分析電子顕微鏡を用いた粘土鉱物の 化学組成分析における問題点

岡 田 清・坂 本 尚 史*・林 久 人**

Some Problems on Chemical Composition Analysis of Clay Minerals
by Analytical Transmission Electron Microscope

Kiyoshi OKADA, Takabumi SAKAMOTO* and Hisato HAYASHI**

Abstract

Chemical compositions of kaolinite, crocidolite, chlorite, sepiolite, chrysotile, beidelite and montmorillonite were analysed by analytical transmission electron microscope (AEM) and were compared with their bulk compositions measured by wet chemical method. Most of the data by AEM using approximately 10 nm probe size showed apparently richer in SiO₂ than those by wet chemical method. No significant influence by K-factors of water was recognized by the comparison of the data of kaolinite and metakaolinite, which was prepared by dehydration of kaolinite. Data by picture mode for approximately 0.2 μm $\times$ 0.2 μm region for kaolinite showed in good agreement with ideal composition whereas data by spot mode analysed in the same region showed apparently SiO₂ rich composition, and were scattered very widely among particles. This anomaly in spot mode data was considered to be due to the channeling effect and possibly to the contamination and/or damage for the specimen by the incident electron beam.

1. は じ め に

粘土鉱物のように微細な粒子を研究するうえで、それらの粒内の微小領域のキャラクタリゼーションには透過型分析電子顕微鏡(AEM)の利用が不可欠である。粘土鉱物は一般に薄い板状や細い針状の粒子形態を呈するため、薄膜試料で用いられる薄膜近似法¹⁾が適用可能なことが多い。この定量法は薄膜状の試料に微小径の電子線を照射した際には、バルク試料で必要とな

る原子番号(Z), 吸収(A), 蛍光励起(F)のZAF補正を特定の元素対に対して固有の定数(これをK因子と呼ぶ)として取り扱うことができることを利用しており、検量線を必要としない standardless の分析法である点で実用的である。K因子は理論的に計算することが可能であるが、その値は用いるエネルギー分散型X線検出器(EDS)の窓材による吸収などの影響により変化する。また、同種の検出器でもその厚さは個々に少しずつ異なると考えられるので、正確には個々の検出器に固有の装置定数と言える。Siを基準にすると、K

平成元年9月30日受付, 平成元年12月19日受理

東京工業大学工学部無機材料工学科

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo.

*岡山理科大学理学部地学教室

Faculty of Liberal Arts and Science, Okayama University of Science, 1-1, Ridai-cho, Okayama.

**秋田大学鉱山学部資源地学研究施設

Research Institute of Natural Resources, Mining College, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita.

因子はそれよりも重元素側では1から余り大きく変化しないが、軽元素側では吸収の影響を著しく受けるためAlからMgさらにNaと原子番号が小さくなるに従って1よりも大きな値を取るようになる。このため、それらの元素濃度を精度よく定量分析するためには、計算に用いるK因子の値が適切かどうかが非常に大きな問題となる。粘土鉱物は SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O などの各成分の様々な組合せよりなり、しかも薄片状の試料が得られやすいため、軽元素のK因子を求めるための標準物質として適していると考えられる。そこで、幾つかの粘土鉱物（但し、クロシドライトは角閃石族に属し、粘土鉱物ではない）に対して、AEMを用いて組成分析した結果、及びその際の問題点について報告する。

2. 実験方法

分析に用いたのは、 SiO_2 - Al_2O_3 系の試料として江原

（兵庫県）産、関白（栃木県）産と米国 Georgia (KGa-1) 産のカオリナイト、 SiO_2 - Fe_2O_3 - Na_2O 系の試料として南アフリカ Kuruman 鉱山（M グレード）産のクロシドライト、 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO 系の試料として鰐淵（島根県）産の緑泥石、 SiO_2 - MgO - Fe_2O_3 系の試料として青函トンネル産の鉄を固溶したセピオライト、 SiO_2 - MgO 系の試料としてカナダ Cassier 鉱山（AA グレード）産のクリソタイル、 SiO_2 - Al_2O_3 -(Na_2O , K_2O , CaO)系の試料として佐野鉱山（長野県）産のバイデライト、 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - CaO 系の米国 Cheto 産と SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - Na_2O 系の月布（山形県）産のモンモリロナイトである。Table 1 にそれらのバルクの化学分析値を示す。そのほか、結晶水がK因子に及ぼす影響について検討するため、関白産カオリナイトを700°C 12 h 加熱処理して無水物のメタカオリナイトとした試料も用意した。

測定に用いたAEM装置の構成は、(1)：日本電子（株）のJEM 2000FX型TEMにTracor Northern社

Table 1. Bulk chemical compositions of specimens

Specimen	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
SiO_2	44.17	43.59	50.21	30.91	52.17	40.85	45.27	48.24	54.58
TiO_2	0.03	1.52	0.03	0.12	0.20	—	0.09	0.02	0.02
Al_2O_3	36.70	39.74	0.49	21.18	1.47	0.95	26.62	17.01	22.76
Fe_2O_3	0.21	0.24*	17.81	4.59	8.16	2.24	0.08	0.81	0.84
FeO	nd		18.46	0.18	1.43	0.15	nd	0.15	0.51
MnO	nd	—	0.05	0.18	0.09	0.07	nd	0.00	0.01
MgO	0.06	0.02	3.35	29.45	18.28	41.38	1.13	4.05	2.26
CaO	0.36	0.02	0.91	0.20	0.11	0.11	1.81	3.03	0.37
Na_2O	0.87	0.06	5.63	0.44	0.12	0.03	0.49	0.34	2.06
K_2O	0.20	nd	0.09	tr	0.15	0.01	0.63	0.16	0.05
Cr_2O_5	nd	nd	nd	nd	nd	0.10	nd	nd	nd
P_2O_5	0.004	nd	—	nd	nd	—	—	nd	nd
$\text{H}_2\text{O}(+)$	16.86	14.93 [#]	3.04	11.89	9.38	12.77	16.02	8.59	5.80
$\text{H}_2\text{O}(-)$	0.92		0.39	1.53	8.29	0.98	7.93	17.21	10.74
Total	100.38	100.18	100.41	100.39	99.85	99.64	100.07	99.61	100.00
Supplier	T. Matsuda	N. Kihyama	H. Hayashi	S. Shimoda	T. Sakamoto	H. Hayashi	T. Matsuda	Y. Uno	Y. Uno

Specimen No. ; (1) : Kaolinite (Ebara), (2) : Kaolinite (Georgia, KGa-1), (3) : Crocidolite (Kuruman, M), (4) : Chlorite (Wanibuchi), (5) : Sepiolite (Seikan), (6) : Chrysotile (Cassier AA), (7) : Beidellite (Sano), (8) : Montmorillonite (Cheto), (9) : Montmorillonite (Tsukinuno).

* : total iron oxide, # : total H_2O .

のUTW (Ultra thin window)型EDSとTN-5500 (SMTFまたはSQMTFプログラム)分析器, (2): JEM 2000FX型TEMにLINK社のBe型EDSとAN-10000分析器,の組合せである。また,比較実験のため, (3): JEM 2000EX型TEM-Be型EDS-TN-2000分析器(東工大)と(4): JEM 2000EX型TEM-Be型EDS-LINK社のQ-200分析器(岡山理大)も併せて使用した。分析は200 kVの加速電圧, ~10 nmのビーム径, 100秒の定時法の条件で行った。試料の厚さによる影響について検討するため, 鏡下で電子線がよく透過して見える薄い粒子だけでなく, あまり透過しない厚い粒子についても分析した。なお, 各粒子の厚さは観測された全X線強度に比例すると仮定し, 評価した。また, 一部の粒子についてはそれらの粒内での組成分布について調べるため, 1つの粒子で3カ所, 場所を変えて分析し, それらの組成を比較した。このようにして, それぞれ各試料毎に10~数十点の分析を行い, その平均値と分布とを求めた。

3. 結果と考察

Table 2に各試料の平均の分析値と標準偏差を, Fig. 1には各試料の SiO_2 の分析値の頻度分布をそれぞれ示した。まず全般的にバルクの値とAEMの値とを比べると, SiO_2 についてはAEMの値の方が高く, 一方, Al_2O_3 や MgO では低く, Fe_2O_3 についてはほぼ一致する, 傾向が明らかであった。そこで, このようにバルクとAEMの分析結果が明らかに異なった値を示した原因を中心に考察してみる。

3.1 積分強度算出法の問題点

AEMで定量分析するためには, その積分強度が正確に求められなくてはならない。その際に特に問題となるのは, バックグラウンドの決定法と重なりのあるピークの分離法である。初期の定量プログラムでは, 各成分ごとにピークを挟む2カ所でバックグラウンドを求め, この間を直線で結んで強度を求めている。この方法ではピークが重なっていると, Fig. 2に示した

Fig. 1 Distribution of SiO_2 data for each specimen by AEM. Filled circle and error bar represent average value and corresponding standard deviation, respectively. Arrow represents bulk composition. Open circle and cross frame represent average value and range of data for each grain.

Table 2. Chemical compositions of the specimens by AEM and conventional method

Specimen	Kaolinite (Ebara)				Crocidolite (Kuruman M)			Chlorite (Wanibuchi)		
	bulk	SMTF	SQMTF	LINK	bulk	SMTE	LINK	bulk	SMTF	LINK
SiO ₂	54.04	58.4(43)	58.7(46)	63.4(79)	50.70	55.5(8)	53.3(12)	35.62	38.9(28)	33.2(42)
TiO ₂	—	—	—	—	0.03	—	0.0(2)	—	—	—
Al ₂ O ₃	44.90	41.0(45)	41.3(46)	36.6(79)	0.49	1.0(2)	-0.4(3)	24.41	26.4(25)	25.1(28)
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	38.70	35.2(18)	37.3(12)	5.52	6.0(21)	5.5(18)
MgO	—	—	—	—	3.38	3.1(5)	3.7(7)	33.94	27.4(50)	36.3(31)
CaO	—	—	—	—	0.92	0.3(1)	0.2(2)	—	—	—
Na ₂ O	1.06	0.6(4)	0.1(1)	—	5.69	4.9(8)	5.9(9)	0.51	1.3(4)	—
K ₂ O	—	—	—	—	0.09	—	0.0(1)	—	—	—

Specimen	Sepiolite (Seikan)			Chrysotile (Cassier AA)			Beidelite (Sano)		
	bulk	SMTF	LINK	bulk	SMTF	LINK	bulk	SMTF	LINK
SiO ₂	63.43	74.7(39)	71.7(47)	47.64	—	62.3(53)	59.47	63.9(26)	70.4(68)
TiO ₂	0.24	—	0.2(4)	—	—	0.0(3)	0.12	—	0.0(2)
Al ₂ O ₃	1.79	0.7(4)	0.3(6)	1.11	—	1.4(11)	34.97	33.1(20)	30.0(59)
Fe ₂ O ₃	11.85	11.0(21)	11.0(22)	2.81	—	1.6(11)	0.11	0.4(1)	0.1(2)
MgO	22.22	13.6(23)	17.5(39)	48.26	—	37.2(46)	1.48	1.8(2)	0.2(8)
CaO	0.13	—	0.1(2)	0.13	—	0.3(6)	2.38	tr	0.0(1)
Na ₂ O	0.15	—	-1.0(16)	0.03	—	-2.7(13)	0.64	0.5(2)	-0.8(11)
K ₂ O	0.18	—	0.1(2)	0.01	—	-0.1(6)	0.83	0.4(10)	0.2(5)

Specimen	Montmorillonite (Cheto)			Montmorillonite (Ts)		
	bulk	SMTF	LINK	bulk	SMTF	LINK
SiO ₂	65.34	73.0(42)	74.8(43)	65.36	71.5(34)	74.4(46)
TiO ₂	0.03	—	0.1(1)	0.02	—	0.1(1)
Al ₂ O ₃	23.04	17.2(18)	18.1(29)	27.25	21.9(21)	22.5(35)
Fe ₂ O ₃	1.33	1.7(8)	0.9(5)	1.69	1.6(3)	1.3(5)
MgO	5.49	4.9(11)	4.4(11)	2.71	3.4(6)	1.8(8)
CaO	4.10	1.8(6)	1.7(5)	0.44	0.2(1)	0.1(1)
Na ₂ O	0.46	1.4(11)	-0.1(4)	2.47	1.4(8)	-0.2(2)
K ₂ O	0.22	0.03(3)	0.0(1)	0.06	—	0.1(1)

ように、図中のハッチした領域を無視することになる。これは、大きな強度の成分の面積が相対的により一層大きくなる結果をもたらす。つまり、K 因子が見かけ上大きくなり、しかもその組成比により少しずつ変化する。これに対して、最近の定量プログラムでは、バックグラウンド、ピークともパターンフィッティング法を用いているため、そのような問題に対して正確な

対応が可能である。今回用いた装置のうち、Tracor Northern のプログラムは 2 つともパターンフィッティング法であったのに対して、LINK のそれは前者の方法であった。このため、同一試料を分析した場合にも外の 2 つのものに比べ、明らかに SiO₂ が多くなる傾向であった。そこで、このデータについてはこの後の議論の対象とはしないことにした。

Fig. 2 Influence of background for integrated intensity of partially overlapped peaks. Hatched region for each peak was ignored by the method (left side) whereas good result was obtained by the pattern fitting method (right side).

3.2 水の影響

今回用いた試料はいずれも比較的多量の水を結晶水または層間水などの形で含んでいる。これがK因子の値に影響している可能性が考えられるので、未処理試料と同様に加熱処理した試料について組成分析し、比較した。Fig. 3にその結果を示す。平均の組成は未処理の試料で、 SiO_2 が 56.4(41), Al_2O_3 が 43.6(41) wt%であったのに対して、加熱処理試料では SiO_2 が 55.7(28), Al_2O_3 が 44.3(28) wt%であった。このように、両者の分析値には有意な差は認められなかったことから、水の存在によるK因子への影響は考慮しなくても良いと判断した。

3.3 K因子の吟味

まず、今回求められたAEMのデータとバルクの化学分析値とから、(1)式を用いてK因子を計算し直してみた。

$$K_{\text{new}} = \frac{K_{\text{old}} \cdot (w_{\text{XO}}/w_{\text{SiO}_2})^{\text{bulk}}}{(w_{\text{XO}}/w_{\text{SiO}_2})^{\text{AEM}}} \quad (1)$$

Table 3にその結果を示す。最もデータ数の多いAlのK因子の値を見ると、緑泥石以外の場合にはいずれも理論的に求められたK因子の0.990(TN)または1.210(LINK)よりも明らかに大きくなることが分かった。Fe, Mg, Naについても同様の結果である。理論的にはK因子は(2)式より算出される。

$$K_{\text{X, Si}} = \frac{[M_{\text{X}} \cdot Q_{\text{Si}} \cdot F_{\text{Si}} \cdot a_{\text{Si}} / (M_{\text{Si}} \cdot Q_{\text{X}} \cdot F_{\text{X}} \cdot a_{\text{X}})] \cdot [\exp - \{(\mu/\rho)_{\text{w, Si}} \cdot \rho_{\text{w}} \cdot t_{\text{w}}\}]}{[\exp - \{(\mu/\rho)_{\text{w, X}} \cdot \rho_{\text{w}} \cdot t_{\text{w}}\}]} \quad (2)$$

ここで、Mは原子量、Qはイオン化断面積、Fは蛍光

Fig. 3 Distribution of SiO_2 data for kaolinite and metakaolinite of Kanpaku, Tochigi, Japan. Open and filled circles represent the average values of all data and hatched data, respectively. Error bars represent their standard deviations.

収率、 a は特性X線の発生割合、 $\exp$ の項は検出器の窓での吸収の補正で (μ/ρ) は質量吸収係数、 ρ は密度、 t はその厚さである。Q, F, a を求めるには更に各々の計算式²⁾があるが、その中には一義的には決まらない定数項が存在する。そこで、これらにどんな値を用いるかによって若干K因子の値は異なる(実際、各メーカーによって幾分異なるようである)。あとは加速電圧と検出器の窓部分の吸収効果が求まれば、K因子が計算できる。Fig. 4には加速電圧200 kVの時、Tracor Northern社のBe型EDSに対してBe膜の厚みを変数として各元素のK因子を計算した結果を示した。Be膜が厚くなると、軽元素側の吸収が著しくなるため、Al, Mg, Naと原子番号が小さくなるに従ってK因子は大きくなる。特に、MgとNaではK因子の変化は著しい。例えば、Be膜厚が7.5 μm から $\pm 1 \mu\text{m}$ 変わるだけで、 $K_{\text{Mg, Si}}$ は1.30から1.40、 $K_{\text{Na, Si}}$ は1.83から2.13まで変わってしまう。一方、AlではK因子はBe膜厚に伴って増加はするが、その変化は少ない。Table 3に示したLINKのAlに対する K_{new} の値をこれに当てはめると、Be膜厚は数十 μm 程度でなくてはならないことになり、現実離れた値となる。また、 $K_{\text{Fe, Si}}$ と $K_{\text{Al, Si}}$ ではFig. 4から明らかなように窓

Table 3. Recalculation of K-factors using AEM and bulk composition data

Tracor Northern (SMTF)

Element	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
K (old)	1	0.990	1.218	1.028	0.960	1.206	0.978
Kaolinite (Ebara)	1	1.172	—	—	—	—	—
Crocidolite	1	—	1.467	—	—	1.533	—
Chlorite	1	0.998	—	1.390	—	—	—
Sepiolite	1	—	1.540	1.971	—	—	—
Beidelite	1	1.126	—	—	—	—	—
Mont. (Cheto)	1	1.484	—	—	—	—	—
Mont. (Ts)	1	1.348	—	—	—	1.93(40)	—
K (new)	1	1.23(17)	1.50(4)	1.68(29)	—	2.33	—

LINK

Element	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
K (old)	1	1.210	1.149	1.650	0.929	2.643	0.952
Kaolinite (Ebara)	1	1.746	—	—	—	—	—
Crocidolite	1	—	1.251	—	—	2.680	—
Chlorite	1	1.201	—	1.717	—	—	—
Sepiolite	1	—	1.399	2.365	—	—	—
Chrysotile	1	—	—	2.797	—	—	—
Beidelite	1	1.670	—	—	—	—	—
Mont. (Cheto)	1	1.760	—	—	—	—	—
Mont. (Ts)	1	1.668	—	—	—	—	—
K (new)	1	1.61(21)	1.33(7)	2.29(44)	—	2.68	—

* $K(\text{new}) = K(\text{old}) \times (W_{\text{Xo}}/W_{\text{SiO}_2})^{\text{bulk}} / (W_{\text{Xo}}/W_{\text{SiO}_2})^{\text{AEM}}$

(): Standard deviation

材の膜厚に対して逆の相関を示すはずなのに、Table 3の計算では同じようにK因子を大きくしなくてはならない結果である。これらのことを考慮すると、Table 3に示した K_{new} 値の妥当性には疑問が生じる。

3.4 その他の因子

AlのK因子について更に詳細に検討するため、日本電子(株)及び東工大の2カ所で、同一試料(Georgia産カオリナイト:KGa-1)を用いて測定を行った。その結果をFig. 5に示す。その際、スポットモードだけでなく0.2 μm 程度の領域を面分析モードで分析した。Fig. 5より明らかなように、スポットモードでは分析値は幅広い分布を示し、かつ平均値はいずれも理想値より SiO_2 リッチとなった。一方、面分析モードで測

定したデータはカオリナイトの理想値と良く一致し、しかもそれらの分布の標準偏差値は $\pm 1 \text{ wt}\%$ 程度とスポットモードのそれよりも小さくなった。これらの計算には各々の装置に対して理論的に算出されたK因子をそのまま用いている。ちなみに、日本電子(株)の装置では0.990、東工大の装置では1.162である。この結果は、先ほどより問題があると考えていた理論的に導いたK因子が少なくともAlに関してはほぼ正しいということの意味している。ただし、スポットモードで得られた分析値は面分析モードのそれより明らかに少し SiO_2 リッチとなっていることが分かる。両者の分析値に影響すると考えられる因子としては、チャンネルリング効果と電子線照射による試料へのコンタミネーションやダメージの影響が挙げられる。

Fig. 4 Calculated K-factor for some elements as a function of the thickness of Be window in EDS made by Tracor Northern Co. at an accelerating voltage of 200 kV. K-factors are usually calculated by standard thickness of 7.5 μm for window.

ある結晶中の特定の原子面列が入射電子線に平行に位置していると、その元素の特性 X 線は強めあって、見かけよりも強い強度を示す現象が知られており、これはチャンネルリング効果³⁾と呼ばれている。Spence と Taft⁴⁾はこの現象を利用すれば特定のサイトに含まれる微量元素のサイト占有率を求めることが可能なことを示し、これを ALCHEMI (Atom Location by Channelling Enhanced Microanalysis) 法と呼んだ。以後、長石⁵⁾、オリビン⁶⁾、スピネル⁷⁾、化合物半導体⁸⁾、セラミックス⁹⁾、合金¹⁰⁾など多くの結晶で ALCHEMI 法を用いたサイト占有率の解析結果が報告されている。今回測定した試料の多くは板状晶でそのままの観察状態で電子線回折しても (001) の網目パターンが得られることが多い。つまり、入射電子線は結晶の c^* 軸に平行になりやすい。また、粘土鉱物の基本構造から

Fig. 5 Distribution of SiO_2 data of Georgia kaolinite (KGa-1) by two different AEM instruments using picture mode for 0.2 $\mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ region (left side) and spot mode (right side). Dashed line represents ideal value. Symbols used are same as Fig. 1.

考えると、 a 軸投影面には c^* 方向に四面体サイトと八面体サイトが順に並んだ配位をしている。(これが最も顕著なのは積層が完全なカオリナイトのような 2 八面体型で 1:1 型である。)これらの状況から、十分チャンネルリング効果が生じる可能性がある。Fig. 1 に示した SiO_2 の分析値をみると、データはバルクの値から SiO_2 に富む側に広がって分布している。また、カオリナイト、クロシドライト及び緑泥石で示した粒子ごとの分析値をみると、バルクの値に近い分析値を示す粒子とそれよりも SiO_2 に富む組成の粒子とが混在している。したがって、後者の粒子でチャンネルリング効果が起こっていると考えたとデータの解釈に都合がよい。

もう 1 つの可能性として、照射電子線による試料へのコンタミネーションやダメージによる影響が考えられる。粘土鉱物は結晶水を含んでおり、それらは数百度の温度で脱水する。また、熱伝導はそれほど高くない。このため、比較的電子線によるダメージを受けやすいことが知られている¹¹⁾。それらがどのように影響するか、今後、電子線照射条件と X 線強度比について詳細に検討する必要がある。

粘土鉱物試料で仮に一般的にチャンネルリング効果が

生じやすいとすると、それはプラスとマイナスの両面を持っている。プラスの面は、粘土鉱物中の四面体及び八面体サイトに存在する各陽イオンのサイト占有率が、この ALCHEMI 法を利用することにより決定できる可能性があることである。一方、マイナスの面というか注意しなくてはならないこととしては、スポットモードで測定した分析値についてはその都度チャンネリング効果の可能性を疑ってみなくてはいけない点である。電子線回折できれいな網目パターンが観察される粒子では、斜め照射法または試料ステージを傾斜させた状態で組成分析して、チャンネリング効果が起こっていないか検討することが必要である。むしろ、常に面分析モードでの測定を併用の方が賢明と言える。なお、面分析モードではビームの照射角が大きいため、スポットモードでチャンネリング効果が起こる条件でも、チャンネリング効果は起きない。

4. ま と め

種々の粘土鉱物試料に対して AEM による組成分析を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) ほとんどの試料で AEM の分析値のほうが湿式法で求めたバルク分析値よりも SiO_2 に富む値を示した。

(2) 試料中に含まれる結晶水などの水分が K 因子に与える影響について検討した結果、その影響は特に認められなかった。

(3) Georgia 産カオリナイトについて行った面分析モードでの測定値は、同一領域でのスポットモードの分析値が SiO_2 に富む組成となったのに対して、理想値と良く一致した。

(4) スポットモードでの SiO_2 に富む分析値はチャンネリング効果による Si 特性 X 線の強度上昇が原因ではないかと考えられたが、電子線照射によるコンタミネーションやダメージによる可能性もあり、今後その測定条件等について詳細に検討する必要がある。

なお、本論文は平成元年 1 月 26 日、27 日に日本電子(株)で行われた分析電子顕微鏡の研究集会において収集されたデータを基にまとめた。当集会の参加者は以下の各氏である：林 久人、今野秋広(秋田大学鉱山学部)、佐藤満雄(群馬大学工学部)、生沼 郁(東洋大学)、宇野泰章(大阪大学教養部)、下田 右、坂本

吉宏(筑波大学地球科学系)、富田克利(鹿児島大学理学部)、松田敏彦(岡山大学理学部)、坂本尚史(岡山理科大学理学部)、岡田清、林 滋生(東京工業大学工学部)、浦部和順(竜谷大学理工学部)、田崎和枝(島根大学理学部)、神山彦彦(労働省産業医学総研)、中川昌治(高知大学理学部)。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、分析電子顕微鏡を使用する機会を与えて下さった日本電子(株)、東京工業大学工業材料研究所丸茂文幸教授、並びに岡山理科大学分析センターに感謝致します。また、試料を提供していただいた、岡山大学理学部松田敏彦助教授、労働省産業医学研究所神山彦彦博士、筑波大学地球科学系下田右教授、大阪大学教養部宇野泰章博士に感謝いたします。

引 用 文 献

- 1) Lorimer, G.W.: Mineral. Mag. **51**, 49 (1987).
- 2) 坂東義雄：セラミックスのキャラクタリゼーション技術, p. 177. 窯業協会(1987).
- 3) Cherns, D., Howie, A., & Jacobs, M.H.: Z. Naturf. **28a**, 171 (1973).
- 4) Spence, J.C.H. & Taftø, J.: J. Microsc. **130**, 147 (1983).
- 5) Taftø, J. & Buseck, P.: Am. Mineral. **68**, 944 (1983).
- 6) Smith, J. & Taftø, J.: Geophys. Res. Lett. **9**, 113 (1982).
- 7) Taftø, J., Spence, J.C.H. & Fejes, P.: J. Appl. Cryst. **15**, 260 (1982).
- 8) Taftø, J. & Spence, J.C.H.: J. Appl. Phys. **54**, 5014 (1983).
- 9) Krishnan, K., Rez, P. & Thomas, G.: Acta Cryst. **B41**, 396 (1984).
- 10) Shindo, D., Hirabayashi, M., Kawabata, T. & Kikuchi, M.: J. Electron Microsc. **35**, 409 (1986).
- 11) 上原誠一郎・西 敬・村田昭文：日本鉱物学会年会講演要旨集, 68 (1989).