https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.387



# 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

唐 旭<sup>1,2</sup>,李金华<sup>1,2\*</sup>

中国科学院地质与地球物理研究所,地球与行星物理重点实验室,电子显微镜实验室,北京100029
 中国科学院地球科学研究院,北京100029

**摘 要:**近年来,各种微束分析技术的快速发展及其在地球和行星科学领域的广泛应用,极大地推动了纳米地球科学和行星科学的 学科发展和科学研究.透射电子显微镜(简称透射电镜)因具有空间分辨率高和综合分析能力强等优点,在地球与行星物质的微纳尺 度到原子水平的形貌、晶体结构、矿物相鉴定、化学成分、原子成像和微磁结构等研究中发挥着巨大作用.在简要回顾透射电镜的发 展历程、物理结构和工作原理的基础上,结合本实验室过去几年的工作内容,重点介绍了透射电镜的基本功能、样品制备方法及其在 地球和行星科学研究中的应用范例.通过与其他微束分析技术的简单对比,还初步分析了透射电镜在地球与行星科学研究领域的应 用现状和未来趋势.

关键词:透射电镜;纳米地球科学;行星科学;微纳尺度;原子水平;晶体结构.
中图分类号: P585
文章编号: 1000-2383(2021)04-1374-42
收稿日期:2020-12-24

# Transmission Electron Microscopy: New Advances and Applications for Earth and Planetary Sciences

Tang Xu<sup>1,2</sup>, Li Jinhua<sup>1,2\*</sup>

1. Electron Microscope Laboratory, Key Laboratory of Earth and Planetary Physics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

**Abstract:** In recent years, researches on nanogeoscience and planetary sciences have achieved significant progresses mostly due to the applications of various microscopic and micro-spectroscopic approaches. Among these techniques, transmission electron microscopy (TEM), known as high spatial resolution and strong comprehensive analysis capability, plays an important role in simultaneously imaging and characterizing morphological, structural, chemical, and micromagnetic properties down to atomic scales. In this review it briefly introduces the development history, mechanical structure and working principles of transmission electron microscope, and the sample preparation involved in the TEM technique as well. Based on some recent progresses achieved in the Electron Microscope Lab at the IGGCAS, this review also shows and focus on the fundamental functions and applications of transmission electron microscope in some typical researches in earth and planetary sciences. Finally, it tentatively discusses the current situation and future trend of transmission electron microscopy in earth and planetary sciences.

**Key words:** transmission electron microscope; nanogeoscience; planetary sciences; micrometer and nanometer scale; atomic level; crystal structure.

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.41890843,41920104009);中国科学院仪器设备功能开发项目(No.IGG201902).

作者简介: 唐旭(1988-), 男, 工程师, 主要从事材料、地质矿物的电子显微学研究工作. ORCID: 0000-0002-2476-1635. E-mail: tangxv@mail.iggcas.ac.cn

<sup>\*</sup> 通讯作者:李金华, E-mail: lijinhua@mail. iggcas. ac. cn

引用格式: 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. 地球科学, 46(4):1374-1415.

第4期

# 0 引言

近年来,随着各种大型实验装置和分析测试技 术的发展及应用,现代地球科学正在朝向更宏观和 更微观的两个方向发展,进而促使了纳米地球科学 和行星科学的诞生(Hochella, 2002a, 2002b; Hochella et al., 2015; 李金华和潘永信, 2015; 琚宜文 等,2018).与传统地学研究相比,纳米地球科学更 加强调各种纳米科学技术和方法的应用,通过研究 地球和行星系统中的纳米物质结构、纳米尺度现 象,在微纳尺度到原子水平上揭示它们的形貌、结 构、化学组成、分布特征、演化规律,从而获得宏观 地质或行星样品的来源、形成和演化等信息,进而 指示太阳系的形成与演化过程,以及地球上矿物、 岩石、化石、沉积物和洋流等可能经历的地质、物 理、化学或生物过程(Zhang and Green, 2007; Hochella et al., 2008, 2019; Li et al., 2013a; Bryson et al., 2014; Pan et al., 2016;何宏平等, 2020).

工欲善其事,必先利其器.纳米地球科学的学 科发展和科学研究离不开各种先进显微学和显微 谱学设备及其相关技术.尽管无法得知谁是使用显 微镜来观察物质的第一人,但从某种程度上讲,人 类对肉眼看不到的微观世界的探索促进了显微学 技术的发展.大约在1590年,荷兰眼镜工匠扎卡赖 亚斯·詹森(Zaccharias Janssen)和他的父亲汉斯·詹 森(Hans Janssen)开始尝试用镜片来制作早期的 "显微镜",他们把两个凸透镜组合成一台复合式显 微镜,但放大倍率只有10~30倍,尚不能作为科学 仪器使用.英国科学家罗伯特•胡可(Robert Hooke) 进一步改进和制作更加精良的复式显微镜,用它来 观察各种微小物体和结构,并在1665年出版了《显 微制图》(Micrographia,也译成《显微术》),开创了科 学界借用显微镜和图画这种有力的交流工具进行 学术交流的先河.然而,真正把光学显微镜的放大 倍数大幅度提高的人,是同时代荷兰安东尼•列文 虎克(Antony van Leeuwenhoek),他磨制的单式显 微镜放大倍数可达~270多倍,从而使他能观察到 各种各样的微生物,打开了人类通向微观世界的大 门(Hughes, 1955).因为他的巨大贡献,安东尼•列 文虎克也被称为显微镜之父.在此后的两百多年 中,光学显微镜得到了突飞猛进的发展,成为生命 科学发展最重要的工具之一,直接促使了细胞学说 的建立(Hughes, 1955).19世纪,光学显微镜开始应 用到地质学领域的研究中.1828年,苏格兰地质学 家和物理学家威廉姆•尼科尔(William Nicol)发明 了尼科尔棱镜,并用来研究晶体特性,岩相学(Petrography)自此成为一门真正的科学,并延续至今.

尽管光学显微镜让人们打开了微观世界的大 门,然而让人类迈入纳米和原子世界的则分别是电 子显微镜和扫描隧道显微镜.受阿贝分辨率极限理 论的限制(1873年,德国物理学家恩斯特•阿贝 (Ernst Abbe)指出,受限于光的衍射效应,光学显微 镜存在分辨率极限,也称阿贝极限,其数值大约是 可见光波长的一半),小于0.2 µm的结构和物体在 普通光学显微镜下无法识别.1931~1933年间,厄恩 斯特•鲁斯卡(Ernst Ruska)和马克斯•克诺尔(Max Knoll)开始采用波长更短的电子束作为照射源,将 其速度加到最高,获得了在阳极光圈上放置网格的 电子放大图像,研制了第一台透射电子显微镜 (TEM).1934年透射电子显微镜分辨率已达到 50 nm.1938—1939年间,人们首次使用透射电镜观 察到比微生物细胞更小的病毒,自此人类开始进入 纳米世界(von Borries et al., 1938; Kauschi et al., 1939).

到了20世纪40-50年代,美籍俄罗斯物理学 家弗拉基米尔•兹沃里金(Vladimir Zworykin)与加 拿大物理学家詹姆斯•希利尔(James Hillier)以及英 国工程师查尔斯·奥特利(Charles Oatley)相继制造 出了他们的第一台扫描电子显微镜(SEM)(Oatley, 1982).至此,扫描电镜和透射电镜逐渐成为了 20世纪最重要的发明之一,对20世纪后半叶纳米科 学的发展起到了巨大的推动作用.1983年,IBM公 司苏黎世实验室的两位科学家盖尔德•宾尼(Gerd Binnig)和海因里希•罗雷尔(Heinrich Rohrer)发明 了扫描隧道显微镜(STM),其横向分辨率可达0.1 nm,与样品垂直的z方向分辨率高达0.01 nm(Binnig and Rohrer, 1985).1986年,宾尼、克里斯托夫• 格贝尔(Christoph Gerber)和斯坦福大学的卡尔文• 奎特(Calvin Quate)又一起发明了原子力显微镜,可 在大气和液体环境下对各种材料和样品进行原子 或近原子尺度下的表面形貌观察,还可以提供物质 形态(如高度、尺寸等)的定量测量,或直接进行纳 米操纵(Binig et al., 1987).同年,扫描隧道显微镜 的发明者宾尼和罗雷尔与透射电镜的发明者鲁斯 卡共享了诺贝尔物理学奖,标志着人类对微观世界 的探索开始进入原子尺度.另一方面,20世纪60、70 年代以来,随着地球和行星科学的发展需求,二次 离子质谱仪(SIMS)和纳米二次离子探针质谱仪 (NanoSIMS)得到了长足的发展,使人们能够在微 米到纳米尺度上获得样品的元素及其同位素信息 (Hoppe et al., 2013; 李秋立等, 2013; Yang et al., 2015). 进入21世纪, 随着这些显微学技术的飞速发 展及其在地球和行星科学领域逐渐深入的应用,以 "全岩粉末"为主的传统分析模式开始朝向同时兼 顾"微区原位"分析的转变,纳米地球科学应运而 生,且拥有了专属的技术体系(Hochella, 2002a).值 得一提的是,随着同步辐射和显微X射线成像和光 谱学技术的发展,对几厘米到几十厘米的固体样 品,开展微米分辨率的结构和化学成分分析已经成 为可能,这为一些尺寸较大且珍贵的样品开展"原 位、无损、高精度、高分辨"研究提供了新途径(Li et al., 2021).大致上讲,在传统的光学、X射线和电 子显微学技术的基础上,场发射分析型透射电镜、 纳米二次离子探针和同步辐射显微谱学构成了纳 米地球科学的三大支撑技术(李金华和潘永信, 2015).

与其他显微学分析技术相比,透射电镜技术的 优势在于空间分辨率高和综合分析能力强,可在纳 米尺度和原子水平上对固体样品进行形貌像、晶格 像和原子像的直接观测以及晶体结构、元素分布和 化学价态分析,还可进行纳米晶体内势场和磁结构 研究等(姚骏恩, 1974; Spence, 2003; Muller et al., 2008; Williams and Carter, 2009). 与其他领 域研究样品相比,地球和行星科学研究的样品多为 自然环境中的岩石、沉积物、化石或地外来源的陨 石、星际尘埃等,它们种类多样、非均质性和复杂程 度更高,或年代久远不可重现,或来之不易稀少珍 贵,这客观上需要秉承"小样品,多分析"的研究思 路.作为一台强大的综合显微学观测和显微谱学分 析平台,现代场发射分析型透射电镜有望在地球及 地外样品的关键性的物理、化学和矿物学性质方面 取得更多突破性认识.2013年,中国科学院地质与 地球物理研究所开始组建电镜实验室,将包含扫描 电镜、聚焦离子束-扫描电镜双束系统(FIB-SEM) 以及透射电镜等大型显微学和显微谱学分析设备 联合使用.经过近八年的发展,实验室针对多种不 同类型的地质样品,已经建立了相对完善的样品微 纳尺度下的精细加工和显微结构分析研究体系,为 国内发展电子显微学技术在地球科学中的应用积 累了部分经验,部分成果也已总结成文(李金华和 潘永信,2015).本文将结合近年透射电镜及其相关 技术的新发展,以及本实验室一些研究实例,重点 介绍透射电镜的基本功能、样品制备方法、及其在 地球和行星科学研究中的应用,并对透射电镜在地 学领域的应用现状和发展趋势进行总结与展望,藉 此希望更多研究者了解透射电子显微镜在未来地 球和行星科学研究中的重要性,为推动国内纳米地 球科学的发展尽绵薄之力.

# 1 透射电镜发展历程和工作原理

## 1.1 发展历程和最新进展

透射电镜发展于20世纪20-30年代.1924年, 法国理论物理学家路易•维克多•德布罗意(Louis Victor·Duc de Broglie)提出物质波假说,认为任何一 种接近光速运动的粒子都具有波动本质(Broglie, 1924).1926—1927年,克林顿•戴维逊(Clinton Joseph Davisson)和雷斯特•革末(Lester Germer)用镍 晶体反射电子,乔治•汤姆逊(George Paget Thomson)和雷德(A. Reid)用高速电子穿透金属薄膜,均 发现电子被晶体散射产生了衍射,从而验证了电子 具有波动性的假说(Davisson and Germer, 1927; Thomson and Reid, 1927).1927年德国物理学家汉 斯•布施(Hans Busch)发现中心旋转对称的电磁场 对电子束的控制行为,这与玻璃透镜对光线的控制 具有相同的法则,为电子显微镜的制作提供了理论 基础(Busch, 1927).1931-1933年,柏林工业大学 的马克斯•克诺尔(Max Knoll)和他的学生厄恩斯 特·鲁斯卡(Ernst Ruska)用磁性透镜制成了第1台 二级电子光学放大镜,获得了放大12~17倍的电子 光学系统中的光阑的像,实验验证了Busch的预测, 完善了电子光学理论,又开创了电子显微技术发展 的先河.然而,此时这一装置还不属于真正的电子 显微镜,因为它没有样品台.1934年,克诺尔和鲁斯 卡采用75 kV的加速电压,研制了真正意义上的第1 台透射电镜(见图1a,图1b为最初的电子显微镜光 路图),其空间分辨率达到50nm,最大放大倍数约 为12 000倍(Ruska, 1934).1936年,首批透射电镜 (Metropolitan-Vickers EM1)在英国制造成功,但性 能并不是很好(Martin et al., 1937).1939年德国西 门子公司制造出世界第1台具有商业价值的透射电 子显微镜,其分辨率达到了10 nm (章晓中, 2006; Williams and Carter, 2009). 此后,德、美、英和日本



- 图1 20世纪30年代初鲁斯卡(右)和克诺尔(左)研制的电子显微镜(Williams and Carter, 2009)(a);最初的电子显微镜光路图(b);现代球差校正透射电镜(JEM-ARM 300F,https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-ARM300F.html)(c);聚光镜像差校正透射电镜结构示意图(d)
- Fig.1 The earliest electron microscope built by Ruska (right) and Knoll (left), in Berlin in the early 1930s(a), schematic illustration of the electron optical systems of the earliest electron microscope(b), picture of one representative modern transmission electron microscope (JEM-ARM 300F, https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-ARM300F.html) (c), schematic illustration of aberration-corrected transmission electron microscope(d)

等国学者通过提高加速电压(减小入射电子束波长)以及不断地改进仪器性能等方式,将透射电镜的空间分辨能力大幅提升.到20世纪80、90年代,200 kV透射电镜的空间分辨率已达0.2 nm左右,而超高压透射电镜(500~3 000 kV加速电压)的分辨率已提升到0.1 nm的原子水平,放大倍数可达1500 000倍(Phillipp *et al.*, 1994).

由于像差(球差、色差和像散)的存在,无论是 光学透镜还是电磁透镜,其透镜系统都无法做到完 美(Scherzer, 1936).因此,仅依靠提高加速电压并 不能完全实现高分辨率和高质量的电子显微学成 像和分析需求.真正使透射电镜观测和分析进入原 子水平,则要归功于电磁透镜球差校正器(也称球 差矫正器)的发展和应用,以及一系列透射电镜成 像理论体系的发展和完善(Bleloch and Lupini, 2004).1946年,汉斯•布尔施(Hans Boersch)发现原 子能改变电子的相位,因而提出了利用电子的相位 变化来分析固体中原子排列方式的可能性,为高分 辨电子显微技术提供了理论依据(Boersch, 1946).20世纪70年代,美国亚利桑那州立大学的约 翰•考利(John Cowley)教授和澳大利亚墨尔本大学 的亚历克斯•穆迪(Alex Moodie)等建立了高分辨电

子显微像的理论与技术,发展了高分辨电子显微学 (章晓中, 2006; Williams and Carter, 2009). 与此同 时,1968年美国芝加哥大学阿尔伯特•克鲁(Albert Crewe)教授等制造出简单的扫描透射电子显微镜 (STEM),并获得了3nm的分辨率(Crewe et al., 1968).1970年,汤姆森(M.G.R. Thomson)全面研究 了 STEM 像的形成机理 (Thomson and Zeitler, 1970).1988年,美国橡树岭(Oak Ridge)国家实验室 斯蒂芬•彭尼库克(Stephen J. Pennycook)等人利用 VG HB501 STEM 电镜首次观察到 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>和 ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>的低指数晶带轴的高分辨高角环形暗 场像(Pennycook and Boatner, 1988),随后又发展了 对晶体结构进行原子分辨率Z衬度成像的方法和理 论(Pennycook and Jesson, 1990, 1991).20世纪90 年代,德国3名科学家哈拉尔德•罗斯(Harald Rose)、克努特•乌尔班(Knut Urban)和麦斯米兰•海 德(Maximilian Haider)设计并制造的六级球差校正 系统,并成功装配到CM200 FEG 型透射电镜上,将 点分辨率由 0.24 nm 提高至 0.13 nm (Rose, 1990; Haider et al., 1998).1997年,美国 Nion 公司昂德 里·克里瓦涅克(Ondrej L. Krivanek)等人也开发出 用于扫描透射电子显微镜的球差校正器(Krivanek et al., 1999).从此,球差校正透射电镜(也称像差校 正透射电镜, aberration-corrected TEM, 缩写 AC-TEM)进入了实质性应用阶段.为了表彰他们在研 制亚埃级电子显微镜方面的开创性工作, Maximilian Haider, Knut Urban, Harald Rose 和 Ondrej L. Krivanek等4人共同获得了2020年度科维理奖(Kavli Prize).

进入21世纪,伴随着球差校正技术和透射电镜 制造工艺的进步,世界上先进的球差校正透射电镜 的STEM分辨率已经从0.08 nm(2009年)(Ricolleau et al., 2012)提高至0.063 nm,HRTEM分辨率 达0.05 nm(2014年)(Sawada et al., 2014).2018年 森下茂雪(Morishita Shigeyuki)等人利用球差校正 透射电镜获得了分辨率高达40.5 pm的高分辨高角 环形暗场扫描透射电镜(STEM-HAADF)图像 (Morishita et al., 2018).同年,美国康奈尔大学应用 与工程物理系戴维•穆勒(David Muller)教授领导的 团队开发出了电子显微镜像素阵列探测器(EM-PAD),并结合叠层衍射图像重构技术,获得了电子 显微镜成像分辨率的最新世界纪录0.039 nm(Jiang et al., 2018).与空间分辨率的不断提升相匹配,透 射电镜的分析灵敏度和精度也不断提升,综合分析 能力得到快速发展.自20世纪70年代起,场发射电 子枪(field emission gun, 缩写 FEG)的逐渐应用,促 进了分析型透射电镜的快速发展(Mook and Kruit, 2000). 与钨灯丝或六硼化镧电子枪相比, 场发射电 子枪具有亮度高、束斑小和能量分散小等优点,因 此装配场发射源的透射电镜更具拓展性,通常可同 时装配扫描透射电镜系统、高角环形暗场探测器、X 射线能量色散谱仪(energy-dispersive X-ray spectroscopy,缩写EDX,EDXS或EDS)、电子能量损失 谱仪(electron energy loss spectroscopy, EELS)、能 量过滤器(energy filter TEM, EFTEM)和电子全息 (electron holography, EH)等多个附件.采用这种高 性能场发射透射电镜,可以同时对样品开展微纳尺 度到原子水平的"形貌观察、矿物相和晶体结构鉴 定、原子成像、化学成分探测(包括单原子的EDXS 和EELS分析)、微磁结构观测、高能量分辨率(优于 10 meV)的声子结构测量、皮米尺度的原子位移测 量以及二维投影成像到三维乃至四维的结构和化 学成分分析"等综合研究(Longo et al., 2012; 朱静 和于荣, 2013; 李金华和潘永信, 2015; Yan et al., 2021). 比如, Browning et al. (1993)在 VG HB603 STEM电镜的环形探测器下方加装了电子能量损 失谱仪,利用穿过环形探测器中空部分的电子束做 EELS分析,实现了与分辨率为0.13 nm的HAADF 像同步的原子级空间分辨率的 EELS 分析.此外,随 着不同学科研究的需要,相继衍生出适用于磁性材 料的洛伦兹透射电子显微镜(Lorentz-TEM)(Schofield et al., 2008; Nepijko and Schönhense, 2009)和 用于生命科学的冷冻透射电子显微镜(cryo-EM) (Henderson, 1989; Kühlbrandt, 2014),进一步拓展 了透射电子显微镜的应用场景.

电子显微镜技术的出现,让人类对微观世界的 探测进入到纳米尺度,因此透射电镜的研制和生产 也成为当时几大仪器公司竞争的焦点之一.在德 国,通用电气AEG公司在1939年制备了AEG公司 的第一台静电透镜,西门子公司也生产出了Elmiskop I型透射电镜.英国于1935年开始研究电子显 微镜,并在1946年生产出第一批商业透射电子显微 镜.荷兰在1944年研制成功第一台电镜后,又研制 和生产了著名的Philips EM和CM型透射电子显微 镜系列.日本在1936年开始透射电子显微镜的研制 工作,到1950年时,先后成立了日立、岛津和日本电 子等公司,开始商业化生产电子显微镜(Haguenau et al., 2003).我国第一台电子显微镜——DX-100 (I)中型透射电子显微镜于1958年由黄兰友等人研 制成功,分辨率达到10 nm,于1980年又成功研制 DX-4高分辨大型透射式电子显微镜,曾达到国际 领先水平(黄兰友等,1981;谢书堪,2012).尽管参 与透射电镜研制工作的国家和公司众多,但真正实 现商业化运营并在市场上占有较大份额的公司并 不多.大致来讲,目前世界上商业化比较成功的透 射电镜制造商主要有4家:美国的FEI公司(1997年 与飞利浦电子光学合并,2016年FEI被Thermo Fisher Scientific 收购)和Nion公司、日本的日本电 子(JEOL)和日立(Hitachi)公司,他们生产各类常 规压(100~200 kV)、中压(300~400 kV)和高压 (1000~3 000 kV)透射电子显微镜.

#### 1.2 基本结构和工作原理

1.2.1 透射电镜基本结构和类型 尽管品牌和型 号多样,现代透射电镜的基本结构和工作原理基本 一致.从整体结构上分类,一台透射电镜主要由电 子光学模块、真空模块(各种真空泵组,如隔膜泵、 分子泵和离子泵)、电源与控制模块(如各种电源、 安全系统和控制系统)3部分组成.电子光学模块为 透射电镜的核心组件,主要包括照明系统(电子枪、 高压发生器、加速管、照明透镜系统和偏转系统 等)、成像系统(物镜、中间镜、投影镜及各类光阑 等)、观察和记录系统(图1d)(李斗星,2004a;章晓 中, 2006; Williams and Carter, 2009). 现代透射电 镜的照明系统通常还包括双聚焦透镜系统,其功能 是将经加速管加速的电子会聚并照射到试样上,并 且控制该处的照明孔径角、电流密度(照明亮度)和 光斑尺寸;在聚光镜系统里面还装有偏转线圈,用 于合轴调整和电子束的倾斜、移动和扫描等操作. 样品台是进行结构观察和分析的关键部位.现代透 射电镜一般都会配备多种样品杆,可以对试样进行 倾转或加热、冷却和电场等原位处理和观测.物镜 是透射电镜的核心部分,用来形成样品的一次放大 像及衍射谱.放大系统由中间镜和投影镜组成,将 物镜形成的一次中间像或衍射谱放大到荧光屏,一 般能够放大150万倍.数据记录系统随着电荷耦合 器件(CCD)的使用而趋于数字化,可进行大量的数 据处理和记录(李斗星, 2004a).

依据电子枪和会聚透镜等性能指标的不同,现 在常用的透射电镜分为3个级别:常规透射电镜、场 发射透射电镜和球差校正透射电镜.常规透射电镜 的电子枪灯丝材质主要为钨(W)或六硼化镧 (LaB<sub>6</sub>).场发射透射电镜电子枪则采用的是场发射 型灯丝(如ZrO/W(100)用于热场发射;W(310)用 于冷场发射),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透射电镜(Otten and Coene, 1993; Zemlin, 1994). 球差校正透射 电子显微镜是基于场发射透射电镜加入了球差校 正器(聚光镜球差和/或物镜球差)从而接近分辨率 极限,达到原子尺度乃至皮米尺度,分析能力远远 优于常规透射电镜和场发射透射电镜(Dahmen et al., 2009). 目前,世界上先进的商业化球差校正 扫描透射电镜的 STEM-HAADF 分辨率已经高达 0.05 nm, 如 Thermo Fisher 的 Titan Themis 系列, JEOL 的 JEM-ARM300F 等(图 1c)(Morishita et al., 2018).

1.2.2 常规透射电镜工作原理 透射电镜成像和 分析原理是,以电子束为光源,并将其置于加速管 内加速,再通过两级聚光镜的聚焦后形成极细的高 压电子束,然后入射到纳米级厚度的薄试样上,与 样品物质的原子核及核外电子相互作用后,入射电 子束的方向或能量发生改变,或二者同时改变,这 种现象称为电子散射.根据散射中能量是否发生变 化,分为弹性散射(仅方向改变)和非弹性散射(方 向与能量均改变).弹性散射是电子衍射谱和相位衬 度成像的基础,而损失能量的非弹性电子及其转成 的其他信号(X射线、二次电子、阴极荧光、俄歇电子 和透射电子等)主要用于样品的化学元素分析(如 EDXS或EELS分析)或表面观察(图2a).上述电子 或能量信号携带了样品的特征信息,再依次经过物 镜、中间镜和投影镜的三级放大作用,最终将样品 的信息投射到下游的荧光屏上,并通过照相室成像 和拍照,最终获取实验结果(图2b),如明/暗场像、 电子衍射谱、高分辨像和化学信息等(Hagemann and Thompson, 1983; Spence, 2003).

1.2.3 扫描透射电镜工作原理 如果在常规透射 电镜上配置 STEM 附件,则称之为扫描透射电子显 微镜 (scanning transmission electron microscope, STEM) (Crewe *et al.*, 1968; Liu and Cowley, 1993).扫描透射电镜工作原理是通过系列线圈将电 子束会聚成一个细小的束斑并聚焦于样品表面,然 后利用扫描线圈精确控制束斑在薄样品上进行逐 点扫描,在样品上、下方安装有不同的环形探测器



- 图2 入射电子与样品相互作用后产生的各种信号(a);常规透射电子显微镜工作原理示意图(b);扫描透射电子显微镜工作原理示意图(c)
- Fig.2 Multiphoton absorption and emission by interaction between incident electrons and matters(a), schematic diagram of working principle of conventional transmission electron microscope(b), schematic illustration of working principle of a scanning transmission electron microscope(c)

来同步接收各种物理信号,然后环形探测器将这些携带样品信息的物理信号转换成电流强度,显示于荧光屏或计算机屏幕上.样品上所扫描的每一点都与产生的像一一对应,连续扫描完一个区域,便形成扫描透射电子像(STEM图像),如高角环形暗场(high angle annular dark field,HAADF)像、低角环形暗场(low angle annular dark field,LAADF)像、纸角环形明场(annular bright field,ABF)像(图 2c)和二次电子像等(Crewe *et al.*,1968; Browning *et al.*,1993; Liu and Cowley,1993; 贾志宏等,2015).配置于STEM电镜中样品下方的HAADF环形探测器的内孔能滤掉大部分布拉格散射和未发生散射的电子,主要接收高角度散射的透射电子,得到的图像称为高角环形暗场像,其与原子序数Z的1.7方

成正比,也称 Z 衬度像(Treacy et al., 1978; Pennycook and Boatner, 1988; Pennycook and Jesson, 1992).低角环形暗场像是基于环形探测器收集离轴 散射角度介于 0.573°~2.865°的散射电子而形成的 图像.环形明场像是基于样品下方的轴向 ABF 探测 器收集未经过散射和经低角度散射的透射电子(离 轴散射角度小于 0.573°)而形成的图像,其衬度与原 子序数 Z<sup>1/3</sup>成正比,因而对原子序数较小的轻元素 更为敏感.

球差校正透射电镜是在透射电镜的聚光镜系 统和物镜系统后面增加一个发散透镜(相当于光学 显微镜系统中的凹透镜)来补偿球差,发散透镜即 球差校正器,大多是通过两组六级电磁透镜系统来 实现(Haider *et al.*, 2000; Urban, 2008).在同等电 压下,球差校正透射电镜的电子束流比无球差校正透射电镜高~10倍,分辨率则能提高一倍多,十分 有利于原子尺度的微区分析.在实际工作中,通常 还将STEM和EDXS或者EELS配合使用,可以获 得样品在亚纳米或者原子水平的元素组成及其空 间分布信息.

2 透射电镜基本功能和相关技术

# 2.1 二维形貌像

透射电镜最常规功能是利用电子束穿透试样 而给物体"照相",从而反映其表面形貌以及内部结 构信息.现代的高级分析型透射电镜通常都同时提 供TEM和STEM两种成像模式.在TEM模式下, 平行入射的电子束穿过样品后,因样品质量厚度差 异或晶体材料各个部分对入射电子的衍射能力不 同而形成电子图像上强度(明暗)的变化,属于振幅 衬度像,即低分辨TEM成像,主要包括明场(bright field,BF)像、暗场(dark field,DF)像和中心暗场像.

与采用静态平行电子束成像的 TEM 不同, STEM 将入射电子束会聚形成很细的电子束 (<0.2 nm),在薄试样上做扫描成像.若在具备 STEM 模式的透射电镜上配置二次电子探测器时, 便可利用电子束照射在样品上产生的二次电子来 参与成像,获得样品的二次电子(secondary electron,SE)像(与扫描电镜的工作原理类似),用于反 映更表面的样品形貌信息(Zhu et al., 2009).另外, 如上所述,基于样品下方的环形探测器收集不同散 射角度的透射电子,可以获得低倍下的 HAADF、 LAADF和 ABF 图像等,用于定性反映样品中与原 子序数有关的轻、重元素的分布情况.

# 2.2 三维重构像

与大多数显微镜一样,透射电镜得到的都是平面图像,是三维结构在二维平面上的投影,因而样品结构在成像过程中的投影会发生重叠.一方面, 重叠的图像可能会造成观察中"假象".另一方面,观 察维度的限制导致我们无法通过普通的TEM图像 获取样品在厚度方向上(z方向)的信息.这种效应 也被称为"投影极限(projection limitation)"(Kral and Spanos, 1999).为了克服这一局限,1968年,英 国剑桥 MRC 分子生物学实验室的戴维•罗西尔 (David De Rosier)和阿龙•克卢格(Aaron Klug)最 早提出并建立了TEM电子三维重构的一般概念和 方法(3D electron tomography,3D ET),将透射电镜 观测与计算机图像处理相结合,旨在从二维的平面 图像出发,以还原所观察对象的三维结构(De Rosier and Klug, 1968; 唐明华等, 2015).Aaron Klug本 人也因为这个开创性的工作获得了1982年的诺贝 尔化学奖.

TEM 电子三维重构基本原理基于"中央截面 定理(the central section theorem)":实空间三维物体 沿电子束方向投影的傅立叶变换是该物体所对应 的傅立叶空间中通过中心且垂直于投影方向的一 个截面.基于这一理论,当采集足够数量的、来自不 同方向的投影时,就可以通过数学运算得到原始的 三维结构(唐明华等, 2015).目前主要有3种实现 TEM 电子三维重构的方法:"单颗粒分析"(single particle analysis, SPA)、"电子晶体学"(electron crystallography, EC)以及"电子断层扫描"(electron tomography, ET). 单颗粒分析主要是基于冷冻透 射电子显微镜 (crvo-TEM), 通过获取随机取向的 蛋白颗粒的2D视图,然后根据图像的噪声特性和 算法确定颗粒2D投影的相对方向,再进行颗粒对 比并取平均值,从而进行3D重建,其可实现近原子 分辨率的结构表征,主要用于分析生物样品,如蛋 白质、病毒等的结构(Ruprecht and Nield, 2001).电 子晶体学是通过倾斜样品以获得分子在不同角度 的视图,然后结合获得的电子衍射和明场照片进行 三维重构计算,从而测定蛋白质的三维结构,主要 针对具有二维结晶结构的生物样品,如膜蛋白分子 等(Hankamer et al., 2007). 电子断层扫描是将样品 按照固定倾转轴,每隔一定角度拍摄一张二维 TEM 图像,样品可以从一70°转到70°,最后拍摄出 一系列的TEM图像,然后重构出观察样品的三维 结构像(Kübel et al., 2005).前两种方法对样品有特 殊的要求,第3种方法的适用性更广一些(Li et al., 2016).

需要指出的是,对于有晶体结构的样品,同时存在质厚衬度和衍射衬度,因此通常需要在HAADF模式下,通过STEM进行拍照和三维重构,来反映样品中轻、重元素以及形态的分布.此外,还可以通过STEM-EDXS三维重构技术,直观地表征样品在三维空间的结构和成分分布(Kübel et al., 2005; Zhong et al., 2017);另外,新发展的原子电子三维重构技术(atomic electron tomography, AET),也称原子电子断层摄影术,能在原子尺度分辨率下对纳米粒子、晶界、堆积层错、刃位错和螺位

错进行三维结构成像,还能精确确定单个原子的三 维坐标,并可以直接测量原子位移和材料中的全应 变张量(图3)(Miao *et al.*, 2016).

TEM电子三维重构技术可从不同的层面和不同的角度,对特定的局部信息进行获取和分析,特别适合核一壳结构的纳米材料、生物样品和不均一的材料等(Yoshizawa et al., 2006; Ahrenkiel et al., 2008).在地球和行星科学领域,TEM电子三维重构技术可用于表征纳米矿物、微化石和生物矿化晶体等样品的尺寸、形态和三维构造等(Li et al., 2020d).

# 2.3 晶体结构与缺陷

高分辨透射电镜(high resolution transmission electron microscope, HRTEM)的基本功能是进行 物质的晶体结构表征和缺陷分析.通过电子衍射图 谱和高分辨透射电镜图像(又称高分辨晶格像)能 进行物质结构鉴定、晶粒取向、晶体生长方向、位 错、孪晶和层错等分析.

晶体对电子的衍射原理与晶体对X射线的衍 射(X-ray diffraction, XRD)原理相同,均遵循布拉 格方程(Bragg's Law),即当入射电子束与晶面簇 的夹角 $\theta$ 、晶面间距和电子束波长 $\lambda$ 三者之间满足布 拉格公式时( $2d\sin\theta=n\lambda$ , $n=0,1,2\cdots$ ,其中,d为晶 面间距, $\theta$ 为入射电子束与相应晶面的夹角, $\lambda$ 为电 子束的波长,n为衍射级数),则沿此晶面簇对入射 束的反射方向有衍射束产生.然而,二者的物理内 容不同.在与晶体相互作用时,X射线受到晶体中电 子云的散射,而电子受到原子核及其外层电子所形 成势场的散射.与XRD相比,电子衍射的优势在于: (1)能在同一试样上将形貌观察与结构分析结合起 来:(2)物质对电子的散射能力强,约为X射线的一 万倍,因此曝光时间短:(3)电子波长短,单晶的电 子衍射花样就像晶体的倒易点阵的一个二维截面 在底片上放大投影,因此从底片上的电子衍射花样 可以直观地辨认出一些晶体的结构和对称性特点, 使晶体结构的研究比XRD更简单,然而,电子衍射 也有先天不足,电子衍射强度有时几乎与透射束相 当,以致两者产生交互作用而使电子衍射花样强度 分析变得复杂,不能像X射线那样从测量衍射强度 来广泛地测定结构.其次,物质对电子的散射强度 高,导致电子束透射样品能力有限,因此要求试样 薄,造成样品制备工作相较于 XRD 的粉末样品准备 更为复杂(详见后文).总体而言,XRD的优势在于 它能准确地测定晶胞参数,而电子衍射是微区结构 测量的优势技术(章晓中,2006).

在透射电镜的电子衍射花样中,对于不同的试 样,当采用不同的衍射方式时,可以观察到多种形 式的衍射结果.一般来讲,单晶体的电子衍射图呈 规则分布的斑点,多晶的电子衍射图呈一系列同心 圆环,非晶态物质的电子衍射图呈一系列亦散的同 心晕环,单晶体的会聚束电子衍射图则呈规则分布 的衍射圆盘.当晶体较厚且甚完整时,可以得到一 种由非弹性散射效应而形成的衍射图,这时的电子 衍射图由许多对相互平行的黑、白线所组成,这种 衍射图称菊池衍射图,可以用来精确测定晶体的取 向.透射电镜通常可以提供3种衍射方式:选区电子 衍射(SAED)、会聚束电子衍射(CBED)和纳米电 子衍射(NED)(Spence, 2003; Williams and Cart-





er, 2009).选区电子衍射利用微米级平行入射电子 束照射试样,通过物镜像平面处的选区光阑选取特 定区域做电子衍射,从而获得与选择区域对应的电 子衍射花样,可以判断出物质的本征态.如当选区 电子衍射图谱为阵列式衍射斑点时,则观察区域的 物质为单晶体(图4a),若选区电子衍射图谱为同心 衍射环时,则观察区域的物质呈多晶态(图4b),若 选区电子衍射图谱为同心晕环状时,则为非晶态 (图4c).进一步对单晶衍射斑点和多晶衍射环进行 解析便可确定物质的晶体结构、晶体取向和晶体生 长方向等(Carter *et al.*, 1980; Cockayne *et al.*, 1991; Spence, 2003; Williams and Carter, 2009; Benzerara *et al.*, 2011).当晶体形成孪晶时,其电子 衍射图谱也会有相应的特征反映.与选区电子衍射 不同,在会聚束电子衍射中,电子束以较大的会聚 角入射样品上,形成透射盘和衍射盘花样(图4d), 其包含的信息要比选区衍射的花样更丰富,可用于 测量晶体对称性、位错伯格斯矢量和层错的位移矢 量等(Buxton *et al.*, 1976; Tanaka *et al.*, 1983, 1985; Chuvilin and Kaiser, 2005).纳米电子衍射则 是利用极细的平行电子束斑(10~50 nm)选择区域 进行衍射,无需采用光阑来选择区域衍射.纳米电 子衍射的衍射花样和选区电子衍射相同,分析方法 也相同,优点是适于纳米尺寸晶粒的电子衍射图谱 采集(Tanaka and Kimoto, 1995; Zuo *et al.*, 2004).



图4 单晶衍射花样(橄榄石)(a);多晶衍射花样(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)(b);非晶衍射花样(长石)(c);会聚束衍射花样(晶体材料)(d)
 Fig.4 SAED pattern for single crystal (olivine) (a), SAED pattern for polycrystal (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (b), SAED pattern for amorphous material (feldspar) (c), central disk of CBED pattern for the crystal model(d)

新近发展的自动晶体取向成像(automated crystal orientation mapping, ACOM)技术可以对多 晶纳米材料进行自动晶体取向和相成像分析. ACOM 技术(商业化应用常称作 ASTAR<sup>™</sup>技术)是 电子束以步径的方式扫描样品时,外部相机自动收 集记录旋进电子衍射(PED)花样,然后将每个实验 衍射斑点与计算机生成的各个取向的电子衍射斑 点花样模板进行匹配,并用相关性指数标定实验电 子衍射斑图与计算模板之间的匹配程度,从而实现 晶体取向和相的识别和成像(Rouvimov et al., 2011; Li et al., 2020d). ACOM 技术类似于 EBSD-SEM系统,但分辨率要远远高于基于扫描电镜的电 子背散射衍射技术(SEM-EBSD),而且ACOM技 术是使用布拉格衍射的斑点来成像,因而获取的图 像对晶格参数的敏感性要优于等效的 SEM-EBSD (Rauch and Véron, 2014).

此外,当样品极薄时(如<10 nm),电子束穿透 样品时其振幅变化可以忽略,成像主要来自相位变 化,这种相干相位衬度变化是高分辨透射电子像的 成像基础.与振幅衬度像不同,它是所有参与成像 的衍射束与透射束之间因相位差而形成的干涉图 像(Cockayne *et al.*, 1971; Iijima, 1971),因而高分 辨透射电子显微成像对样品厚度和欠焦量要求极 高,只有满足弱相位体近似(样品要极薄)以及 Scherzer欠焦条件,得到的高分辨图像才是晶体结 构像(章晓中, 2006).高分辨晶格像包括一维晶格 像(平行的晶格条纹)和二维晶格像(晶格点阵),可 直接观察晶体的晶面间距,孪生、位错和层错等畸 变结构以及物质两相界面关系(Cockayne *et al.*, 1971; Spence, 2003; Cui *et al.*, 2009).

#### 2.4 原子成像

球差校正技术的发展使得扫描透射电镜的成像和分析能力大为提高,其空间分辨率达到亚埃尺度,单个原子的成像和化学分析得以实现(李斗星,2004b; O'Keefe, 2008; Nellist, 2012).原子分辨率的球差校正像可以从原子尺度来研究材料界面、纳米相、缺陷结构、原子占位和原子偏聚等复杂的结构(James and Browning, 1999; Nie *et al.*, 2013; 贾志宏等, 2015; Zhang *et al.*, 2016a).

最常用的原子成像方法是基于球差校正透射 电镜中样品下方的环形探测器,通过同步收集不同 散射角度的透射电子来进行高角环形暗场 (HAADF)成像和环形明场(ABF)成像(图2c).与 相干相位衬度的高分辨像(HRTEM)不同, HAADF像衬度不会随样品厚度以及物镜焦距的变 化而发生反转,即图像中的亮点一直是亮点,暗的 区域一直是暗衬度,在原子分辨率的HAADF像中 原子序数越大,原子柱衬度越亮,强度越高;反之, 原子序数越小,则原子柱衬度越弱,强度越弱(Pennycook and Boatner, 1988; Pennycook et al., 2006; Urban, 2008; 李超和杨光, 2014; Tang et al., 2020). 原子分辨率的 STEM-HAADF 像不但可以 得到晶体中单个原子柱的像,而且在合适的成像条 件及样品厚度下还可以获得单个原子的Z衬度像, 如Si纳米线中掺杂的单个Au原子(单个Si原子柱 中显示出一个明亮的Au原子)(Allen et al., 2008). 需要强调的是,HAADF像的原子序数分辨能力大 约是20%,从原子级别分辨率的STEM-HAADF 像的原子柱明暗衬度能确定材料中轻、重原子的分 布,但对于原子种类较多或是原子序数差别较小的 试样,此时还需晶体的原子模型和成分辅助,才能 得到较为确切的物质结构和原子占位信息 (Yamazaki et al., 2000; Hillebrand et al., 2011; Tang et al., 2020).HAADF像通常对原子序数大的 元素敏感,而ABF像则对原子序数较小的轻元素更 为敏感,多被用于材料中超轻元素(如H和Li)的原 子尺度分辨成像和分析(Okunishi et al., 2009; Gu et al., 2011; Ishikawa et al., 2011; Lu et al., 2012). 此外,ABF像的原子柱明暗衬度与HAADF的相 反,原子序数越大,衬度越暗(Mitsuishi et al., 2010; Gao et al., 2018).

此外,基于球差校正透射电镜新发展出了差分 相位衬度(differential phase contrast,DPC)成像技 术,其光学系统与正常的STEM光学系统相同.然 而,该系统在电子探测系统中引入分割式探测器或 像素型探测器,当样品内部存在与电子束垂直的电 场或磁场时,入射电子束会受到额外的库仑力或洛 伦兹力作用而发生角度偏转,在衍射面形成不同的 强度分布,然后被分割式探测系统(4或8块分割探 测器)检测到相应信号强度的变化,再通过定量化 计算反馈出样品内部的电场/磁场矢量信息(图5a, 图5b)(Muller *et al.*,2014; Shibata,2019).原子分 辨率的DPC-STEM技术可以测量亚埃级电子束穿 过材料时受到的原子电场(原子核和周围电子之间 的电场)影响,再结合先进的电子散射模拟,从而直 接可视化真实空间中单个原子(柱)内部的电场分



- 图 5 DPC STEM 工作原理示意图(修改自 Shibata, 2019)(a).分割探测器几何结构及其接收的电子束 穿过原子柱时在衍射面产生的强度分布(修改自 Sánchez-Santolino *et al.*, 2018)(b)
- Fig.5 Schematic illustrations of DPC STEM(a), the segmented area detector geometry and the accepted intensity distribution in the diffraction plane when the electron probe passes close to a column(b)

布,还可在同一视场中同时观测样品的结构信息 (ADF图像)和电场/磁场信息(DPC图像)(图5b) (Shibata, 2019).进一步,基于球差校正透射电镜的 STEM模式还发展了积分微分相位衬度(integrated differential phase contrast, iDPC)成像技术,采用多 分区探测器获取样品扫描时的会聚束衍射花样质 心在X、Y的移动数据,并结合算法对其进行二维积 分获得样品的内势分布图像,由于内势分布与样品 内部原子的种类和具体位置相关,从而捕获到不同 原子的具体位置信息(Lazic et al., 2016).iDPC技术 克服了STEM-HAADF成像无法观察到"更多"轻 元素原子的问题,能实现轻、重原子的同时成像 (Yucelen et al., 2018)和对电子束敏感材料的成 像(Ma et al., 2016).

# 2.5 化学分析

入射电子束与样品相互作用产生的特征 X 射 线和非弹性散射电子能被各种谱仪或者探测器接 收,从而得到样品的化学信息,如元素种类、化学价 态和电子结构及其空间分布等.此外,发生非弹性 散射而损失能量的电子还可以被用于成像,得到元 素的键合成像.透射电镜中的化学分析方法主要包 括 EDXS、EELS 和能量过滤透射电子显微术(EF-TEM).

EDXS 是基于透射电子显微镜中配置的能量 色散谱仪接收电子束与样品作用产生的特征 X 射 线信号,从而获得样品中的元素和化学信息(Vatter and Titchmarsh, 1989; Eun, 1991).在常规透射电 镜中(只含TEM模式),X射线能量谱分析只能做点 分析(Huang et al., 1996), 而在具备 STEM 模式的 扫描透射电镜中,能量色散光谱仪可进行点、线和 面扫描元素分析(Kotula and Keenan, 2006; Oue et al., 2006; Lepinay et al., 2013). 目前,透射电镜 中能谱仪的Si(Li)探测器大多采用超薄铍窗口或者 无窗设计(如 Oxford instruments 公司 Ultim Max, EDAX公司 Octane T 系列和 Bruker公司 XFlash® 6T),元素分析范围可达Be到U,灵敏度和探测效 率高,能进行定性和半定量分析,除了适于重元素 分析,对轻元素的敏感性也增加,且对样品的损伤 较小.此外,由于透射电镜样品极薄,电子束穿透样 品产生的X射线扩展范围极小,接近于电子束斑的 尺寸,因而非常适合微区元素分析.随着球差校正 透射电镜技术的发展和能谱探测性能的提升,原子 分辨率的 STEM-EDXS 技术已经具备强大的分析 能力,可实现原子级分辨率的化学元素分布分析, 有助于揭示复杂合金和矿物中溶质原子偏析和空 位分布等(D'Alfonso et al., 2010; Allen et al., 2012; Zhang et al., 2016b).

EELS是入射电子穿透样品时与样品发生非弹 性散射而损失一部分能量,EELS 谱仪能对出射的 电子按其损失的能量进行统计分析,从而得到电子 的能量损失谱(Krivanek et al., 1991; Leapman and Hunt, 1991; Egerton and Malac, 2005). 采集的 EELS 谱分为3个部分,一是零损失峰,主要由未经 过散射或发生弹性散射的透射电子以及部分能量 <1 eV 的准弹性散射透射电子贡献;二是能量损失 <50 eV的低能损失谱,主要源于等离子的震荡;三 是高能损失谱,能量损失>50 eV 以上的区域,主要 由电离损失峰、能量损失近边结构和广延精细结构 3部分组成(Egerton and Malac, 2005; 章晓中, 2006;李超和杨光, 2014). 电子能量损失谱的元素 分析范围为1~92号元素,相比于EDXS侧重于重 元素分析,其对原子序数较小(<C)的轻元素更为 敏感,主要应用于成分分析、价态分析、化学键、电 子结构和配位的确定以及样品厚度测量等(Malis et al., 1988; Leapman and Hunt, 1991; Shang et al., 2013). 扫描透射电镜与电子能量损失谱 (STEM-EELS)相结合的优势是同时具备高的空 间分辨率(亚埃级)和高的能量分辨率(<0.3 eV),特 别是球差校正的STEM-EELS技术,能实现与Z衬 度像同步的原子级分辨率的 EELS 谱和成像,获得

单个原子列的电子能量损失谱,并辨别该原子列对 应的原子种类及其成键情况与电子结构,有助于在 原子尺度对材料的成分、化学价态、配位等信息进 行表征(Browning *et al.*, 1993; Okunishi *et al.*, 2006; Longo *et al.*, 2012).

EF-TEM 是采用平行束照明模式,通过能量狭 缝(能量过滤器)选择特定能量损失范围内(如元素 芯损失峰处)的电子进行成像,进而得到相应元素 的空间信息和能量信息,即能量过滤像(Reimer *et al.*, 1992; 陈鑫峰等, 2018).能量过滤电子显微 术可以利用元素的不同价态或键合来成像,获得材 料中的化学键面分布信息,如通过元素C的K边激 发的 $\pi*键和\sigma*键成像来甄别碳的 sp<sup>2</sup>和 sp<sup>3</sup>杂化分布$ 以及利用 Si-C 键和 Si-Si 键进行成像等(Schaffer*et al.*, 2006; Zhong*et al.*, 2008).

# 2.6 物性分析(磁结构表征)

传统的透射电镜,由于其物镜处存在较大的磁场(~2~3 T),观测磁性材料不但会危及物镜极靴,还易使磁性材料达到饱和磁化状态,无法反映本征的磁畴结构.随着电镜技术进步和研究的需要,在传统电镜中加入洛伦兹附件或是对物镜进行特殊设计而发展起来的洛伦兹透射电镜,能较好地实现材料内部势场、磁场和磁结构的表征,表征手段主要有洛伦兹电子显微术、电子全息术和电子磁手性二向色性技术(Tonomura, 1999; Schofield *et al.*, 2008; Song *et al.*, 2017).

洛伦兹电子显微术(Lorentz TEM)是基于洛伦 兹力使电子偏转的原理来观察材料磁畴结构的方 法,电子束穿过磁性样品时,样品中不同磁矩方向 的磁畴结构会使电子受到洛伦兹力而发生偏转,偏 转后的电子经过成像系统形成不同强度的洛伦兹 电镜图像,其中包含着出射电子束的振幅与相位, 再基于强度输运方程得到材料内部的磁畴分布和 磁化强度分布(Yajima, 2001; McVitie and Cushley, 2006).洛伦兹电子显微术成像方式包括Fresnel模式(离焦)和Foucault模式(正焦)两种,其中 Fresnel模式使用较为广泛,此模式下欠焦或者过焦 会使磁畴壁显示出相反的衬度,用于确定材料的磁 畴自旋结构,如拓扑磁结构斯格明子的磁化矢量表 征(图 6a)(Du et al., 2015; Wang et al., 2020b).

电子全息术(electron holography, EH)是基于 电子波穿过样品时受材料内电势、磁场的调制,如 静电场吸引力或排斥力以及磁性材料的洛伦兹力, 出射的电子波发生相位改变,通过对出射电子波相位的测量和重构,获得材料内部势场和磁场分布的高空间分辨技术,还可用于磁交互作用的研究(To-nomura, 1999; Shindo and Murakami, 2008; Midg-ley and Dunin-Borkowski, 2009).电子全息术最常用的是离轴电子全息术,在研究纳米尺度上材料内部的电场和磁场方面具有广泛的应用(图 6b)(Thomas *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2012; Yazdi *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017c).

电子磁手性二向色性技术(electron magnetic chiral dichroism, EMCD),也称电子磁圆二色谱技 术,是透射电镜中一种新的实现材料磁性测量的方 法,其是基于电子能量损失谱,在特定的衍射条件 下,采集正负位置的 EELS 谱,相减得到磁圆二向 色性信号,以此达到材料的磁信息表征,可以获得 元素分辨的轨道磁矩和自旋磁矩信息等(Schattschneider *et al.*, 2006; Rubino *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2016).与洛伦兹和电子全息术只测量垂直于 电子束(面内)方向的磁信息不同,EMCD 技术对垂 直(面内)和平行(面外)于电子束方向的磁信息均 可测量(Song *et al.*, 2017).此外,EMCD 技术目前 只用于研究单晶体的磁性质,而洛伦兹电子显微术 和电子全息技术可以研究多晶乃至非晶中的磁 性质.

与上述3种常规的透射电镜磁结构分析技术不 同,最近新发展的差分相位衬度成像(DPC)技术是 通过分割式探测系统(4/8块分割探测器)直接获得 材料内部电场和磁场的方法,可参考2.4节所述 (Shibata et al., 2017a; Ishikawa et al., 2018). 当材 料内部没有磁场或电场时,电子束落在分割式环形 探测器上的强度是相等的,所得到的信号强度差为 零;当材料内部存在额外的磁场或电场时,则会对 电子束产生额外的偏转,此时4或8块分割式探测 器接收到的信号强度不相等,不同的探测器两两相 对做差,就可以获得材料内部的磁场和电场分布 (如图 5b 所示)(Shibata et al., 2017b; Sánchez-Santolino et al., 2018). 目前 DPC-STEM 技术已经 得到广泛的应用,在纳米尺度上能获得磁性材料内 部的磁畴分布(如磁斯格明子结构)和p-n结内部电 场等,还能在原子尺度上研究单原子的电场分布, 多铁材料极化场的来源以及材料中缺陷对电场的 影响分布情况(Shibata et al., 2017b; Wang et al., 2020a).



图 6 洛伦兹电子显微术的 Fresnel 成像原理(修改自 Du *et al.*, 2015)(a);离轴电子全息术原理(修改自 Midgley and Dunin-Borkowski, 2009)(b)

Fig.6 Schematic ray diagram in a Fresnel image of a ferromagnetic specimen containing two 180° domain walls(a), schematic diagram of off-axis electron holography (b)

# 2.7 其他 TEM 新技术

透射电镜工作过程,需要保证电子枪和镜筒 内的高真空环境.通常状况下,待测试样必须是固 体样品,且需要经过预抽真空处理才能放置于样 品台上,并直接暴露在真空环境下进行电子束分 析.在最近二十年,冷冻透射电镜、环境透射电镜 和原位透射电子显微镜技术的相继出现,既改变 了这一传统工作模式,又极大地拓展了透射电镜 在生命科学、材料科学和地球科学领域的应用范 围.冷冻电子显微镜(cryo-EM)是利用冷冻固定 技术将样品冷冻后,然后在低温下对样品进行显 微结构观察,主要用于观察含水样品或对电子束 敏感的样品,如生物大分子和高分子材料等,目前 是蛋白质结构解析和细胞器三维结构解析最重要 的显微学工具(Kühlbrandt, 2014).环境透射电子 显微镜(E-TEM)是通过设计特殊的样品台,使待 测样品处在一个与透射电镜镜筒相对隔离的气体 或液体环境中,然后对样品进行亚微米尺度乃至 纳米尺度的近似原位的实验观测和结构表征,广 泛应用于纳米催化剂、纳米材料、能源材料和高温 结构材料等领域的研究(Sharma and Iqbal, 2004).

原位透射电子显微镜(简称,原位 TEM 或 insitu TEM)技术是在待测试样置于电镜样品台后, 在观测过程中对样品施加外场作用(力、热、电、液 体、气氛、粒子和电子辐照等),使得样品形貌、结 构乃至成分发生变化,同时利用透射电镜来实时 观察样品在动态变形、反应过程的微结构信息变 化(韩晓东和张泽,2010; Taheri *et al.*,2016).多 场耦合条件下的原位 TEM 技术属于同一样品的 动态原位观察,具体包括原位拉伸/压缩 TEM 实 验、原位高温 TEM 实验、原位高温 - 拉伸/压缩 TEM、原位低温 TEM 实验、原位液体 TEM 实验、 原位气氛环境 TEM 实验、原位粒子辐照 TEM 实 验、原位粒子辐照 - 高温 TEM 实验、原位电子辐 照 TEM 实验和原位电子辐照 - 高温 TEM 实验等 等(Cui *et al.*,2009; Wang *et al.*,2010; Taheri *et al.*,2016).原位透射电镜技术的优势是其空间分 辨率高,且数据直观,有助于从动态过程中样品内 部的微结构变化探索其规律,进而解释宏观的现 象(徐涛等,2012).

综上,透射电子显微镜已经成为一个综合的 "多功能和多尺度"研究平台,可以实现物质从"亚 微米到纳米以及原子尺度"的"形貌、结构、化学成 分和电磁特性"等综合研究.如果结合多种原位透 射电镜技术,在外场耦合条件下(力、热、电、磁、液 体和气氛)实时研究物质的微观结构演变,进而揭 示其原子结构与物理、化学性质的相关性,促进深 层次的物质结构研究和科学问题解决,为不同学 科的电子显微学研究提供了直观、详细和可靠的 研究方法(表1).

1 able 1       Function and techniques of transmission electron microscope							
分析功能	相关技术	获得信息					
形貌像	BF-TEM、DF-TEM、SE	形貌、位错线和孪晶板条等					
晶体结构与缺陷	SAED, CBED, NED, HRTEM, ACOM	晶体类型、晶粒取向、位错、孪晶、层错和界面结构等					
原子成像	${\tt STEM-HAADF\_ABF\_DPC-STEM\_iDPC-STEM}$	轻、重原子占位与分布、原子偏聚、原子电场/磁场分布					
化学分析	(S)TEM-EDXS_STEM-EELS_EF-TEM	成分、原子尺度元素和空位偏析与分布、价态、键合成像等					
磁结构表征	EH Lorentz TEM EMD	磁场(电场)分布、磁交互作用、磁畴分布、磁化强度、轨道磁矩和自旋 磁矩等					
三维重构像	(S)TEM-3D ET STEM-3D EDXS AET	三维空间形态、结构和成分分布					
原位和冷冻分析	In-situ TEM, cryo-TEM	实时、动态的形貌,成分和结构表征,特殊条件下(冷冻)电镜分析					

表1 透射电子显微镜的基本功能和相关技术

1. . . . . . c .

注:BF-TEM.明场像;DF-TEM.暗场像;SE.二次电子像;SAED.选区电子衍射;CBED.会聚束电子衍射;NED.纳米电子衍射;HR-TEM. 高分辨透射电子显微像;TEM. 透射电子显微术(镜);ACOM. 自动晶体取向成像术;STEM. 扫描透射电子显微术(镜);STEM-HAADF, 高角环形暗场像; ABF, 环形明场像; DPC-STEM, 差分相位衬度成像; iDPC-STEM, 积分微分相位衬度成像; EDXS, X射线能量 色散谱:EELS. 电子能量损失谱:EF-TEM. 能量过滤透射电子显微术:EH. 电子全息术:Lorentz TEM. 洛伦兹电子显微术:EMCD. 电子磁手 性二向色性技术;3D ET. 电子三维重构技术;STEM-3D EDXS. X 射线能量色散谱三维重构技术;AET. 原子电子三维重构技术;In-situ TEM. 原位透射电镜显微术; cryo-TEM. 冷冻透射电镜显微术.

#### 透射电镜样品及其制备方法 3

透射电镜实验是通过电子束穿透样品的方式 来获取样品内部的形态、结构和成分等信息,因而 对观察的样品要求极高.通常要求测试的样品直径 不大于3mm,厚度≪~100~200nm,如果要观察高 分辨和 STEM-HAADF 图像等,则要求样品更薄, 如小于50 nm,且要求样品表面干净,无碳氢污染物 和非晶层(唐旭等, 2020b).下面对常见的2种类别 样品(纳米矿物和块体试样)的透射电镜样品制备 方法予以介绍.

### 3.1 纳米矿物的样品制备

纳米矿物是指粒径尺寸处于亚微米级别或纳 米尺度的矿物或材料,可以直接将其分散并牢牢附 着在透射电镜专用的金属载网上,经过干燥后直接 进行透射电镜分析.常规制备流程如下:(1)用旋 转混合器或超声波将提纯的纳米矿物或材料在分 散介质(如水、乙醇和丙酮等)中分散成悬浮液:(2)

再用移液器或吸管吸取特定量的悬浮液滴至TEM 金属载网碳膜上,等待片刻后用滤纸吸干或自然干 燥;(3)对于悬浮液中存在的其他混合物,可以通过 在封口膜上滴去离子水,然后将载有样品的 TEM 金属载网碳膜置于其中清洗片刻,去除样品杂质 (杜会静, 2005; Mulligan et al., 2015; 唐旭, 2019).在这个样品制备环节中,最重要的就是TEM 金属载网碳膜的选取,因纳米颗粒尺寸的不同,对 金属载网碳膜的要求不同,从而才能达到最好最优 的透射电镜成像效果.特别需要说明的是,对于有 磁性的纳米颗粒样品,需要双联网碳支持膜.双联 网碳支持膜可以将磁性纳米颗粒样品夹在两层碳 支持膜的中间,能在一定程度上防止磁性纳米颗粒 被吸入电镜中引起污染,对电镜造成永久性的损 害,从而有效地对透射电镜起到保护作用.最常用 的金属载网为铜网,也有镍网和钼网等等.表2列举 了不同的TEM铜载网碳膜类型参数及其适用的纳 米材料.

表 2 TEM 铜载网碳膜类型参数及其适用的纳米材料						
Table 2	Types and applicability of carbon film coated TEM copper grid for nanomateria	ls				

类别	特征	膜厚(nm)	衬度	适用样品	参考文献
纯碳膜	铜网和碳膜组成	$15 \sim 30$	一般	在有机溶剂或高温处理的材料(≥10 nm)	Lu <i>et al</i> ., 2013
微栅	有微孔的碳支持膜	$15 \sim 20$	优异	管状、棒状、纳米团聚物等	Tian <i>et al.</i> , 2018
碳支持膜	铜网,方华膜和碳膜叠加	7~10	较好	粒径≥10 nm的纳米材料	Sun et al., 2019
超薄碳膜	在微栅上覆盖薄碳膜而成	$3 \sim 5$	优异	分散性好,粒径<10 nm的样品	Cai et al., 2019
双联网碳支持膜	2个碳支持膜相连,可折叠	7~10	一般	磁性纳米材料和矿物	He and Pan, 2020

第4期

#### 3.2 块体试样的制备

**3.2.1 超薄切片法** 超薄切片法(ultramicrotomy) 是一种广泛应用的 TEM 样品制备方法, 它是用环 氧树脂将样品固定包埋,然后利用超薄切片机把固 定后的样品切割成约小于100 nm 的薄片,连续切出 的薄片样品漂浮于水面,再用金属载网捞起形成透 射电镜样品(Zankel et al., 2009),如图 7a 所示.该 制样方法优点是能获得均一的样品厚度,但需要注 意其对脆性材料可能会引入裂纹,对于韧性材料可 能会引起样品变形(Strecker et al., 2003).此外,针 对生物学样品,该方法通常会涉及一系列的化学和 物理处理,包括"戊二醛或多聚甲醛固定、乙醇或丙 酮梯度脱水、环氧树脂包埋和连续切片"等操作,容 易造成一些细胞内的特殊矿物如碳酸钙颗粒的溶 解或转化等(Liet al., 2016).尽管有很多不足之处, 超薄切片法还是目前生命和材料科学中样品制备 的常规技术,被广泛用于生物软组织、高分子材料、 无机粉体和磁性材料的样品制备(Malis and Steele, 1990; Wei and Li, 1997; Hagler, 2007).

3.2.2 离子减薄法 离子减薄法(ion beam thinning)是固体块状样品减薄和切割,制备透射电镜分 析样品的最常规方法之一.该技术的工作原理是利 用高压对氩气电离,形成Ar离子,随后在电场作用 下加速,并使之轰击试样表面,溅射出样品表面原 子,从而使样品不断减薄,最终达到透射电镜观察 的要求(Strecker *et al.*, 2003).如图7b所示,该方法 通常先通过机械抛光,将样品减薄至50 um后,再将 样品放到离子减薄仪中,两个离子枪以一定角度分 布于样品上下表面,在加速电压作用下离子枪产生 Ar离子对试样表面进行轰击,直至试样减薄穿孔, 感光元件接收感应,离子减薄停止工作,在此过程 试样保持旋转,保证了减薄区域的整体均匀性.离 子减薄洗择的加速电压和减薄角度越大,减薄样品 的时间越短,但产生的薄区较少.相反,加速电压和 减薄角度越小,产生的薄区越多,但离子减薄时间 延长(杨倩等, 2012).需要注意的是,长时间的离子 减薄和离子辐照损伤会引起样品表面成分和结构 的变化(如非晶化),所以应根据样品材料选择合适 的离子减薄电压和角度(McCaffrey et al., 2001).由 于离子减薄会使试样表面温度升高,对于不耐高温 的材料还可以采用液氮冷却方式降低样品温度,避 免发生相变(章晓中,2006).目前,离子减薄法已广 泛应用于金属、合金、矿物、陶瓷和半导体等的透射 电镜样品制备(McCaffrey et al., 2001; Aitkaliyeva et al., 2015; 申婷婷等, 2016).

3.2.3 聚焦离子束法 聚焦离子束法(focused ion beam, FIB)是一种基于扫描电镜(SEM)的微区精 准微切割技术(Giannuzzia and Stevie, 1999;谷立 新和李金华, 2020).目前,最常用的系统为聚焦离 子束一扫描电子显微镜双束系统,即FIB-SEM 双 束系统.有关FIB-SEM 双束系统的工作原理及其 在地学和行星科学中的应用,请读者参阅另一篇综



图7 回冲状状件面的透射电说件面前每万亿

Fig.7 Preparation methods of solid block sample for TEM

a. 超薄切片法工作原理图(Wei and Li, 1997); b.离子减薄工作原理图; c. FIB-SEM 双束系统原理图; d. FIB-SEM 制备 TEM 样品示意图

述文章(谷立新和李金华,2020).简单来讲,FIB-SEM 双束系统通过结合相应的气体沉积装置、纳米 操纵仪、各种探测器及可控的样品台等附件成为一 个集微区成像、加工、分析、操纵于一体的分析仪器 (付琴琴和单智伟,2016).其工作原理是利用静电 透镜将离子源产生的离子束进行会聚,并加速使离 子轰击样品使其表面原子发生溅射,实现样品的加 工和减薄,同时离子束照射样品产生的二次电子和 二次离子被相应的探测器收集并用于成像,即同时 实现了电子束成像和离子束加工(图7c)(Sudraud *et al.*,1988; Reyntjens and Puers,2001).在FIB-SEM 双束系统中,离子束主要有3种功能:成像,切 割和沉积/增强刻蚀,目前应用最广泛的离子源是 液态金属镓(Ga)离子源(Sudraud *et al.*,1988; 韩伟 和肖思群,2013).

聚焦离子束法最早应用于半导体研究、失效分 析和芯片设计等领域,目前已广泛应用于金属及其 合金、半导体器件、岩石矿物、环境地质和陶瓷等领 域的透射电镜样品制备(Heaney et al., 2001; Huang et al., 2002; Wirth, 2004; Obst et al., 2005).FIB-SEM 双束系统制备透射电镜样品的步 骤如下(图7d):(1)在样品感兴趣区域沉积厚1μm、 宽2μm的Pt(或C,W)保护层;(2)利用离子束在保 护层的上、下两侧挖出楔形凹槽,形成只有约1 µm 厚的薄片;(3)改变样品倾角,用离子束将薄片底部 和一侧完全切断;(4)将纳米机械手移入并轻微接 触薄片悬空的一侧,沉积Pt将薄片和纳米机械手焊 接牢固,再将薄片另一侧切断,缓慢提升纳米机械 手即可提取出薄片;(5)通过纳米机械手转移薄片 与月牙状金属载网(铜网、镍网或钼网)接触,利用 Pt沉积将薄片焊接于金属载网上,移开纳米机械手 完成样品转移;(6)对薄片进行最终的减薄和清洗, 形成长、宽、厚约为10 µm×5 µm×0.1 µm的TEM 薄片样品(高分辨像需厚度≤50 nm)(Giannuzzi et al., 1998; Giannuzzia and Stevie, 1999; Huang et al., 2002; Wirth, 2004). 此外, FIB 技术还可以制 备针尖状的样品用于 TEM 分析和三维原子探针 (3D Atom Probe) 重构分析(韩伟和肖思群, 2013; Seydoux-Guillaume et al., 2019; 唐旭等, 2020a).

聚焦离子束法能够精准定位进行微区加工,制备的TEM样品厚度均匀,且厚度可控,还利于界面样品和不均质的样品制备,方便且制备效率高.其缺点是离子束会注入样品形成污染,碰撞样品形成

非晶层以及热效应可能对微观结构产生影响(Casey et al., 2002; Wang et al., 2015),可通过降低减薄电压和利用冷冻 FIB-SEM 技术来减缓以上影响.

除了常规的以Ga为离子源的聚焦离子束显微 镜双束系统外,新出现了以氦离子(He<sup>+</sup>)为离子源 的氦离子显微镜(HIM),使用氦离子源制备样品产 生的损害要比Ga离子小很多,能有效避免非晶层 和晶格损伤,且反映的样品表面形貌比电子束成像 更加准确,不足之处是制备样品效率较低(Ananth *et al.*,2011).还有以Xe为离子源的氙等离子聚焦 离子束显微镜(PFIB),利用高频振动使惰性气体 Xe 电离形成离子束,束流高达2μA,显著提高了 FIB的微区加工能力,加工速度是液态Ga离子的50 倍,具有更高的实用性和更大的加工尺寸,加工样 品的尺寸可达数百微米(Hrncir *et al.*,2013).

# 4 透射电镜在地球和行星科学领域 的应用范例

地球与行星科学的研究范畴极为广泛,包含众 多的分支学科.本文将从以下分支学科领域介绍透 射电镜在地球与行星科学中的应用研究工作,主要 包括:地球生命演化(地球早期生命研究),微生物 矿化,沉积物中磁性矿物(海洋和陆地),纳米矿床 学(纳米矿物与成矿研究),地球化学(定年矿物微 量元素扩散与分布研究),地球深部高温高压矿物 学和行星科学.

# 4.1 地球早期生命研究

地球早期生命的起源和演化研究是在地球古 老的岩石中寻找生命残留的痕迹,主要依据是基于 (1)叠层石,(2)微体化石,(3)碳和硫同位素数据, (4)分子生物标志(Moorbath, 2005; Schopf, 2006; Li et al., 2013a).目前,对来自太古代的沉积岩研究 获取了一些重要证据,指示地球早期生命至少起源 于35~38亿年(Schopf, 2006; Dodd et al., 2017).

由于在地质历史期受到后期的改造作用,地球 上古老岩石中微生物实体化石的精准识别一直是 早期生命领域研究的热点和难点.随着纳米地球科 学技术的发展,同步辐射、透射电镜和纳米离子探 针等先进的显微学和显微谱学技术越来越多地被 引入到地球早期生命研究领域(Brasier and Wacey, 2012; Li *et al.*, 2013a; Benzerara *et al.*, 2019).例 如,法国科研中心的卡伊姆•本泽哈(Karim Benzera第4期

ra) 等人将同步辐射的扫描透射X射线显微镜 (STXM)和 TEM 等先进的显微学技术引入到微生 物矿化和微化石的研究中(Benzerara et al., 2006).2008年,他们课题组综合多种显微学和显微 谱学技术(包括拉曼光谱、扫描电镜、透射电镜和同 步辐射技术)对来自西澳大利亚的 Tumbiana 组的古 老叠层石(约27亿年前)进行详细研究,发现在叠层 石的碳酸盐岩薄层中分布着有机的球状体团簇,通 过TEM进一步观察还发现了与有机球状体密切接 触的文石纳米晶体(由HRTEM和SAED确定),这 种组合与现代叠层石的有机一矿物构造块极为相 似,进而证实了微生物介导 Tumbiana 叠层石的形成 (Lepot et al., 2008). 最近, 英国牛津大学马汀•布拉 塞尔(Martin Brasier)和合作者综合利用 FIB-TEM 和 3D-FIB-SEM 等技术, 对来自加拿大冈弗林特 (Gunflint)1.88 Ga的燧石条带、西澳大利亚阿帕克 斯(Apex)3.46 Ga的Apex燧石条带,以及西澳大利 亚斯特雷利池(Strelley Pool)3.43 Ga的砂质碎屑岩 进行了精细结构研究.研究结果显示,Apex 燧石 CHIN-03样品的FIB薄片显示其中的碳元素分布 没有呈细胞状分布,即没有发现碳质细胞壁,相反, 这些早期被认为是微生物化石的丝状体被证实是 经热液蚀变形成的蠕形层状硅质颗粒(图8)(Brasier et al., 2015).这一研究结果又再次否定了美国古 生物学家詹姆•威廉姆•舍普夫(James William Schopf)一直坚持认为这些丝状体属于细菌化石的 假说.为进一步说明"采用先进的电子显微镜技术 对古老岩石中疑似微化石的目标,开展从微米到纳 米、从形貌结构到化学成分、从二维到三维的综合 分析"的必要性,作者对同样来自西奥斯特雷利池 底部硅质岩层中的微化石的研究发现,大量的微球 体和丝状体被硅酸盐矿物包裹从而完整保存下来, 可能代表早期的微生物群(Brasier et al., 2015).然 而,这一古生物学界有关早期生命的著名"Schopf-Brasier"之争并没有随着马汀•布拉塞尔在2014年 的突然离世而落下帷幕.2018年,詹姆•威廉姆•舍 普夫及其团队又提供证据支持他们有关"细菌化 石"的观点(Schopf et al., 2018). 这既说明,从古老 岩石中寻找微化石开展早期生命研究存在极大困 难,其研究过程也可能反复,也说明透射电镜以及 其与多种先进的显微谱学技术配合使用,有助于更 精准识别古老岩石中微化石,因而在早期生命研究 中具有更广阔的应用空间(Brasier and Wacey,

2012; Li et al., 2013a).

如上说述,将透射电镜与其他先进的显微谱学 配合使用,既能发挥各自的优势,又能对同一个目 标样品获得多种信息.例如,在早期的研究中,科学 家通过传统地球化学方法,对来自35亿年前的早期 太古代岩石进行硫同位素研究,数据表明基于硫代 谢的微生物在那时可能已经存在,且最早的微生物 生态系统是以硫为基础(Philippot et al., 2007; Ueno et al., 2008).但是,有关这些硫代谢细菌的微观 形态学证据尚难以寻觅.近十年来,西澳大利亚大 学的大卫•瓦西(David Wacey)等人将激光拉曼、纳 米离子探针(Nano SIMS)和TEM等技术联用,对 来自西澳大利亚斯特雷利池基底砂岩组进行研究, 发现了与黄铁矿晶体密切相关且保存完好的细胞 形态微化石,形态为球形或椭圆形,包含有富N的 细胞壁以及细胞分裂的细胞链等.HRTEM结果显 示一些样品中黄铁矿在微化石外部以1~10 µm的 晶粒出现,在微化石壁上则以纳米晶的形式分布, 而另外一些样品中黄铁矿以亚微米晶粒的形式出 现在细胞壁内部和邻近壁处.另外,SPV3b样品的 TEM明场像和选区电子衍射显示多个微石英晶粒 填充于细胞内部,能量过滤像(EF-TEM)显示碳被 限制于弯曲的细胞壁上.该研究认为黄铁矿晶体可 以作为这些细胞的代谢副产品,这是在太古代岩石 中首次发现细胞形态与代谢副产物(微米级黄铁 矿)、细胞形态与潜在电子供体(碎屑黄铁矿)在强 酸性条件下的直接联系,这些同时出现的现象为多 组分硫基细菌生态系统保存于34亿年的古老微化 石集群中提供了强有力的证据(Wacey et al., 2011).

#### 4.2 微生物矿化研究

与动植物一样,很多微生物能通过个体的生物 控制或生物诱导矿化作用,形成多种类型的"微生 物矿物"、"矿物一有机质复合体"或"矿物包裹的微 生物",其在岩石中以"微化石"或"纳米化石"的形 式保存下来,是认识早期地球生命起源、演化及环 境变迁不可替代的材料(Li et al., 2013a).

趋磁微生物是最具代表的矿化微生物,为兼性 厌氧和专性厌氧原核微生物,能在细胞内合成纳米 级磁铁矿或胶黄铁矿晶体颗粒(也叫磁小体).磁小 体物理、化学和晶体学性质与趋磁细菌的种类及其 生存环境密切相关.因此,地质记录中的磁小体化 石即是古地磁学研究的理想材料,也是重建古环境



图 8 来自 Apex 燧石样品中的疑似细菌化石纳米结构和化学特征 Fig.8 Nanoscale structure and chemistry of a pseudofossil from sample Apex chert 图 a 和图 b 分别是提取用于 TEM 分析的超薄片之前和之后的光学显微照片.图 c~f是伪化石薄片的明场 TEM 图像(c)和相应的 TEM 能量 过滤像元素图,硅(d)、碳(e)和铝(f).图 g 为碳、铁和铝的元素叠加图,碳(黄色)和铁(绿色)交错于铝硅酸盐(红色)之间(Brasier *et al.*, 2015)

的潜在替代指标.趋磁细菌和磁小体化石的综合研究,有望为破译"地磁场一环境一生命"三者协同演 化过程提供新思路(潘永信等,2004; Li *et al.*, 2013a; Li *et al.*, 2020a, 2020d).

透射电子显微镜是表征和研究趋磁细菌及磁 小体的重要显微技术,先后促使了趋磁细菌的首次 发现、磁小体晶体结构鉴定(Mann et al., 1984; Meldrum et al., 1993)、磁小体晶体生长机制(Li et al., 2010, 2015)、化石磁小体识别(Chang and Kirschvink, 1989; Li et al., 2013a)以及磁小体磁结 构等研究的进步.然而,目前对磁小体生物矿化的 精细过程(尤其是晶体生长和磁性变化的无机过 程)及其多样性的认识严重不足.主要原因在于,对 磁小体晶体生长机制的初步研究只在少数几种实 验室可培养的趋磁细菌中进行,这严重制约了对趋 磁细菌磁小体多样性及其生物矿化机制的全面 认识.

近年来,我们建立了一种"荧光-电子显微镜 联用"新技术(FISH-SEM和FISH-TEM),将趋磁 细菌种类鉴定的荧光显微镜观测信号与磁小体结 构表征的电子显微镜观测信号结合起来,首次在单 细胞水平实现了未培养趋磁细菌的种类鉴定和生 物矿化研究.应用"荧光-电子显微镜联用"技术我 们已经从北京和西安及其周边区域的湖泊,以及河 北秦皇岛近海沿线的半咸水和海洋环境中发现和 鉴定了4个门类超过20余种趋磁细菌新菌种 (Li et al., 2017a, 2019; Zhang et al., 2017; Liu et al., 2020).在成功地鉴定了这些环境中未培养趋 磁细菌后,我们进一步综合先进的电子显微学和同 步辐射技术,陆续对每一种趋磁细菌开展了从微纳 米尺寸到原子水平的综合研究(Li et al., 2015, 2017a, 2020a, 2020d; Zhang et al., 2017).在最近 的一项研究中,我们利用HRTEM,TEM 三维重构, STEM-HAADF 成像和先进的晶体取向成像 (ACOM)技术系统研究了一种发现自西安未央湖 沉积物中的豆形趋磁性杆菌WYHR-1的细胞形 态、化学成分及其磁小体的晶体生长过程(图9).研 究发现,WYHR-1在细胞内合成"子弹头形"磁铁矿 晶体颗粒具有典型的"多阶段晶体生长"模式:颗粒 初始各向同性生长到~20~22 nm时,开始各向异性 生长(长度增加速度大于宽度增加速度)到长度 ~75 nm和宽度~35 nm后,颗粒宽度基本保持不 变,长度增长到~150~180 nm,个别颗粒长度可达 ~280 nm.而且,WYHR-1磁小体在初始生长阶段,



图 9 趋磁杆菌 WYHR-1及其子弹头形磁小体晶体生长机制



a,b.一个WYHR-1细菌的明场像和高角环形暗场STEM图像;c.STEM-EDXS研究WYHR-1细胞的化学成分分布;d.磁小体链的STEM-HAADF三维层析重构图像;e,f.WYHR-1磁小体链的ACOM晶体取向分布图;e.对照指数图;f.水平方向(X)的晶体取向图; g.磁小体的晶体长度与宽度对比图及其磁小体晶体的生长规律;h,i.WYHR-1磁小体晶体的3D层析重构图(h)和晶体模型(i)(修改自Li et al., 2020d) 无明显晶型,各向异性生长时,始终沿[001]方向拉 长生长.成熟的WYHR-1磁小体具有标准的子弹 头形,颗粒底部相对平整,为一个较大的{100}面, 颗粒侧面圆柱形,顶部圆锥形,少数颗粒顶端残留 一个小的{100}面.对整个磁小体链进行HAADF-STEM 三维重构和STEM旋进电子衍射(即 ASTAR)分析,结果表明WYHR-1磁小体链束大 致由2~3条磁小体链紧密排列构成,单个颗粒均沿 [001]方向排列成链(图9f)(Li et al., 2020d).

将这些研究结果与笔者前期研究对比发现, WYHR-1与其他趋磁细菌都不同,其磁小体的晶体 生长过程及其晶型具有独特性.比如,趋磁球菌 SHHC-1磁小体为八面体形磁铁矿晶体(Zhang et al., 2017); 趋磁螺菌 AMB-1 磁小体为稍微拉长 的立方一八面体形(Li et al., 2013b); 趋磁杆菌 SHHR-1 磁小体为拉长截角六棱柱形(Li et al., 2017a); 趋磁大杆菌 MYR-1 为拉长的、弯曲的子弹 头形,其磁小体也具有"多阶段晶体生长"模式,但 初始阶段晶体各向同性生长成为立方一八面体,随 后颗粒多沿[112]或[114],甚至[111]方向拉长生 长到一定阶段后,改变拉长方向,最终统一沿[001] 方向拉长生长,因此,成熟MYR-1磁小体颗粒多为 弯曲的,其颗粒底面为一较大的{111}面(Li et al., 2015).综合这些研究,笔者提出磁小体的生物矿化 模式(至少从晶体生长方面)具有多样性,然而其晶 体生长过程在基因层面上受不同趋磁细菌类群或 菌种/菌株的严格调控,其晶型因而具有特异性.因 此,在未来的研究中,可以通过分析沉积物中的磁 小体化石的形貌特征及其相应的磁性性质获得古 趋磁细菌类群或种类的信息,从而开展古环境和古 地磁研究工作.

### 4.3 沉积物中磁性矿物识别研究

海洋和湖泊沉积物是开展高分辨率古地磁和 古环境研究的重要地质材料,其蕴含的磁性矿物则 是古地磁场和古环境信息记录的载体(Snowball et al., 2002; Paasche et al., 2004; Liu et al., 2012). 沉积物中的磁性矿物来源通常有3种:(1)母岩风化 作用产生的碎屑性矿物;(2)盆地中原地化学沉淀 或已有矿物转化形成;(3)各种生物成因的磁性矿 物(潘永信等, 2004).确定沉积物中主要磁性矿物 来源及组成是揭示沉积物剩磁获得机理并利用其 开展古地磁和古环境研究的前提和基础.

前人常基于岩石磁学方法认识岩石和沉积物

中磁性矿物的组成和磁学性质,以获得可靠的古地 磁学和环境磁学记录(Liu et al., 2012),如基于反铁 磁性矿物建立的风尘替代指标来进一步研究海洋 风尘记录对源区古环境演化指示意义等(Zhang et al., 2019).然而,岩石磁学分析是间接测量方法,存 在着非唯一特性.例如,(1)多种磁性矿物的组合存 在,使得磁性矿物的磁学性质与其畴态、浓度、大 小、形状和化学计量之间存在着复杂的关系,常常 给特定成分的磁性矿物分析带来干扰(Heslop, 2009; Li et al., 2013a; Roberts et al., 2019);(2)数 据解释具有多解性和复杂性,且无法获得沉积物中 的矿物晶体结构以及矿物组成(Liu et al., 2012; Li et al., 2020c).因此,需要综合运用多种磁学测量方 法和电子显微学方法来对沉积物中的磁性矿物进 行确认和量化研究,以获得直接的矿物学和晶体学 证据,促进岩石磁学参数的解释及其进一步的环境 指示 (Heslop, 2015; Li et al., 2017b; Roberts et al., 2019). 近期, 笔者结合岩石磁学测量、扫描电 子显微镜和透射电子显微镜分析(TEM、HRTEM、 SAED和EDXS),对赤道太平洋克拉里昂断裂带附 近表层沉积物样品进行了研究.根据沉积物晶体形 态、大小、空间排列和组成等综合特征,识别出8种 钛磁铁矿/磁铁矿颗粒类型,其对应于不同的成因 机制.类型1是具有微米和亚微米尺寸的不规则和 角形状的碎屑钛磁铁矿颗粒,很可能是碎屑粒子, 由海底火山高地周围的火成岩剥蚀形成.类型2和 类型3是具有亚微米和纳米尺寸的八面体钛磁铁 矿,并且结晶程度高,表明它们的形成可能与当地 的热液和火山活动有关.类型4是以包体形式存在 于宿主硅酸盐矿物内的纳米级钛磁铁矿颗粒,而类 型5类为典型的树枝状钛磁铁矿颗粒,可能是在母 体硅酸盐内出溶形成的.以上5种钛磁铁矿和磁铁 矿颗粒在样品中占主导地位,是主要的载磁矿物. 相比之下,类型6~8的磁性颗粒含量要低得多.类 型6为单畴的化石磁小体,与当地的趋磁细菌活动 有关.类型7是超顺磁磁铁矿颗粒的聚集体,而类型 8是由许多小区域组成的缺陷单晶(图10).笔者的 工作表明,通过结合透射电子显微镜和扫描电子显 微镜分析,准确识别沉积物中的磁性矿物,可以消 除仅使用传统岩石磁学测量所带来的磁性矿物学 中的许多歧义,夯实了从环境磁学参数中重建古地 磁和古环境信息的基础(Li et al., 2020b).





Fig.10 TEM results of eight types of magnetite mineral particles

a,b.类型1的单个磁铁矿颗粒TEM图像(a)和对应的高分辨像(b)以及电子衍射谱(图b插图);c,d.类型2的TEM图像(八面体的磁铁 矿颗粒,平均粒径为367.8±44.9 nm)(c)和对应的电子衍射谱(d);e,f.类型3纳米级钛磁铁矿的TEM图像(e)和对应的高分辨像(f)以 及电子衍射谱(图f插图);g,h.类型4的TEM图像(硅酸盐矿物包裹的纳米级钛磁铁矿)(g)和对应的高分辨像(h)以及电子衍射谱(图 h 插图);i,j.类型5的TEM图像(树枝状的磁铁矿颗粒)(i)和对应的高分辨像(j)以及电子衍射谱(图j插图);k,m.类型6的TEM图像 (化石磁小体);n,o.类型7的超顺磁磁性矿物聚集体的TEM图像(n)和对应的电子衍射谱(o);p,q.类型8的TEM图像(取向一致的超 顺磁磁性矿物的聚集体)(p)和对应的电子衍射谱(q);r,s.来自8种类型磁铁矿样品的EDXS成分分析,S1~S10表示图10中十字叉位 置(Li et al., 2020b)

除了海洋沉积物,透射电镜还被用于研究黄土 中的磁性矿物.前人对黄土一古土壤的磁性研究发 现古土壤存在着初始磁化率增强的现象,且其变化 规律与海洋氧同位素比值变化具有关联性,可以作 为古气候研究的新方法(Heller and Liu, 1982),如 磁化率可以看作东亚夏季风的一个替代性指标 (Evans and Heller, 2001),用于估计黄土高原古降 雨量的变化等(Maher and Thompson, 1995).合肥

工业大学陈天虎教授等利用透射电镜对黄土---古土壤序列中的强磁性矿物进行研究,发现主要为 磁铁矿和磁赤铁矿,EDXS结果显示原生碎屑磁铁 矿分为高钛和低钛两种类型,可分别指示其来源于 岩浆岩和变质岩源区.TEM观察进一步证实,部分 原生碎屑磁铁矿在成壤过程中风化成5~20 nm的 磁赤铁矿;部分绿泥石在成壤风化作用过程中形成 纳米磁铁矿或磁赤铁矿,含有少量的磷和硫,是生 物成因的标志,对反演黄土一古土壤序列古气候演 化和成壤过程有重要意义(陈天虎等,2003).随后, 陈天虎等(2005)对洛川黄土剖面典型样品进行透 射电镜分析,发现黄土中存在纳米棒状方解石,直 径 30~50 nm,长度几百纳米至几微米,EDXS分析 显示方解石中含有少量的 Mg、P和S, 推测这种纳 米棒状方解石的形成与生物衍生物诱导定向结晶 有关.这种纳米棒状方解石是一种重要的黄土堆积 时期干旱环境指示矿物,其发现对环境中纳米矿物 的研究、黄土中碳酸盐成因及古气候研究具有重要 价值(陈天虎等, 2005).

# 4.4 纳米矿物与成矿研究

纳米矿物在地壳圈层中广泛分布,探讨纳米物 质的物理学和化学特性、来源和迁移规律,有助于 揭示纳米矿物与宏观岩石的相关性及其与环境的 作用,对于成矿理论研究和找矿方法研究具有重要 意义(Jongmans *et al.*, 1999).

以微细粒金矿床(卡林型)为例.卡林型金矿是 一种微细浸染型金矿,矿石中金的含量极高,研究 的重点问题之一是厘清这类金矿床中金的存在形 式.常规的分析方法如光学显微镜、扫描电镜以及 电子探针(EPMA)很难发现金的独立矿物,因而对 其赋存形式存在着不少猜测和间接的推论.Bakken et al.(1989)利用高分辨透射电镜对卡林型金矿的 未氧化矿石进行显微观察,发现自然Au是以纳米 晶粒的形式存在,赋存状态分为2种:(1)分散的纳 米金粒子(直径 5~20 nm),主要被包裹于黄铁矿 中,也有少量存在于朱砂和石英中;(2)游离的自然 纳米金颗粒(直径 20~100 nm)与伊利石以团聚的 形式存在(Bakken et al., 1989). 章振根等人对中国 黔西南微细粒型金矿床研究认为该类矿床中的金 主要以纳米级的微粒形式搬运、迁移和存在,并指 出其物质来源与玄武岩的喷发有关(章振根和姜泽 春, 1993).Palenik et al.(2004)利用透射电镜的HR-TEM、HAADF和EDXS技术对美国内华达州卡林 型矿床中金的化学和结构进行表征,通过HAADF 成像给出Au粒子(较亮的衬度)离散分布于富As硫 化铁基质中,STEM-EDXS元素分布分析明确其为 Au单质,进一步通过HRTEM晶格像确定其为Au 晶体结构,从而明确自然金是以纳米级金粒子 (~5~10 nm)的形式存在于富砷黄铁矿中(图11), 并依此提出了纳米金晶粒形成的两种可能机制:Au 在砷化黄铁矿中超过了溶解极限,导致其沉积形成 天然的纳米金属颗粒;或者是在矿床演化的后期, 天然金属粒子从亚稳态砷黄铁矿中出溶(析出)形 成(Palenik *et al.*, 2004).

Reich et al.(2006)通过原位 TEM 高温实验,开 展了卡林型金矿中纳米 Au 粒子在高温环境下的稳 定性研究,首次在近原子尺度直接观察到天然纳米 金的热行为,揭示了他们的热稳定性依赖于晶粒大 小和周围的宿主砷黄铁矿,纳米金的熔点随着其尺 寸减小而剧烈降低,大约 370 ℃是纳米金在含砷黄 铁矿中稳定存在的温度上限,当温度达到450 ℃时, 较小的纳米金颗粒消失而较大的纳米金粗化增大, 而到550 ℃时,原位 TEM 观察显示分散的小尺寸晶 粒已经长大成为3个粒径>20 nm 的纳米金颗粒. 这些发现为研究纳米金和其他金属在地质过程中 的行为及其从难熔矿石中冶金回收提供了新见解.

# 4.5 定年矿物微量元素扩散与分布研究

锆石和独居石是广泛应用的U-Pb和U-Th-Pb 地质年代学定年矿物,来自U,Th的α衰变形成放 射成因Pb的迁移和分布对锆石和独居石的精确年 龄测定具有重要的影响,进而对阐明和量化遭受热 事件的矿物年龄和构造之间的地质演化过程产生 影响(Suzuki *et al.*, 1994).下面以这两种矿物中的 微量元素 Pb举例来阐述透射电镜对定年矿物中微 量元素分布与扩散的研究.

锆石中Pb、U和Th的扩散已经被广泛研究,通 过扩散引起的Pb丢失被认为是锆石年龄不谐和的 主要原因(Pidgeon et al., 1966).过去常用于研究锆 石的技术,如XRD、离子探针和拉曼光谱等,由于空 间分辨率不足而难以直接观察到Pb在锆石中的分 布情况,因而无法明确Pb在锆石中的扩散机制(Cavosie et al., 2004).Utsunomiya et al.(2004)利用透 射电镜的STEM-HAADF技术对来自澳大利亚早 期太古代克拉通的锆石进行原子尺度表征,研究发 现了两种形式的Pb赋存态:Pb以纳米片的形式存 在于锆石中以及Pb聚集于裂变径迹损伤的非晶域.



图11 卡林型金矿中纳米金的透射电镜表征

Fig.11 Characterization of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit by TEM a.金粒子(较亮的点,箭头所指)的STEM-HAADF像;b~c.金晶粒的高分辨图像(HRTEM)(b)和对应的FFT图像(c);d~e.金粒子的 EDXS元素面分布图,分别是Au-Lα(d)、Fe-Kα(e)和S-Kα(f)(修改自 Palenik *et al.*, 2004)

前者结果表明 Pb 原子直接取代了锆石结构中的 Zr4+,后者证实Pb的扩散可以穿过辐射损伤引起的 非晶区.尽管前人认为体扩散是Pb扩散的主要机 制,而此研究表明辐射损伤引起的非晶域提供了一 个新的Pb扩散途径,当孤立的非晶区互相连通形成 一个非晶区互联网络,这个扩散通道中Pb的扩散要 比在结晶锆石的体扩散更快(Trachenko et al., 2003; Utsunomiya et al., 2004).此外, Kusiak et al. (2015)等利用透射电镜的HAADF像以及EDXS和 SAED分析在南极东部麻粒岩的锆石中发现了纳米 级金属 Pb(5~30 nm),且常与富 Ti-Al的硅熔体关 联出现,表明这些熔体包裹体形成于超高温变质作 用过程.在退火锆石中形成的这些金属纳米球有效 地阻止了放射成因Pb丢失,帮助解释了为什么经历 了极端条件的锆石并没有完全重置到变质年龄 (Kusiak et al., 2015). 后来, 相似的金属纳米 Pb 也 在经历了超高温变质作用的古元古代锆石中被发 现,但是其和富硅熔体不是关联存在,而是相互独 立的分布(Whitehouse et al., 2017).

与锆石容易发生非晶化不同,独居石不易受辐射损伤诱导非晶化形成,常常保持原始的U-(Th)-

Pb体系(Schärer et al., 1986; Smith and Barreiro, 1990).然而,随着原位定年方法的发展,有关独居石 中不谐和的U-Pb年龄也相继报道(Cocherie et al., 1998; Goncalves et al., 2004; Asami et al., 2005), 这在很大程度上取决于放射成因 Pb 在独居石中的 迁移和分布.Seydoux-Guillaume et al. (2003)利用 透射电镜和能谱对来自多相麻粒岩的独居石进行 研究,发现Pb是以纳米畴(~50 nm)的形式存在于 独居石中,并且导致了不谐和的U-Th-Pb化学年 龄.近期,有关独居石的原子探针显微镜研究也揭 示放射成因 Pb 与独居石基体出溶的纳米簇 (~10 nm)耦合存在,对同位素年龄测定具有不利 的影响(Fougerouse et al., 2018; Seydoux-Guillaume et al., 2019). 这表明在应用原位 U-Th-Pb SIMS 年代学和 APM 纳米地质年代学时,放射 成因 Pb 的不均匀分布不容忽视. 然而, 目前从原子 尺度上研究独居石中放射 Pb 的配位环境,原子占位 和分布还很少,而这些可能会对放射Pb的扩散和进 一步的U-Th-Pb年龄解释产生影响.最近,笔者利 用X-射线光电子能谱(XPS)和TEM对来自伟晶岩 脉的 RW-1 独居石(-Ce)进行研究,首先明确了独 居石结晶中放射成因 Pb 为+2价;其次,电子衍射 谱和高分辨像均表明独居石结晶较好,再结合独居 石的[010]方向和[100]方向的原子模型与 STEM-HAADF像,确定 Pb 原子占位独居石结构中 Ce 的 点阵,并且基于图像处理方法对 HAADF像处理得 到归一化强度分布图,定量地反映出 Pb和 Th在原 子柱上的分布情况,一些区域放射成因 Pb和 Th是 随机的分布,一些区域则是以纳米团簇的形式偏析 分布(图 12).这些有关放射成因 Pb和 Th的纳米尺 度分布形式,可以为基于三维原子探针定年技术的 Th-Pb纳米地质年代学研究提供有意义的解释.此 外,Pb 的价态和原子占位情况表明,虽然 Pb<sup>2+</sup>与  $Ce^{3+}$ 的离子半径差要比 Pb<sup>4+</sup>与 Ce<sup>3+</sup>的离子半径差 大,但是 Pb<sup>2+</sup>能稳定地存在于独居石中,且满足以 下耦合置换方程,2REE<sup>3+</sup> = Pb<sup>2+</sup> + [U, Th]<sup>4+</sup>,使 得独居石中的阳离子保持价态平衡(Tang *et al.*, 2020).

#### 4.6 地球深部高温高压矿物研究

地球深部的上地幔(40~410 km),地幔过渡带 (410~660 km)和下地幔(660~2 900 km)存在着广 泛的物质和能量交换,研究地球深部的物质组成和 它们形成的物理化学环境对于探索地球的形成和 演化历史具有重要的意义.地球深部环境存在着高 温一高压的环境,在此条件下形成的矿物,如(Mg,



图 12 RW-1 独居石中放射成因 Pb 的透射电镜分析

Fig.12 TEM analysis of radiogenic Pb in RW-1 monazite

a. 独居石薄片的 TEM 明场像和相应的电子衍射谱;b. [010]带轴的高分辨像;c. 图 a 独居石晶粒的 EDXS 谱图,其中插图是放大的 EDXS 谱图,红色箭头分别指示 Pb-Ma和 Pb-La峰. d~i.沿着[010]方向(d~f)和[100]方向(g~i)的独居石原子模型(d,g)、HAADF 像(e,h)和对应的归一化强度 mapping(f,i);插图 e',h'分别是沿着[010]和[100]方向的放大的 HAADF 图像和相应的 Ce 原子模型,黄绿色球代表 Ce 原子;图 f和i中白色一蓝色强度值(0.85)表示 REEs 分布,黄色一红色强度值(1.15)表示 Pb 和 Th的分布(修改自 Tang *et al.*, 2020)

Fe)SiO<sub>3</sub>钙钛矿、(Mg,Fe)O<sub>2</sub>Mw、CaSiO<sub>3</sub>钙钛矿、 斯石英、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和金刚石及其包裹体等,构成了地幔 矿物学研究的核心,成为揭示地球深部环境、古老 岩石圈地幔、超深地幔性质和地幔过程的重要依据 (Kesson *et al.*, 1998;秦善和王汝成,2004; Stachel *et al.*, 2005).

地球深部的高温高压环境下形成的金刚石及 其捕获的包裹体在通过一系列地质活动后来到地 表,成为研究地球深部环境及过程的重要地质样品 (Walter et al., 2011). 传统研究主要基于电子探针、 扫描电镜和拉曼光谱等方法对金刚石及其包裹体 进行鉴定和研究,然而由于其中的包裹体尺寸大多 在几十到几百纳米,以上技术方法分析难以进行直 观的形态、成分分析和晶体结构鉴定(Harte, 1994; Hayman et al., 2005). 透射电镜具有显著的高空间 分辨率优势,能够对金刚石的显微结构和纳米级包 裹体进行表征,极大地促进了金刚石中包裹体的鉴 定和显微分析.例如,德国波斯坦地学中心透射电 镜专家理查德•沃斯(Richard Wirth)等对来自巴西 的 Juina 金刚石中的共生包裹体进行了 TEM 研究, SAED、HRTEM 和 HAADF 像显示包裹体以高压 相为主导,包括随机取向的含水硅酸铝(AlSiO<sub>3</sub> (OH))纳米晶(四方结构),少量的斯石英纳米晶和 孔隙.电子能量损失光谱(EELS)指示包裹体晶体 中存在着OH键,EDXS分析在孔隙壁检测到含少 量 F-P-S-Cl-K-Ca和Ba的流体淬火产物.这些包 裹体的特征表明金刚石可能是由于地壳物质被俯 冲至地幔过渡带的较低深度乃至下地幔而形成 (Wirth et al., 2007). 随后,对 Junia 地区的金刚石进 行 FIB 切片和 TEM 观察,沃斯等发现了由碳酸盐 (白云石,方解石)、硅酸盐(柯石英,硅灰石等)和其 他矿物(硫化物,钛铁矿)交织而成的微米包裹体以 及更复杂的纳米尺度包裹体(NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>,尖晶石和PbO<sub>2</sub>等等),这些矿物或是与柯石 英有关,或是包含于金刚石内,进一步佐证了以上 有关Junia地区金刚石成因的推论(Wirth et al., 2009).之后,Kaminsky等综合利用TEM的STEM-HAADF、SAED、HRTEM、EELS和EDXS分析方 法,对来自Junia地区的金刚石进一步研究又发现了 11种新包裹体矿物,包括2个碳酸盐(菱镁矿和碳镁 钠石 Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),2个磷酸盐(Na<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 和 Fe<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), 2 个 氟 化 物 (AlF<sub>3</sub> 和 (Ba, Sr)  $AlF_5$ ),3个硫化物(镍黄铁矿(Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>,紫硫镍矿 FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>和针镍矿NiS),赤铁矿和金属镍铁,大多数 矿物相都含有挥发性元素(图13).其中的碳酸盐包 裹体很大可能是来源于封闭在金刚石中的高密度 流体(HDF)微包裹体,在金刚石的上升过程中, HDF包裹体经历成分的分解并结晶成复合矿物包 裹体.以上研究揭示碳酸盐岩环境对下地幔组成和 金刚石的形成具有重要的作用,金刚石形成于碳酸 盐、碳酸盐一卤化物一磷酸盐一氟化物等介质,在 形成金刚石的过程中,这些介质富集挥发份并在金 刚石的形成过程起到开放体系的作用(Kaminsky et al., 2013).此外, Kaminsky and Wirth(2011)还利用 TEM在下地幔金刚石中观察到与天然铁、石墨和 磁铁矿相结合的碳化铁包裹体,铁碳化物中存在着  $Fe_3C$ 、 $Fe_2C$  (chalypite) 和  $Fe_{23}C_6$  (haxonite), EELS 化学分析显示碳化铁颗粒富含一些氮元素,证实了 碳化物和氮在地球深部的重要作用(Kaminsky et al., 2013).

#### 4.7 行星科学研究

微纳米尺度矿物在行星样品(如陨石、月壤等) 中普遍存在,揭示其产状特征、成分和结构能反映 类地行星、小行星和月球在早期和后期可能发生的 地质事件(Noguchi *et al.*, 2014; Taylor *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2020).因此, 聚焦于行星陨石和月壤等的透射电子显微学研究 是一种探究纳米行星科学行之有效的方法.

最近,笔者实验室的谷立新工程师等利用FIB 制备了阿波罗15号月壤颗粒的超薄片样品,通过 HRTEM、STEM-HAADF 和 STEM-EDXS 分析, 发现在辉石的边缘存在约60 nm的风化层,里面包 含着直径约3~4 nm的纳米铁.同时,辉石表面附着 的铁镁质硅酸盐颗粒显示出明显不同的太空风化 特征,此处的纳米铁颗粒较为分散,尺寸~15 nm.他 们还观察到纳米级氧化硅的存在(尺寸~15 nm) (Gu et al., 2018).前人观察到的纳米铁通常呈均匀 或者层状分布,一般认为其动力是太阳风注入或者 是气相沉积,而此处的纳米铁和氧化硅颗粒较为分 散,且颗粒比辉石边缘的纳米铁尺寸大,因此推测 它们可能是在微陨石冲击诱导熔体中直接生长形 成的,而不是太阳风注入或气相沉积.这一研究是 纳米氧化硅作为太空风化产物的首次发现,同时也 证实了亚微米尺寸的附着颗粒能够提供更多的太 空风化特征信息,有助于更全面地了解太空风化作 用的过程(Gu et al., 2018).



图 13 巴西 Junia 地区金刚石内多晶包裹体中集合体的 STEM-HAADF 图像(a)和 EDXS 元素分布(b~j) Fig.13 STEM-HAADF image (a) and elemental maps (b-j) of nanocrystalline aggregate in polymineralic inclusion from Juina, Brazil



图 14 I型柯石英的 TEM 分析 Fig.14 TEM analysis of Type I coesite

a,b. NWA 8657火星陨石 FIB 薄片的 HAADF 图像;c,g. 元素 Si,Al,Ca,K和 Na的 EDXS 分布图;h. 图 a 局部区域的 TEM 暗场像;i. 柯 石英的选区电子衍射图谱(来图h圆圈处).SG.二氧化硅玻璃;Mask.熔长石;Px. 辉石;Coe. 柯石英;Ves. 气孔.图据 Hu *et al.*(2020)

近年来,中科院地质与地球物理所的比较行星 学课题组通过综合利用电子显微学技术,在陨石的 精细结构研究方面取得了多项成果.例如,Yang et al.(2019)利用 TEM 对未分群无球粒陨石 NWA 7325进行研究,通过对长石晶粒中微晶的化学组成 和晶体结构分析,发现长石颗粒边缘区域多为富铝 透辉石,含少量橄榄石微晶;向内出现大量亚微米 级富铝尖晶石微晶,极少量刚玉针状微晶与尖晶石 微晶分布在长石颗粒中部,并确定了这些从未在其 他陨石中有过报道的特殊微晶的成因.以微晶成因 作为切入点,结合岩相学和矿物化学分析,构建小 行星撞击模型,计算撞击时小行星母体的温度,证

实太阳系早期小行星在高温状态下发生强烈的冲 击作用.对于火星陨石而言,其中二氧化硅的高压 相主要以斯石英和 Seifertite(PbO。结构)为主,尚未 有柯石英的发现,而这些可以反映其形成时经历不 同的冲击变质机制或撞击历史.Hu et al. (2020)利 用拉曼光谱、扫描电镜和透射电镜对玄武岩质火星 陨石 NWA 8657 开展了研究,结合背散射像、 HAADF像、暗场像、电子衍射谱和 STEM-EDXS 分析,首次在火星陨石中发现了3种产状的柯石英, 分别是与熔长石共生的纳米柯石英晶粒、自形一针 状的柯石英以及与二氧化硅玻璃和石英共生的纳 米柯石英(图14).此外,在冲击熔融区域,还可见重 结晶的长石.这些发现表明,该火星陨石的母岩经 历过强烈的冲击变质作用,而该火星陨石遭受的冲 击更强烈,因而发生大面积区域的熔融,在卸压阶 段时冷却速度相对较慢,导致在压缩阶段形成的斯 石英和(或)Seifertite无法保存而转变成柯石英、石 英和二氧化硅玻璃.

# 5 总结与展望

现代地球科学的研究已经进入"微观一介观-宏观一字观"的多尺度研究阶段,纳米地球科学已 经成为地球与行星科学发展的一个重要方向.作为 研究纳米地球科学的主要技术手段,透射电镜具备 独一无二的高空间分辨率优势,在地球与行星物质 的微纳米尺度到原子尺度的形貌、结构、化学成分 和磁性特征等研究中扮演着重要的角色.我们需要 认识到,在过去的20年,透射电镜技术及其样品制 备技术的发展和成熟,快速推动了它在地球与行星 科学领域的应用.另一方面,由于受到学科和技术 本身的限制,地球和行星科学领域透射电镜的应用 和发展还存在一些问题,值得我们注意或有待于未 来进一步解决.

# 5.1 应用现状与存在问题

透射电镜技术已有90年历史.相比它在生命、 物理、化学和材料科学中的长久、广泛且深入应用, 其在地学领域的应用近20年才取得飞速发展.首 先,聚焦离子束技术的发展和应用,使得对相对复 杂的地学样品在可视条件下开展显微精准切割成 为现实,从而可以高效获得适用于透射电镜分析的 微米尺寸大小和纳米尺寸厚度样品,为透射电镜在 地学中的广泛应用敞开方便之门(Wirth, 2004;谷 立新和李金华, 2020).其次,近年来,随着地球科学 与纳米科技的交叉融合,特别是透射电镜的应用, 地学研究实现了从微米尺度到纳米和原子尺度的 跨越,既大幅度提升了我们对地球和地外广泛存在 的纳米物质和结构的认知能力,形成了一系列新的 认识和理论,又支撑和促进了纳米地球科学的发展 (Hochella *et al.*, 2008; 李金华和潘永信, 2015).

然而,我们还要清醒地认识到,与其他学科相 比,透射电镜在地球和行星科学领域的应用还处于 起步和发展阶段.这既与地质样品的复杂性有关, 又与透射电镜技术的独特性有关.总体而言,透射 电镜在地学和行星科学的研究中至少存在着以下 几个不可回避的问题:(1)地质样品存在着不均一 性、易碎性和结晶差等特性,导致样品制备困难,容 易发生非晶化和电子束辐照损坏.这在客观上要求 测试人员具备娴熟的样品准备和实验操作技巧.(2) 由于透射电镜实验一般都是在200 kV或300 kV的 高压下进行,电子束能量极强,容易造成地质样品 (如长石,卤化物等)的辐射损伤或非晶化产生,从 而导致本征结构改变,因此在实验过程需要专业技 术人员丰富的技术经验和对透射电镜参数的调试 来降低辐射损伤的影响,如采用低压透射电镜观察 可以减缓电子束的辐照损伤,但是会损失仪器的分 辨率,且调试时间较长.(3)透射电镜的数据分析极 为复杂,对研究人员知识储备和经验要求较高,需 要掌握大量的晶体学和矿物学知识,必要时还需结 合文献和各种数据库以及软件来实现数据解析和 理论模拟计算.(4)透射电镜获取的样品信息都在 微一纳米尺度甚至原子水平,不足以反映地质样品 的整体情况,因此还需要结合更大尺度技术(如扫 描电镜、拉曼光谱、偏光显微镜和显微X射线荧光 等)进行多个尺度的预分析.(5)透射电镜虽然具备 极高的空间分辨率,但由于能谱仪的检测限较低, 因此成分分析适于主量元素,不适于痕量元素分 析,且无法进行成分的定量分析.

#### 5.2 应用前景与发展建议

如上说述,透射电镜在地学领域的应用,无论 从深度上还是广度上,都远远落后于它在生命和材 料等自然科学领域的应用和发展.而且,国内地学 领域透射电镜无论从仪器装备上还是技术应用上, 都远远落后于国外地学单位.具体表现在,20世纪 90年代末,国外很多地学研究单位(例如,英国剑桥 大学、美国佛吉尼亚理工大学、德国波茨坦地学研 究中心和法国第六大学)已经安装了分析型场发射 透射电镜,目前他们已经进入了球差校正透射电镜 时代,相比较,国内仅有少数几个地学单位在近十 年,才开始安装高分辨透射电镜,分析型场发射透 射电镜设备数目依然非常有限.此外,实验室的专 业化程度不高,与其他显微谱学技术的平台整合和 技术联用有待提高.与生命和材料科学领域样品相 比,地学研究的样品种类多样、非均一性和复杂程 度高,或年代久远不可重现,或来之不易稀少珍贵, 这客观需要搭建适合地学样品前处理和制备的配 套设备并研发相关技术,更需要创建优化的方法体 系,将透射电镜与其他显微学技术或平台(如 NanoSIMS、原子探针和同步辐射STXM等)实现有 机衔接和联合使用,对地学样品实现多尺度和多参 数的综合分析,从而避免研究中出现"管中窥豹,只 见一斑"的情形(李金华和潘永信, 2015).因此,我 们有以下几点建议:

(1) 进一步拓展原位透射电镜(in-situ TEM) 技术的应用.目前,在地质学领域的原位TEM研究 主要是对矿物进行原位 TEM 高温实验,以及外场 粒子辐照和电子束辐照条件下的样品原位 TEM 观 察.如 Meldrum et al.(1998)对独居石进行离子辐照 和原位 TEM 热退火实验,通过研究天然样品的晶 态一非晶态一外延结晶过程,以此解释 U-Pb 地质 年代学和放射性废料存储的长期行为.还有以粒子 辐照(He、Au)来模拟独居石的α衰变,并结合原位 TEM 进行成像和结构观察,研究发现 He 粒子辐照 过程中产生的电子能量可以愈合独居石的缺陷结 构,即α-愈合机制,解释了天然独居石样品中很少 出现非晶化的原因(Seydoux-Guillaume et al., 2018).以上研究属于单一外场作用下进行矿物的原 位 TEM 实验,未来可尝试在多个外场耦合条件下 模拟接近真实的地质环境,如高温一变形(拉伸/压 缩)、高压、液体、气体氛围和辐照损伤等,并在这些 条件下利用TEM原位地研究地质矿物样品的微观 结构和物理化学变化特征,从而为探索矿物的成因 机理和地质作用过程提供有效的证据.

(2)透射电镜与其他显微学和谱学技术相结 合,通过在不同仪器上对样品同一位置的原位实验 (也称离位实验,不同于原位 TEM 技术),来获取地 质样品微区的各种信息.例如,透射电镜与纳米二 次离子质谱(TEM-NanoSIMS)联用,不但能获取 样品的同位素信息,还能获取同一位置样品的晶体 结构,原子排列等信息;透射电镜与同步辐射技术 相结合(TEM-STXM),利用透射电镜获取样品的 纳米尺度结构信息和成分信息,再进行同步辐射实 验来获取样品中微量元素和化合价等信息(Le Guillou et al., 2014; Li et al., 2020a);透射电镜与 三维原子探针显微镜(TEM-APM)技术结合,在制 备好针尖样品后,首先进行透射电镜观察获取样品 的成分和晶体结构信息,然后进行三维原子探针重 构以及同位素分析,从而确保获取样品尽可能多的 信息(Seydoux-Guillaume et al., 2019).

总之,本文不胜其烦介绍透射电镜的基本知识以 及举例阐述其在地球和行星科学中的一些应用,藉此 希望起到抛砖引玉的作用,促进地球和行星科学领域 的工作者对透射电镜进一步深入的认识,并将该技术 应用到相应的科学研究中,从而推动透射电镜技术在 纳米地球科学领域的广泛应用和蓬勃发展.

致谢:本研究受国家自然科学基金项目(批准 号:41890843和41920104009)和中国科学院仪器设 备功能开发项目(批准号:IGG201902)的资助.特别 感谢潘永信院士对电子显微镜实验室工作的指导, 感谢谷立新工程师在实验技术中提出的意见和帮 助,感谢刘延博士提供图10照片和相应的图文解 释.感谢审稿人对文章初稿提出的宝贵修改意见.

### References

- Ahrenkiel, S. P., Yu, P. R., Murphy, J. E., et al., 2008. Nanoparticle Shape and Configuration Analysis by Transmission Electron Tomography. *Journal of Microscopy*, 230(3): 382-387. https://doi. org/10.1111/ j.1365-2818.2008.01996.x
- Aitkaliyeva, A., Madden, J. W., Miller, B. D., et al., 2015. Comparison of Preparation Techniques for Nuclear Materials for Transmission Electron Microscopy (TEM). *Journal of Nuclear Materials*, 459: 241-246. https:// doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.042
- Allen, J.E., Hemesath, E.R., Perea, D.E., et al., 2008. High-Resolution Detection of Au Catalyst Atoms in Si Nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3(3): 168-173. https:// doi.org/10.1038/nnano.2008.5
- Allen, L.J., D'Alfonso, A.J., Freitag, B., et al., 2012. Chemical Mapping at Atomic Resolution Using Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy. MRS Bulletin, 37(1): 47-52. https://doi.org/10.1557/mrs.2011.331
- Ananth, M., Stern, L., Ferranti, D., et al., 2011. Creating Nanohole Arrays with the Helium Ion Microscope. Proceedings of SPIE, 8036: 80360M. https://doi.org/

10.1117/12.887497

- Asami, M., Suzuki, K., Grew, E.S., 2005. Monazite and Zircon Dating by the Chemical Th-U-Total Pb Isochron Method (ChIME) from Alasheyev Bight to the Sør Rondane Mountains, East Antarctica: A Reconnaissance Study of the Mozambique Suture in East Queen Maud Land. The Journal of Geology, 113(1): 59-82. https:// doi.org/10.1086/425969
- Bakken, B.M., Hochella, M.F., Marshall, A.F., et al., 1989.
  High-Resolution Microscopy of Gold in Unoxidized Ore from the Carlin Mine, Nevada. *Economic Geology*, 84 (1): 171-179. https://doi. org/10.2113/gsecongeo.84.1.171
- Benzerara, K., Bernard, S., Miot, J., 2019. Mineralogical Identification of Traces of Life. Springer International Publishing, New York, 123-144.
- Benzerara, K., Menguy, N., Lo'pez-Garci'a, P., et al., 2006. Nanoscale Detection of Organic Signatures in Carbonate Microbialites. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 103(25): 9440-9445. https://doi.org/10.1073/pnas.0603255103
- Benzerara, K., Menguy, N., Obst, M., et al., 2011. Study of the Crystallographic Architecture of Corals at the Nanoscale by Scanning Transmission X-Ray Microscopy and Transmission Electron Microscopy. *Ultramicroscopy*, 111(8): 1268-1275. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.03.023
- Binig, G., Gerber, Ch., Stoll, E., et al., 1987. Atomic Resolution with Atomic Force Microscope. Surface Science Letters, 180-190: A390. https://doi.org/10.1016/0167-2584(87)90418-x
- Binnig, G., Rohrer, H., 1985. The Scanning Tunneling Microscope. Scientific American, 253(2): 50-56. https://doi. org/10.1038/scientificamerican0885-50
- Bleloch, A., Lupini, A., 2004. Imaging at the Picoscale. *Materials Today*, 7(12): 42-48. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00570-x
- Boersch, H., 1946. Über die Möglichkeit der Abbildung von Atomen im Elektronenmikroskop. I. *Monatshefte Für Chemie*, 76(2): 86-92 (in German).
- Brasier, M.D., Antcliffe, J., Saunders, M., et al., 2015. Changing the Picture of Earth's Earliest Fossils (3.5–1.9 Ga) with New Approaches and New Discoveries. *PNAS*, 112(16): 4859–4864. https://doi. org/10.1073/ pnas.1405338111
- Brasier, M. D., Wacey, D., 2012. Fossils and Astrobiology: New Protocols for Cell Evolution in Deep Time. *International Journal of Astrobiology*, 11(4): 217-228.

- Broglie, L.D., 1924. Recherches Sur la Théorie Des Quanta. Annales de Physique, 10(III): 22-128 (in French).
- Browning, N. D., Chisholm, M. F., Pennycook, S. J., 1993. Atomic-Resolution Chemical Analysis Using a Scanning Transmission Electron Microscope. *Nature*, 366(6451): 143-146.
- Bryson, J.F.J., Herrero-Albillos, J., Kronast, F., et al., 2014. Nanopaleomagnetism of Meteoritic Fe-Ni Studied Using X-Ray Photoemission Electron Microscopy. *Earth* and Planetary Science Letters, 396: 125-133. https:// doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.016
- Busch, H., 1927. Experimentelle Untersuchungen über Die Kohlensäurewirkung Auf Die Blutgefässe. Archiv für Elektrotechnik, 18(6): 583-594 (in German).
- Buxton, B.F., Eades, J.A., Steeds, J.W., et al., 1976. The Symmetry of Electron Diffraction Zone Axis Patterns. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 281: 181-184.
- Cai, Y., Wang, Y., Xu, H., et al., 2019. Positive Magnetic Resonance Angiography Using Ultrafine Ferritin-Based Iron Oxide Nanoparticles. *Nanoscale*, 11(6): 2644-2654. https://doi.org/10.1039/c8nr06812g
- Carter, C. B., Donald, A. M., Sass, S. L., 1980. The Study of Grain Boundary Thickness Using Electron Diffraction Techniques. *Philosophical Magazine A*, 41(4): 467-475. https://doi.org/10.1080/ 01418618008239326
- Casey, J. D., Phaneuf, M., Chandler, C., et al., 2002. Copper Device Editing: Strategy for Focused Ion Beam Milling of Copper. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 20(6): 2682-2685.
- Cavosie, A.J., Wilde, S.A., Liu, D., et al., 2004. Internal Zoning and U-Th-Pb Chemistry of Jack Hills Detrital Zircons: A Mineral Record of Early Archean to Mesoproterozoic (4 348-1 576 Ma) Magmatism. *Precambrian Research*, 135(4): 251-279. https://doi.org/10.1016/j. precamres.2004.09.001
- Chang, S.B.R., Kirschvink, J.L., 1989. Magnetofossils, the Magnetization of Sediments, and the Evolution of Magnetite Biomineralization. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 17(1): 169-195. https://doi.org/ 10.1146/annurev.ea.17.050189.001125
- Chen, T. H., Chen, J., Ji, J. F., et al., 2005. Nanometer– Scale Investigation on the Loess of Luochuan: Nano– Rod Calcite. *Geological Review*, 51(6): 713-718, i0005-i0006(in Chinese with English abstract).
- Chen, T. H., Xu, H. F., Ji, J. F., et al., 2003. Formation Mechanism of Ferromagnetic Minerals in Loess of Chi-

na: TEM Investigation. Chinese Science Bulletin, 48 (17): 1883-1889(in Chinese).

- Chen, X.F., Wang, Z.C., Zhong, X.Y., 2018. Developments of Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 37(5): 540-548 (in Chinese with English abstract).
- Chuvilin, A., Kaiser, U., 2005. On the Peculiarities of CBED Pattern Formation Revealed by Multislice Simulation. *Ultramicroscopy*, 104(1): 73-82. https://doi.org/ 10.1016/j.ultramic.2005.03.003
- Cocherie, A., Legendre, O., Peucat, J.J., et al., 1998. Geochronology of Polygenetic Monazites Constrained by In Situ Electron Microprobe Th-U-Total Lead Determination Implications for Lead Behaviour in Monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14): 2475-2497. https://doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00171-9
- Cockayne, D. J. H., Parsons, J. R., Hoelke, C. W., 1971. A Study of the Relationship between Lattice Fringes and Lattice Planes in Electron Microscope Images of Crystals Containing Defects. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 24(187): 139–153. https://doi. org/10.1080/ 14786437108216429
- Cockayne, D., McKenzie, D., Muller, D., 1991. Electron Diffraction of Amorphous Thin Films Using Peels. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 2(2-3): 359-366. https://doi.org/10.1051/mmm:0199100202-3035900
- Crewe, A. V., Wall, J., Welter, L. M., 1968. A High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscope. Journal of Applied Physics, 39(13): 5861-5868. https://doi.org/10.1126/science.6867711
- Cui, J. P., Hao, Y. L., Li, S. J., et al., 2009. Reversible Movement of Homogenously Nucleated Dislocations in a Beta-Titanium Alloy. *Physical Review Letters*, 102 (4): 045503. https://doi. org/10.1103/physrevlett.102.045503
- D'Alfonso, A. J., Freitag, B., Klenov, D., et al., 2010.
   Atomic-Resolution Chemical Mapping Using Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy. *Physical Review B*, 81 (10). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.100101
- Dahmen, U., Erni, R., Radmilovic, V., et al., 2009. Background, Status and Future of the Transmission Electron Aberration-Corrected Microscope Project. *Philosophi*cal Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences, 367(1903): 3795-3808. https:// doi.org/10.1098/rsta.2009.0094
- Davisson, C., Germer, L.H., 1927. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Physical Review*, 30(6): 705-740.

https://doi.org/10.1103/PhysRev.30.705

- De Rosier, D. J., Klug, A., 1968. Reconstruction of Three Dimensional Structures from Electron Micrographs. Nature, 217(5124): 130-134. https://doi.org/10.1038/ 217130a0
- Dodd, M.S., Papineau, D., Grenne T., et al., 2017. Evidence for Early Life in Earth's Oldest Hydrothermal Vent Precipitates. *Nature*, 543(7643): 60-64.
- Du, H., Che, R., Kong, L., et al., 2015. Edge-Mediated Skyrmion Chain and Its Collective Dynamics in a Confined Geometry. *Nature Communications*, 6(1): 8504. https://doi.org/10.1038/ncomms9504
- Du, H. J., 2005. The Preparation of TEM Specimen for the Nanomaterial Detection. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A (Physical Testing)*, 41(9): 463-466, 474(in Chinese with English abstract).
- Egerton, R.F., Malac, M., 2005. EELS in the TEM. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 143 (2-3): 43-50. https://doi. org/10.1016/j. elspec.2003.12.009
- Eun, J., 1991. Energy Dispersive Spectroscopy X-Ray Microanalysis. Journal of the Microelectronic Engineering Conference, 5(1): 31-38.
- Evans, M.E., Heller, F., 2001. Magnetism of Loess/Palaeosol Sequences: Recent Developments. *Earth-Science Re*views, 54(1-3): 129-144. https://doi.org/10.1016/ S0012-8252(01)00044-7
- Fougerouse, D., Reddy, S.M., Saxey, D.W., et al., 2018.
  Nanoscale Distribution of Pb in Monazite Revealed by Atom Probe Microscopy. *Chemical Geology*, 479(1– 3): 251-258. https://doi.org/10.1016/s0012-8252(01) 00044-7
- Fu, Q.Q., Shan, Z.W., 2016. FIB-SEM Dual-Beam System and Its Partial Applications. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 35(1): 81-89 (in Chinese with English abstract).
- Gao, P., Kumamoto, A., Ishikawa, R., et al., 2018.
  Picometer–Scale Atom Position Analysis in Annular Bright–Field STEM Imaging. *Ultramicroscopy*, 184(Pt A): 177–187. https://doi. org/10.1016/j. ultramic.2017.09.001
- Giannuzzi, L. A., Drown, J. L., Brown, S. R., et al., 1998. Applications of the FIB Lift-out Technique for TEM Specimen Preparation. *Microscopy Research and Technique*, 41(4): 285-290. https://doi.org/10.1002/(sici) 1097-0029(19980515)41: 4&.lt; 285: aid-jemt1&.gt; 3.0. co;2-q
- Giannuzzia, L.A., Stevie, F.A., 1999. A Review of Focused

Ion Beam Milling Techniques for TEM Specimen Preparation. *Micron*, 30(3): 197-204. https://doi. org/10.1016/S0968-4328(99)00005-0

- Goncalves, P., Christian, N., Montel, J.M., 2004. Petrology and In Situ U-Th-Pb Monazite Geochronology of Ultrahigh-Temperature Metamorphism from the Andriamena Mafic Unit, North-Central Madagascar: Significance of a Petrographical P-T Path in a Polymetamorphic Context. Journal of Petrology, 45(10): 1923-1957. https://doi.org/10.1093/petrology/egh041
- Gu, L., Zhu, C. B., Li, H., et al., 2011. Direct Observation of Lithium Staging in Partially Delithiated LiFePO<sub>4</sub> at Atomic Resolution. *Journal of the American Chemical Society*, 133(13): 4661-4663. https://doi.org/ 10.1021/ja109412x
- Gu, L.X., Li, J.H., 2020. Focused Ion Beam (FIB) Technology and Its Applications for Earth and Planetary Sciences. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 39: 1-22 (in Chinese with English abstract).
- Gu, L.X., Zhang, B., Hu, S., et al., 2018. The Discovery of Silicon Oxide Nanoparticles in Space-Weathered of Apollo 15 Lunar Soil Grains. *Icarus*, 303: 47-52. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.12.028
- Guo, Z., Li, Y., Liu, S., et al., 2020. Discovery of Nanophase Iron Particles and High Pressure Clinoenstatite in a Heavily Shocked Ordinary Chondrite: Implications for the Decomposition of Pyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 272: 276-286. https://doi.org/10.1016/ j.gca.2019.10.036
- Hagemann, P., Thompson, M.N., 1983. Analytical Capabilities of Transmission Electron Microscope (TEM) Systems. *Microscopy: Techniques and Capabilities*, 368: 29-34. https://doi.org/10.1117/12.934321
- Hagler, H.K., 2007. Ultramicrotomy for Biological Electron Microscopy. *Electron Microscopy*, 369: 67-96. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-294-6\_5
- Haguenau, F., Hawkes, P. W., Hutchison, J. L., et al., 2003. Key Events in the History of Electron Microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 9(2): 96-138. https://doi.org/10.1017/s1431927603030113
- Haider, M., Rose, H., Uhlemann, S., et al., 1998. A Spherical-Aberration-Corrected 200 kV Transmission Electron Microscope. Ultramicroscopy, 75: 53-60. https://doi.org/10.1016/s0304-3991(98)00048-5
- Haider, M., Uhlemann, S., Zach, J., 2000. Upper Limits for the Residual Aberrations of a High-Resolution Aberration-Corrected STEM. *Ultramicroscopy*, 81(3/ 4): 163-175. https://doi.org/10.1016/s0304-3991(99)

00194-1

- Han, W., Xiao, S.Q., 2013. Focused Ion Beam (FIB) and Its Applications. *Materials China*, 32(12): 716-727 (in Chinese with English abstract).
- Han, X.D., Zhang, Z., 2010. In Situ Mechanical Experiments at Atomic Lattice Resolution. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 29(3): 191-212 (in Chinese with English abstract).
- Hankamer, B., Glaeser, R., Stahlberg, H., 2007. Electron Crystallography of Membrane Proteins. Journal of Structural Biology, 160(3): 263-264. https://doi.org/ 10.1016/j.jsb.2007.11.001
- Harte, B., 1994. Lower Mantle Mineral Associations Preserved in Diamonds. *Mineralogical Magazine*, 58A(1): 384-385.
- Hayman, P.C., Kopylova, M.G., Kaminsky, F.V., 2005. Lower Mantle Diamonds from Rio Soriso (Juina Area, Mato Grosso, Brazil). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149(4): 430-445. https://doi.org/10.1007/ s00410-005-0657-8
- He, H.P., Zhu, J.X., Chen, M., et al., 2020. Progresses in Researches on Mineral Structure and Mineral Physics (2011-2020). Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 39(4): 697-713 (in Chinese with English abstract).
- He, K., Pan, Y., 2020. Magnetofossil Abundance and Diversity as Paleoenvironmental Proxies: A Case Study from Southwest Iberian Margin Sediments. *Geophysical Research Letters*, 47(8). https://doi. org/10.1029/ 2020gl087165
- Heaney, P.J., Vicenzi, E.P., Giannuzzi, L.A., et al., 2001. Focused Ion Beam Milling: A Method of Site-Specific Sample Extraction for Microanalysis of Earth and Planetary Materials. *American Mineralogist*, 86(9): 1094– 1099. https://doi.org/10.2138/am-2001-8-917
- Heller, F., Liu, T.S., 1982. Magnetostratigraphical Dating of Loess Deposits in China. *Nature*, 300(5891): 431-433.
- Henderson, R., 1989. A Model for the Structure of Bacteriorhodopsin Based on High-Resolution Cryoelectron Microscopy. Ultramicroscopy, 31(4): 467. https://doi.org/ 10.1016/0304-3991(89)90371-9
- Heslop, D., 2015. Numerical Strategies for Magnetic Mineral Unmixing. *Earth-Science Reviews*, 150: 256-284. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.07.007
- Heslop, D., 2009. On the Statistical Analysis of the Rock Magnetic S-Ratio. *Geophysical Journal International*, 178(1): 159—161. https://doi.org/10.1111/j. 1365-246x.2009.04175.x

- Hillebrand, R., Pippel, E., Hesse, D., et al., 2011. A Study of Intermixing in Perovskite Superlattices by Simulation– Supported Cs-Corrected HAADF-STEM. Physica Status Solidi (A), 208(9): 2144-2149. https://doi.org/ 10.1016/j.earscirev.2015.07.007
- Hochella, Jr., M. F., 2002a. Nanoscience and Technology: The Next Revolution in the Earth Sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(2): 593-605. https:// doi.org/10.1016/s0012-821x(02)00818-x
- Hochella, Jr., M. F., 2002b. There's Plenty of Room at the Bottom Nanoscience in Geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5): 735-743. https://doi.org/ 10.1016/s0016-7037(01)00868-7
- Hochella, Jr., M.F., Lower, S.K., Maurice, P.A., et al., 2008. Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems. *Science*, 319(5870): 1631–1635. https://doi.org/ 10.1126/science.1141134
- Hochella, Jr., M. F., Mogk, D. W., Ranville, J., et al., 2019. Natural, Incidental, and Engineered Nanomaterials and Their Impacts on the Earth System. *Science*, 363(6434): eaau8299. https://doi.org/10.1126/science.aau8299
- Hochella, Jr., M. F., Spencer, M. G., et al., 2015. Nanotechnology: Nature's Gift or Scientists' Brainchild? Environmental Science: Nano, 2(2): 114-119. https:// doi.org/10.1039/c4en00145a
- Hoppe, P., Cohen, S., Meibom, A., 2013. NanoSIMS: Technical Aspects and Applications in Cosmochemistry and Biological Geochemistry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(2): 111–154.
- Hrncir, T., Hladik, L., Zadrazil, M., 2013. Fast 3D Tomography at Package Level by Using Xe Plasma Focused Ion Beam. Proceedings of the 20th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA), Suzhou, 112-115.
- Hu, S., Li, Y., Gu, L.X., et al., 2020. Discovery of Coesite from the Martian Shergottite Northwest Africa 8657. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286: 404-417. https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.021
- Huang, L.Y., Wang, K.D., Jin, H.M., et al., 1981. The Design and Adjustment of a DX-4 Transmission Electron Microscope. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2 (2): 1-9 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Y. Z., Lozano-Perez, S., Langford, R. M., et al., 2002. Preparation of Transmission Electron Microscopy Cross-Section Specimens of Crack Tips Using Focused Ion Beam Milling. *Journal of Microscopy*, 207(2): 129– 136. https://doi.org/10.1116/1.1378072
- Huang, Z., Fryer, J.R., Park, C., et al., 1996. Transmission

Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Studies of Pt-Re /γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis*, 148(2): 478-492. https://doi.org/ 10.1006/jcat.1994.1234

- Hughes, A., 1955. Studies in the History of Microscopy. *Journal of Microscopy*, 75(1): 1-22. https://doi. org/ 10.1111/j.1365-2818.1955.tb00403.x
- Iijima, S., 1971. High-Resolution Electron Microscopy of Crystal Lattice of Titanium-Niobium Oxide. Journal of Applied Physics, 42(13): 5891-5893. https://doi.org/ 10.1063/1.1660042
- Ishikawa, R., Findlay, S.D., Seki, T., et al., 2018. Direct Electric Field Imaging of Graphene Defects. *Nature Communications*, 9(1): 3878. https://doi.org/10.1038/s41467-018-06387-8
- Ishikawa, R., Okunishi, E., Sawada, H., et al., 2011. Direct Imaging of Hydrogen-Atom Columns in a Crystal by Annular Bright-Field Electron Microscopy. *Nature Materials*, 10(4): 278-281.
- James, E. M., Browning, N. D., 1999. Practical Aspects of Atomic Resolution Imaging and Analysis in STEM. Ultramicroscopy, 78(1-4): 125-139. https://doi.org/ 10.1016/s0304-3991(99)00018-2
- Jia, Z. H., Ding, L. P., Chen, H. W., 2015. The Principle and Applications of High-Resolution Scanning Electron Microscopy. *Physics*, 44(7): 446-452 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, Y., Chen, Z., Han, Y., et al., 2018. Electron Ptychography of 2D Materials to Deep Sub-ÅNGSTRÖM Resolution. *Nature*, 559(7714): 343-349. https://doi. org/10.1038/s41586-018-0298-5
- Jongmans, A.G., van Oort, F., Denaix, L., et al., 1999. Mineral Micro- and Nano-Variability Revealed by Combined Micromorphology and In Situ Submicroscopy. *Catena*, 35(2-4): 259-279. https://doi. org/10.1016/s0341-8162(98)00104-0
- Ju, Y. W., Huang, C., Sun, Y., et al., 2018. Nanogeoscience: Connotation and Significance. *Earth Science*, 43 (5): 1367-1383 (in Chinese with English abstract).
- Kaminsky, F. V., Wirth, R., 2011. Iron Carbide Inclusions in Lower-Mantle Diamond from Juina, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 49(2): 555-572. https://doi.org/ 10.3749/canmin.49.2.555
- Kaminsky, F.V., Wirth, R., Schreiber, A., 2013. Carbonatitic Inclusions in Deep Mantle Diamond from Juina, Brazil: New Minerals in the Carbonate-Halide Association. *The Canadian Mineralogist*, 51(5): 669-688. https:// doi.org/10.3749/canmin.51.5.669

- Kauschi, V.G.A., Pfankuch, E., Ruska, H., 1939. Die Sichtbarmachung Yon Pflanzlichem Virus Im Obermikroskop. *Naturwissenschaften*, 27(18): 292-299 (in German).
- Kesson, S.E., Fitz Gerald, J.D., Shelley, J.M., 1998. Mineralogy and Dynamics of a Pyrolite Lower Mantle. Nature, 393(6682): 252-255.
- Kotula, P.G., Keenan, M.R., 2006. Application of Multivariate Statistical Analysis to STEM X-Ray Spectral Images: Interfacial Analysis in Microelectronics. *Microscopy* and Microanalysis, 12(6): 538-544. https://doi.org/ 10.1017/s1431927606060636
- Kral, M.V., Spanos, G., 1999. Three–Dimensional Analysis of Proeutectoid Cementite Precipitates. Acta Materialia, 47(2): 711–724. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00321-8
- Krivanek, O.L., Dellby, N., Lupini, A. R., 1999. Towards Sub-Angstrom Electron Beams. Ultramicroscopy, 78 (1-4): 1-11.
- Krivanek, O. L., Gubbens, A. J., Dellby, N., 1991. Developments in EELS Instrumentation for Spectroscopy and Imaging. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 2 (2-3): 315-332. https://doi.org/10.1051/mmm: 0199100202-3031500
- Kübel, C., Voigt, A., Schoenmakers, R., et al., 2005. Recent Advances in Electron Tomography: TEM and HAADF-STEM Tomography for Materials Science and Semiconductor Applications. *Microscopy and Microanalysis*, 11(5): 378-400. https://doi.org/10.1017/ s1431927605050361
- Kühlbrandt, W., 2014. Cryo-Em Enters a New Era. *Elife*, 3: e03678. https://doi.org/10.7554/eLife.03678
- Kusiak, M.A., Dunkley, D.J., Wirth, R., et al., 2015. Metallic Lead Nanospheres Discovered in Ancient Zircons. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112(16): 4958-4963.
- Lazic, I., Bosch, E. G. T., Lazar, S., 2016. Phase Contrast Stem for Thin Samples: Integrated Differential Phase Contrast. *Ultramicroscopy*, 160: 265-280. https://doi. org/10.1016/j.ultramic.2015.10.011
- Le Guillou, C., Bernard, S., Brearley, A.J., et al., 2014. Evolution of Organic Matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during Parent Body Aqueous Alteration: *In Situ* Investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131: 368-392. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.020
- Leapman, R.D., Hunt, J.A., 1991. Comparison of Detection Limits for EELS and EDXS. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 2(2-3): 231-244. https://doi.org/

 $10.1051/\mathrm{mmm}{:}0199100202{-}3023100$ 

- Lepinay, K., Lorut, F., Pofelski, A., et al., 2013. Defect Analysis of a Silicon Nanowire Transistor by X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy Technique in a STEM: 2D Mappings and Tomography. *Journal of Physics: Conference Series*, 471: 012027.
- Lepot, K., Benzerara, K., Brown, G.E., et al., 2008. Microbially Influenced Formation of 2, 724-Million-Year-Old Stromatolites. *Nature Geoscience*, 1(2): 118-121. https://doi.org/10.1038/ngeo107
- Li, C., Yang, G., 2014. The Principle and Applications of STEM and EELS. *Physics*, 43(9): 597-605 (in Chinese with English abstract).
- Li, D.X., 2004a. Progress of Transmission Electron Microscopy I Development of Transmission Electron Microscope and Related Equipments. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 23(3): 269-277 (in Chinese with English abstract).
- Li, D.X., 2004b. Progress of Transmission Electron Microscopy II Z-Contrast Imaging, Sub-Angstrom Transmission Electron Microscopy, Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 23(3): 278-292(in Chinese with English abstract).
- Li, J.H., Benzerara, K., Bernard, S., et al., 2013a. The Link between Biomineralization and Fossilization of Bacteria: Insights from Field and Experimental Studies. *Chemical Geology*, 359: 49-69. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.013
- Li, J.H., Ge, K.P., Pan, Y.X., et al., 2013b. A Strong Angular Dependence of Magnetic Properties of Magnetosome Chains: Implications for Rock Magnetism and Paleomagnetism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(10): 3887-3907.
- Li, J. H., Menguy, N., Gatel, C., et al., 2015. Crystal Growth of Bullet-Shaped Magnetite in Magnetotactic Bacteria of the Nitrospirae Phylum. *Journal of the Royal Society Interface*, 12(103): 20141288. https://doi.org/ 10.1002/9783527808465.emc2016.6869
- Li, J. H., Pan, Y. X., 2015. Applications of Transmission Electron Microscopy in the Earth Sciences. *Scientia Sinica Terrae*, 45(9): 1359–1382 (in Chinese).
- Li, J. H., Zhang, H., Liu, P. Y., et al., 2019. Phylogenetic and Structural Identification of a Novel Magnetotactic Deltaproteobacteria Strain, Wyhr-1, from a Freshwater Lake. Applied and Environmental Microbiology, 85: e00731-00719. https://doi. org/10.1128/ aem.00731-19

第46卷

- Li, J. H., Zhang, H., Menguy, N., et al., 2017a. Single-Cell Resolution of Uncultured Magnetotactic Bacteria via Fluorescence-Coupled Electron Microscopy. *Applied and Environmental Microbiology*, 83(12): e00409-00417. https://doi.org/10.1128/AEM.00409-17
- Li, Y.L., Konhauser, K.O., Zhai, M.G., 2017b. The Formation of Magnetite in the Early Archean Oceans. *Earth* and Planetary Science Letters, 466: 103-114. https:// doi.org/10.1016/j.epsl.2017.03.013
- Li, Z.A., Zheng, F.S., Tavabi, A.H., et al., 2017c. Magnetic Skyrmion Formation at Lattice Defects and Grain Boundaries Studied by Quantitative Off-Axis Electron Holography. *Nano Letters*, 17(3): 1395-1401. https:// doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04280
- Li, J.H., Liu, P.Y., Wang, J., et al., 2020a. Magnetotaxis as an Adaptation to Enable Bacterial Shuttling of Microbial Sulfur and Sulfur Cycling across Aquatic Oxic-Anoxic Interfaces. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 125(12): e2020JG006012. https://doi. org/ 10.1029/2020jg006012
- Li, J.H., Liu, Y., Liu, S.C., et al., 2020b. Classification of a Complexly Mixed Magnetic Mineral Assemblage in Pacific Ocean Surface Sediment by Electron Microscopy and Supervised Magnetic Unmixing. *Frontiers in Earth Science*, 8: 609058. https://doi. org/10.3389/ feart.2020.609058
- Li, J.H., Menguy, N., Leroy, E., et al., 2020c. Biomineralization and Magnetism of Uncultured Magnetotactic Coccus Strain Thc-1 with Non-Chained Magnetosomal Magnetite Nanoparticles. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 125(12): e2020JB020853. https:// doi.org/10.1029/2020jb020853
- Li, J.H., Margaret, Oliver, I., Cam, N., et al., 2016. Biomineralization Patterns of Intracellular Carbonatogenesis in Cyanobacteria: Molecular Hypotheses. *Minerals*, 6(1): 10. https://doi.org/10.3390/min6010010
- Li, J. H., Menguy, N., Roberts, A. P., et al., 2020d. Bullet-Shaped Magnetite Biomineralization within a Magnetotactic Deltaproteobacterium: Implications for Magnetofossil Identification. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 125: e2020JG005680. https://doi.org/ 10.1029/2020jg005680
- Li, J.H., Pan, Y.X., Liu, Q.S., et al., 2010. Biomineralization, Crystallography and Magnetic Properties of Bullet– Shaped Magnetite Magnetosomes in Giant Rod Magnetotactic Bacteria. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3-4): 368-376. https://doi.org/10.1016/j. epsl.2010.03.007

- Li, J.H., Pei, R., Teng, F.F., et al., 2021. Micro-XRF Study of the Troodontid Dinosaur Jianianhualong Tengi Reveals New Biological and Taphonomical Signals. *Atomic Spectroscopy*, 41(6): 1-11. https://doi.org/10.1101/ 2020.09.07.285833
- Li, Q. L., Yang, W., Liu, Y., et al., 2013. Ion Microprobe Microanalytical Techniques and Their Applications in Earth Sciences. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 32(3): 310-327 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J., Cowley, J.M., 1993. High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy. Ultramicroscopy, 52(3–4): 335–346. https://doi.org/10.1016/0304-3991(93) 90044-x
- Liu, P.Y., Liu, Y., Zhao, X., et al., 2020. Diverse Phylogeny and Morphology of Magnetite Biomineralized by Magnetotactic Cocci. *Environmental Microbiology*, 23(2): 1115-1129. https://doi.org/10.1111/1462-2920.15254
- Liu, Q.S., Roberts, A.P., Larrasoaña, J.C., et al., 2012. Environmental Magnetism: Principles and Applications. *Reviews of Geophysics*, 50(4): RG4002. https://doi.org/10.1029/2012RG000393
- Longo, P., Thomas, P.J., Twesten, R.D., 2012. Atomic– Level EELS Mapping Using High-Energy Edges in Dualeels <sup>™</sup> Mode. *Microscopy Today*, 20(4): 30-36. https://doi.org/10.1017/S1431927612003844
- Lu, P., Boyle, T., Clark, B., et al., 2013. In Situ TEM Heating Study of Cu and Ag Nanoparticle Interaction. *Microscopy and Microanalysis*, 19(S2): 448-449. https://doi. org/10.1017/S1431927613004236
- Lu, X., Zhao, L., He, X., et al., 2012. Lithium Storage in Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Spinel: The Full Static Picture from Electron Microscopy. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 24(24): 3233-3238. https://doi.org/10.1002/adma.201200450
- Ma, Y.H., Cai, D.L., Li, Y.R., et al., 2016. The Influence of Straight Pore Blockage on the Selectivity of Methanol to Aromatics in Nanosized Zn/ZSM-5: An Atomic Cs-Corrected STEM Analysis Study. RSC Advances, 6 (78): 74797-74801. https://doi.org/10.1039/c6ra19073a
- Maher, B.A., Thompson, R., 1995. Paleorainfall Reconstructions from Pedogenicmagnetic Susceptibility Variations in the Chinese Loess and Paleosols. *Quaternary Research*, 44(3): 383-391. https://doi. org/10.1006/ qres.1995.1083
- Malis, T. F., Steele, D., 1990. Ultramicrotomy for Materi-

als Science. MRS Proceedings, 199: 3-42.

- Malis, T., Cheng, S. C., Egerton, R. F., 1988. EELS Log-Ratio Technique for Specimen-Thickness Measurement in the TEM. Journal of Electron Microscopy Technique, 8(2): 193-200. https://doi.org/10.1002/ jemt.1060080206
- Mann, S., Frankel, R.B., Blakemore, R.P., 1984. Structure, Morphology and Crystal Growth of Bacterial Magnetite. *Nature*, 310(5976): 405-407. https://doi.org/ 10.1038/310405a0
- Martin, L.C., Whelpton, R.V., Parnum, D.H., 1937. A New Electron Microscope. *Journal of Scientific Instruments*, 14(1): 14-24.
- McCaffrey, J.P., Phaneuf, M.W., Madsen, L.D., 2001. Surface Damage Formation during Ion-Beam Thinning of Samples for Transmission Electron Microscopy. Ultramicroscopy, 87(3): 97-104. https://doi.org/10.1016/ s0304-3991(00)00096-6
- McVitie, S., Cushley, M., 2006. Quantitative Fresnel Lorentz Microscopy and the Transport of Intensity Equation. Ultramicroscopy, 106(4/5): 423-431. https:// doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.12.001
- Meldrum, A., Boatner, L.A., Weber, W.J., et al., 1998. Radiation Damage in Zircon and Monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14): 2509-2520. https://doi.org/ 10.1016/s0016-7037(98)00174-4
- Meldrum, F. C., Mann, S., Heywood, B. R., et al., 1993. Electron Microscopy Study of Magnetosomes in a Cultured Coccoid Magnetotactic Bacterium. *Proceedings of the Royal Society B*, 251(1332): 231-236. https://doi. org/10.1098/rspb.1993.0034
- Miao, J.W., Ercius, P., Billinge, S.J.L., 2016. Atomic Electron Tomography: 3D Structures without Crystals. Science, 353(6306): aaf2157. https://doi.org/10.1126/science.aaf2157
- Midgley, P. A., Dunin-Borkowski, R. E., 2009. Electron Tomography and Holography in Materials Science. Nature Materials, 8(4): 271-280. https://doi.org/ 10.1038/nmat2406
- Mitsuishi, K., Hashimoto, A., Takeguchi, M., et al., 2010. Imaging Properties of Bright-Field and Annular-Dark-Field Scanning Confocal Electron Microscopy. Ultramicroscopy, 111(1): 20-26. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.10.004
- Mook, H.W., Kruit, P., 2000. Construction and Characterization of the Fringe Field Monochromator for a Field Emission Gun. *Ultramicroscopy*, 81(3-4): 129-139. https://doi.org/10.1016/S0304-3991(99)00193-x

Moorbath, S., 2005. Dating Earliest Life. Nature, 434: 155.

- Morishita, S., Ishikawa, R., Kohno, Y., et al., 2018. Attainment of 40.5 Pm Spatial Resolution Using 300 kV Scanning Transmission Electron Microscope Equipped with Fifth-Order Aberration Corrector. *Microscopy*, 67 (1): 46-50. https: //doi.org/10.1093/jmicro/dfx122
- Muller, D. A., Kourkoutis, L. F., Murfitt, M., et al., 2008. Atomic-Scale Chemical Imaging of Composition and Bonding by Aberration-Corrected Microscopy. *Science*, 319(5866): 1073-1076. https://doi.org/10.1126/science.1148820
- Muller, K., Krause, F.F., Beche, A., et al., 2014. Atomic Electric Fields Revealed by a Quantum Mechanical Approach to Electron Picodiffraction. *Nature Communications*, 5(1): 5653.
- Mulligan, S. K., Speir, J. A., Razinkov, I., et al., 2015. Multiplexed TEM Specimen Preparation and Analysis of Plasmonic Nanoparticles. *Microscopy and Microanalysis*, 21(4): 1017-1025. https://doi.org/10.1017/ s1431927615014324
- Nellist, P. D., 2012. Atomic Resolution Comes into Phase. *Nature Physics*, 8(8): 586-587.
- Nepijko, S. A., Schönhense, G., 2009. Quantitative Lorentz Transmission Electron Microscopy of Structured Thin Permalloy Films. *Applied Physics A*, 96(3): 671-677. https://doi.org/10.1007/s00339-009-5131-4
- Nie, J. F., Zhu, Y. M., Liu, J. Z., et al., 2013. Periodic Segregation of Solute Atoms in Fully Coherent Twin Boundaries. *Science*, 340(6135): 957-960. https://doi. org/10.1126/science.1229369
- Noguchi, T., Kimura, M., Hashimoto, T., et al., 2014. Space Weathered Rims Found on the Surfaces of the Itokawa Dust Particles. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(2): 188-214. https://doi.org/10.1111/maps.12111
- Oatley, C.W., 1982. The Early History of the Scanning Electron Microscope. *Journal of Applied Physics*, 53(2): R1-R13. https://doi.org/10.1016/s1076-5670(04)33002-8
- Obst, M., Gasser, P., Mavrocordatos, D., et al., 2005. TEM-Specimen Preparation of Cell/Mineral Interfaces by Focused Ion Beam Milling. *American Mineralogist*, 90(8-9): 1270-1277. https://doi. org/10.2138/ am.2005.1743
- O' Keefe, M. A., 2008. Seeing Atoms with Aberration– Corrected Sub–Angström Electron Microscopy. Ultramicroscopy, 108(3): 196–209. https://doi.org/ 10.1016/j.ultramic.2007.07.009
- Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y., et al., 2006. Atomic Resolution Elemental Map of EELS with a Cs Corrected

 STEM.
 Microscopy
 and
 Microanalysis
 12(S02):

 1150-1151.
 https://doi.
 org/10.1017/

 s1431927606067481

- Okunishi, E., Ishikawa, I., Sawada, H., et al., 2009. Visualization of Light Elements at Ultrahigh Resolution by Stem Annular Bright Field Microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 15(S2): 164-165. https://doi. org/ 10.1017/S1431927609093891
- Otten, M. T., Coene, W. M. J., 1993. High-Resolution Imaging on a Field Emission TEM. *Ultramicroscopy*, 48(1-2): 77-91.
- Oue, S., Nakano, H., Kuroda, R., et al., 2006. TEM-EDX Observations of the Microstructure of Electrodeposited Ni-Sn Alloys. *Materials Transactions*, 47(6): 1550-1554. https://doi.org/10.2320/jinstmet.70.804
- Paasche, Ø., Løvlie, R., Dahl, S.O., et al., 2004. Bacterial Magnetite in Lake Sediments: Late Glacial to Holocene Climate and Sedimentary Changes in Northern Norway. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(3-4): 319-333. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.001
- Palenik, C.S., Utsunomiya, S., Reich, M., et al., 2004. "Invisible" Gold Revealed: Direct Imaging of Gold Nanoparticles in a Carlin-Type Deposit. American Mineralogist, 89(10): 1359-1366. https://doi. org/ 10.2138/am-2004-1002
- Pan, Y. X., Deng, C. L., Liu, Q. S., et al., 2004. Biomineralization and Magnetism of Bacterial Magnetosomes. *Chinese Science Bulletin*, 49(24): 2505-2510 (in Chinese).
- Pan, Y.H., Zheng, W.X., Moyer, A. E., et al., 2016. Molecular Evidence of Keratin and Melanosomes in Feathers of the Early Cretaceous Bird Eoconfuciusornis. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 113(49): E7900-E7907. https://doi.org/10.1073/pnas.1617168113
- Park, H. S., Murakami, Y., Yanagisawa, K., et al., 2012.
  Electron Holography Studies on Narrow Magnetic Domain Walls Observed in a Heusler Alloy Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>12.5</sub>Ga<sub>12.5</sub>. Advanced Functional Materials, 22 (16): 3434-3437. https://doi.org/10.1002/adfm.201103052
- Pennycook, S. J., Boatner, L. A., 1988. Chemically Sensitive Structure-Imaging with a Scanning Transmission Electron Microscope. *Nature*, 336(6199): 565-567.
- Pennycook, S.J., Jesson, D., 1990. High-Resolution Incoherent Imaging of Crystals. *Physical Review Letters*, 64(8): 938-941. http://dx. doi. org/10.1103/PhysRev-Lett.64.938

- Pennycook, S. J., Jesson, D. E., 1991. High-Resolution Z-Contrast Imaging of Crystals. Ultramicroscopy, 37(1-4): 14-38.
- Pennycook, S. J., Jesson, D. E., 1992. Atomic Resolution Z– Contrast Imaging of Interfaces. Acta Metallurgica et Materialia, 40: S149–S159. http://dx.doi.org/10.1016/ 0956-7151(92)90275-J
- Pennycook, S. J., Varela, M., Hetherington, C. J. D., et al., 2006. Materials Advances through Aberration Corrected Electron Microscopy. MRS Bulletin, 31(1): 36-43. http://dx.doi.org/10.1557/mrs2006.4
- Philippot, P., van Zuilen, M., Lepot, K., et al., 2007. Early Archaean Microorganisms Preferred Elemental Sulfur, Not Sulfate. Science, 317(5844): 1534-1537.
- Phillipp, F., Höschen, R., Osaki, M., et al., 1994. New High-Voltage Atomic Resolution Microscope Approaching 1 Å Point Resolution Installed in Stuttgart. Ultramicroscopy, 56(1-3): 1-10. https://doi.org/10.1016/ 0304-3991(94)90141-4
- Pidgeon, R. T., O'Neil, J. R., Silver, L. T., 1966. Uranium and Lead Isotopic Stability in a Metamict Zircon under Experimental Hydrothermal Conditions. *Science*, 154(3756): 1538-1540. https://doi.org/10.1126/science.154.3756.1538
- Qin, S., Wang, R.C., 2004. Geometric Descriptions of Distorted Structures of ABX<sub>3</sub> Type Perovskite and Application in Structural Prediction. Acta Geologica Sinica, 78 (3): 345-351 (in Chinese with English abstract).
- Rauch, E.F., Véron, M., 2014. Automated Crystal Orientation and Phase Mapping in TEM. *Materials Characterization*, 98: 1-9. https://doi. org/10.1016/j. matchar.2014.08.010
- Reich, M., Utsunomiya, S., Kesler, S.E., et al., 2006. Thermal Behavior of Metal Nanoparticles in Geologic Materials. *Geology*, 34(12): 1033.
- Reimer, L., Fromm, I., Hirsch, P., et al., 1992. Combination of EELS Modes and Electron Spectroscopic Imaging and Diffraction in an Energy-Filtering Electron Microscope. Ultramicroscopy, 46(1-4): 335-347. https://doi.org/10.1016/0304-3991(92)90023-d
- Reyntjens, S., Puers, R., 2001. A Review of Focused Ion Beam Applications in Microsystem Technology. Journal of Micromechanics and Microengineering, 11(4): 287– 300. https://doi.org/10.1088/0960-1317/11/4/301
- Ricolleau, C., Nelayah, J., Oikawa, T., et al., 2012. High Resolution Imaging and Spectroscopy Using Cs-Corrected TEM with Cold FEG JEM-ARM200F. JEOL News, 47(1): 2-8.

- Roberts, A.P., Hu, P.X., Harrison, R.J., et al., 2019. Domain State Diagnosis in Rock Magnetism: Evaluation of Potential Alternatives to the Day Diagram. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(6): 5286-5314. https://doi.org/10.1029/2018jb017049
- Rose, H., 1990. Outline of a Spherically Corrected Semiaplanatic Medium-Voltage Transmission Electron Microscope. Optik, 85: 19-24.
- Rouvimov, S., Moeck, P., Häusler, I., et al., 2011. Automated Crystallite Orientation and Phase Mapping in a Transmission Electron Microscope. MRS Proceedings, 1318: 37-42. https://doi.org/10.1557/opl.2011.921
- Rubino, S., Schattschneider, P., Stöger-Pollach, M., et al., 2007. EMCD Magnetic Chiral Dichroism in the Electron Microscope. MRS Proceedings, 1026: 1305.
- Ruprecht, J., Nield, J., 2001. Determining the Structure of Biological Macromolecules by Transmission Electron Microscopy, Single Particle Analysis and 3D Reconstruction. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 75 (3): 121-164. https://doi.org/10.1016/S0079-6107(01) 00004-9
- Ruska, E., 1934. Über Fortschritte Im Bau Und in Der Leistung des Magnetischen Elektronenmikroskops. Zeitschrift Für Physik, 87(9/10): 580-602 (in German). https: //doi.org/10.1007/bf01333326
- Sánchez-Santolino, G., Lugg, N. R., Seki, T., et al., 2018. Probing the Internal Atomic Charge Density Distributions in Real Space. ACS Nano, 12(9): 8875-8881. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b03712
- Sawada, H., Shimura, N., Satoh, K., et al., 2014. Super High Resolution Imaging with Atomic Resolution Electron Microscope of JEM-ARM300F. JEOL News, 49 (1): 51-57.
- Schaffer, B., Kothleitner, G., Grogger, W., 2006. EFTEM Spectrum Imaging at High-Energy Resolution. Ultramicroscopy, 106(11/12): 1129-1138. https://doi.org/ 10.1016/j.ultramic.2006.04.028
- Schärer, U., Xu, R.H., Allègre, C.J., 1986. U-(Th)-Pb Systematics and Ages of Himalayan Leucogranites, South Tibet. *Earth and Planetary Science Letters*, 77(1): 35– 48. https://doi.org/10.1016/0012-821x(86)90130-5
- Schattschneider, P., Rubino, S., Hebert, C., et al., 2006. Detection of Magnetic Circular Dichroism Using a Transmission Electron Microscope. *Nature*, 441(7092): 486-488.
- Scherzer, O., 1936. Über Einige Fehler Von Elektronenlinsen. Zeitschrift Für Physik, 101(9–10): 593–603 (in German).

- Schofield, M.A., Beleggia, M., Zhu, Y., et al., 2008. Characterization of JEOL 2100F Lorentz-TEM for Low-Magnification Electron Holography and Magnetic Imaging. Ultramicroscopy, 108(7): 625-634. https://doi. org/10.1016/j.ultramic.2007.10.015
- Schopf, J.W., 2006. Fossil Evidence of Archaean Life. Philosophical Transactions of the Royal Society, 361(1470): 869-885. https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1834
- Schopf, J. W., Kitajima, K., Spicuzza, M. J., et al., 2018.
  SIMS Analyses of the Oldest Known Assemblage of Microfossils Document: Their Taxon-Correlated Carbon Isotope Compositions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(1): 53-58. https://doi. org/10.1073/pnas.1718063115
- Seydoux-Guillaume, A.M., Goncalves, P., Wirth, R., et al., 2003. Transmission Electron Microscope Study of Polyphase and Discordant Monazites: Site-Specific Specimen Preparation Using the Focused Ion Beam Technique. *Geology*, 3(11): 973-976.
- Seydoux-Guillaume, A. M., Deschanels, X., Baumier, C., et al., 2018. Why Natural Monazite never Becomes Amorphous: Experimental Evidence for Alpha Self-Healing. *American Mineralogist*, 103(5): 824-827. https://doi. org/10.2138/am-2018-6447
- Seydoux-Guillaume, A.M., Fougerouse, D., Laurent, A.T., et al., 2019. Nanoscale Resetting of the Th/Pb System in an Isotopically-Closed Monazite Grain: A Combined Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Study. *Geoscience Frontiers*, 10(1): 65-76. https://doi.org/ 10.1016/j.gsf.2018.09.004
- Shang, L., Li, X., Wang, Y., 2013. Application of High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Characterization of Polymer Nanotubes. *e-Polymers*, 13(1): 82-89. https://doi.org/10.1515/epoly-2013-0108
- Sharma, R., Iqbal, Z., 2004. In Situ Observations of Carbon Nanotube Formation Using Environmental Transmission Electron Microscopy. *Applied Physics Letters*, 84 (6): 990-992. https://doi.org/10.1063/1.1646465
- Shen, T.T., Zhang, L.F., Chen, J., 2016. Metamorphism of Subduction Zone Serpentinite. Acta Petrologica Sinica, 32(4): 1206-1218(in Chinese with English abstract).
- Shibata, N., Findlay, S. D., Matsumoto, T., et al., 2017a. Direct Visualization of Local Electromagnetic Field Structures by Scanning Transmission Electron Microscopy. Accounts of Chemical Research, 50(7): 1502-1512. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00123

- Shibata, N., Findlay, S.D., Matsumoto, T., et al., 2017b. Direct Visualization of Local Electromagnetic Field Structures by Scanning Transmission Electron Microscopy. Accounts of Chemical Research, 50(7): 1502-1512. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00123
- Shibata, N., 2019. Atomic-Resolution Differential Phase Contrast Electron Microscopy. Journal of the Ceramic Society of Japan, 127(10): 708-714. https://doi.org/ 10.2109/jcersj2.19118
- Shindo, D., Murakami, Y., 2008. Electron Holography of Magnetic Materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(18): 183002. https://doi.org/10.5772/22366
- Smith, H. A., Barreiro, B., 1990. Monazite U-Pb Dating of Staurolite Grade Metamorphism in Pelitic Schists. Contributions to Mineralogy and Petrology, 105(5): 602– 615. https://doi.org/10.1007/bf00302498
- Snowball, I., Zillén, L., Sandgren, P., 2002. Bacterial Magnetite in Swedish Varved Lake-Sediments: A Potential Bio-Marker of Environmental Change. *Quaternary International*, 88(1): 13–19. https://doi. org/10.1016/s1040-6182(01)00069-6
- Song, D., Tavabi, A.H., Li, Z. A., et al., 2017. An In-Plane Magnetic Chiral Dichroism Approach for Measurement of Intrinsic Magnetic Signals Using Transmitted Electrons. *Nature Communications*, 8: 15348. https:// doi.org/10.1038/ncomms15348
- Song, D.S., Rusz, J., Cai, J.W., et al., 2016. Detection of Electron Magnetic Circular Dichroism Signals under Zone Axial Diffraction Geometry. *Ultramicroscopy*, 169: 44-54. https://doi. org/10.1016/j. ultramic.2016.07.005
- Spence, J.C.H., 2003. High-Resolution Electron Microscopy (3rd Ed.). Oxford University Press, New York.
- Stachel, T., Brey, G.P., Harris, J.W., 2005. Inclusions in Sublithospheric Diamonds: Glimpses of Deep Earth. *Elements*, 1(2): 73-78. https://doi. org/10.2113/gselements.1.2.73
- Strecker, A., Bäder, U., Kelsch, M., et al., 2003. Progress in the Preparation of Cross-Sectional TEM Specimens by Ion-Beam Thinning. *Zeitschrift Für Metallkunde*, 94 (3): 290-297. https://doi.org/10.3139/146.030290
- Sudraud, P., Assayag, G. B., Bon, M., 1988. Focused-Ion-Beam Milling, Scanning-Electron Microscopy, and Focused-Droplet Deposition in a Single Microcircuit Surgery Tool. Journal of Vacuum Science & Technology B, 6(1): 234-238. https://doi.org/10.1116/1.584012
- Sun, J.F., Zhang, X.Y., Li, T., et al., 2019. Ultrasensitive On-Site Detection of Biological Active Ricin in Com-

plex Food Matrices Based on Immunomagnetic Enrichment and Fluorescence Switch-on Nanoprobe. *Analytical Chemistry*, 91(10): 6454-6461. https://doi.org/ 10.1021/acs.analchem.8b04458

- Suzuki, K., Adachi, M., Kajizuka, I., 1994. Electron Microprobe Observations of Pb Diffusion in Metamorphosed Detrital Monazites. *Earth and Planetary Science Letters*, 128(3-4): 391-405. https://doi. org/10.1016/ 0012-821x(94)90158-9
- Taheri, M.L., Stach, E.A., Arslan, I., et al., 2016. Current Status and Future Directions for In Situ Transmission Electron Microscopy. *Ultramicroscopy*, 170: 86–95. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.08.007
- Tanaka, M., Saito, R., Sekii, H., 1983. Point-Group Determination by Convergent-Beam Electron Diffraction. Acta Crystallographica Section A, 39(3): 357-368. https://doi.org/10.1107/S010876738300080x
- Tanaka, M., Takayoshi, H., Ishida, M., et al., 1985. Crystal Chirality and Helicity of the Helical Spin Density Wave in Mnsi. I. Convergent-Beam Electron Diffraction. Journal of the Physical Society of Japan, 54(8): 2970-2974. https://doi.org/10.1143/jpsj.54.2970
- Tanaka, N., Kimoto, K., 1995. Coherent Nano-Beam Electron Diffraction and Its Application to Multi-Layer Films. *Materia Japan*, 34(7): 837-842.
- Tang, M.H., Guo, J., Chen, M.Z., 2015. Introduction to Electron Microscopy 3D Reconstruction and Its Application in Materials Science. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 34(2): 142-148(in Chinese with English abstract).
- Tang , X., 2019. A Method of TEM Sample Preparation for the Biomimetic Synthesis of Magnetoferritin Nanoparticles. China National Invention Patent: CN109239113B (in Chinese).
- Tang, X., Li, Q. L., Zhang, B., et al., 2020. The Chemical State and Occupancy of Radiogenic Pb, and Crystallinity of Rw-1 Monazite Revealed by XPS and TEM. *Minerals*, 10(6): 504. https://doi.org/10.3390/min10060504
- Tang , X., Liu , C.P., Deng , Q.S., 2020a. A Vacuum Storage Device for Samples at Micrometer and Nanometer Scale. China National Invention Patent: CN111307847B (in Chinese).
- Tang , X., Lu , Y., Li , Q.L., et al., 2020b. A Pretreatment Device for Transmission Electron Microscopy Specimens and Specimen Holders. China National Invention Patent: CN111293020B (in Chinese).
- Taylor, L. A., Pieters, C. M., Britt, D., 2016. Evaluations of Lunar Regolith Simulants. *Planetary and Space Sci-*

*ence*, 126: 1-7. https://doi. org/10.1016/j. pss.2016.04.005

- Thomas, J. M., Simpson, E. T., Kasama, T., et al., 2008. Electron Holography for the Study of Magnetic Nanomaterials. Accounts of Chemical Research, 41(5): 665– 674. https://doi.org/10.1021/ar700225v
- Thomson, G.P., Reid, A., 1927. Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film. *Nature*, 119(3007): 890-890.
- Thomson, M.G.R., Zeitler, E., 1970. Scanning Transmission Electron Microscopy. I and II. *Optik*, 31: 258–280.
- Tian, N., Yang, Y. H., Liu, D. M., et al., 2018. High Anisotropy in Tubular Layered Exfoliated KP15. ACS Nano, 12(2): 1712-1719. https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08368
- Tonomura, A., 1999. Electron Holography(2nd Ed.). Springer Science Press, Berlin, 70.
- Trachenko, K., Dove, M. T., Salje, E. K. H., 2003. Large Swelling and Percolation in Irradiated Zircon. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(2): L1–L7. https://doi. org/10.1016/j.wneu.2014.06.038
- Treacy, M. M. J., Howie, A., Wilson, C. J., 1978. Z Contrast of Platinum and Palladium Catalysts. *Philosophical Magazine* A, 38(5): 569-585. https://doi.org/ 10.1080/01418617808239255
- Ueno, Y., Ono, S., Rumble, D., et al., 2008. Quadruple Sulfur Isotope Analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New Evidence for Microbial Sulfate Reduction in the Early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(23): 5675-5691. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.026
- Urban, K. W., 2008. Studying Atomic Structures by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy. Science, 321(5888): 506-510. https://doi.org/ 10.1126/science.1152800
- Utsunomiya, S., Palenik, C. S., Valley, J. W., et al., 2004. Nanoscale Occurrence of Pb in an Archean Zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(22): 4679-4686.
- Vatter, I. A., Titchmarsh, J. M., 1989. Measurement of Grain-Boundary Segregation by STEM-EDX Analysis. Ultramicroscopy, 28(1-4): 236-239. https://doi.org/ 10.1016/0304-3991(89)90301-x
- von Borries, B., Ruska, E., Ruska, H., 1938. Bakterien Und Virus in Übermikroskopischer Aufnahme. *Klinische Wochenschrift*, 17(27): 921-925 (in German). https:// doi.org/10.1007/bf01775798
- Wacey, D., Kilburn, M.R., Saunders, M., et al., 2011. Microfossils of Sulphur-Metabolizing Cells in 3.4-Billion-Year-Old Rocks of Western Australia. *Nature Geosci*ence, 4(10): 698-702. https://doi.org/10.1038/

ngeo1238

- Walter, M. J., Kohn, S. C., Araujo, D., et al., 2011. Deep Mantle Cycling of Oceanic Crust: Evidence from Diamonds and Their Mineral Inclusions. Science, 334 (6052): 54-57. https://doi.org/10.1126/science.1209300
- Wang, L.H., Han, X.D., Liu, P., et al., 2010. In Situ Observation of Dislocation Behavior in Nanometer Grains. *Physical Review Letters*, 105(13): 135501. https://doi. org/10.1103/physrevlett.105.135501
- Wang, L., Xie, R., Chen, B., et al., 2020a. In-Situ Visualization of the Space-Charge-Layer Effect on Interfacial Lithium-Ion Transport in All-Solid-State Batteries. Nature Communications, 11(1): 5889. https://doi.org/ 10.1038/s41467-020-19726-5
- Wang, S. B., Zeng, Q. W., Liu, D. M., et al., 2020b. Giant Topological Hall Effect and Superstable Spontaneous Skyrmions below 330 K in a Centrosymmetric Complex Noncollinear Ferromagnet NdMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. ACS Applied Materials & Interfaces, 12(21): 24125-24132. https://doi.org/10.1021/acsami.0c04632
- Wang, Y.C., Xie, D.G., Ning, X.H., et al., 2015. Thermal Treatment-Induced Ductile-to-Brittle Transition of Submicron-Sized Si Pillars Fabricated by Focused Ion Beam. *Applied Physics Letters*, 106(8): 081905. https://doi.org/10.1063/1.4913241
- Wei, L. Y., Li, T., 1997. Ultramicrotomy of Powder Material for TEM/STEM Study. Microscopy Research and Technique, 36(5): 380-381. https://doi.org/10.1002/ (SICI)1097-0029(19970301)36: 5< 380: AID-JEMT7>3.0.CO;2-P
- Whitehouse, M.J., Kusiak, M.A., Wirth, R., et al., 2017. Metallic Pb Nanospheres in Ultra-High Temperature Metamorphosed Zircon from Southern India. *Mineralogy and Petrology*, 111(4): 467–474. https://doi.org/10.1007/ s00710-017-0523-1
- Williams, D.B., Carter, C.B., 2009. Transmission Electron Microscopy (3rd Ed.). Springer Science Press, New York.
- Wirth, R., 2004. Focused Ion Beam (FIB): A Novel Technology for Advanced Application of Micro- and Nanoanalysis in Geosciences and Applied Mineralogy. *European Journal of Mineralogy*, 16(6): 863-876. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0863
- Wirth, R., Kaminsky, F., Matsyuk, S., et al., 2009. Unusual Micro- and Nano-Inclusions in Diamonds from the Juina Area, Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, 286 (1-2): 292-303. https://doi. org/10.1016/j.

epsl.2009.06.043

- Wirth, R., Vollmer, C., Brenker, F., et al., 2007. Inclusions of Nanocrystalline Hydrous Aluminium Silicate "Phase Egg" in Superdeep Diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil). *Earth and Planetary Science Letters*, 259 (3-4): 384-399. https://doi. org/10.1016/j. epsl.2007.04.041
- Xie, S.K., 2012. The Development History of Chinese Transmission Electron Microscope. *Physics*, 41(6): 401-406 (in Chinese).
- Xu, T., Sun, J., Sun, L.T., 2012. Progress in Dynamic In Situ Electron Microscopy. *Progress in Physics*, 32(3): 115– 134(in Chinese with English abstract).
- Yajima, Y., 2001. High Resolution Lorentz Scanning Transmission Electron Microscopy and Its Application. Experimental Methods in the Physical Sciences, 36: 195– 226. https://doi.org/10.1016/s1079-4042(01)80041-2
- Yamazaki, T., Watanabe, K., Kikuchi, Y., et al., 2000. Two-Dimensional Distribution of as Atoms Doped in a Si Crystal by Atomic-Resolution High-Angle Annular Dark Field STEM. *Physical Review B*, 61(20): 13833– 13839. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.13833
- Yan, X.X., Liu, C.Y., Gadre, C.A., et al., 2021. Single– Defect Phonons Imaged by Electron Microscopy. Nature, 589: 65-69. https://doi.org/10.1038/s41586– 020-03049-y
- Yang, Q., Huang, W.Z., Zheng, Y.F., et al., 2012. A New Method for Preparing Cross-Sectional TEM Specimens. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A (Physical Testing)*, 48(2): 91-94, 119(in Chinese with English abstract).
- Yang, W., Hu, S., Zhang, J. C., et al., 2015. NanoSIMS Analytical Technique and Its Applications in Earth Sciences. Science China Earth Sciences, 58(10): 1758– 1767. https://doi.org/10.1007/s11430-015-5106-6
- Yang, J., Zhang, C., Miyahara, M., et al., 2019. Evidence for Early Impact on a Hot Differentiated Planetesimal from Al-Rich Micro-Inclusions in Ungrouped Achondrite Northwest Africa 7325. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 258: 310-335. https://doi. org/10.1016/j. gca.2019.03.010
- Yao , J.E., 1974. The New Development of Electron Microscopy. *Physics*, 3(3): 158-169 (in Chinese).
- Yazdi, S., Kasama, T., Beleggia, M., et al., 2015. Towards Quantitative Electrostatic Potential Mapping of Working Semiconductor Devices Using Off-Axis Electron Holography. *Ultramicroscopy*, 152: 10-20. https://doi.org/ 10.1016/j.ultramic.2014.12.012

- Yoshizawa, N., Tanaike, O., Hatori, H., et al., 2006. TEM and Electron Tomography Studies of Carbon Nanospheres for Lithium Secondary Batteries. *Carbon*, 44 (12): 2558-2564. https://doi. org/10.1016/j. carbon.2006.05.041
- Yucelen, E., Lazic, I., Bosch, E.G.T., 2018. Phase Contrast Scanning Transmission Electron Microscopy Imaging of Light and Heavy Atoms at the Limit of Contrast and Resolution. *Scientific Reports*, 8(1): 2676. https://doi. org/10.1038/s41598-018-20377-2
- Zankel, A., Kraus, B., Poelt, P., et al., 2009. Ultramicrotomy in the ESEM, a Versatile Method for Materials and Life Sciences. *Journal of Microscopy*, 233(1): 140–148. https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2008.03104.x
- Zemlin, F., 1994. Expected Contribution of the Field-Emission Gun to High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *Micron*, 25(3): 223-226. https://doi. org/10.1016/0968-4328(94)90026-4
- Zhang, B., Wang, X. P., Shen, Z. J., et al., 2016a. Vacancy Structures and Melting Behavior in Rock-Salt Ge-Sb-Te. *Scientific Reports*, 6: 25453. https://doi.org/ 10.1038/srep25453
- Zhang, B., Zhang, W., Shen, Z.J., et al., 2016b. Element– Resolved Atomic Structure Imaging of Rocksalt Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Phase–Change Material. Applied Physics Letters, 108(19): 191902. https://doi.org/10.1063/ 1.4949011
- Zhang, H., Menguy, N., Wang, F.X., et al., 2017. Magnetotactic Coccus Strain SHHC-1 Affiliated to Alphaproteobacteria Forms Octahedral Magnetite Magnetosomes. Frontiers in Microbiology, 1(8): 969. https:// doi.org/10.3389/fmicb.2017.00969
- Zhang, J.F., Green, H.W., 2007. On the Deformation of UHP Eclogite: From Laboratory to Nature. International Geology Review, 49(6): 487-503. https://doi.org/ 10.2747/0020-6814.49.6.487
- Zhang, A.C., Kawasaki, N., Bao, H., et al., 2020. Evidence of Metasomatism in the Interior of Vesta. Nature Communications, 11(1): 1289. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15049-7
- Zhang, Q., Liu, Q. S., Roberts, A. P., et al., 2019. Mechanism for Enhanced Eolian Dust Flux Recorded in North Pacific Ocean Sediments since 4.0 Ma: Aridity or Humidity at Dust Source Areas in the Asian Interior? *Geology*, 48(1): 77-81. https://doi.org/10.1130/G46862.1
- Zhang, X.Z., 2006. Electron Microscopy and Analysis. Tsinghua University Press, Beijing (in Chinese).

Zhang, Z. G., Jiang, Z. C., 1993. Nano-Level Ore Deposit

Research—A New Promising Branch of Geoscience. *Mineral Resource and Geology*, 7(3): 161–165 (in Chinese with English abstract).

- Zhong, X.Y., Chen, Y.C., Tai, N.H., et al., 2008. Effects of Pretreatments on the Growth Mechanisms of Ultra-Nanocrystalline Diamond Films: A Chemical Bonding Mapping Approaching. *Microscopy and Microanalysis*, 14(S2): 1406-1407. https://doi. org/10.1017/ s1431927608085851
- Zhong, Z., Goris, B., Schoenmakers, R., et al., 2017. A Bimodal Tomographic Reconstruction Technique Combining EDS-STEM and HAADF-STEM. Ultramicroscopy, 174: 35-45. https://doi. org/10.1016/j. ultramic.2016.12.008
- Zhu, J., Yu, R., 2013. Experimental Measurements and Theoretical Calculations of the Atomic Structure of Materials with Sub-Angstrom Resolution and Picometer Precision. *Chinese Science Bulletin*, 58(35): 3717-3721(in Chinese with English abstract).
- Zhu, Y., Inada, H., Nakamura, K., et al., 2009. Imaging Single Atoms Using Secondary Electrons with an Aberration-Corrected Electron Microscope. *Nature Materials*, 8(10): 808-812. https://doi. org/10.1038/ nmat2532
- Zuo, J. M., Gao, M., Tao, J., et al., 2004. Coherent Nano-Area Electron Diffraction. *Microscopy Research and Technique*, 64(5/6): 347-355. https://doi.org/ 10.1002/jemt.20096

# 附中文参考文献

- 陈天虎,陈骏,季峻峰,等,2005.洛川黄土纳米尺度观察:纳米 棒状方解石.地质论评,51(6):713-718,i0005-i0006.
- 陈天虎, Xu, H.F., 季峻峰, 等, 2003. 黄土中强磁性矿物透 射电子显微镜观察和成因分析. 科学通报, 48(17): 1883-1889.
- 陈鑫峰, 王泽朝, 钟虓䶮, 2018. 能量过滤透射电子显微学的发展与现状. 电子显微学报, 37(5): 540-548.
- 杜会静,2005.纳米材料检测中透射电镜样品的制备.理化 检验(物理分册),41(9):463-466,474.
- 付琴琴, 单智伟, 2016. FIB-SEM 双束技术简介及其部分应 用介绍. 电子显微学报, 35(1): 81-89.
- 谷立新,李金华,2020.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.矿物岩石地球化学通报, 39:1-22.
- 韩伟,肖思群,2013.聚焦离子束(FIB)及其应用.中国材料 进展,32(12):716-727.
- 韩晓东,张泽,2010. 原子点阵分辨率下的原位力学性能实验. 电子显微学报, 29(3):191-212.

- 何宏平,朱建喜,陈锰,等,2020. 矿物结构与矿物物理研究 进展综述(2011~2020年). 矿物岩石地球化学通报,39 (4):697-713.
- 黄兰友,王克定,金鹤鸣,等,1981.DX-4透射式电子显微 镜设计与调试.仪器仪表学报,2(2):1-9.
- 贾志宏,丁立鹏,陈厚文,2015.高分辨扫描透射电子显微 镜原理及其应用.物理,44(7):446-452.
- '据宜文,黄骋,孙岩,等,2018.纳米地球科学:内涵与意义.地 球科学,43(5):1367-1383.
- 李超,杨光,2014.扫描透射电子显微镜及电子能量损失谱 的原理及应用.物理,43(9):597-605.
- 李斗星,2004a. 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.电子显微学报,23(3):269-277.
- 李斗星,2004b. 透射电子显微学的新进展ⅡZ衬度像、亚埃透射电子显微学、像差校正透射电子显微学. 电子显微学报,23(3):278-292.
- 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. 中国科学(地球科学), 45(9): 1359-1382.
- 李秋立,杨蔚,刘宇,等,2013.离子探针微区分析技术及其 在地球科学中的应用进展.矿物岩石地球化学通报, 32(3):310-327.
- 潘永信,邓成龙,刘青松,等,2004. 趋磁细菌磁小体的生物矿化 作用和磁学性质研究进展.科学通报,49(24):2505-2510.
- 秦善,王汝成,2004.钙钛矿(ABX<sub>3</sub>)型结构畸变的几何描述 及其应用.地质学报,78(3):345-351.
- 申婷婷,张立飞,陈晶,2016.俯冲带蛇纹岩的变质过程.岩 石学报,32(4):1206-1218.
- 唐明华,郭军,陈木子,2015. 透射电子显微镜三维重构技术 及其在材料研究领域的应用.电子显微学报,34(2): 142-148.
- 唐旭,2019. 仿生合成的磁性铁蛋白纳米颗粒的透射电镜样 品制备方法.中国发明专利:CN109239113B.
- 唐旭,刘程鹏,邓青松,2020a.微纳尺度样品真空存储装置.中国发明专利:CN111307847B.
- 唐旭, 卢岳, 李秋立, 等, 2020b. 透射电子显微镜样品和样品杆的预处理装置. 中国发明专利:CN111293020B.
- 谢书堪,2012.中国透射式电子显微镜发展的历程.物理, 41(6):401-406.
- 徐涛,孙俊,孙立涛,2012.原位动态电子显微学研究进展. 物理学进展,32(3):115-134.
- 杨倩,黄宛真,郑遗凡,等,2012.一种制备透射电镜截面样 品的新方法.理化检验(物理分册),48(2):91-94,119.
- 姚骏恩, 1974. 电子显微镜的新发展. 物理, 3(3): 158-169.
- 章晓中,2006. 电子显微分析. 北京:清华大学出版社.
- 章振根,姜泽春,1993.纳米矿床学 —— 一门有前途的新科 学.矿产与地质,7(3):161-165.
- 朱静, 于荣, 2013. 亚埃分辨与皮米精度原子结构的实验测 量与计算. 科学通报, 58(35): 3717-3721.