

徐亦桐, 宋文磊, 代静静, 等. 透射电子显微镜技术在稀土矿床研究中的应用进展[J]. 岩矿测试, 2024, 43(4): 641-658. DOI: [10.15898/j.ykcs.202402260020](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202402260020).

XU Yitong, SONG Wenlei, DAI Jingjing, et al. Application Progress on Transmission Electron Microscopy in the Research of Rare Earth Deposits[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(4): 641-658. DOI: [10.15898/j.ykcs.202402260020](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202402260020).

透射电子显微镜技术在稀土矿床研究中的应用进展

徐亦桐, 宋文磊*, 代静静, 薛姗姗, 陈倩, 杨金昆, 许丹妮
(西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 透射电子显微镜(简称“透射电镜”)技术具非常高的空间分辨率和多样化的测试功能, 可以获取样品非常全面的亚微米-纳米尺度的晶体结构和化学成分信息, 是研究地质样品微观组成和结构的强有力工具, 近年来越来越多地应用到包括矿床学在内的地球科学研究领域。本文以透射电镜在关键金属稀土矿产资源研究中的应用为例, 在简述透射电镜的基本结构、工作原理、功能和制样方法基础上, 重点综述了其在揭示碳酸岩型、伟晶岩型、风化壳离子吸附型、磷块岩型和深海沉积物型稀土矿床成矿特征和成因模式研究中的应用进展, 包括氟碳铈矿的颗粒附着结晶生长机制, 磷灰石和锆石受热液交代导致的矿物溶解、迁移和再沉淀过程, 离子吸附型矿床中原生稀土矿物的微观结构和风化产物特征, 磷灰石中稀土元素的纳米-原子尺度的赋存状态和替代机制等。提出了透射电镜研究过程中需要注意的事项和应用前景。

关键词: 透射电镜; 稀土矿床; 稀土矿物; 纳米矿物

要点:

- (1) 纳米尺度研究表明碳酸岩型氟碳铈矿的晶体生长不同于经典成核理论与生长过程, 属颗粒附着结晶, 为成岩成矿过程中矿物的生长机制提供了新认识。
- (2) 高空间分辨率原位观察矿物-流体反应的成分结构变化、流体迁移路径和元素协变关系的微观过程, 揭示溶解-再沉淀过程在热液稀土富集成矿中发挥着重要的作用。
- (3) 在纳米-原子尺度上揭示痕量稀土成矿元素的赋存状态和替代机制, 有助于在深层次上认识其矿化形成机制。

中图分类号: P618.7; P575.2

文献标识码: A

近些年由于测试分析技术的进步, 地质学的发展在宏观和微观的领域上已经取得重大进展, 并且诞生了行星地球科学和纳米地球科学^[1-2]。后者主要研究来自地球各圈层以及其他行星、陨石样品中的纳米物质与纳米孔隙的形貌、结构、成分、分布, 探明纳米物质的形成、运移、聚集方式以及纳米孔隙形成与演化的各种作用过程和演化机制, 揭示地球各圈层和其他行星、陨石物质的纳米尺度信息, 从而揭示宏观地质现象^[3]。地质过程本质上是一系列纳米尺度下的物理-化学过程的集合, 将纳米尺度观测结果放在宏观尺度的背景下, 就可以约束重要成

岩成矿等地质过程。

透射电子显微镜(TEM)技术不仅具备超高的空间分辨率, 还可对晶体结构、取向、结晶度(通过电子衍射)、化学元素价态(通过电子损失谱)等进行分析, 可以在纳米到原子尺度上揭示样品的形貌、结构、化学组成、分布特征和演化规律等特点, 在地质学研究领域中应用越来越多, 已经成为纳米地球科学研究最常用且最重要的研究手段^[4-5]。例如, Wu等^[6]和孟大维等^[7]分别在中国大别山石马地区含柯石英榴辉岩绿辉石中和双河地区超高压硬玉石英岩的硬玉中通过高分辨率透射电镜发现了天然超高

收稿日期: 2024-02-26; 修回日期: 2024-05-20; 接受日期: 2024-06-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(42273070)

第一作者: 徐亦桐, 硕士研究生, 矿物学、岩石学和矿床学专业。E-mail: 1262656943@qq.com。

通信作者: 宋文磊, 博士, 副教授, 主要从事矿床地球化学研究。E-mail: wlsong@nwu.edu.cn。

压矿物 α - PbO_2 型 TiO_2 片状晶体,厚度小于 2nm,为超高压变质作用提供了新的矿物学证据,确定陆壳俯冲到 170 ~ 200km 的深度。Palenik 等^[8]对美国内华达州的卡林型金矿中富砷黄铁矿金的赋存进行研究,发现金以纳米颗粒(5 ~ 10nm)存在于富砷黄铁矿中,认为金在砷化黄铁矿中超过了溶解极限,导致其沉淀形成纳米金属颗粒或在矿床演化的后期从亚稳态砷黄铁矿中出溶(析出)形成。McLeish 等^[9]对加拿大 Brucejack 富金方解石-石英脉进行透射电镜研究,发现金颗粒主要以纳米尺度的胶体(1 ~ 5nm)或絮凝状(30 ~ 150nm)存在,流体不混溶和沸腾作用造成上述金的产出状态并导致其异常富集。Meng 等^[10]对中国河南上宫金矿床的砷黄铁矿使用透射电镜 Z-衬度(HAADF-STEM)成像研究表明 Au 原子位于 Fe 和 S 原子的位置,对了解低金、低砷成矿流体中金的富集机制具有重要意义。可见,透射电镜上述对金矿床中金赋存状态的研究,让“不可见金”变得可见,极大地拓展了对金富集和矿化机制的认识。除金矿外,透射电镜在其他类型矿床成因研究中也发挥重要作用^[11-12]。

稀土元素(REEs)是镧系元素、铈和钇共 17 种元素的统称,由于其特殊的物理性能,被广泛应用于国防军工、航空航天、信息技术、工业催化、特种材料、农业生产、清洁低碳能源等诸多领域,是关键金属矿产资源^[13]。近年来,全球市场对稀土资源的需求迅速攀升,也极大地促进了该矿床成因的科学研究以及资源的勘探和开发利用^[14-15]。值得注意的是,稀土矿化具有关键金属成矿典型的“稀、伴、细”的特征,稀土矿物种类繁多、结构复杂且粒度细小(毫米至微米-亚微米尺度),传统测试方法对其较难识别,存在一定的研究困难。在稀土矿床研究领域,透射电镜相关技术在研究稀土矿物的结构、成分和成因机制发挥重要的作用。本文以稀土矿产资源成因研究为例,首先简述透射电镜的基本结构、工作原理和功能,在此基础上阐述其在揭示典型稀土矿床成矿特征和成因模式研究中的应用进展,重点阐述了透射电镜在研究稀土矿物结构形貌、晶体生长机制、共生矿物及成分组成、交代和溶解过程、风化及其纳米效应、稀土元素微观赋存状态和迁移方式等方面的应用进展。

1 透射电镜分析技术

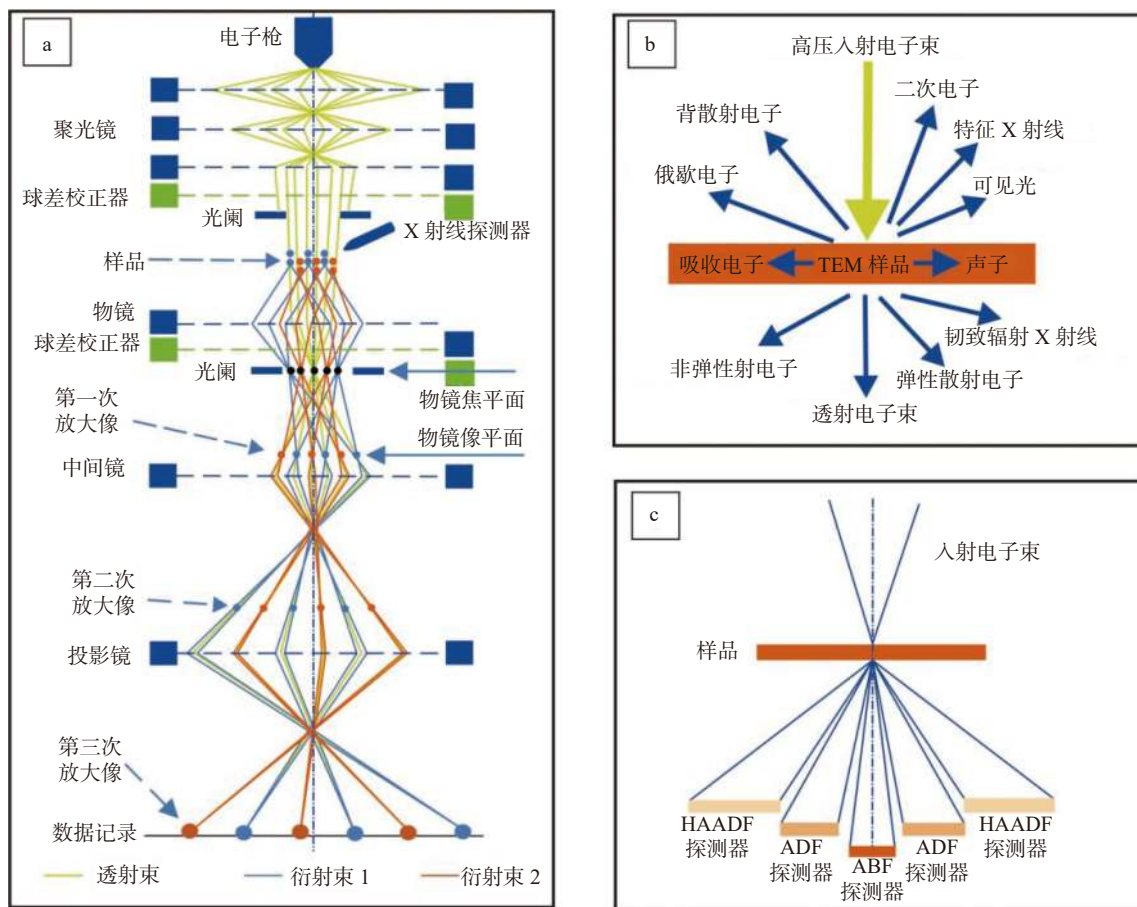
1.1 透射电镜基本结构、工作原理和功能

透射电镜(TEM)是一种具有超高分辨率的电

子显微仪器,该仪器可以对样品进行形貌、晶格(原子)结构、化学成分等方面的研究,是进行纳米尺度研究的工具。全球第一台透射电镜是 Knoil 和 Rusk 于 20 世纪 30 年代研制成功,该透射电镜加速电压为 75kV,放大倍数约 1.2 万倍,空间分辨率可达 50nm^[4]。此后,研究人员通过提高电镜加速电压的方式提升电镜的空间分辨率,同时电镜各个部件的性能不断优化升级也使电镜分辨率大幅提升。特别是 20 世纪 90 年代球差校正器开始应用于透射电镜,其分辨率真正达到原子水平($<0.1\text{nm}$)^[1,4,16]。随着场发射电子枪、高角环形暗场(HAADF)探测器、X 射线能量分散谱(EDX)、电子能量损失谱(EELS)、能量过滤器(EFTEM)等配件在透射电镜的广泛应用,使透射电镜可以对样品进行矿物相、结晶度、化学成分等多功能分析^[1,4]。

透射电镜的基本结构主要由电子光学模块、真空模块、电源与控制模块三部分组成。电子光学模块主要由电子枪、聚光镜、样品台、物镜、中间镜、投影镜、数据记录系统和化学分析系统构成(图 1)。其中,电子枪是照明系统的核心部件,电子枪发射的电子束的质量会影响成像效果。电子枪根据发射电子束的灯丝类型,可以分为两种:①热电子发射型,如钨(W)或六硼化镧(LaB_6);②场发射型,如 $\text{ZrO/W}(100)$ 用于热场发射, $\text{W}(310)$ 用于冷场发射。场发射型电子枪的亮度高且均一,光源尺寸小,相干性极好,技术指标和分析能力优于常规热电子发射型。透射电镜聚光镜的作用是将电子枪发出的电子束进行汇聚,并投射到样品上。物镜是对样品进行一次放大,通过在物镜下方,或者聚光镜部分加上物镜或聚光镜球差校正器,可以提高透射电镜的成像分辨率。在场发射透射电镜的基础上安装任意一种球差校正器,称为球差校正透射电镜,将两种球差校正器都安装上,称为双球差校正透射电镜,其成像分辨率远远高于未安装球差校正器的透射电镜。数据记录系统主要包括荧光屏和电荷耦合器件(CCD)等^[16]。透射电镜的样品台都会配备多种类型的样品杆,可以对样品进行不同类型的原位处理分析和观测。真空模块包括各种真空泵组,如隔膜泵、分子泵和离子泵,其作用是控制透射电镜电子枪室、镜筒、照相室等的模块真空度。电源与控制模块包括各种电源、安全系统和控制系统,为透射电镜提供电源及控制透射电镜运转。

透射电镜的成像工作原理是由电子枪发出的电子束经聚光镜汇聚后,照射在样品上穿过样品后经



(a) 透射电镜的基本组成和成像过程 (修改自尹美杰等^[17]); (b) 电子束穿过薄样品产生的各种电子信息 (修改自唐旭等^[4]); (c) STEM 的成像探测器分布示意图, 其中 ABF—环形明场, ADF—环形暗场, HAADF—高角度环形暗场 (修改自贾志宏等^[18])。

图1 透射电镜结构、工作原理及 STEM 探测器分布图

Fig. 1 Structure, working principle, and STEM detector distribution of transmission electron microscope.

过物镜、中间镜和投影镜的三级放大, 最终将样品放大像呈现在荧光屏或 CCD 上。电子束与样品原子核及核外电子相互作用后, 电子束方向和能量在穿过样品后会部分发生改变 (图 1b), 其中只改变方向的是弹性散射电子, 弹性散射电子是电子衍射像和相位衬度成像的基础; 能量和方向都改变的是非弹性散射电子, 非弹性散射产生的 X 射线、二次电子、阴极荧光和俄歇电子等信号, 可用于样品形貌观察和成分分析^[1,4]。

透射电镜有成像模式和电子衍射模式, 包括暗场成像、弱束成像、会聚束电子衍射 (CBED)、纳米电子束衍射 (NBED)、选区电子衍射 (SAED) 等。常用的成像模式有传统透射电镜 (TEM) 成像模式和扫描透射电镜 (STEM) 成像模式。传统透射电镜 (TEM) 是电子束经过聚光镜、光阑形成平行电子束, 照射在样品上, 放大倍数可以达到 100 万倍以上。扫描透射电镜 (STEM) 是电子束经过聚光镜、光阑

在样品表面汇聚成一点, 通过电子线圈使得电子束偏移对样品逐点进行扫描, 扫描区域越小图像分辨率越大, 放大倍数可达几千万倍。

透射电镜在地球科学领域研究中有 4 种常用分析功能: ①样品形貌观察。使用成像模式进行观察; ②矿物相、晶体方向鉴定以及结晶度分析。通过衍射图谱判断晶体取向和结晶度; ③矿物原子结构观察。使用高分辨率像 (HRTEM) 和 Z 衬度像 (HAADF-STEM) 可以观察到样品的原子尺度像; ④样品化学成分分析。使用 X 射线能量分散谱 (EDXS) 和电子能量损失谱 (EELS) 对样品的成分进行定性和定量分析^[1]。

部分透射电镜获取的图像数据需要处理后才可反映出样品的结构信息, 如电子衍射图可以判断矿物的物相、晶体方向、结晶度等。单晶的电子衍射图由透射斑和分布在其周边的衍射斑组成, 对于电子衍射图的标定就是确定每个斑点的晶面指数及电子

衍射图的晶带轴方向(电子束入射的方向),通过标定可以确定矿物的晶体取向。电子衍射图标定常用的方法有尝试法、 R (衍射斑点和透射斑的距离)平方比值法、查PDF卡片法、与标准衍射花样进行对照等。此外,高分辨率图像可以直接观察晶体取向、晶体生长方向、晶体的层错和位错,但同样需要给出样品晶带轴方向及两个相互垂直方向的晶体取向,一些高分辨率图像还需要标出晶格条纹的间距。透射电镜获取的图像可以使用Gatan Digital Micrograph软件辅助测量晶面间距、衍射斑点和透射斑的距离及角度,对图像进行滤波美化等。

1.2 透射电镜分析样品制备

透射电镜的研究仅局限于样品亚微米尺度,因此对样品的选择至关重要。首先要对所研究样品进行宏观和微米尺度的各种测试工作,利用光学显微镜、扫描电镜(SEM-EDS-CL-EBSD等)、电子探针(EPMA)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、激光拉曼、X射线粉晶衍射(XRD)等常规手段对样品进行研究,针对科学问题选出具有特征性、代表性的样品再进行制样,避免以偏概全。

透射电镜实验对于样品要求极高,样品厚度一般小于100~200nm,需要专门的方法进行制备。透射电镜样品常用制备方法有粉末制样法、超薄切片法、离子减薄法和聚集离子束法等^[4]。由于地球科学研究的样品多种多样、来源复杂、性质不一,部分样品(如地外陨石、尘埃和月壤等)还十分珍贵稀少,常规制样方法并不能满足研究需求。样品的薄厚和均匀程度以及在制样过程中是否引入其他杂质,都会影响实验结果甚至造成实验假象,需要根据样品的性质选择合适的制样方法。聚集离子束法可以精确定位样品目标区域并在可视条件下进行精准微区切割加工,不仅可以避免杂质的引入,而且可较为准确地控制样品厚度,从而提高制样的成功率和效率。因此,目前透射电镜地学样品的制备运用聚集离子束法较为理想^[1,4]。稀土矿床中的样品不仅有来自内生稀土矿床中较坚硬的岩石和矿物,也有来自外生稀土矿床中的松散沉积物和黏土矿物,对这些样品使用聚集离子束法进行制样更为合适。此外,地质样品中含磁性矿物(如铁矿物)较多,因这些磁性样品容易污染镜筒,限制了对部分天然矿物的研究。含磁性矿物的样品除了可在洛伦兹透射电镜中观察,也可在聚焦离子束法制样时使样品与铜网粘接得更牢固,防止样品被吸入电镜中。

聚集离子束法制备透射电镜稀土矿石样品与材

料学等学科制样流程基本相同,主要分为以下步骤:①确定目标位置,在目标区域使用离子束沉积Pt保护层;②在保护层两侧挖槽,使目标区域呈2 μm 左右厚的切片;③对切片进行U型切割,使切片底部和一侧与基体分离;④插入纳米机械手臂,使其与切片悬空端轻轻接触,在接触部位沉积Pt焊接手臂和切片;随后,使用离子束切断切片另一侧连接,缓慢升起手臂提出切片;⑤移动纳米机械手臂,将切片与铜网接触并再次沉积Pt使切片焊接在铜网上;⑥使用离子束对切片进行二次减薄,逐步降低离子束束流使切片最终达到所需厚度,完成TEM制样。在U型切割和减薄样品时,需要特别注意束流大小,避免束流过大损坏样品或过小难以切开样品^[19-20]。

2 透射电镜在稀土矿床研究中的应用举例

据现有资料^[14],稀土矿床可以分为内生稀土矿床和外生稀土矿床。内生稀土矿床主要是与碳酸岩-碱性杂岩和与碱性花岗岩-伟晶岩有关的稀土矿床。这两类稀土矿床中,稀土以独立矿物(如稀土磷酸盐和稀土氟碳酸盐矿物等)形式产于岩体内外,主要通过岩浆或者热液过程富集。与碳酸岩相关的稀土矿化最为常见,通常出现在碳酸岩岩浆活动的晚期,然而目前对导致稀土富集成矿的主要原因是来自于碳酸岩岩浆过程(如碳酸盐-硅酸盐液态不混溶作用和分离结晶作用),还是岩浆期后热液蚀变,或是不混溶的碳酸岩质流体的萃取作用还存在着很大的争论^[13,21-24]。外生稀土矿床主要为碳酸岩和花岗岩风化壳型。碳酸岩型稀土矿床是富REEs碳酸岩岩体经强烈风化作用分解,REEs可被分布于一些未风化或弱风化矿物的残留矿物中(如磷灰石、烧绿石),或被大量的铁、锰矿物吸附或进入次生的稀土矿物(如水磷铈矿、纤磷钙铝石)中形成矿化^[25]。花岗岩风化壳型稀土矿床又称离子吸附型稀土矿床,是由富含REEs的花岗岩经风化作用形成,该类型矿床从上向下分别为腐植层、全风化层、半风化层和母岩^[26]。岩体中含REEs的矿物风化分解释放出REEs,这些稀土离子通过淋滤作用迁移,被风化壳中的黏土矿物(如高岭石、埃洛石、蒙脱石等)层吸附沉淀富集形成矿化^[27-28]。成矿过程受迁移介质的pH值、风化壳黏土矿物的种类和吸附能力、风化程度、气候、地貌环境、生物作用以及花岗岩岩体的规模、矿物颗粒大小等因素的影响^[25,28-29]。此外,近些年研究表明富REEs磷块岩和海底沉积物也是潜在的稀土资源^[30-35]。

2.1 碳酸岩型稀土矿床中氟碳铈矿的生长机制

碳酸岩型目前是最主要的稀土矿床类型,典型矿床包括世界前三大稀土矿床——中国白云鄂博、牦牛坪和美国 Mt Pass,氟碳铈矿是这些矿床中最常见的矿石矿物^[36-38]。以往研究主要关注于 REEs 在碳酸岩岩浆-热液体系中的起源、迁移和富集机制,很少工作涉及在纳米尺度下研究该碳酸岩体系中氟碳铈矿的沉淀机制。

Liu 等^[39]以牦牛坪碳酸岩热液型稀土矿床为研究对象,对含氟碳铈矿的典型样品采用聚焦离子束-扫描双束电镜(FIB-SEM)制备透射电镜样品并使用透射电镜进行观测。氟碳铈矿主要与萤石共生,在亚微米尺度下,氟碳铈矿晶体表面附近存在大小不等的氟碳铈矿纳米颗粒(5~30nm),这些颗粒均表现为无序的、非定向的排列(图2a)。这些小的无序纳米颗粒附着在相对大的纳米颗粒的表面,在氟碳铈矿的生长前沿形成一个由纳米颗粒组成的厚层。在这个厚层,由内向外氟碳铈矿纳米颗粒尺寸减小,而且小的纳米颗粒与大的纳米颗粒晶格方向不匹配。因此,据上述现象,作者推断出氟碳铈矿的生长模式(图2b)为:从富稀土热液中沉淀出的较小的氟碳铈矿纳米颗粒通过随机聚集形成较大的氟碳铈矿纳米颗粒,后者在外部压力和表面应力的驱动下定向生长形成氟碳铈矿晶体。研究表明随机聚集可能是该类型矿床中氟碳铈矿结晶的一种重要模式。

传统的晶体生长方式是原子在晶核的表面一层

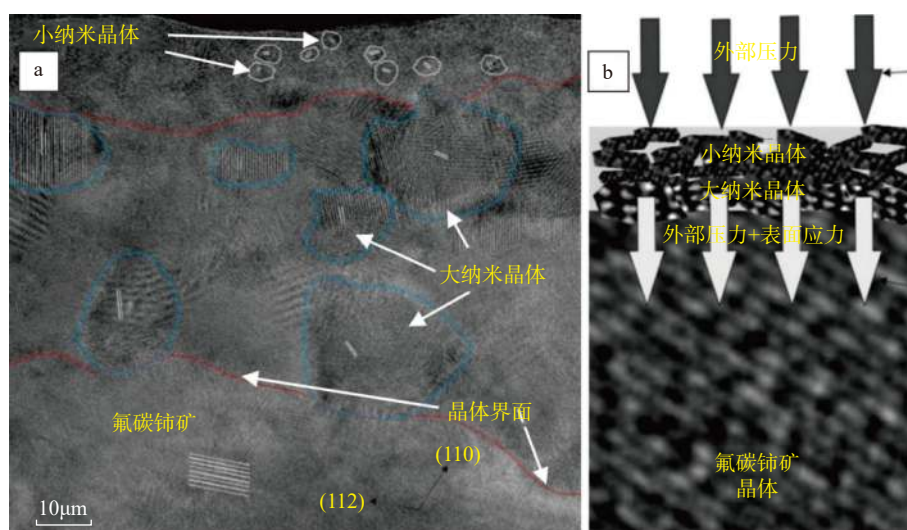
层规则堆积生长,最终形成晶体颗粒。随机聚集是颗粒附着结晶(CPA)晶体生长模式的一种方式。CPA 是非经典的晶体生长模式,是由原子、离子或分子通过先形成其他状态的微粒(纳米晶体、非晶的纳米微粒、复合物和聚集集体等),再通过这些微粒聚集叠加,最终形成完整的晶体(图3)^[40]。近些年越来越多的研究表明,CPA 晶体生长模式在地质过程中普遍存在,对解释地质样品中矿物晶体的生长提供更多思路。

上述研究表明,碳酸岩热液体系中氟碳铈矿的晶体生长不同于经典成核理论与生长过程,属颗粒附着结晶,对该纳米晶粒特征和形成过程的详细研究有助于获取相关地质-地球化学过程的重要信息。透射电镜具有纳米和原子水平的空间分辨率和多种检测能力,将为更多成岩成矿过程中矿物的生长机制提供新的认识。

2.2 含稀土元素矿物的交代蚀变结构与稀土迁移模式

2.2.1 磷灰石溶解再沉淀过程

近些年详细的岩相学和矿相学研究发现,许多碳酸岩或花岗岩伟晶岩相关的热液型稀土矿化主要源于岩浆期后热液对已有岩浆成因富 REEs 矿物(如磷灰石、独居石和锆石等)的蚀变和溶解,导致 REEs 活化、分异、迁移和再沉淀^[38,41-44]。Harlov 等^[45]在瑞典北部 Kiruna 地区磁铁矿-磷灰石矿床中发现,独居石和磷钇矿以包裹体形式出现于经历



(a) 牦牛坪碳酸岩型稀土矿床矿石中氟碳铈矿的透射电镜高分辨率图像,最上面白圈内为较小的纳米颗粒;中间蓝圈内为较大的纳米颗粒;最下面为氟碳铈矿晶体;(b) 氟碳铈矿的生长模式示意图。

图2 氟碳铈矿晶体高分辨图和氟碳铈矿的生长模式图(修改自 Liu 等^[39])

Fig. 2 High resolution TEM image and growth model diagram of bastnaesite (Modified from Liu et al^[39]).

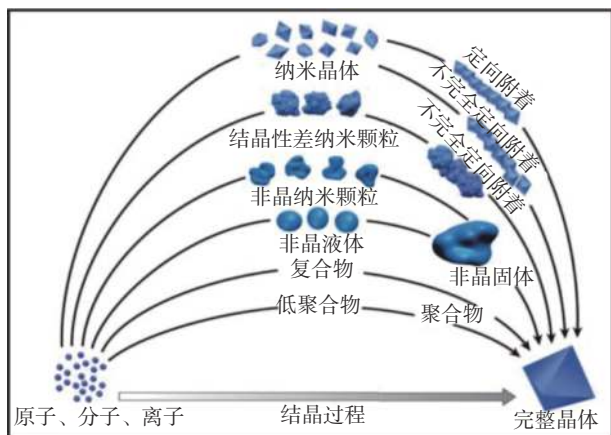


图3 颗粒附着结晶 (CPA) 晶体生长机制示意图 (修改自 de Yoreo 等 [40])

Fig. 3 Schematic diagram of crystal growth mechanism of particle attachment (CPA). Modified from de Yoreo, et al [40].

了流体诱导的贫 REEs、Na、Si、Cl 的磷灰石中;并通过大量高温高压实验,结合 FIB-TEM 研究证实了受流体交代的含 REEs 磷灰石中发生了在亚微米-纳米微观尺度下的溶解-再沉淀过程,独居石和磷钇矿在磷灰石中成核并生长 [46-47]。Harlov 等 [46-47] 实验

中将磷灰石与盐酸在 600℃ 和 500MPa 的条件下反应,实验产物的背散射电子图像 (BSE) 显示蚀变的磷灰石为深灰色,未蚀变的磷灰石为浅灰色 (图 4a)。在蚀变界线切取了透射电镜样品 (图 4a 中白边矩形长框) 研究表明,未蚀变磷灰石内部均匀无杂质,蚀变磷灰石内部存在许多呈自形到半自形的独居石颗粒物质,这些颗粒和无定型的非晶物质紧密共生,它们被一系列近平行排列的纳米通道 (宽 10~20nm) 包围着 (图 4 中 b, d, e)。高分辨图像也表明相对于未蚀变区域,蚀变磷灰石的晶格排列出现了明显的紊乱 (图 4c)。成分测试表明蚀变磷灰石相对未蚀变区域贫 REEs、Si、Na、S 和 Cl,在蚀变和未蚀变磷灰石接触边界存在许多小的独居石包裹体 (图 4a 中白色亮点)。可见,蚀变磷灰石中相互联通的纳米孔隙和通道为独居石 (和磷钇矿) 的成核和晶体生长提供了空间,也方便流体在磷灰石晶体结构中快速迁移传导成矿物质。由于新生独居石和磷钇矿直接源于寄主磷灰石,其化学组分也将继承并反映寄主矿物化学成分特征 (如 REEs+Th+U)。

2.2.2 锆石-磷钇矿反应结构特征

除磷灰石外,含重稀土 (HREEs) 的锆石蚀变也

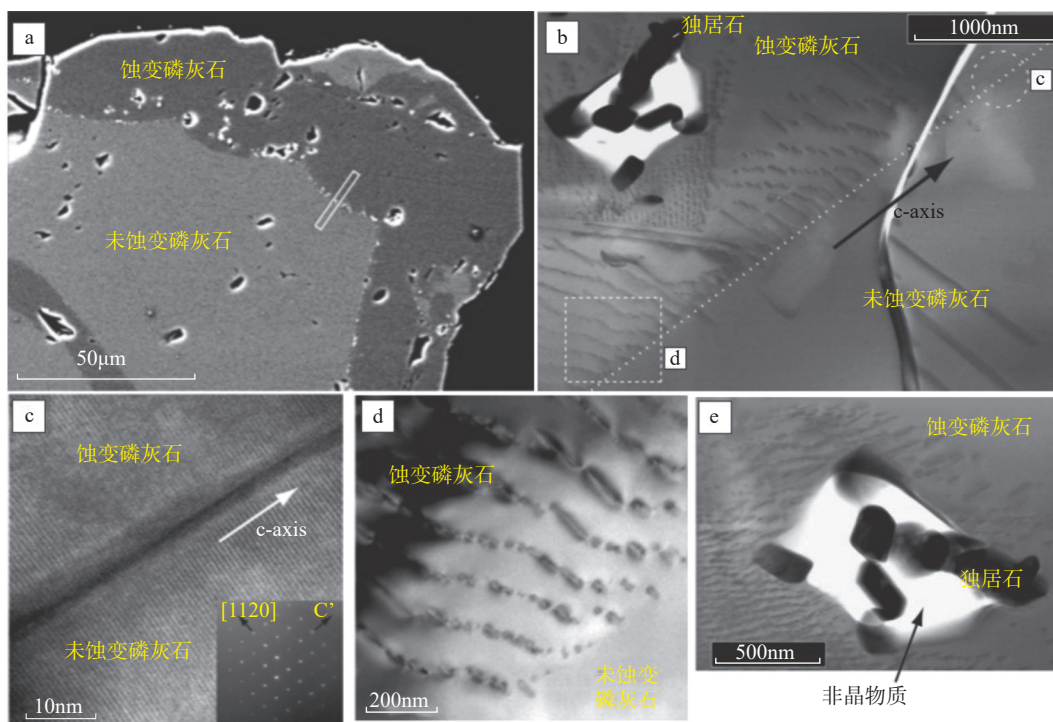


图4 磷灰石流体交代实验产物的透射电镜图像 (修改自 Harlov 等 [46-47])

Fig. 4 TEM images of fluid replacement experiment products for apatite (Modified from Harlov, et al [46-47]).

Fig. 4 TEM images of fluid replacement experiment products for apatite (Modified from Harlov, et al [46-47]).

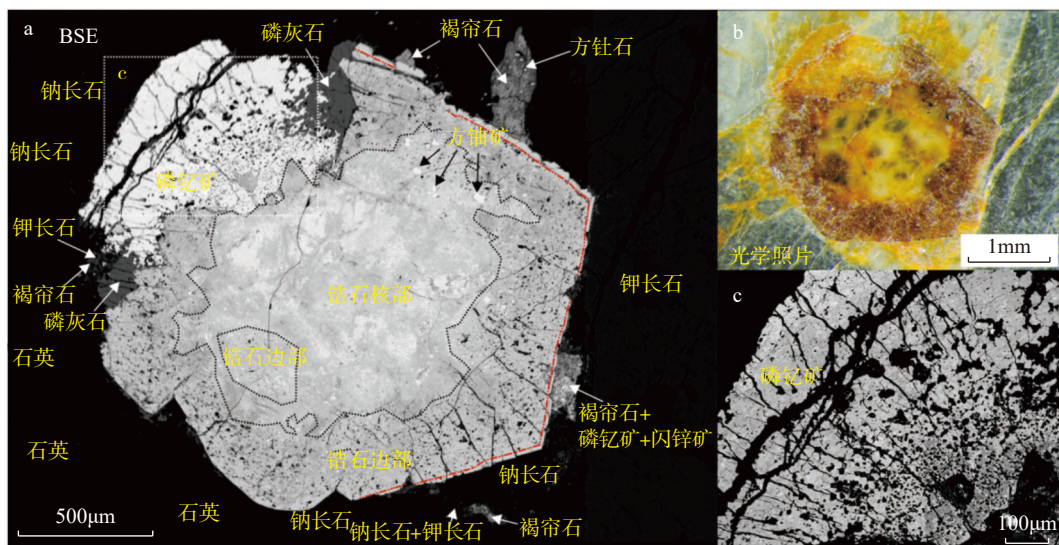
可以形成稀土矿物,尤其是更加重要的重稀土矿物(如磷钇矿)。Wall等^[41]对纳米比亚Lofdal碳酸岩的矿物学研究表明磷钇矿矿化形成于碳酸岩侵位的晚期热液阶段,磷钇矿多包裹锆石形成增生结构,表明该磷钇矿主要由富HREEs的锆石交代蚀变形成,相同的反应结构在花岗岩伟晶岩富REEs矿石中也经常出现^[48]。Tramm等^[48]对来自波兰南部Pilawa Gorna伟晶岩中的锆石蚀变磷钇矿结构采用FIB和TEM进行了纳米尺度的研究。伟晶岩中锆石-磷钇矿共生体经历了强烈的流体蚀变,锆石边部和磷钇矿经历了流体诱发的耦合溶解-再沉淀,导致锆石边部和磷钇矿存在大量的孔隙和次生矿物包裹体(图5)。TEM研究结果显示,离锆石较远的磷钇矿内部含有少量的纳米孔隙及位错线,同时还有富铁的硅酸盐矿物纳米包体、水硅铀矿-硅酸钍矿固溶体和方铀矿等纳米颗粒(图6中a~e)。在水硅铀矿-硅酸钍矿固溶体和方铀矿周围磷钇矿中存在呈岛状分布的次生磷钇矿多晶,这些次生磷钇矿大小约10~15nm,形成约50nm厚层包裹富U-Th矿物(图6中f~h)。值得注意的是,不同于离锆石较远的磷钇矿区域,在锆石-磷钇矿接触界面区域孔隙率很高(图7中a,b)。该区域包裹体主要有呈纳米球状的方铀矿和含Y的氟磷灰石(图7中c,d),磷钇矿和锆石之间具有清晰边界(图7中a~e)。明场像(BF)显示在靠近磷钇矿边界存在约100nm的受到辐射损伤的磷

钇矿纳米晶体。该图像中还可观察到流体从锆石迁移到磷钇矿中的狭窄纳米通道(图7f,箭头代表流体迁移方向)。结合上述微观结构特征,推断磷钇矿的形成是流体介导的耦合溶解-再沉淀反应^[49]。在流体交代作用下,锆石部分溶解,其组分活化并迁移形成磷钇矿。锆石中的U、Th和HREEs等元素主要以非分子式的形式在锆石和磷钇矿之间迁移,导致形成了许多纳米孔隙、通道和多种复杂矿物纳米包体。

上述磷灰石和锆石蚀变过程的透射电镜研究工作表明,溶解-再沉淀过程在稀土富集成矿中发挥着重要的作用,这个过程也导致了矿物的形貌和成分发生变化。高空间分辨率透射电镜原位观测技术可以在纳米尺度下揭示矿物-流体反应的微观过程,如矿物成分和结构的变化、流体的迁移路径(纳米通道和孔隙)和元素间的协变关系等。可见,在常规矿物学研究基础上,结合透射电镜对此类矿物反应进行观测,有助于在有限的反应界面内反演成岩成矿过程中元素的迁移和富集规律。

2.3 花岗岩风化壳(离子吸附型)矿床稀土成矿特征与机理研究

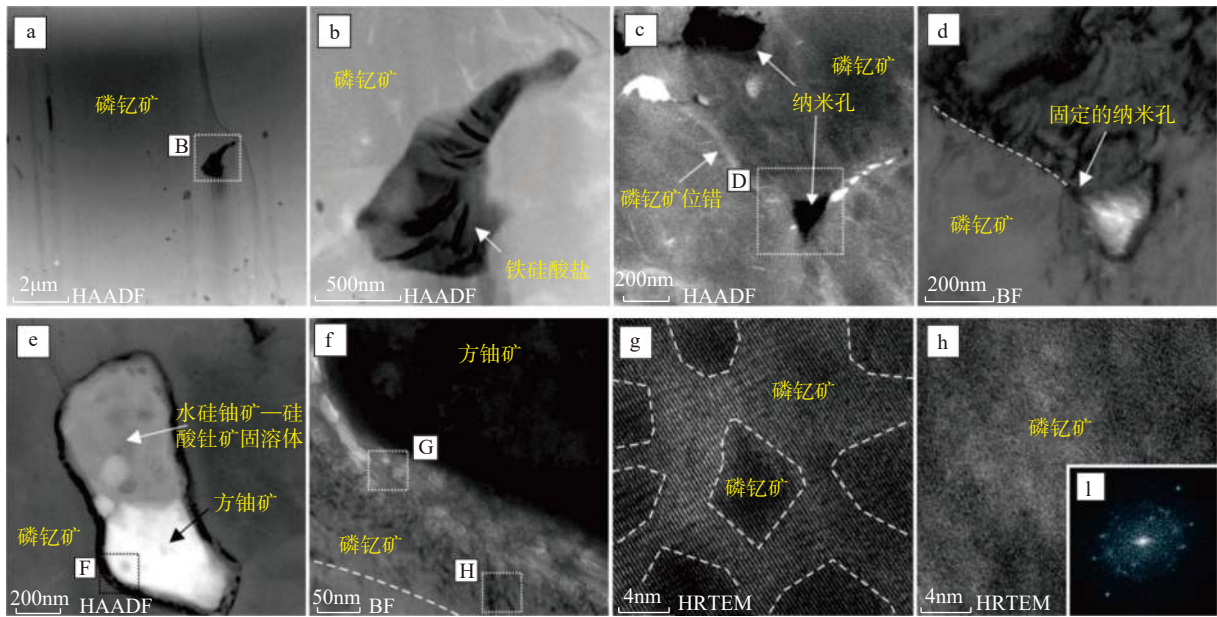
花岗岩风化壳型稀土矿床是由富含稀土矿物的花岗岩经物理化学风化作用,REEs被释放出来以离子态吸附在风化壳中的高岭石、伊利石、蒙脱石和埃洛石等黏土矿物和白云母、黑云母、水化黑云母和磁



(a) 锆石-磷钇矿 BSE 图像; (b) 锆石-磷钇矿反射光图像; (c) 磷钇矿 BSE 图像。

图5 波兰南部 Pilawa Gorna 伟晶岩中锆石-磷钇矿蚀变结构照片(修改自 Tramm 等^[48])

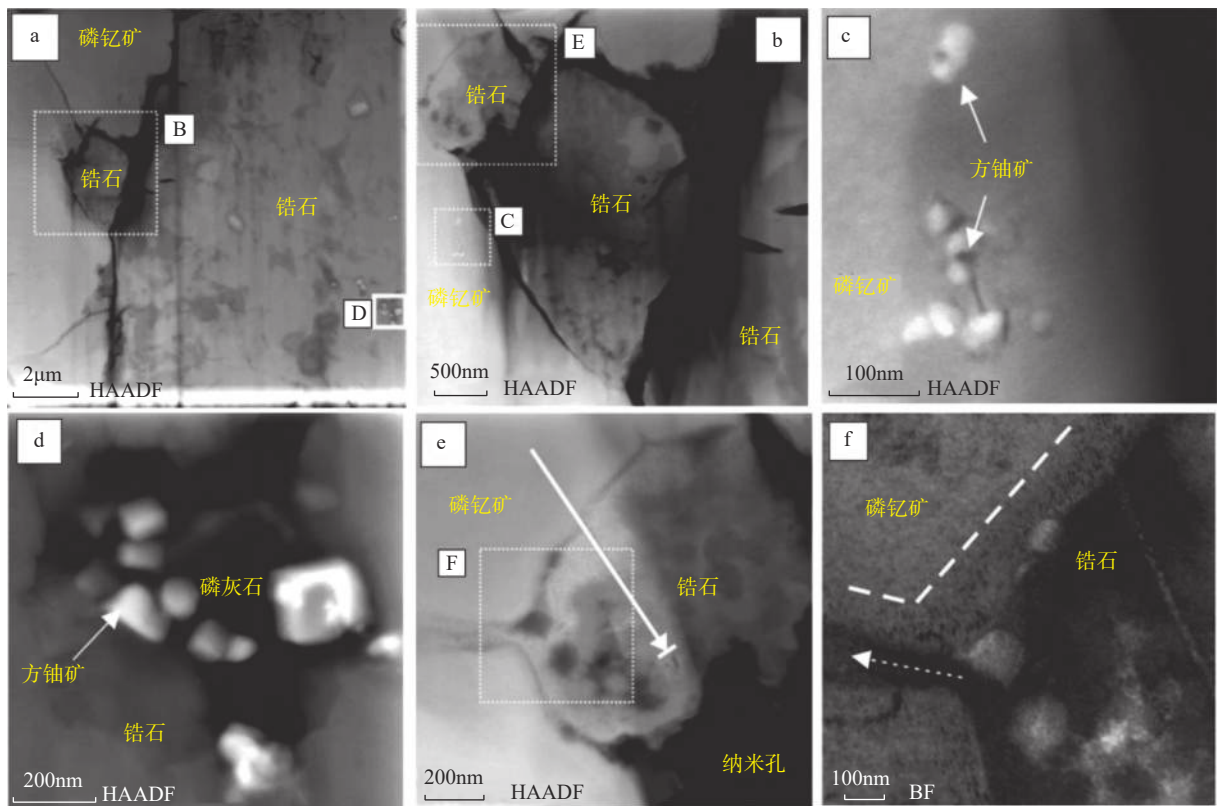
Fig. 5 Images of alteration structure of zircon-xenotime in Pilawa Gorna pegmatite, Southern Poland (Modified from Tramm, et al^[48]).



(a ~ d) 磷钇矿内存在 Fe 硅酸盐矿物、位错及纳米孔隙；(e) 磷钇矿内部存在方钍矿、水硅铀矿-硅酸钍矿固溶体，在水硅铀矿-硅酸钍矿固溶体和方钍矿边部存在 50nm 厚岛状分布的次生磷钇矿纳米颗粒；(f) 方钍矿边缘的磷钇矿纳米晶体；(g) 结晶差的磷钇矿基质中的磷钇矿纳米晶体（虚线内）；(h, i) 次生磷钇矿的高分辨率（HRTEM）和快速傅里叶变换图像（FFT）。

图6 波兰南部 Pilawa Gorna 伟晶岩中磷钇矿透射电镜图像 (修改自 Tramm 等 [48])

Fig. 6 TEM images of xenotime in Pilawa Gorna pegmatite, Southern Poland (Modified from Tramm, et al [48]).



(a) 磷钇矿与锆石接触边界；(b ~ d) 接触边界的原生磷钇矿蚀变坑被次生锆石填充，磷钇矿中的纳米方钍矿晶体以及在锆石中的富 Y 氟磷灰石包裹体；(e ~ f) 次生锆石和原生磷钇矿相邻，其间存在约 100nm 宽的流体迁移的纳米通道。

图7 波兰南部 Pilawa Gorna 伟晶岩中锆石-磷钇矿透射电镜图像 (修改自 Tramm 等 [48])

Fig. 7 TEM images of zircon-xenotime in Pilawa Gorna pegmatite, Southern Poland (Modified from Tramm, et al [48]).

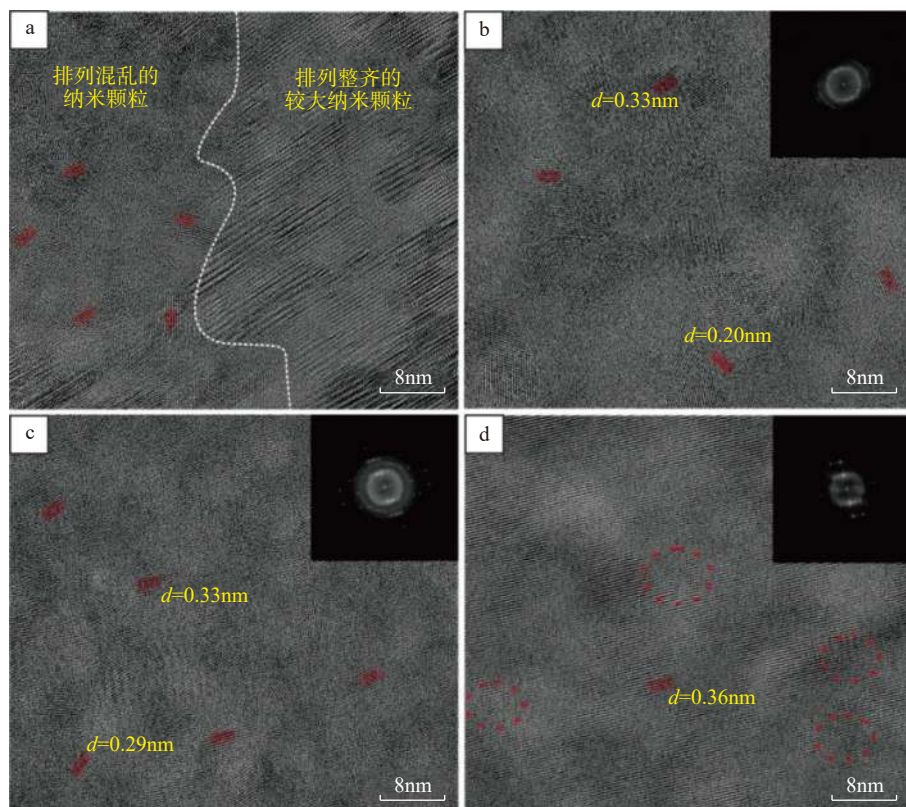
铁矿等次生矿物上,该类型矿床是全球最主要的轻稀土(HREEs)资源^[26,29,50-51]。近些年研究表明,成矿母岩经历了岩浆后期的热液蚀变作用导致REEs富集并形成稀土矿物^[28,51-53],这些稀土矿物在风化过程中释放REEs,为矿床的形成提供了成矿物质基础。然而,对这些花岗岩风化壳型稀土矿床中稀土矿物的矿物学特征和风化机理的研究很少。

Shi等^[54]对中国江西寨背风化壳型稀土矿床中风化花岗岩中的主要稀土矿物——氟碳铈矿使用FIB-TEM进行了研究。该氟碳铈矿成分非常特殊,是贫Ce(<0.2%)、富Nd-Y(Y_2O_3 可达13%)且以La为主的氟碳铈矿,由富REEs流体温度急剧降低形成。特别的是,这些氟碳铈矿在纳米尺度下表现出不寻常的结构。FIB-TEM研究结果显示,氟碳铈矿内部同时存在亚微米和纳米尺度的颗粒。亚微米颗粒晶格定向排列,纳米颗粒晶格排列定向差或无序,呈现出大概4类排列方式(图8):①无定向随机聚集;②定向排列中混杂着无定向排列颗粒;③纳米颗粒

聚集后期,大多数的晶格条纹对齐,但仍存在一些晶格条纹位错;④纳米颗粒聚集成为亚微米尺寸的微晶。总体来看,较小的氟碳铈矿纳米颗粒与较大的纳米颗粒之间存在边界,这些较小颗粒的排列从无序逐步向完整且定向的亚微米颗粒过渡。

上述研究表明氟碳铈矿的形成与经典成核理论晶体生长模式不同,但符合本文前述的颗粒附着结晶(CPA)晶体生长模式。本文作者认为寨北花岗岩中贫Ce、富Nd-Y氟碳铈矿的晶体是从最初无序的纳米颗粒发展而来的,纳米颗粒通过CPA形成亚微米尺寸的颗粒。这些由CPA模式形成的稀土矿物本身的晶格缺陷和紊乱有利于风化作用的加剧。颗粒的溶解速度与其粒径成指数级反比关系,亚微米-纳米颗粒更容易被溶解,有利于富稀土花岗岩经历风化形成离子吸附型矿床。

Mukai等^[55]对中国某花岗岩风化壳离子吸附型矿床进行研究,发现其中钾长石风化形成的高岭石颗粒和黑云母风化形成的云母类矿物颗粒中的稀



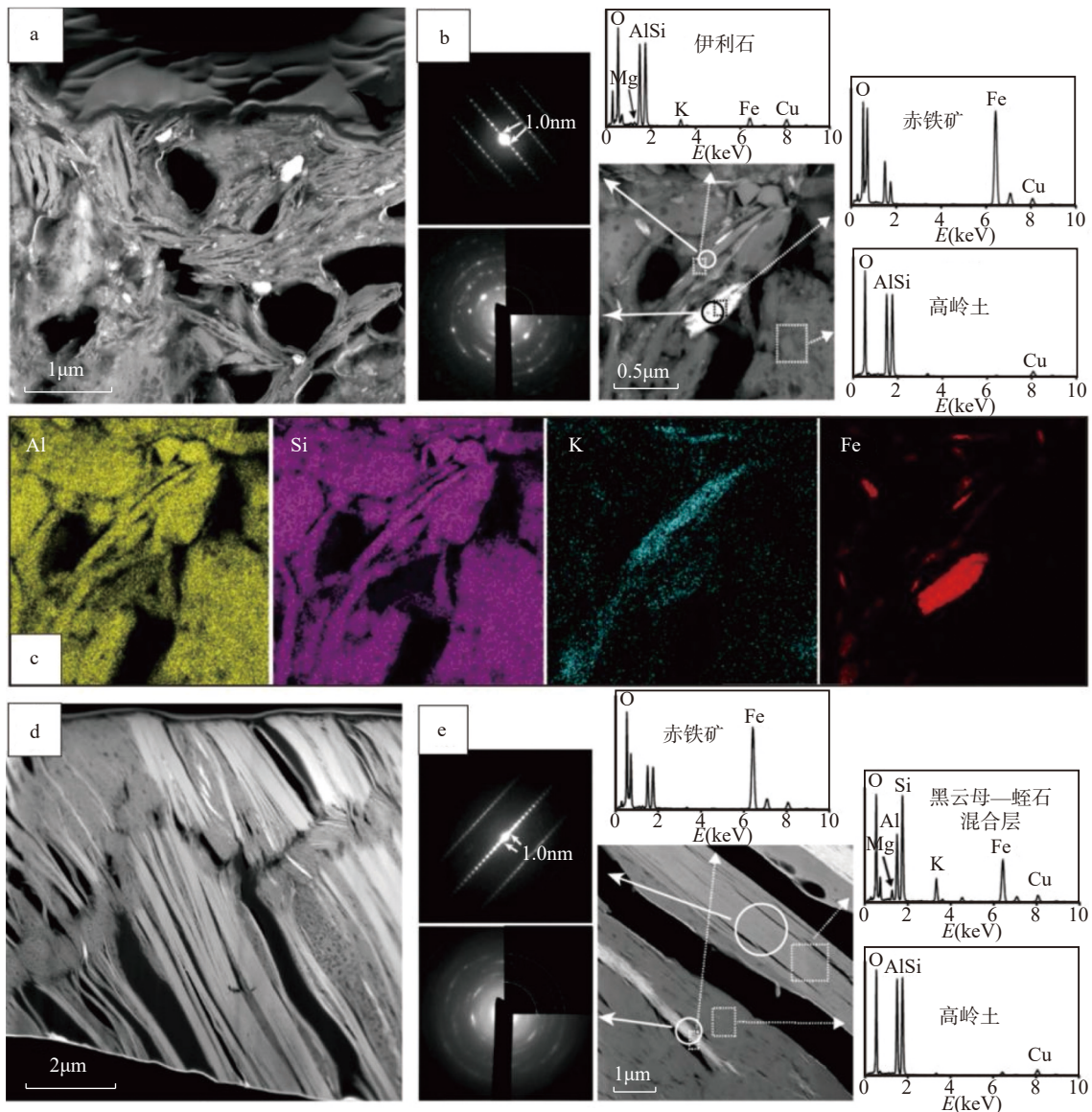
(a) 氟碳铈矿亚微米大颗粒与无序的纳米颗粒共生且之间存在不规则边界; (b) 随机聚集的氟碳铈矿纳米颗粒, 右上角为其FFT图; (c) 略定向附着排列的氟碳铈矿纳米颗粒; (d) 氟碳铈矿纳米颗粒聚集后存在部分位错(红圈内)。

图8 江西寨背风化壳型稀土矿床中风化花岗岩中稀土矿物的透射电镜图像(修改自 Shi等^[54])

Fig. 8 TEM images of rare earth minerals in Zhaibe granite weathering crust type rare earth deposit, Jiangxi Province (Modified from Shi, et al^[54]).

土含量较高,并对两者进行透射电镜分析。结果显示,这些矿物都不是单一均质矿物。HAADF-STEM 图像表明高岭石具有不规则的层状结构(图 9a)。结合 EDS 分析和电子衍射图表明,层状结构主要由高岭石和伊利石组成,并含有少量赤铁矿纳米颗粒(图 9b)。虽然伊利石的含量少于高岭石,但由于伊利石对稀土的吸附能力很强,即使存在少量也对稀土的富集具有重要贡献,这可能是稀土富集层形成的重要原因。同时,该矿物学特征也表明伊利石是钾

长石或白云母风化成高岭石的过程中形成的。当母岩为黑云母花岗岩时,风化的云母颗粒横断面 HAADF-STEM 图像显示解理和孔隙结构发育,成分表现出亮暗变化(图 9d)。进一步的 STEM-EDS 和电子衍射图分析表明,最亮的细长状物质为少量赤铁矿,更多的则是云母类(较亮)和高岭石(较暗)(图 9e)。黑云母风化成高岭石的过程中还形成了蛭石(黑云母-蛭石混合层)。具有发达解理和裂隙的云母类颗粒能够接触到相对大量的成矿流体,而云母



(a) 高岭石 HAADF-STEM 图像; (b) 更大尺度的高岭石 HAADF-STEM 图像、电子衍射图和能谱图, 左边衍射图从上到下分别是伊利石和赤铁矿的衍射谱图, 能谱谱图分别是伊利石、赤铁矿、高岭石; (c) 图 b 区域的 Al、Si、K、Fe 元素分布图; (d) 云母类颗粒 HAADF-STEM 图像; (e) 更大尺度的云母类颗粒 HAADF-STEM 图像、电子衍射图和能谱图, 左边衍射图从上到下分别是黑云母-蛭石混合层和赤铁矿的衍射谱图, 能谱谱图分别是赤铁矿、黑云母-蛭石、高岭石。

图9 中国某花岗岩风化壳型稀土矿床中钾长石和黑云母风化产物的透射电镜图片 (修改自 Mukai 等 [55])

Fig. 9 TEM images of weathering products of potassium feldspar and biotite in a granite weathering crust type rare earth deposit in China (Modified from Mukai, et al [55]).

类颗粒中的高岭石促进了颗粒整体对稀土的吸附效率,有助于富集矿层的形成。

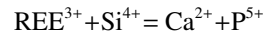
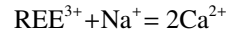
上述透射电镜工作发现,风化壳型稀土矿床花岗岩原岩中氟碳铈矿内部存在不同尺寸且无序排列的纳米颗粒,同时出现许多晶体缺陷和位错,导致其在风化过程中更易分解释放 REEs。此外,研究还发现风化矿体黑云母中存在大量具层状结构的伊利石和高岭石等黏土矿物,从而刻画出矿物风化过程,揭示形成离子吸附型稀土矿化的关键作用。这些稀土矿物通常含量低,独立矿物稀少且细微,常规方法对其研究的难度较大。透射电镜能够在纳米尺度上揭示矿物结构和成分的复杂性、矿物的晶体形成机制、不同矿物间的演化规律以及矿物表面吸附性,可为理解相关地质过程提供全新的认识。

2.4 磷块岩和深海沉积物中磷灰石的稀土富集机制研究

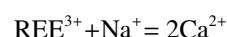
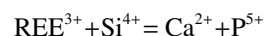
近些年研究表明,沉积磷块岩和深海沉积物中也蕴藏着丰富的稀土,是非常重要的稀土潜在资源^[33-35,56-57]。例如,中国西南部磷块岩 REEs 含量为 500~2000 $\mu\text{g/g}$,且富含 HREEs(200~700 $\mu\text{g/g}$)^[57-59]。太平洋中部及东南部的海底泥 REEs 含量可达 500~2200 $\mu\text{g/g}$,其中 HREEs 含量可达 200~430 $\mu\text{g/g}$ ^[60],后者部分含量超过了中国南岭花岗岩离子吸附型重稀土矿的平均品位^[33]。在上述资源中,REEs 主要赋存于无机或者有机成因的磷灰石中^[31-32],常规分析技术很难查明这些磷灰石中 REEs 的赋存状态,需借助透射电镜进行研究。

Xing 等^[61]对贵州织金富含稀土的沉积磷块岩进行了多尺度分析技术研究,磷块岩矿化分为两个阶段:沉积-成岩阶段形成的早期氟磷灰石(Fap 1)和热液蚀变阶段形成的晚期氟磷灰石(Fap 2)(图 10a)。成分测试显示 Fap 1 是 REEs 的主要赋存相,大多数 REEs 存在于纳米级氟磷灰石的晶格中。通过对 Fap 1 高分辨率 HAADF-STEM 图像分析,可以确定原子尺度下 REEs 晶格内的位置(图 10c)。在 HAADF-STEM 图像中,强度大致与原子序数的平方($\sim Z^2$)和沿着电子束方向的原子数目呈正相关^[18,62]。在强度分布图中(图 10 中 d, e),具有异常高强度的峰可以认为是 Ca 原子被较重原子(如 REEs)部分取代的位置,部分低强度的峰表示 Ca 原子被较轻原子(如 Na)取代的位置。沿 c 轴取向的氟磷灰石的原子模型(图 10f)表明,Ca1 阳离子中的原子数是 Ca2 阳离子的两倍,这意味着在 HAADF-STEM 图像中 Ca1 斑点比 Ca2 斑点更亮(图 10f)^[63]。同时,EDS

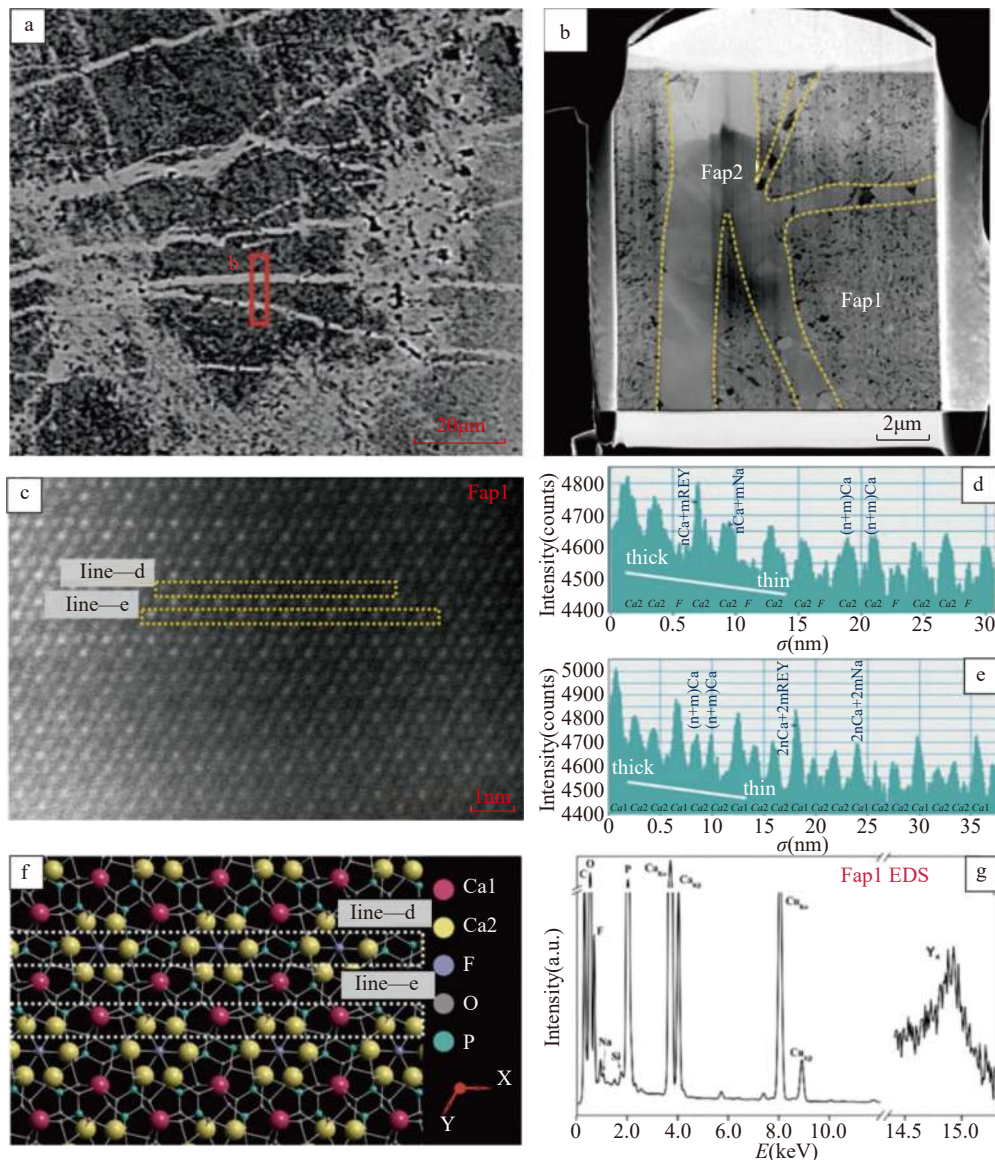
成分测试结果显示 Fap 1 中有 Na、Si 和 Y 的存在。结合上述结构和成分特征,表明磷块岩中早期氟磷灰石中的 REEs 主要通过如下两种置换方式进入其中:



在太平洋海底沉积物中,生物成因的羟基磷灰石 REEs 含量极高,是最主要的 REEs 赋存相^[33-35]。生物成因磷灰石多为海洋生物的骨骼和牙齿化石,颗粒长度在 50~500 μm 之间。Liao 等^[64]在北太平洋中部富含 REEs 的深海沉积物中提取了生物磷灰石化石,并对其进行了透射电镜研究。纳米尺度下,磷灰石沿着 c 轴显示出纳米晶体集合体(图 11a),同时大量的晶间孔隙表明富含 REEs 的生物磷灰石具有较大的孔隙率和极高的内表面积,这能够促进 REEs 在羟基磷灰石表面的吸收。另外,在羟基磷灰石纳米晶体边界有明显的蚀变区(图 11b),通过其对应的快速傅里叶变换图(FFT)表明,蚀变区的磷灰石结晶度较低(图 11 中 c 和 d)。透射电镜能量过滤图(EFTEM)还显示该蚀变区富 Si,未蚀变区富 Ca。Ca 和 Si 元素的纳米尺度空间分布(图 11e)表明在该蚀变区发生了元素交换,揭示羟基磷灰石中的 REEs 其中一种置换模式为: $\text{REE}^{3+} + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$ 。高分辨率图显示磷灰石 [001] 晶带轴为六角形纳米晶体(图 11f),磷灰石晶体内部的 HAADF-STEM 图中(图 11g)的亮点呈六边形分布,与磷灰石原子模型图中(图 11h)的 Ca1 位置分布一致。通过对磷灰石的 HAADF-STEM 图像进行强度分析,重原子(稀土元素)和轻元素(可能是 Na)对 Ca 原子的取代,造成了 HAADF-STEM 图像原子柱的亮度不同(图 11 中 g, j, k),图 11 中 j, k 中峰的强度不同,较强的峰为稀土元素取代 Ca 原子,较弱的峰为 Na 取代 Ca 原子。进一步印证了羟基磷灰石中稀土元素耦合替代作用的另一种置换模式如下: $\text{REE}^{3+} + \text{Na}^+ = 2\text{Ca}^{2+}$ 。通过透射电镜直观地显示出 REEs 在磷灰石中有以下两种置换方式:



对成矿元素赋存状态的研究不仅可以揭示载体矿物的形成过程和物理化学环境,也可研究成矿元素的迁移和富集机制,同时也有助于对其资源的高效提取和利用。磷块岩和深海沉积物中的 REEs 均以非独立矿物的形式存在于各种磷灰石中。电子探



(a) 磷灰石的扫描电镜图像；图中标记红框区域为 FIB-SEM 制备透射电镜样品区域；(b) 磷灰石 HAADF-STEM 图像；(c) 磷灰石沿 [001] 轴的 HAADF-STEM 图像，图中亮点代表 Ca 原子；(d~e) 图 c 中标记两条线的强度分布图；(f) 氟磷灰石的原子模型 (修改自 Hughes 等^[63])；(g) Fap1 区域的能谱图。

图10 贵州磷块岩中磷灰石的扫描电镜和透射电镜图片 (修改自 Xing 等^[61])

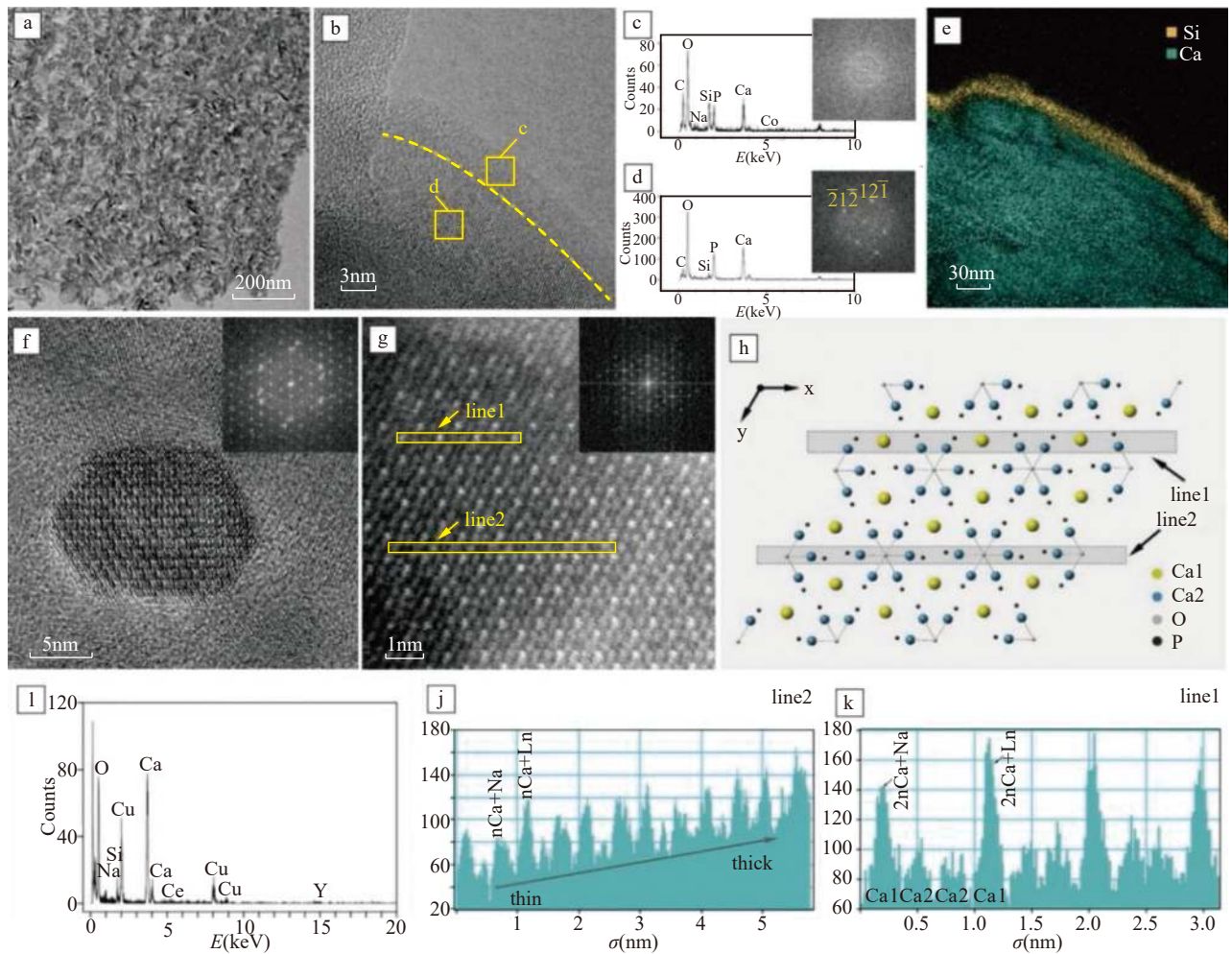
Fig. 10 SEM and TEM images of apatite in phosphorite in Guizhou Province (Modified from Xing, et al^[61]).

针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪等常规方法仅能获取磷灰石中 REEs 含量的相对高低,无法查明 REEs 的具体赋存形式和替代机制,上述透射电镜工作直观地展示出赋存在磷灰石晶体中的 REEs,并且在近原子水平上查明了其元素替代机制。可见,使用透射电镜对微纳尺度上痕量成矿元素赋存状态的研究有助于在深层次上认识其矿化形成机制。

3 总结和存在问题

从上述研究实例可以看出,成矿过程是一系列

纳米尺度物理-化学过程的集合,透射电镜相较于扫描电镜和电子探针等微束分析技术具有超高的空间分辨率,可以在纳米尺度上直接观察到晶体的成分和结构。因此,将具有独特结构矿石的纳米尺度观测结果置于矿石和矿床尺度的背景下,就可以在在一定程度上揭示成岩成矿过程的重要环节。从超微观这个新的角度解决宏观矿床的成因问题,既拓展新的研究思路,也对于丰富矿床学理论和提高矿产资源综合利用水平有着十分重要的意义。可见,透射电镜因其超高的空间分辨率(达原子尺度)和多样化



(a) 羟基磷灰石纳米晶体明场像; (b) 羟基磷灰石纳米晶体高分辨图像; (c~d) 图 b 所示纳米晶体边界和内部区域改变后的 EDS 谱图和 FFT 图; (e) 与图 b 对应的 EFTEM 图像; (f) 纳米羟基磷灰石晶体沿 c 轴的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像; (g) 羟基磷灰石 [001] 晶带轴的 HAADF-STEM 图像, 亮斑为 Ca 原子; (h) 磷灰石沿 c 轴的原子模型图; (i) 对图 g 区域的 EDS 谱图; (j~k) g 图中两条标记线的强度分布图。

图 11 深海沉积物中羟基磷灰石的透射电镜照片 (修改自 Liao 等 [64])

Fig. 11 TEM images of hydroxy-apatite in deep-sea sediments (Modified from Liao, et al [64]).

(成分和结构) 的检测能力, 是研究地质样品微观组成和结构的强有力工具, 在地球科学研究中具有广阔的应用前景。

由于透射电镜测试技术以及地质样品的复杂性, 透射电镜在包括矿床学在内的地质学应用中还存在以下几个方面的问题: ①由于透射电镜测试时多使用高电压, 电子束具有极高的能量, 长时间的观测照射会对样品造成辐射损伤, 改变其原本结构, 使数据结果出现偏差 [65-66]。②透射电镜的实验流程相对

于普通扫描电镜更为复杂, 地质样品相较于化工材料等人工合成样品也更加复杂, 所以样品的测试一般都需要具有经验的专业人员操作 [67]。③透射电镜的数据结果涉及明场像、暗场像、高分辨像、电子衍射花样等不同类型图像和数据, 也需要具备电子显微学、晶体学及矿物学知识对这些结果进行数据分析 [2]。但随着透射电镜在地质学中的应用日益增多, 相关问题也将在更多的仪器技术开发和使用经验积累中得到改善甚至解决。

Application Progress on Transmission Electron Microscopy in the Research of Rare Earth Deposits

XU Yitong, SONG Wenlei*, DAI Jingjing, XUE Shanna, CHEN Qian, YANG Jinkun,
XU Danni

(State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Nanoscale studies show that bastnaesite crystal growth is different from the classical nucleation theory and growth process and belongs to the crystallization of particle attachment, which provides a new understanding of the mineral growth mechanism during diagenesis and mineralization.
- (2) High spatial resolution *in situ* observation of microscopic processes of chemical and structural changes, fluid migration paths, and covariant elemental relationships in mineral-fluid reactions, reveals the important role of the dissolution-reprecipitation process in the enrichment of hydrothermal rare earth minerals.
- (3) The occurrence state and substitution mechanism of trace REEs ore-forming elements are clearly revealed by TEM at the nano to atom scale, that is helpful to understand the mineralization mechanism.

ABSTRACT: Transmission electron microscopy (TEM), having a remarkably high spatial resolution and diversified analysis capability, can be used to obtain very comprehensive composition, structure, and crystal chemistry of the samples under submicron-nanometer scale and is a powerful tool for studying the microscopic components and structure of geological samples. It has been applied increasingly in earth science, including mineral deposits. In this paper, TEM is used as an example of studying rare earth deposits. Firstly, we briefly introduce the TEM's fundamental structure, working principles, function, and sample preparation method. Then, we review the application of TEM in the study of rare earth element (REE) deposits from carbonatite-, pegmatite-, granitoid weathering crust-, and phosphorite- to deep-sea sediment types. The work involves the bastnaesite's growth mechanism of crystallization of particle attachment, the apatite and zircon's dissolution, migration, and re-precipitation during hydrothermal metasomatism, the microstructure of primary REEs and the mineral types of weathering products in the granitoid weathering crust deposits, the apatite's occurrence state and substitution mechanism of trace REEs at the nano to atom scale. Finally, the cautions and application prospects for the TEM in studying geology in the future are summarized.

KEY WORDS: transmission electron microscopy; rare earth deposit; rare earth minerals; nano minerals

参考文献

- [1] 李金华, 潘永信. 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*, 2015, 45(9): 1359–1382.
Li J H, Pan Y X. Applications of transmission electron microscopy in the Earth sciences[J]. *Scientia Sinica Terrae*, 2015, 45(9): 1359–1382.
- [2] 琚宜文, 孙岩, 万泉, 等. 纳米地质学: 地学领域革命性挑战[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(1): 1–20, 22–23.
Ju Y W, Sun Y, Wan Q, et al. Nanogeology: A revolutionary challenge in geosciences[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(1): 1–20, 22–23.
- [3] 琚宜文, 黄骋, 孙岩, 等. 纳米地球科学: 内涵与意义[J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1367–1383.
Ju Y W, Hang C, Sun Y, et al. Nanogeoscience: Connotation and significance[J]. *Earth Science*, 2018, 43(5): 1367–1383.
- [4] 唐旭, 李金华. 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*, 2021, 46(4): 1374–1415.
Tang X, Li J H. Transmission electron microscopy: New advances and applications for Earth and Planetary sciences[J]. *Earth Science*, 2021, 46(4): 1374–1415.
- [5] 何宏平, 朱建喜, 陈锰, 等. 矿物结构与矿物物理研究进展综述(2011~2020年)[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(4): 697–713, 682.
Hong H P, Zhu J X, Chen M, et al. Progresses in researches on mineral structure and mineral physics (2011–2020)[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(4): 697–713, 682.
- [6] Wu X, Meng D, Han Y. α -PbO₂-type nanophase of TiO₂ from coesite-bearing eclogite in the Dabie Mountains, China[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(8–9): 1458–1461.
- [7] 孟大维, 吴秀玲, 孙凡, 等. 大别山硬玉石英岩中发现 α -PbO₂ 型 TiO₂ 超高压相[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2008, 33(5): 706–715.
Meng D W, Wu X L, Sun F, et al. Identification of α -PbO₂-type TiO₂ in jadeite quartzite from Shuanghe, Dabie Mountains, China[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2008, 33(5): 706–715.
- [8] Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. Invisible, gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(10): 1359–1366.
- [9] McLeish D F, Williams-Jones A E, Vasyukova O V, et al. Colloidal transport and flocculation are the cause of the hyperenrichment of gold in nature[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(20): e2100689118.
- [10] Meng L, Zhu S, Li X, et al. Incorporation mechanism of structurally bound gold in pyrite: Insights from an integrated chemical and atomic-scale microstructural study[J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 2022, 107(4): 603–613.
- [11] Gamaletsos P N, Godelitsas A, Kasama T, et al. Nanomineralogy and-geochemistry of high-grade diasporic karst-type bauxite from Parnassos—Ghiona mines, Greece[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 84: 228–244.
- [12] Liu X, Liu R, Chen G, et al. Natural HgS nanoparticles in sulfide minerals from the Hetai goldfield[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(3): 941–947.
- [13] 范宏瑞, 牛贺才, 李晓春, 等. 中国内生稀土矿床类型、成矿规律与资源展望[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3778–3793.
Fang H R, Niu H C, Li X C, et al. The types, ore genesis and resource perspective of endogenic REE deposits in China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(33): 3778–3793.
- [14] 宋文磊, 许成, 王林均, 等. 与碳酸岩碱性杂岩体相关的内生稀土矿床成矿作用研究进展[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2013, 49(4): 725–740.
Song W L, Xu C, Wang L J, et al. Review of the metallogenesis of the endogenetic rare earth elements deposits related to carbonatite-alkaline complex[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2013, 49(4): 725–740.
- [15] Xie Y, Hou Z, Goldfarb R J, et al. Rare earth element deposits in China[M]. United States: *Reviews in Economic Geology*, 2016: 115–136.
- [16] 李斗星. 透射电子显微学的新进展 I. 透射电子显微镜及相关部件的发展及应用[J]. *电子显微学报*, 2004, 23(3): 269–277.
Li D X. Progress of transmission electron microscopy I. Development of transmission electron microscope and related equipments[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2004, 23(3): 269–277.
- [17] 尹美杰, 健男, 张熙, 等. 透射电子显微镜空间分辨率

- 综述[J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2023, 40(1): 1-13.
- Yin M J, Jian N, Zhang X, et al. Review on the spatial resolution of transmission electron microscope[J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering (Science & Engineering)*, 2023, 40(1): 1-13.
- [18] 贾志宏, 丁立鹏, 陈厚文. 高分辨扫描透射电子显微镜原理及其应用[J]. *物理*, 2015, 44(7): 446-452.
- Jia Z H, Ding L P, Chen H W. The principle and applications of high-resolution scanning electron microscopy[J]. *Physics*, 2015, 44(7): 446-452.
- [19] 谷立新, 李金华. 聚焦离子束显微镜技术及其在地球和行星科学研究中的应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(6): 1119-1140, 1065-1066.
- Gu L X, Li J H. The focused ion beam (FIB) technology and its applications for Earth and Planetary Sciences[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(6): 1119-1140, 1065-1066.
- [20] 王磊, 曲迪, 姬静远, 等. 基于 FIB-SEM 制备尖晶石微米颗粒的球差校正透射电镜样品[J]. *电子显微学报*, 2021, 40(1): 50-54.
- Wang L, Qu J, Ji J Y, et al. Preparation of spherical aberration corrected TEM samples of spinel micro-sized particles based on FIB-SEM[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2021, 40(1): 50-54.
- [21] 范宏瑞, 谢奕汉, 王凯怡, 等. 碳酸岩流体及其稀土成矿作用[J]. *地学前缘*, 2001, 8(4): 289-295.
- Fan H R, Xie Y H, Wang K Y, et al. Carbonatitic fluids and REE mineralization[J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(4): 289-295.
- [22] Xie Y, Li Y, Hou Z, et al. A model for carbonatite hosted REE mineralisation—The Mianning—Dechang REE belt, Western Sichuan Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 70: 595-612.
- [23] Anenburg M, Broom-Fendley S, Chen W. Formation of rare earth deposits in carbonatites[J]. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, 2021, 17(5): 327-332.
- [24] 尹淑苹, 谢玉玲, 侯增谦, 等. 碳酸岩研究进展[J]. *岩石学报*, 2024, 40(3): 1003-1022.
- Yin S P, Xie Y L, Hong Z Q, et al. A review of research advances on carbonatite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2024, 40(3): 1003-1022.
- [25] 许成, 宋文磊, 何晨, 等. 外生稀土矿床的分布、类型和成因概述[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(2): 234-241.
- Xu C, Song W L, He C, et al. The overview of the distribution, type and genesis of the exogenetic rare earth elements (REE) deposits[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(2): 234-241.
- [26] 王登红, 赵芝, 于扬, 等. 离子吸附型稀土资源研究进展、存在问题及今后研究方向[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(5): 796-802.
- Wang D H, Zhao Z, Yu Y, et al. Progress, problems and research orientation of ion-adsorption type rare earth resources[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(5): 796-802.
- [27] He C, Xu C, Zhao Z, et al. Petrogenesis and mineralization of REE-rich granites in Qingxi and Guanxi, Nanling region, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 81: 309-325.
- [28] Li Y H M, Zhao W W, Zhou M F. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 148: 65-95.
- [29] 付伟, 赵芹, 罗鹏, 等. 中国南方离子吸附型稀土矿床成矿类型及其母岩控矿因素探讨[J]. *地质学报*, 2022, 96(11): 3901-3925.
- Fu W, Zhao Q, Luo P, et al. Mineralization diversity of ion adsorption type REE deposit in Southern China and the critical influence of parent rocks[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2022, 96(11): 3901-3925.
- [30] 张杰, 孙传敏, 龚美菱, 等. 贵州织金含稀土生物屑磷块岩稀土元素赋存状态研究[J]. *稀土*, 2007(1): 75-79.
- Zhang J, Sun C M, Gong M L, et al. Geochemical characteristics and occurrence states of the REE elements of the phosphorite in Xinhua, Zhijin, Guizhou[J]. *Chinese Rare Earths*, 2007(1): 75-79.
- [31] 陈吉艳, 杨瑞东, 张杰. 贵州织金含稀土磷块岩稀土元素赋存状态研究[J]. *矿物学报*, 2010, 30(1): 123-129.
- Chen J Y, Yang R D, Zhang J. Mode of occurrence of rare earth elements in phosphorite in Zhijin County, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2010, 30(1): 123-129.
- [32] 谢宏, 朱立军. 贵州早寒武世早期磷块岩稀土元素赋存状态及分布规律研究[J]. *中国稀土学报*, 2012, 30(5): 620-627.
- Xie H, Zhu L J. Existing state and distribution regularity of rare earth elements from early Cambrian phosphorite in Guizhou[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare*

- Earths*, 2012, 30(5): 620–627.
- [33] Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, et al. Geochemical characteristics of apatite in heavy REE-rich deep-sea mud from Minami—Torishima area, Southeastern Japan[J]. *Resource Geology*, 2014, 64(1): 47–57.
- [34] 石学法, 符亚洲, 李兵, 等. 我国深海矿产研究: 进展与发现 (2011—2020)[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(2): 305–318, 517.
- Shi F X, Fu Y Z, Li B, et al. Research on deep-sea minerals in China: Progress and discovery (2011–2020)[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(2): 305–318, 517.
- [35] 樊文泉, 周军明, 张欢, 等. 富稀土深海沉积物中稀土元素载体矿物的研究进展与展望[J]. *矿物学报*, 2023, 43(2): 145–156.
- Fan W X, Zhou J M, Zhang H, et al. Research progresses and prospects on carrier minerals of rare earth elements (REY) in deep-sea REY-rich sediments[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2023, 43(2): 145–156.
- [36] Castor S B. Rare earth deposits of North America[J]. *Resource Geology*, 2008, 58(4): 337–347.
- [37] Liu Y, Chakhmouradian A R, Hou Z, et al. Development of REE mineralization in the giant Maoniuping deposit (Sichuan, China): Insights from mineralogy, fluid inclusions, and trace-element geochemistry[J]. *Mineralium Deposita*, 2018, 54: 701–718.
- [38] Song W, Xu C, Smith M P, et al. Genesis of the world's largest rare earth element deposit, Bayan Obo, China: Protracted mineralization evolution over 1b.y.[J]. *Geology*, 2018, 46(4): 323–326.
- [39] Liu R, Bo B, Tao D, et al. Bastnäsite nanoparticles in carbonatite-syenite-hosted REE deposit: Implication for La and Ce migration and bastnäsite growth[J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129831.
- [40] de Yoreo J J, Gilbert P U P A, Sommerdijk N A J M, et al. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments[J]. *Science*, 2015, 349(6247): aaa6760.
- [41] Wall F, Niku-Paavola V N, Storey C, et al. Xenotime-(Y) from carbonatite dykes at Lofdal, Namibia: Unusually low LREE: HREE ratio in carbonatite, and the first dating of xenotime overgrowths on zircon[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2008, 46(4): 861–877.
- [42] Chakhmouradian A R, Wall F. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more)[J]. *Elements*, 2012, 8(5): 333–340.
- [43] Trofanenko J, Williams-Jones A E, Simandl G J, et al. The nature and origin of the REE mineralization in the Wiccheeda carbonatite, British Columbia, Canada[J]. *Economic Geology*, 2016, 111(1): 199–223.
- [44] 许丹妮, 宋文磊, 杨金昆, 等. 内生碳酸岩型稀土矿床中磷酸盐作用研究综述[J]. *地质论评*, 2024, 70(3): 1097–1112.
- Xu D N, Song W L, Yang J K, et al. A review on the role of phosphate in endogenetic carbonatite-hosted rare-earth deposits[J]. *Geological Review*, 2024, 70(3): 1097–1112.
- [45] Harlov D E, Andersson U B, Förster H J, et al. Apatite–monazite relations in the Kiirunavaara magnetite–apatite ore, Northern Sweden[J]. *Chemical Geology*, 2002, 191(1–3): 47–72.
- [46] Harlov D E, Wirth R, Förster H J. An experimental study of dissolution–reprecipitation in fluorapatite: Fluid infiltration and the formation of monazite[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, 150: 268–286.
- [47] Harlov D E. Apatite: A fingerprint for metasomatic processes[J]. *Elements*, 2015, 11(3): 171–176.
- [48] Tramm F, Wirth R, Budzyń B, et al. LA-ICP-MS and TEM constraints on the magmatic and post-magmatic processes recorded by the zircon-xenotime intergrowth in pegmatite (Piława Górna, Góry Sowie Block, SW Poland)[J]. *Lithos*, 2021, 404: 106480.
- [49] Putnis A. Mineral replacement reactions: From macroscopic observations to microscopic mechanisms[J]. *Mineralogical Magazine*, 2002, 66(5): 689–708.
- [50] Bao Z, Zhao Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 33(3–4): 519–535.
- [51] Xu C, Kynický J, Smith M P, et al. Origin of heavy rare earth mineralization in South China[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14598.
- [52] Ishihara S, Hua R, Hoshino M, et al. REE abundance and REE minerals in granitic rocks in the Nanling range, Jiangxi Province, Southern China, and generation of the REE-rich weathered crust deposits[J]. *Resource Geology*, 2008, 58(4): 355–372.
- [53] Wang M, Li M Y, Zhou M F, et al. Enrichment of rare

- earth elements during the weathering of alkaline igneous systems: Insights from the Puxiong regolith-hosted rare earth element deposit, SW China[J]. *Economic Geology*, 2024, 119(1): 161–187.
- [54] Shi A, Xu C, Chakhmouradian A R, et al. Nanostructure reveals REE mineral crystallization mechanisms in granites from a heavy REE deposit, South China[J]. *American Mineralogist*, 2022, 107(12): 2261–2271.
- [55] Mukai H, Kon Y, Sanematsu K, et al. Microscopic analyses of weathered granite in ion-adsorption rare earth deposit of Jiangxi Province, China[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 20194.
- [56] Emsbo P, McLaughlin P I, Breit G N, et al. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis?[J]. *Gondwana Research*, 2015, 27(2): 776–785.
- [57] Zhang H, Fan H, Wen H, et al. Controls of REY enrichment in the early Cambrian phosphorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 324: 117–139.
- [58] Xing J, Jiang Y, Xian H, et al. Hydrothermal activity during the formation of REY-rich phosphorites in the early Cambrian Gezhongwu Formation, Zhijin, South China: A micro-and nano-scale mineralogical study[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 136: 104224.
- [59] Zhang Z, Jiang Y, Niu H, et al. Enrichment of rare earth elements in the early Cambrian Zhijin phosphorite deposit, SW China: Evidence from francolite micro-petrography and geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 138: 104342.
- [60] Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(8): 535–539.
- [61] Xing J, Jiang Y, Xian H, et al. Hydrothermal alteration and the remobilization of rare earth elements during reprecipitation of nano-scale apatite in phosphorites[J]. *Lithos*, 2023, 444: 107113.
- [62] 郝龙龙, 覃丽祿. 高质量扫描透射电子显微镜高角环形暗场像的实验关键点[J]. *实验科学与技术*, 2020, 18(3): 7–10.
- Hao L L, Qin L L. The experimental key points in acquiring high quality HAADF-STEM images[J]. *Experiment Science and Technology*, 2020, 18(3): 7–10.
- [63] Hughes J M, Cameron M, Crowley K D. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites[J]. *American Mineralogist*, 1989, 74(7–8): 870–876.
- [64] Liao J, Sun X, Li D, et al. 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*, 2019, 512: 58–68.
- [65] Egerton R F, Li P, Malac M. Radiation damage in the TEM and SEM[J]. *Micron*, 2004, 35(6): 399–409.
- [66] Egerton R F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2008, 72(1): 016502.
- [67] 陈佳妮. 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*, 2021, 27(3): 356–365.
- Chen J N. Application of transmission electron microscopy in microarea analysis in mineral[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2021, 27(3): 356–365.