的难题包括:

(1) TEM样品制备困难。TEM对所分析的样品有着特殊的要求,厚度小于100 nm才能进行直接观察分析。虽然已经有多种TEM样品制备方法,但都存在一定的局限性,需要根据具体的样品和测试目的进行选择,特别是关键矿产的载体矿物本身就是复杂多样,软硬相差大,颗粒尺寸细小且元素非常不均一,因而造成样品制备的困难,这也极大制约了TEM在关键矿产赋存状态中的应用范围。

(2) 关键矿产本身特点导致解析困难。多数关键金属元素在地壳中丰度不仅低,而且大多呈吸附、类质同象或固溶体及细小矿物的形式存在,不易被直接观察分析。虽然TEM可以直接观察成像与纳米微区成分分析,是纳米技术中一个理想的测试手段,但对于像闪锌矿中的镉(范裕等, 2007)、黄铁矿中的铈(王瑞江等, 2015)和辉钼矿中的铼(陈雪锋等, 2021)等以类质同象的方式存在的关键金属元素,直接分析也是捉襟见肘。

(3) TEM测试方法的局限。TEM技术主要用于显微结构分析,微区化学成分分析受附件EDS和EELS的分析极限限制,无法获得更低含量和同位素等其他化学信息。因而,需结合TEM和其他分析测试手段,例如,TEM与专攻于化学分析的nano-SIMS相结合对陨石中微纳米尺寸有机球体的研究,不仅获得了晶体的微观结构信息,而且获得对应的成分组成和同位素信息(Nakamura-Messenger et al., 2006),甚至通过仪器改造将nano-SIMS集成在多功能TEM设备上实时原位表征(Wirtz et al., 2015; Eswara et al., 2019),或与更高空间分辨率的APT(三维原子探针)技术相结合研究土壤中有害元素Ag和As的封存现象(Akbari Alavijeh et al., 2023),这样才能更加准确地获知元素的赋存形式,和更好揭示关键矿产富集机制和推动资源的合理有效利用。

## 4 结语

综上所述,TEM在关键金属矿产中应用,对元素的赋存状态和矿床的成因机制研究具有非常重要意

义。多数关键金属元素的赋存形式复杂多样,如多数稀散金属大多以类质同象的形式存在、稀土金属和稀贵金属等形成的独立矿物少且小等,非常不易被常规技术手段准确观察分析。然而,TEM为当前研究关键矿产中元素赋存状态提供了一个有效的手段,可以在微纳米尺寸上直接识别这些细小的矿物,这也为剖析关键矿产富集机制和资源综合利用提供重要的科学依据,除在铬铁矿中发现稀贵金属矿物颗粒可供利用外,废石中硅酸盐矿物包裹纳米铬铁矿颗粒也可被再次回收利用(González-Jiménez et al., 2017; McClenaghan et al., 2022)。同时,从纳米尺度研究承载关键金属的矿物,有助于我们重新对过去一些不能解释或有较多异议的成因机制、地质现象和物质来源等有更深的理解和认识,如生物成因作用致使能源金属U的沉淀富集(Doynikova et al., 2022);氟碳铈矿与氟碳钙铈矿等钙系氟碳酸盐稀土元素矿物常沿特定晶面形成纳米尺寸的共生矿物(吴秀玲等, 2000; Capitani, 2020; Ciobanu et al., 2022);从超基性岩中出溶含稀贵金属矿物指示物质的地幔来源(Ferraris et al., 2008)等等。此外,TEM对关键金属矿产成因机制的研究对资源的管理、保护和可持续利用有着重要的推动作用。

值得注意的是,TEM在关键矿产中的应用还非常有限。究其原因,主要有3个:一是受当前科技发展的限制,样品制备方法有待革新,同时TEM功能还需要进一步完善;二是受到实验建设投入不均的限制,当前拥有TEM设备的地学实验室屈指可数,而且当前最先进的多功能TEM基本上都在物理、材料和生物等学科的实验室,并且国内缺乏独立自主的TEM生产供应商,不同学科不同实验室有区别的经费预算进一步加大了实验室之间的差距;三是关键金属元素赋存状态本身的限制。因此,面对当前国际关键矿产资源竞争日益激烈的情况,不仅要加大TEM在关键矿产中的应用研究,注重基础矿物学的研究,同时要加大地学多功能TEM实验室的建设,更要加快TEM设备的国产化进程,加强地质、物理和材料等多学科的交叉融合,以此来推进关键矿产成矿规律、赋存状态和高效利用等科学问题的研究。

**致谢** 感谢匿名审稿人的宝贵意见和建议以及编辑的热情帮助。

## References

AG. 2022. Critical minerals strategy[R]. Australian Government. De-

- partment of Industry, Science, Energy and Resources. 32p.
- Akbari Alavijeh M, Schindler M, Wirth M G, Qafoku O, Kovarik L and Perea D E. 2023. Nanoscale characterization of the sequestration and transformation of silver and arsenic in soil organic matter using atom probe tomography and transmission electron microscopy[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, (3): 1-17.
- Applegate J D. 2022. Geological survey-2022 final list of critical minerals[R]. US: US Geological Survey, Department of the Interior. 7p.
- Arivazhagan V, Schmitz F D, Vullum P E, Van Helvoort A T J and Holst B. 2017. Atomic resolution imaging of beryl: An investigation of the nano-channel occupation[J]. *Journal of Microscopy*, 265(2): 245-250.
- Ayache J, Beaunier L, Boumendil J, Ehret G and Laub D. 2010. Sample preparation handbook for Transmission Electron Microscopy: Techniques[M]. New York: Springer Science & Business Media. 338p.
- Bai X D. 2019. Advances in Transmission Electron Microscopy and its material research applications[A]//Advances in Transmission Electron Microscopy and its material research applications[C]. The 16th China Conference on Somatovision and Image Analysis - Crossover, Integration, Innovation, Stereology C S O, Haikou, Hainan, China. 7-36(in Chinese).
- Beaunier L, Boumendil J, Ehret G and Laub D. 2010. Sample preparation handbook for Transmission Electron Microscopy: Methodology[M]. New York: Springer Science & Business Media. 250p.
- Belluso E, Cavallo A and Halterman D. 2017. Crystal habit of mineral fibres[A]. In: Gualtieri A F, ed. Mineral fibres: Crystal chemistry, chemical-physical properties, biological interaction and toxicity[M]. European Mineralogical Union. 65-110.
- Berti D, Slowey N C, Yancey T E and Deng Y. 2022. Rare earth nanominerals in bentonite deposits of the Eocene Texas coastal plains[J]. *Applied Clay Science*, 216: 106373.
- Browning N, Chisholm M and Pennycook S. 1993. Atomic-resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope[J]. *Nature*, 366(6451): 143-146.
- Buseck P R and Sumio I. 1974. High resolution electron microscopy of silicates[J]. *American Mineralogist*, 59(1-2): 1-21.
- Capitani G. 2019. HRTEM investigation of bastnasite-parisite intergrowths from Mount Malosa (Malawi): Ordered sequences, polysomatic faults, polytypic disorder, and a new parisite-(Ce) polymorph[J]. *European Journal of Mineralogy*, 31(3): 429-442.
- Capitani G. 2020. Synchysite -(Ce) from Cinquevalli (Trento, Italy): Stacking disorder and the polytypism of (Ca, REE)-fluorcarbonates[J]. *Minerals*, 10(1): 77.
- Chen J N. 2021. Application of transmission electron microscopy in microarea analysis in mineral[J]. *Geological Journal of China Universities*, 27(3): 356-365(in Chinese with English abstract).
- Chen X F, Fan Y and Zhou T F. 2021. The occurrence of rhenium in the Zhanling porphyry molybdenum deposit, Jing County, Anhui Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(9): 2705-2722(in Chinese with English abstract).

- Chen Y C. 2019. Strengthen research on critical minerals to help the development and growth of new industries[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(6): 1187(in Chinese).
- Cherns D and Morniroli J P. 1994. Analysis of partial and stair-rod dislocations by large angle convergent beam electron diffraction[J]. *Ultramicroscopy*, 53(2): 167-180.
- Ciobanu C L, Cook N J, Slattery A D, Ehrig K and Liu W Y. 2022. Nanoscale intergrowths in the bastnasite-synchysite series record transition toward thermodynamic equilibrium[J]. *MRS Bulletin*, 47(3): 250-257.
- Cordier P and Sharp T G. 1998. Large angle convergent beam electron diffraction determinations of dislocation Burgers vectors in synthetic stishovite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(8): 548-555.
- Doynikova O A and Petrov V A. 2022. Ore-forming biogenic factor in the formation of sandstone-type uranium deposits[J]. *Geology of Ore Deposits*, 64(4): 243-256.
- Dubrovinskaia N A, Dubrovinsky L S, Ahuja R, Prokopenko V B, Dmitriev V, Weber H P, Osorio-Guillen J M and Johansson B. 2001. Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO<sub>2</sub> polymorph[J]. *Physical Review Letters*, 87(27): 275501.
- EC. 2020. Critical materials for strategic technologies and sectors in the EU—A foresight study[R]. Brussels, Belgium: European Commission. 157p.
- El Goresy A, Chen M, Gillet P, Dubrovinsky L, Graup G and Ahuja R. 2001. A natural shock-induced dense polymorph of rutile with  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> structure in the suevite from the Ries crater in Germany[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 192(4): 485-495.
- Erni R, Rossell M D, Kisielowski C and Dahmen U. 2009. Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm electron probe[J]. *Physical Review Letters*, 102(9): 096101.
- Eswara S, Pshenova A, Yedra L, Hoang Q, Lovric J, Philipp P and Wirtz T. 2019. Correlative microscopy combining Transmission Electron Microscopy and secondary ion mass spectrometry: A general review on the state-of-the-art, recent developments, and prospects[J]. *Applied Physics Reviews*, 6(2): 021312.
- Fan Y, Zhou T F, Yuan F, Zhang Q M, Wu M A, Hou M J and Hu Q H. 2007. Geological-geochemical features and genesis of Xiangquan independent thallium deposit in Hexian County, Anhui Province[J]. *Mineral Deposits*, 26(6): 597-608(in Chinese with English abstract).
- Ferraris C and Lorand J-P. 2008. HRTEM-AEM-HAADF-STEM study of platinum-group elements within a mantle-derived Cr spinel (Lherz; North-eastern Pyrenees, France)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 276(1-2): 167-174.
- Gao W, Ciobanu C L, Cook N J, Slattery A, Huang F and Wang D. 2019. Nanoscale study of lamellar exsolutions in clinopyroxene from olivine gabbro: Recording crystallization sequences in iron-rich layered intrusions[J]. *American Mineralogist*, 104(2): 244-261.
- Garvie L A J, Burt D M and Buseck P R. 2008. Nanometer-scale complexity, growth, and diagenesis in desert varnish[J]. *Geology*, 36(3): 215-218.
- González-Jiménez J M and Reich M. 2017. An overview of the platinum-group element nanoparticles in mantle-hosted chromite deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 81: 1236-1248.
- He H, Yang Y, Ma L, Su X, Xian H, Zhu J, Teng H H and Guggenheim S. 2021. Evidence for a two-stage particle attachment mechanism for phyllosilicate crystallization in geological processes[J]. *American Mineralogist*, 106(6): 983-993.
- Hou Z Q, Chen J and Zhai M G. 2020. Current status and frontiers of research on critical mineral resources[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3651-3652(in Chinese).
- Huang Y, Deng H. 2020. FIB-TEM study of mineral inclusions in Chromite[J]. *Earth Science*, 45(12): 4604-4616(in Chinese with English abstract).
- Hwang S L, Shen P Y, Chu H T and Yui T F. 2000. Nanometer-size  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type TiO<sub>2</sub> in garnet: A thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism[J]. *Science*, 288(5464): 321-324.
- Iezzi G, Bromiley G D, Cavallo A, Das P P, Karavassili F, Margiolaki I, Stewart A A, Tribaudino M and Wright J P. 2016. Solid solution along the synthetic LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (spodumene-ferri-spodumene) join: A general picture of solid solutions, bond lengths, lattice strains, steric effects, symmetries, and chemical compositions of Li clinopyroxenes[J]. *American Mineralogist*, 101(11): 2498-2513.
- Jian W, Mao J, Lehmann B, Li Y, Ye H, Cai J and Li Z. 2020. Lingbaoite, AgTe<sub>3</sub>, a new silver telluride from the Xiaqingling gold district, central China[J]. *American Mineralogist*, 105(5): 745-755.
- Johnson C A, Murayama M, Kuesel K and Jr. Hochella M F. 2015. Polycrystallinity of green rust minerals and their synthetic analogs: Implications for particle formation and reactivity in complex systems[J]. *American Mineralogist*, 100(10): 2091-2105.
- Ju Y W, Huang C, Sun Y, Wan Q, Liu H L, Lu S F, He H P, Wu J G, Cai J C, Ju L T and Zhu H J. 2018. Nanogeoscience: Connotation and significance[J]. *Earth Science*, 43(5): 1367-1383(in Chinese with English abstract).
- Junge M, Wirth R, Oberthür T, Melcher F and Schreiber A. 2015. Mineralogical siting of platinum-group elements in pentlandite from the Bushveld Complex, South Africa[J]. *Mineralium Deposita*, 50(1): 41-54.
- Ke X X and Sui M L. 2022. What are we talking about when we talk about aberration-corrected Transmission Electron Microscopy[J]? *Physics*, 51(7): 473-484(in Chinese with English abstract).
- Kim J and Dong H. 2011. Application of electron energy-loss spectroscopy (EELS) and energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) to the study of mineral transformation associated with microbial Fe-reduction of magnetite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 59(2): 176-188.
- Kumamoto A, Kogure T, Raimbourg H and Ikuhara Y. 2014. Dislocation imaging for orthopyroxene using an atom-resolved scanning transmission electron microscopy[J]. *Microscopy (Oxford, England)*, 63: i17-i17.

- Lezama-Pacheco J S, Cerrato J M, Veeramani H, Alessi D S, Suvorova E, Bernier-Latmani R, Giammar D E, Long P E, Williams K H and Bargar J R. 2015. Long-term in situ oxidation of biogenic uraninite in an alluvial aquifer: Impact of dissolved oxygen and calcium[J]. *Environmental Science & Technology*, 49(12): 7340-7347.
- Li J H and Pan Y X. 2015. Applications of Transmission Electron Microscopy in the earth sciences[J]. *Scientia Sinica(Terrae)*, 45(9): 1359-1382(in Chinese).
- Li J W, Li T J, Jia H X and Wang A J. 2022. Determination of China's strategic and critical minerals list[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 1-10(in Chinese with English abstract).
- Li W C, Li J W, Xie G Q, Zhang X F and Liu H. 2022. Critical minerals in China: Current status, research focus and resource strategic analysis[J]. *Earth Science Frontiers*, 29(1): 1-13(in Chinese with English abstract).
- Li X C, Yang K F, Spandler C, Fan H R, Zhou M F, Hao J L and Yang Y H. 2021. The effect of fluid-aided modification on the Sm-Nd and Th-Pb geochronology of monazite and bastnasite: Implication for resolving complex isotopic age data in REE ore systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 300: 1-24.
- Li X F, Zhu Y T and Xu J. 2020. Indium as a critical mineral: A research progress report[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3678-3687(in Chinese with English abstract).
- Liang Q L, Song X Y, Wirth R, Chen L M and Dai Z H. 2019. Implications of nano- and micrometer-size platinum-group element minerals in base metal sulfides of the Yangliuping Ni-Cu-PGE sulfide deposit, SW China[J]. *Chemical Geology*, 517: 7-21.
- Liao J, Sun X, Li D, Sa R, Lu Y, Lin Z, Xu L, Zhan R, Pan Y and Xu H. 2019. New insights into nanostructure and geochemistry of bioapatite in REE-rich deep-sea sediments: LA-ICP-MS, TEM, and Z-contrast imaging studies[J]. *Chemical Geology*, 512: 58-68.
- Liu J J, Zhai D G, Dai H Z, De Fourestier J, Yu C, Gu X P, Wang Y H, Yu H, Wang J P and Liu Z J. 2017. Nanoscale characterization of Au<sub>2</sub>Te grains from the Sandaowanzi gold deposit, Northeast China[J]. *The Canadian Mineralogist*, 55(2): 181-194.
- Mao J W, Yuan S D, Xie G Q, Song S W, Zhou Q, Bao G Y, Liu X, Fu X F, Cao J, Zeng Z L, Li T G and Fan X Y. 2019. New advances on metallogenic studies and exploration on critical minerals of China in 21st century[J]. *Mineral Deposits*, 38(5): 935-969(in Chinese with English abstract).
- Mashkovtsev R I and Thomas V G. 2005. Nitrogen atoms encased in cavities within the beryl structure as candidates for qubits[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 28(3): 401-409.
- McClenaghan N W and Schindler M. 2022. Release of chromite nanoparticles and their alteration in the presence of Mn-oxides[J]. *American Mineralogist*, 107(4): 642-653.
- Meng D W, Wu X L, Sun F, Liu F and Zheng J P. 2008. Identification of  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type TiO<sub>2</sub> in Jadeite quartzite from Shuanghe, Dabie Mountains, China[J]. *Earth Science*, 33(5): 706-715(in Chinese with English abstract).
- Min M Z and Zhang F S. 1995. TEM studies of reddish microcrystalline quartz from uranium deposits[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(4): 383-386(in Chinese with English abstract).
- Morniroli J and Cherns D. 1996. Analysis of grain boundary dislocations by large angle convergent beam electron diffraction[J]. *Ultramicroscopy*, 62(1): 53-63.
- Nakamura-Messenger K, Messenger S, Keller L P, Clemett S J and Zolensky M E. 2006. Organic globules in the Tagish Lake Meteorite: Remnants of the Protosolar Disk[J]. *Science*, 314(5804): 1439-1442.
- Naldrett A J. 2004. Magmatic sulfide deposits: Geology, geochemistry and exploration[M]. Verlag Berlin Heidelberg: Springer. 423.
- Ni Y X, Hughes J M and Mariano A N. 1993. The atomic arrangement of bastnäesite-(Ce), Ce(CO<sub>3</sub>)F, and structural elements of synchysite-(Ce), röntgenite-(Ce), and parisite-(Ce)[J]. *American Mineralogist*, 78(3-4): 415-418.
- Ni Y X, Post J E and Hughes J M. 2000. The crystal structure of parisite-(Ce), Ce<sub>2</sub>CaF<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(3)[J]. *American Mineralogist*, 85(1): 251-258.
- Pennycook S J, Varela M, Hetherington C J D and Kirkland A I. 2011. Materials Advances through Aberration-Corrected Electron Microscopy[J]. *MRS Bulletin*, 31(1): 36-43.
- Schaffer M, Schaffer B and Ramasse Q. 2012. Sample preparation for atomic-resolution STEM at low voltages by FIB[J]. *Ultramicroscopy*, 114: 62-71.
- Scheverin V N, Russo A, Grunhut M, Horst M F, Jacobo S and Lassalle V L. 2022. Novel iron-based nanocomposites for arsenic removal in groundwater: Insights from their synthesis to implementation for real groundwater remediation[J]. *Environmental Earth Sciences*, 81(7): 188.
- Sebastian Lara-Rodriguez J, Furtado A T and Altimiras-Martin A. 2018. Critical raw materials and economic complexity in Latin America[J]. *Apuntes Del Cenes*, 37(65): 15-51.
- Shi A G, Xu C, Chakhmouradian A R, Smith M P, Kynicky J, Fan C X, Wei C W and Kuang G X. 2022. Nanostructure reveals REE mineral crystallization mechanisms in granites from a heavy REE deposit, South China[J]. *American Mineralogist*, 107(12): 2261-2271.
- Singer D M, Farges F and Brown G E. 2009. Biogenic nanoparticulate UO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization, and factors affecting surface reactivity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(12): 3593-3611.
- Tan H, Verbeeck J, Abakumov A and van Tendeloo G. 2012. Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS[J]. *Ultramicroscopy*, 116: 24-33.
- Tang L J, Zhang Y J, Bosman M and Woo J. 2010. Study of ion beam damage on FIB prepared TEM samples[A]/Study of ion beam damage on FIB prepared TEM samples[C]. 2010 17th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits, 5-9 July 2010. 1-4.
- Tang X and Li J H. 2021. Transmission Electron Microscopy: New advances and applications for Earth and Planetary Sciences[J]. *Earth*

- Science, 46(4): 1374-1415(in Chinese with English abstract).
- Trotter J A, Gerald J D F, Kokkonen H and Barnes C R. 2007. New insights into the ultrastructure, permeability, and integrity of conodont apatite determined by transmission electron microscopy[J]. *Leithaia*, 40(2): 97-110.
- Van Landuyt J and Amelinckx S. 1975. Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compounds of the bastnaesite-synchisite series I[J]. *American Mineralogist*, 60(5-6 Part 1): 351-358.
- Wang C Y, Zhong H, Cao Y H, Wei B and Chen C. 2020. Genetic classification, distribution and ore genesis of major PGE, Co and Cr deposits in China: A critical review[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3825-3838(in Chinese with English abstract).
- Wang D H, Chu Y S, Luo F X, Lu Z A and Tang Z X. 2000. The origin of the Cu-Ni-PGE orebody in Yangliuping, Sichuan Province, and the significance of its the discovery[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 21(3): 260-265(in Chinese with English abstract).
- Wang D H, Liu F S, Chu Y S and Luo F X. 2002. Discovery of PGE-rich hydrothermal ore in Yangliuping, Sichuan, and its significance[J]. *Regional Geology of China*, 21(3): 158-162(in Chinese with English abstract).
- Wang D H, Luo Y N, Qu W J, Li Y Q, Fu D M, Li Y G, Li C J, Chen Z Y and Fu X F. 2007. *Geology, geochemistry and prospecting of PGE deposits in SW China*[M]. Beijing: Geological Publishing House. 335p(in Chinese with English abstract).
- Wang D H. 2019a. Discussion on issues related to strategic key mineral resources[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 41(2): 65-72(in Chinese with English abstract).
- Wang D H. 2019b. Study on critical mineral resources: Significance of research, determination of types, attributes of resources, progress of prospecting, problems of utilization, and direction of exploitation[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(6): 1189-1209(in Chinese with English abstract).
- Wang R J, Wang D H, Li J K, Sun Y and Li D X. 2015. The development and utilization on mineral resources of rare metals, rare earth metals and scattered metals[M]. Beijing: Geological Publishing House. 429p(in Chinese).
- Wang Y X and Tian X K. 2016. New opportunities for the study of geology: Nano geology[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 79-86(in Chinese with English abstract).
- Wang Y. 2021. The United States increases investment in research and development of key materials including rare earths[J]. *Rare Earth Information*, 451(10): 31-33(in Chinese with English abstract).
- Wen H J, Zhou Z B, Zhu C W, Luo C G, Wang D Z, Du S J, Li X F, Chen M H and Li H Y. 2019. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 11(11): 3271-3291(in Chinese with English abstract).
- Williams D B and Carter C B. 2009. *Transmission Electron Microscopy a textbook for materials science*[M]. Second Edition. New York: Springer Science & Business Media. 760p.
- Wirth R, Reid D and Schreiber A. 2013. Nanometer-sized platinum-group minerals (PGM) in base metal sulfides: New evidence for an orthomagmatic origin of the Merensky Reef PGE ore deposit, Bushveld Complex, South Africa[J]. *The Canadian Mineralogist*, 51(1): 143-155.
- Wirtz T, Philipp P, Audinot J N, Dowsett D and Eswara S. 2015. High-resolution high-sensitivity elemental imaging by secondary ion mass spectrometry: From traditional 2D and 3D imaging to correlative microscopy[J]. *Nanotechnology*, 26(43): 434001.
- Wu S H, Mao J W, Yu H, Tan D R and Geng X X. 2021. Upper temperature limits of orogenic gold deposit formation: Constraints from TiO<sub>2</sub> polymorphs in the Dongyuan Au deposit, Jiangnan Orogen, China[J]. *American Mineralogist*, 106(11): 1809-1817.
- Wu X L, Meng D W, Mu T and Pan Z L. 2000. Domain structures in calcium-cerium fluorocarbonate minerals, Mianning County, Sichuan Province[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 18(2): 165-168(in Chinese with English abstract).
- Wu X L, Meng D W, Yang G M, Pan Z L, Li D X, Dai J Y and Hu K Y. 1996. Study of Transmission Electron Microscopy of the syntactic intergrowth structure in the calcium Rare Earth fluorocarbonate minerals[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 14(2): 170-174(in Chinese with English abstract).
- Xu J, Ciobanu C L, Cook N J and Slattery A. 2019. Crystals from the powellite-scheelite series at the Nanoscale: A case study from the Zhibula Cu skarn, Gangdese Belt, Tibet[J]. *Minerals*, 9(340): 1-23.
- Yang X M, Zhang P S, Tao K J, Yang X Y, Chen S X, Zou M L, LeBas M J, Wilson R N, Branson R, Campbell L S, Williams T C and Henderson P. 1998. Coplanar network oriented syntactic structure of rare earth fluorocarbonate minerals in Baiyan Obo[J]. *Chinese Science Bulletin*, 43(2): 209-212(in Chinese).
- Yi J, Chen Z, Han Y M, Deb P, Gao H, Xie S E, Purohit P, Tate M W, Park J, Gruner S M, Elser V and Muller D A. 2018. Electron ptychography of 2D materials to deep sub-ångström resolution[J]. *Nature*, 559: 343-349.
- Yin M J, Jian N, Zhang X and Diao D F. 2023. Review on the spatial resolution of Transmission Electron Microscope[J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 40(1): 1-13(in Chinese with English abstract).
- Yu H, Li H Y, Wang D, Niu Z J, Hou G W, Zhang K and Wang T Q. 2018. A method of preparing TEM samples of zircon mineral particles: China[P]. 2018-3-23(in Chinese).
- Yu H, Li H Y, Wang D, Niu Z J and Liu Z. 2022. A method for preparing geological thin slice samples for TEM analysis: China[P]. 2022-10-14(in Chinese).
- Zhai M G, Wu F Y, Hu R Z, Jiang S Y, Chang L W, Wang R C, Wang D H, Qi T, Qin K Z and Wen H J. 2019. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, (2): 106-111(in Chinese with English abstract).
- Zhang X F. 2015. *The history of microscope and microscopy*[M]. Beijing: Tsinghua University Press. 404p(in Chinese).
- Zhou T F, Fan Y, Chen J, Xiao X and Zhang S. 2020. Critical metal resources in the Middle-Lower Yangtze River Valley metallogenic

- belt[J]. Chinese Science Bulletin, 65(33): 3665-3677(in Chinese with English abstract).
- Zuo Y S, Gao Z X, Zuo L, Zhang P, Liu R, Zhang Q and Zhang T T. 2022. Ultrastructure of a columbite-tantalite mineral from the Zhaojinggou Ta-Nb deposit in the North China Craton: Direct evidence of the formation mechanism of the Columbite-group minerals[J]. Geofluids, 2022: 8125419.
- ### 附中文参考文献
- 白雪冬. 2019. 透射电子显微术及其材料研究应用进展[A]. 第十六届中国体视学与图像分析学术会议——交叉、融合、创新[C]. 中国体视学学会. 海口. 7-36.
- 陈佳妮. 2021. 矿物微区分析中透射电镜测试技术的应用[J]. 高校地质学报, 27(3): 356-365.
- 陈雪峰, 范裕, 周涛发. 2021. 安徽泾县湛岭斑岩型钨矿床中铼的赋存状态研究[J]. 岩石学报, 37(9): 2705-2722.
- 陈毓川. 2019. 加强关键矿产研究, 助力新兴产业发展壮大[J]. 地质学报, 93(6): 1187.
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 蒋少涌, 李文昌, 王汝成, 王登红, 齐涛, 秦克章, 温汉捷. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, (2): 106-111.
- 范裕, 周涛发, 袁峰, 张千明, 吴明安, 侯明金, 胡清华. 2007. 安徽和县香泉独立铊矿床的地质地球化学特征及成因探讨[J]. 矿床地质, 26(6): 597-608.
- 侯增谦, 陈骏, 翟明国. 2020. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿[J]. 科学通报, 65(33): 3651-3652.
- 黄阳, 邓浩. 2020. 铬铁矿矿物包裹体的聚焦离子束-透射电镜研究[J]. 地球科学, 45(12): 4604-4616.
- 据宜文, 黄骋, 孙岩, 万泉, 刘海龄, 卢双舫, 何宏平, 吴建光, 蔡建超, 据丽婷, 朱洪建. 2018. 纳米地球科学: 内涵与意义[J]. 地球科学, 43(5): 1367-1383.
- 柯小行, 隋曼龄. 2022. 当谈论球差校正透射电镜时, 我们在谈论什么[J]? 物理, 51(7): 473-484.
- 李建武, 李天骄, 贾宏翔, 王安建. 2022. 中国战略性关键矿产目录厘定[J]. 地球学报: 1-10.
- 李金华, 潘永信. 2015. 透射电子显微镜在地球科学研究中的应用[J]. 中国科学: 地球科学, 45(9): 1359-1382.
- 李文昌, 李建威, 谢桂青, 张向飞, 刘洪. 2022. 中国关键矿产现状、研究内容与资源战略分析[J]. 地学前缘, 29(1): 1-13.
- 李文渊, 张照伟, 高永宝, 王伟, 谢春林. 2013. 岩浆硫化物矿床[M]. 北京: 地质出版社. 423页.
- 李晓峰, 朱艺婷, 徐净. 2020. 关键矿产资源研究进展[J]. 科学通报, 65(33): 3678-3687.
- 毛景文, 袁顺达, 谢桂青, 宋世伟, 周琦, 高永宝, 刘翔, 付小方, 曹晶, 曾载淋, 李通国, 樊锡银. 2019. 21世纪以来中国关键金属矿产找矿勘查与研究新进展[J]. 矿床地质, 38(5): 935-969.
- 孟大维, 吴秀玲, 孙凡, 刘富, 郑建平. 2008. 大别山硬玉石英岩中发育现 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>型TiO<sub>2</sub>超高压相[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 33(5): 706-715.
- 闵茂中, 张富生. 1995. 铀矿床中红色微晶石英的透射电镜研究[J]. 矿物学报, 15(4): 383-386.
- 唐旭, 李金华. 2021. 透射电子显微镜技术新进展及其在地球和行星科学研究中的应用[J]. 地球科学, 46(4): 1374-1415.
- 王登红, 楚萤石, 罗辅勋, 卢治安, 唐志铎. 2000. 四川杨柳坪Cu-Ni-PGE富矿体的成因及意义[J]. 地球学报, 21(3): 260-265.
- 王登红, 刘凤山, 楚萤石, 罗辅勋. 2002. 四川杨柳坪热液型富铂族元素矿床的发现及其意义[J]. 地质通报, 21(3): 158-162.
- 王登红, 骆耀南, 屈文俊, 李云泉, 傅德明, 李佑国, 李纯杰, 陈振宇, 付小方. 2007. 中国西南铂族元素矿床地质、地球化学与找矿[M]. 北京: 地质出版社. 335页.
- 王登红. 2019a. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 93(6): 1189-1209.
- 王登红. 2019b. 战略性关键矿产相关问题探讨[J]. 化工矿产地质, 41(2): 65-72.
- 王瑞江, 王登红, 李建康, 孙艳, 李德先. 2015. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用[M]. 北京: 地质出版社. 429页.
- 王彦. 2021. 美国加大包括稀土在内的关键材料研发投入[J]. 稀土信息, 45(10): 31-33.
- 王焰, 钟宏, 曹勇华, 魏博, 陈晨. 2020. 我国铂族元素、钴和铬主要矿床类型的分布特征及成矿机制[J]. 科学通报, 65(33): 3825-3838.
- 王焰新, 田熙科. 2016. 地学研究的新机遇——纳米地质学[J]. 矿物岩石地球化学通报, 35(1): 79-86.
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 罗重光, 王大钊, 杜胜江, 李晓峰, 陈懋弘, 李红谊. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. 岩石学报, 35(11): 3271-3291.
- 吴秀玲, 孟大维, 牟涛, 潘兆镛. 2000. 四川冕宁钙-铈氟碳酸盐矿物中的晶畴结构[J]. 中国稀土学报, 18(2): 165-168.
- 吴秀玲, 孟大维, 杨光明, 潘兆镛, 李斗星, 戴吉岩, 胡魁毅. 1996. 钙稀土氟碳酸盐矿物中体衍共生结构的电子显微镜研究[J]. 中国稀土学报, 14(2): 170-174.
- 杨学明, 张培善, 陶克捷, 杨晓勇, 陈双喜, 邹明龙, LeBas M J, Wilson R N, Branson R, Campbell L S, Williams T C, Henderson P. 1998. 白云鄂博稀土氟碳酸盐矿物的共面网定向附生结构[J]. 科学通报, 43(2): 209-212.
- 尹美杰, 健男, 张熙, 刁东风. 2023. 透射电子显微镜空间分辨率综述[J]. 深圳大学学报(理工版), 1-13.
- 于洪, 李红艳, 王栋, 牛之建, 侯国旺, 张克, 王天齐. 2018. 一种锆石矿物颗粒透射样品的制备方法: 中国[P]. 2018-3-23.
- 于洪, 李红艳, 王栋, 牛之建, 刘钊. 2022. 一种用于TEM分析的地质薄片样品的制备方法: 中国[P]. 2022-10-14.
- 章效峰. 2015. 显微传—清晰的纳米世界[M]. 北京: 清华大学出版社. 404页.
- 周涛发, 范裕, 陈静, 肖鑫, 张舒. 2020. 长江中下游成矿带关键金属矿产研究现状与进展[J]. 科学通报, 65(33): 3665-3677.