解 説

層状珪酸塩鉱物および関連鉱物研究における透過電子顕微鏡法

上 原 誠一郎*

Transmission Electron Microscopy Applied to the Studies of Sheet Silicates and Related Minerals

Seiichiro UEHARA*

Abstract: Recent high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and analytical electron microscopy (AEM) permit us to observe structural imperfection and chemical composition of minerals even at atomic scale. The performance of high resolution electron microscope is now surpassing 0.2 nm point-to-point resolution. Since the early seventies, when HRTEM was established in mineralogical studies, the real structures of minerals, such as crystal defects, intergrowths of different structure types, twinning, and exsolution lamella, have been investigated to obtain information about geological events and to understand crystal structures and crystal chemistry by this method.

In this article crystal structure and crystal chemistry of sheet silicates and related minerals are reviewed. Some recent results of the studies on fine texture and fine structure of serpentine and mica minerals using HRTEM and AEM are briefly shown. Examples of atomic resolution images of sericite and antigorite, calculated HRTEM and conventional TEM images of muscovite, technological developments of HRTEM and utilization of TEM in mineral sciences for two decades are presented. Practical analytical method and analytical conditions in microanalysis by AEM and application to sheet silicate mineralogy are also demonstrated.

1. はじめに

鉱物の研究には、それを構成する原子の種類および配列を知ることが必要であり、これを正確に把握することが地球惑星物質を理解するための出発点である。それで、伝統的に鉱物は化学分析法、光学顕微鏡法、X線回折法により研究されてきた。

EPMA (electron probe microanalyzer) が地球科学の分野に応用される1970年代以前の化学分析は湿式分析法を中心とするものであり、分析に必要な試料の量はグラムオーダーで、大きな結晶が得られないものでは分析試料の分離・純化に多くの時間と労力が必要であった。また、EPMAの空間分解能はマイクロメートルオーダーで、丁度光学顕微鏡程度であり、また、分析時間は従来の化学分析に比べると飛躍的に短くなった。そして、マイク

ロメーターオーダーの離溶、累帯構造に伴う化学的不均質が多く、多くの鉱物で見いだされた。

従来のX線あるいは中性子回折法を用いた結晶構造の解析は結晶内の平均的な構造は精度よく解析できる。しかしながら、我々が手にする天然の鉱物には大小の格子欠陥-空孔、転位、積層不整、粒界、界面などが含まれている。また、天然の鉱物は複雑な地球科学的過程の中で、温度、圧力、化学的環境などの変化により相変化を起こし、元の鉱物とは異なる組成、構造を持つものに変わったり、複数の相に分解したりする事がある。その結果、双晶、離溶、累帯構造などと呼ばれている特殊な微細組織が出現する。このような微細組織の構造と化学組成の情報は、その鉱物の生成機構や、その後の履歴を知る上で大変重要である。

最近の電子顕微鏡は、完全な結晶ばかりでなく、格子欠陥もあわせて、原子スケールでの観察、解析ができるので、微細組織の構造解析の手法として急速に発展普及した。また、微細組織がナノメートルのオーダーで発達する鉱物も多く、電子顕微鏡レベルで構造の観察と化学分

1994年6月3日受理

* 九州大学理学部地球惑星科学教室

Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka, 812

Fig. 1 Schematic diagram of sheet silicate structures, modified from Shirozu (1988)¹⁸⁾.

Symbols in tetrahedral and octahedral sheets indicate sheet charge.

析を行う必要が生じている。そのために、今後さらに高分解能分析電子顕微鏡の利用が重要になるであろう。

1970年代初頭に高分解能電子顕微鏡法が幅広い分野にわたって応用されるようになって以来、数多くの鉱物の現実の構造が調べられた。1970年代までの研究は Zvyagin (1967)¹⁾, Gard (1971)²⁾, Wenk (1976)³⁾, 須藤ら(1980)⁴⁾などの教科書で詳しく知ることができる。最近では、鉱物学関係においても White (1985)⁵⁾, Drits (1987)⁶⁾, Buseck *et al.* (1988)⁷⁾, McLaren (1991)⁸⁾, Buseck (1992)⁹⁾などの教科書、成書が出版されている。また、国内でも最近電子顕微鏡に関連した教科書や刊行物も数多くある¹⁰⁾⁻¹⁵⁾。

本稿では、まず、粘土鉱物の構造の概要と電子顕微鏡法を中心とした蛇紋石鉱物の研究の略史をのべ、次に、装置の進歩、高分解能電子顕微鏡、分析電子顕微鏡の概略を解説する。そして、筆者が使用している九州大学超高圧電子顕微鏡室の高分解能透過電子顕微鏡、分析電子顕微鏡を用いた層状珪酸塩鉱物、特に蛇紋石鉱物、雲母粘土鉱物についての実例を中心に微細組織のキャラクター化の有効性を示すことを試みる。

なお、透過電子顕微鏡を TEM (transmission electron microscopy), 点分解能が0.4-0.5 nm の透過電子顕微鏡

を CTEM (conventional transmission electron microscopy), 点分解能が0.2 nm 程度の透過電子顕微鏡を HRTEM (high resolution transmission electron microscopy), 分析電子顕微鏡を AEM (analytical electron microscopy) と略記するが、高分解能、低分解能の区別は時代と共に変化しており、例えば、1970年代の HRTEM といった表現も本文中では使用している。

2. 粘土鉱物の構造

粘土鉱物は一般に微粒(<2 μm)の層状珪酸塩鉱物である。粘土鉱物の構造や化学組成についてはこれまでに多くの教科書や総説¹⁶⁾⁻¹⁸⁾があるが、本稿で関係する粘土鉱物の基本構造について簡単にのべる。

粘土鉱物の多くは層状珪酸塩(layer silicates, sheet silicates), あるいはフィロ珪酸塩(phylosilicates)と呼ばれている亜類(subclass)に含まれる。Si あるいは Al を4個の酸素が囲んだ四面体が3つの頂点を隣の四面体と共有することによって、2次元的に広がった構造単位(四面体シート; tetrahedral sheet)と、Mg, Alなどを6個の酸素ないし OH が囲んだ八面体の2次元的なつながりである八面体シート(octahedral sheet)の両シートが重要な構成要素である。化学的には Mg, Al, Fe, K, Na などの

Fig. 2 Schematic diagram of crystal structure of lizardite.

含水珪酸塩である。蛇紋石鉱物、カオリン鉱物、雲母鉱物、緑泥石、タルク、ス멕タイトなど多くの族 (group) がある。Fig. 1 に層状珪酸塩の構造模式図を示す。図に示したように層状珪酸塩は四面体シート、八面体シートの組み合わせで 1:1 型、2:1 型と分類されており、これらを T (tetrahedral)-O (octahedral) layer, T-O-T layer と呼ぶこともある。

Fig. 2 に蛇紋石鉱物の構造模式図を示す。なお、この図は板状の格子をとるリザーダイトを基に斜方晶系の結晶軸を記入している。図中に主要な原子の投影面上の原子間距離を示す。(001) 面投影では Si-Si、Mg-Mg 距離は 0.31 nm, Si-Mg 距離は 0.18 nm, (100) 面投影では Mg-Si が 0.29 nm, Mg-Mg が 0.15 nm, Si-Si が 0.15 nm, または、0.30 nm, (010) 面投影では Si-Si、Mg-Mg が 0.27 nm, Mg-Si が 0.29 nm で並んでいることがわかる。すなわち、T-O layer を基本構造とする蛇紋石では [001] 晶帯軸入射のときは点分解能 0.18 nm, [100] 晶帯軸入射のときは点分解能 0.15 nm, [010] 晶帯軸入射のときは点分解能 0.27 nm 以下の TEM を使用すれば Mg, Si 原子が直視できることになる。

各層状珪酸塩鉱物の layer の厚さよりも小さな分解能の TEM であれば、layer に平行な方向からの観察で構造単位の四面体シート、八面体シートが区別されることになる。実際、HRTEM 法が確立された当初の点分解能 0.4–0.5 nm 程度あれば、撮影条件によりこれらを区別することができている^{19),20)}。そして、これ以後、我々は初めて現実の鉱物の積層や構造を直接観察できるようになった。

最近の TEM の点分解能は 0.2 nm 程度に向上しており、これは Fig. 1, 2 に示すように四面体シート、八面

体シートの厚さ程度であり、Si, Mg などの四面体、八面体中の原子の直接観察が可能であることが予想される。これについては後の第 4 章で詳しく述べる。

3. 蛇紋石鉱物と電子顕微鏡

蛇紋石鉱物は理想化学組成 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ の 1:1 型の層状珪酸塩鉱物の一種であり、蛇紋岩の主成分鉱物である。一般に結晶が微細であり、古くから X 線粉末法、TEM を用いた研究がなされた造岩鉱物である^{16),21)}。

また、炭素質コンドライトの一部のマトリックスの主成分鉱物でもある^{22),23)}。現在では多形としてのクリソタイルとリザーダイト、また、上記の理想化学組成よりもわずかに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に乏しく超構造をもつアンチゴライトの 3 種に分類されている。

Menter (1956) の最初の結晶格子像の報告の直後から、鉱物のなかで比較的大きな単位胞を持つことが知られていたアンチゴライト ($a=4.34$, $b=0.923$, $c=0.726$ nm, $\beta=91.40^\circ$, Aruja, 1945²⁴⁾) の電子回折図形や格子像が積極的に調べられ^{25)–30)}、特徴的な長い a 軸の周期は一定したものではなく、3.3–4.4 nm の周期であり、ほぼサブセルの a (0.53 nm) の $n/2$ (n : 整数) 倍の周期で出現していることが明らかにされた。また、1.9–1.7 nm の短周期のものや 10 nm 前後の非常に長い長周期のものも見いだされた。この短周期のものは後日、Mellini & Zussman (1986)³¹⁾ により TEM を用いて新鉱物 carlosturanite であることが示されている。また、アンチゴライトの超構造の周期の変化の原因については長らく不明であったが、電子回折、格子像観察を用いた長周期の測定から化学組成と変成度により説明されることがわかった^{32)–34)}。

リザーダイトは 1956 年に発見された鉱物³⁵⁾で、それまでに知られていたクリソタイル、アンチゴライトとは異なった X 線粉末回折図形を示すもので、single-layer の直六方格子を有するものについて与えられた名前である。これについては当時 TEM 観察が行われ板状の形態をとることが示された²⁵⁾。

クリソタイルは、1950 年代初期に TEM 観察がなされ、tube 状の形態をとることが示された。その後、円筒状の格子 (cylindrical lattice) の X 線回折の理論的研究^{36)–43)} により cylindrical layer に基づいていることが示された。しかし、Yada (1967, 1971)^{44),45)} の先駆的な HRTEM 観察はクリソタイルの構造中に非常に多くの格子欠陥と不規則性を持つことを示し、一部のクリソタイルについては単位胞の概念は適用できないと思われる。

さらに、Yada (1979)⁴⁶⁾ はクリソタイルの HRTEM

像の画像処理を行い、クリソタイル $2M_{cl}$, $20r_{cl}$ のポリタイプ積層を観察した。さらに, Tanji *et al.* (1984)⁴⁷⁾ は HRTEM 像の画像処理を進め, 珪素とマグネシウムの原子の位置を特定するような像を得ている。また, Yada (1979)⁴⁶⁾, Spinnler (1985)⁴⁸⁾ はアンチゴライトの波状の構造を示す格子像を得ており, その中に, 積層不整, 2 層ポリタイプ, 不整合超構造の存在を示した。さらに, 上原 (1991, 1992)^{49, 50)}, Otten (1993)⁵¹⁾ は 0.2 nm 程度の点分解能を持つ TEM を用いて, 画像処理を行わずに直接アンチゴライトの四面体陽イオン, 八面体陽イオンを区別しうる像を得ている (Fig. 3)。

1970年代後半からイオン研磨法による試料の電顕観察が行われ, 蛇紋岩の中の鉱物の微細組織が明らかになってきた^{48), 52)–61)}。その結果, 通常のクリソタイルとは異なる繊維回折写真を示すために, Povlen-type chrysotile と呼ばれた物質⁶²⁾ は円筒状のクリソタイル, その外側に多角形状に flat layer の蛇紋石 (リザーダイト) が配列する微細構造が観察され, それ以来, polygonal serpentine と呼ばれるようになった。Mellini (1986)⁵⁶⁾ はこのタイプの蛇紋石鉱物は一般的な蛇紋岩中に非常に多く含まれており, クリソタイル, アンチゴライト, リザーダイトとは区別すべき第 4 の蛇紋石鉱物種として認めるべきであると主張している。

Fig. 4 は熱変成を受けた蛇紋岩の TEM 写真であり, リザーダイト, アンチゴライト, polygonal serpentine とともに非常に構造の乱れた 0.7 nm の fringe を示す蛇紋石様鉱物も含まれている。この様な組織の岩石は広く存在すると思われるが, 観察例が少なく, 上記の polygonal serpentine と共に今後の検討が必要であろう。

また, Mn-蛇紋石 (カリオピライト), Fe-蛇紋石 (グリーンライト) の超構造の研究も TEM を使用して行われ, 複雑な超構造が明らかになりつつある^{63)–65)}。

4. 高分解能電子顕微鏡法

1956年に Menter が電顕をもちいて透過波と回折波を干渉させると 1.2 nm の周期の結晶格子像を観察することができることを実証して以来, すでに 40 年近くが過ぎている。この間の電顕の改良は著しく, TEM による高分解能観察法は 1980 年代前半までに実験方法および結像理論の両面において確立されている。

4.1 分解能の向上

これまでに鉱物学の分野で用いられた代表的な HRTEM, AEM を Table 1 に示す。また, 各機種においてポールピース, サンプルホルダーの組み合わせが幾通りもあり, その一部を表に示した。球面収差係数

Fig. 3 HRTEM images of antigorite^{49), 50)}.

(a), (b) *c*-axis images. Arrows indicate 8-ring reversal. (c) *b*-axis image.

(Cs), 色収差係数 (Cc), 試料傾斜角は各電子顕微鏡を使用した文献あるいはカタログに記載してある値を用いた。なお, Scherzer focus の値と分解能の値は加速電圧から得られる波長と対物レンズの球面収差係数 (Cs) を用いて, それぞれ, $1.2Cs^{1/2}\lambda^{1/2}$, $0.67Cs^{1/4}\lambda^{3/4}$ で計算した値を示している。

高分解能観察法が確立された 1970 年代中期は top en-

Fig. 4 Lattice image of an intergrowth of planar-roll combination serpentine, antigorite (A) and lizardite (L). Various textures of serpentine minerals around magnetite (M) found in the Tari-Misaka serpentinized ultramafic rock⁶¹⁾. P: poorly crystalline serpentine. C: curved serpentine or polygonal serpentine.

try のサンプルホルダーが用いられ、0.5 nm 以下の点分解能がすでに得られていた。また、当時の加速管は 2 段加速で、加速電圧 100 kV である。また、高圧の安定性もよくなかった。その後、加速管の改良、真空管のトランジスター化、真空系の改善などの進歩により、加速電圧 200 kV クラスの商用機が主流となっている。現在では加速電圧 200 kV の side entry のサンプルホルダーでも 0.2 nm の点分解能が得られている。また、一般的な装置ではないが、京都大学化学研究所⁶⁶⁾や科学技術庁無機材質研究所⁶⁷⁾の加速電圧 1000 kV クラスの超高圧超高分解能電子顕微鏡では 0.1 nm の点分解能が得られている。

この様に装置の分解能の向上はめざましいものがあるが、実際に現在の高分解能 TEM を使用してみると試料の移動や汚染、サンプルホルダーからの振動、電子顕微鏡の設置環境からの振動(たとえば、九州大学箱崎地区の超高圧電子顕微鏡室では、上空を飛行機が通過すると 0.2–0.3 nm/秒の振動が入りフィルムへの撮影は困難になる)などで 0.2 nm の点分解能の像を得ることはあまり簡単ではない。また、含水層状珪酸塩鉱物の場合は試料の電子線損傷も激しく原子の配列を直視できる高倍率(50 万～100 万倍)での撮影はかなり難しい。

4.2 観察例および計算像

電顕の原理、理論、試料作成法については多くの刊行物で詳しく述べられているので、ここでは、結晶構造像の結像を理解するうえで必要なコントラスト伝達関数

Table 1 Representative commercial HRTEM and AEM used in sheet silicate mineralogy.

company	JEOL	Philips	JEOL	Philips	JEOL	Philips	JEOL	JEOL
first produced year	1984	1986	1984	1983	1978	1978	1976	1973
model	JEM-4000EX	CM30-Twin	JEM-2000FX	420T	JEM-200CX	400T	JEM-100CX	JEM-100C
accelerate voltage (kV)	400	300	200	120	200	120(100)	100	100
specimen stage	top	side	side	side	side top	side	top	side top
Cs (mm)*	1.0	2.0	2.4	2.0	6.7 1.2	2.8	0.7	8.2 1.7
Cc (mm)**	1.9	2.0	2.2	2.0	3.5 1.2	2.0		3.9
Scherzer focus (nm)***	49	75	93	98	156 66	122(116)	61	209 95
resolution (nm)****	0.17	0.23	0.30	0.34	0.38 0.25	0.38(0.41)	0.29	0.54 0.3
specimen tilt angle	±25°	±60°	±30°	±60°	±60° ±10°	±60°	±10°	±30° ±0°
selected references	1,2,3,4	5	6,7,8	9,10	11,12,13,14,15	16	17, 18	19, 20, 21

References are as follows: 1 = Ahn & Buseck (1990)¹⁰⁰⁾; 2 = Banfield *et al.*, (1991)¹⁰¹⁾; 3 = Masaki & Uehara (1991)⁹¹⁾; 4 = Ferrow & Hovmoller (1993)⁹⁹⁾; 5 = Otten (1993)⁵¹⁾; 6 = Uehara *et al.* (1991)⁸⁴⁾; 7 = Baronnet *et al.* (1993)⁹³⁾; 8 = Murakami *et al.*, (1993)¹⁰²⁾; 9 = Guthrie & Veblen (1989)⁷⁵⁾; 10 = Veblen *et al.*, (1990)⁹⁰⁾; 11 = Guggenheim *et al.*, (1982)⁶³⁾; 12 = Guggenheim & Eggleton (1988)⁶⁴⁾; 13 = Bons & Schryvers (1983)⁷⁰⁾; 14 = Tomeoka & Buseck (1985)¹⁰³⁾; 15 = Akai & Kanno (1986)¹⁰⁴⁾; 16 = Mellini *et al.*, (1985)¹⁰⁵⁾; 17 = Ahn & Peacor (1986)¹⁰⁶⁾; 18 = Banfield & Eggleton (1988)⁷⁴⁾; 19 = Tomura *et al.*, (1978)¹⁰⁷⁾; 20 = Amouric *et al.* , (1981)²⁰⁾; 21 = Nakajima & Ribbe (1981)¹⁰⁸⁾.

* : Spherical aberration coefficient. ** : Chromatic aberration coefficient. *** : $1.2 \text{ Cs}^{1/2} \lambda^{1/2}$. **** : $0.67 \text{ Cs}^{1/4} \lambda^{3/4}$.

(contrast transfer function)について述べる。TEM に用いられている電子レンズは光学レンズのような凹レンズが作れないので、球面収差を取り除くことができない。球面収差はレンズの外側を通る波に異なる位相を与える。その収差関数は次の式で与えられる⁶⁸⁾。

$$\chi(u) = \Delta f \lambda u^2 / 2 - C_s \lambda^3 u^4 / 4 \quad (1)$$

ここで Δf は焦点はずれ量, λ は電子線の波長, u は空間周波数で, $u = \alpha / \lambda = 1/d$, α は散乱角, d は格子面間隔, C_s は対物レンズの球面収差係数である。この式は結晶質の鉱物を観察したときに, Bragg 反射の位置により各回折波の位相が異なることを示している。そして, Scherzer focus と呼ばれている対物レンズを弱く働かせた焦点不足の状態で最高の像が得られるとされている。この像が結晶のポテンシャルを投影したものとなるために結晶構造像と呼ばれている。この条件では一般に結像面において散乱波の位相が, 散乱過程で $\pi/2$, 球面収差で $\pi/2$ ずれるので, 結局, 透過波に対して π の位相変化となり, ポテンシャルの大きなところが黒いコントラストとして観察されることになる。

実際に HRTEM を使用して像観察を行うと, 予想されるポテンシャルを投影したものとは異なる場合が多く得られる。これは(1)式から示されるように, 焦点はずれ量により電子レンズ内で回折波の位相が散乱角により変化すること, および, 電子線は物質との相互作用が強いので結晶内で力学的な回折が起こり, 結晶の厚さによって透過波および回折波の強度と位相が複雑に変化することによる。それで HRTEM 像の解釈にはシミュレーション像を計算し比較検討する事が必要である。

HRTEM の分解能の進歩をみるために20年前の装置(JEM-100C, 加速電圧100 kV, $C_s=1.7$ mm, $\Delta f=95$ nm)と現在の装置(JEM-4000EX, 加速電圧400 kV, $C_s=1.0$ mm, $\Delta f=46$ nm)のパラメータを用いて Scherzer focus におけるコントラスト伝達関数を比べた(Fig. 5)。位相因子 $\exp\{2\pi\chi(u)\}$ の $\sin 2\pi\chi(u)$ を図中に示している。なお, JEM-100C のパラメーターは Amouric *et al.* (1981)²⁰⁾ が雲母の HRTEM 像の計算に使用したものである。

JEM-4000EX では $2-5.5 \text{ nm}^{-1}$ ($0.5-0.18 \text{ nm}$), JEM-100C では $1-2.75 \text{ nm}^{-1}$ ($1-0.36 \text{ nm}$) の空間周波数で $\sin 2\pi\chi(u)$ の値がほぼ一定であることがわかる。1M ポリタイプ雲母の00 l 反射を例にとると, 前者では002, 003, 004, 005反射, 後者では001, 002反射が Scherzer focus でほぼ同じ位相のずれを持ち, TEM 像の結像に大きく寄与する事がわかる。すなわち, 現在の HRTEM を使用して Scherzer focus で雲母の観察を行った場合, 1 nm

Fig. 5 Comparison of contrast transfer function of CTEM and HRTEM.

Arrows indicate the positions of 00 l spots of 1M mica.

の周期性(単位胞)よりも小さな情報すなわち四面体シート, 八面体シート, 層間の陽イオンの位置が得られると予想される。さらに, 雲母や緑泥石などの風化物や変質物中に単独に不規則に存在する四面体シートや八面体シートと推定されているもの⁶⁹⁾⁻⁷⁴⁾の解明には非常に有効であろう。これは逆に Scherzer focus では, 1 nm 以上の周期のコントラストが低く, 1 nm 程度の周期の単位胞の繰り返しの状態や雲母粘土鉱物中に含まれる 1 nm 以上の単位胞を持つスメクタイト層, パーミキュライト層などの観察には適当ではないことを意味している。

このことは Guthrie and Veblen (1989, 1990)^{75), 76)} が行った層状珪酸塩鉱物の 1 次元の HRTEM 像の計算機シミュレーションでも示されている。すなわち, Scherzer focus では規則型混合層の長周期のコントラストがよく見えず, 例えば, R1-illite/smectite の計算機像において over focus (100 nm) の条件で幅広く暗い fringe が smectite interlayer に対応し, 幅が狭く暗い fringe が illite interlayer に対応するというものである(Fig. 6)。また, 同様のパターンが phlogopite/chlorite intergrowth の場合でも認められる。Fig. 7 に彼らが用いた TEM と我々が用いている HRTEM の JEM-4000EX のコントラスト伝達関数の焦点はずれ量による変化を示す。コントラスト伝達関数を調べると規則型混合層の一次, 二次の00 l 反射が同時に -1 に近い値をとることはなく, 彼らの結果を異なる光学パラメーターの TEM 像に適用する際には注意が必要である。

マルチスライス法を用いた堀内・松井のプログラム(CIHRTEM)⁷⁷⁾を使用して JEM-4000EX, JEM-100C を使用した時の 2M₁ ポリタイプの白雲母の[100]晶帯軸入射の TEM 像のシミュレーション像を比較した(Fig. 8)。なお, 計算機は NEC 製 PC-9821Ap, プログラム言語は Pro FORTRAN-77(ライフボード)を用いて像強度を計算し, ページプリンターを用いて出力した。

Fig. 6 One-dimensional calculated image of R1-illite/smectite intergrowth, modified from Figure 9 in Guthrie and Veblen (1990)⁷⁶⁾.

Fig. 7 Contrast transfer function of JEOL-4000EX and Phillips 420 TEM at various defocus values.

JEM-4000EX では Scherzer focus 近傍で Al, Si, K の位置に対応して黒い点がみられる。そして, Amouric *et al.* (1981)²⁰⁾ が 100 kV HRTEM での実験像及びシミュレーション像で $2M_1$ ポリタイプの白雲母の $[100]$ 晶帯軸入射の時, 条件によっては 2 層の周期が見えなくなると指摘しているが, 現在の HRTEM を使用したときは広い撮影条件にわたり 2 層周期を得られることがわかる。これは分解能の向上により多くの反射が結像に寄与するためである。また, 先に述べたように Scherzer focus 以外の焦点はずれ量の時に 1 nm の基本周期が強調されていることもわかる。

Fig. 8 Through focus image simulations of $2M_1$ muscovite viewing along $[100]$ using atom positions by Guven (1971)¹⁰⁹⁾.

(a) Calculations using JEM-100C optical parameters as follows: accelerating voltage 100 kV; spherical aberration coefficient $C_s = 1.7$ mm; beam convergence 1.1 mrad; standard deviation in defocus = 5 nm; objective aperture size correspond to 0.3 nm.

(b) Calculations using JEM-4000EX optical parameters as follows: accelerating voltage 400 kV; spherical aberration coefficient $C_s = 1.0$ mm; beam convergence 0.5 mrad; standard deviation in defocus = 10 nm; objective aperture size correspond to 0.14 nm.

Fig. 9 Experimental images of sericite using CTEM (a) and HRTEM (b)⁷⁸⁾.

Fig. 9 に JEM-200BS (JEM-100C と同程度の点分解能 0.4 nm をもつ大きな試料傾斜ホルダーを装着した JEM-200CX と同様の仕様のもの) と JEM-4000EX で撮影したセリサイトの電顕像⁷⁸⁾を示す。Fig. 9(a) では 1.0 nm の基本構造の周期のコントラストが強く、一部には T-O-T layer に相当するコントラストがみられる。T-O-T layer の内部構造や層間イオンの位置の特定は難しいが、刃状転位などは観察しやすい。一方、Fig. 9(b) では T-O-T layer の内部構造や層間イオンの位置がシミュレーション像との比較により特定され、また、積層状態の観察も比較的容易に行うことができる。

5. 分析電子顕微鏡法

高速電子が物質と相互作用をすると、特性 X 線をはじめ連続 X 線、2 次電子、反射電子、オージェ電子、

Fig. 10 Schematic diagram of interaction between fast electron and thin film material.

光などが発生する (Fig. 10)。薄膜の場合は入射した電子線の一部は弾性散乱し、一部はエネルギーを失い非弾性散乱し、一部は相互作用をせずに透過する。これらの情報を TEM のなかで総合的に利用しようとするのがいわゆる分析電子顕微鏡 (analytical transmission electron microscopy: AEM) である。すなわち、AEM は薄膜試料の定量分析⁷⁹⁾と同時に、透過像、高分解能像、電子回折図形を得ることができるので、鉱物をキャラクタリゼーションするための強力な分析機器の一つである。AEM の特徴は同一箇所から得られる情報の密度および空間分解能が非常に高いことである。AEM の空間分解能は約 10 nm で、化学組成分析では広く使用されている EPMA (electron probe microanalyzer) よりも 1 桁以上高く、粘土鉱物のような微粒子の解析や微細組織を持つ鉱物・岩石の研究には不可欠な設備となりつつある。

TEM での化学組成分析は 1960 年代後半から試みられ、その後、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) の導入やレンズ系の改良などで装置自体の機能の向上がはかられた。1970 年代後半から 1980 年代中期までは AEM の走査透過型電子顕微鏡 (scanning transmission electron

Fig. 11 Schematic diagram for stability of sheet silicates in microanalysis by AEM with Be-window EDX (JEOL JEM-2000FX and Tracor Northern TN2000) under TEM mode and analytical times of 100–200 seconds at various beam current and beam diameter. Experimental conditions are accelerating voltage 200 kV, dark current 103 μA, spot size 4L (partially 6L labeled *), condenser aperture 70 μm, and X-ray take off angle 70° (Uehara *et al.*, 1991)⁸⁴⁾.

microscopy: STEM)モードでの分析例が多い。また、真空系が悪く分析点にコンタミネーションが堆積した写真も多く見られた。その後の分析電子顕微鏡は強励磁の対物レンズを使用した装置が多く、前方磁場を利用して、TEMモードにおいても10 nm以下のプローブも得られ、極微小領域の分析が像観察とともにでき、操作性が高くなっている。また、真空系も改善されて通常の使用ではコンタミネーションの堆積も見られない。最近ではコンピュータの急速な進歩により操作がきわめて用意になった上に分析のソフトが確立し、完全に汎用化の段階に入りつつある。しかしながら、実際の応用例を見ると信頼性のある分析結果は多いとはみなしがたい。これはハードとソフトが進歩しても測定者が十分な注意を払わないと信頼性のある分析結果が得られないことを意味している。また、近年、測定がほとんどブラックボックス化したEPMAによる分析結果においても時として同様の傾向が認められる。

5.1 分析方法

TEMによる薄膜分析はよく知られた方法で、その詳細は既に多くの総説や教科書に示されている^{80),81)}。薄膜分析の仮定はX線の吸収および蛍光励起の影響が無視されることである。このとき、各元素の濃度比は、以

下に示す(2)式のように特定の元素に対する各元素の強度比に k -因子⁷⁹⁾として知られている比例定数を乗じたものになる。

$$C_A/C_B = k_{AB}(I_A/I_B)$$

$$C_C/C_B = k_{CB}(I_C/I_B)$$

:

$$C_A + C_B + C_C \cdots = 1 \quad (2)$$

ここで、 $C_A, C_B, \cdots, I_A, I_B, \cdots$ はそれぞれ元素A, Bの重量分率、 I_A, I_B は元素A, Bの測定特性X線強度、 k_{AB}, k_{CB} はB特性X線に対するA, C特性X線の k -因子(Cliff-Lorimer因子とも呼ばれる)である。したがって、分析精度は、 k -因子の信頼性と特性X線の測定精度により決定される。

5.2 分析例

粘土鉱物のAEM定量分析において、STEMモードで含水鉱物やアルカリ元素を含む鉱物の試料損傷がスポット分析で大きく、面分析モードで軽減されることが報告されている^{82),83)}。しかし、TEMモードでの検討はこれまで十分には行われていないが、最近、上原ら(1991)⁸⁴⁾はTEMモードにおける層状珪酸塩鉱物の定量分析のための基礎的な検討を行い、定量分析の実験条件、定量精度、X線の吸収効果、電子線損傷の影響を

Fig. 12 Histogram of SiO_2 contents of kaolinite obtained by AEM⁸⁴⁾.

(a) stable analytical conditions. Bar indicates error in $I_{\text{Al}}/I_{\text{Si}}$ at the 95% confidence level for average intensity of Si and Al. Arrow indicates ideal kaolinite composition.

(b) unstable analytical conditions.

明らかにした。その結果を以下に簡単に述べると共に、AEMを用いた最近の研究例を一部紹介する。

電子線損傷により層状珪酸塩鉱物ではSiに富む組成が得られ、Fig. 11にBe窓を装着したEDSを用いて分析を行う際の実験条件を示した。鉱物種によって電子線損傷による組成変化が現れる電子線照射密度が著しく異なっており、実際に組成分析を行う際には特性X線の強度比の時間変化には十分な注意が必要である。また、Mg, Alからなる層状珪酸塩鉱物では通常のTEMで観察可能な厚さであればX線の吸収効果は顕著ではないことも示した。

Fig. 12にカオリナイトの分析例を示す。Fig. 12aは低い電子線照射密度で分析した例であり、図中に示した統計誤差から推定される誤差範囲の中に分析値が入っている。一方、高い電子線照射密度で分析した場合はFig. 12bに示したように非常に広い範囲に分析値がばらついてしまう。すなわち、適切な実験条件さえ選べばX線強度のカウント数から推定される統計誤差範囲で化学組成が決定される。

最近では微細構造のTEM像観察と対応させたAEM

化学組成の決定も多く行われており層状珪酸塩鉱物関係では金雲母と蛇紋石のサブミクロンスケールの平行連晶⁸⁵⁾、低変成度の玄武岩中のコレンサイトと緑泥石の組織観察と化学分析⁸⁶⁾、白雲母とパイロフィライトのサブミクロンスケールの平行連晶⁸⁷⁾、パラゴサイトとフェンジャイトのサブミクロンスケールの平行連晶^{88), 89)}、熱水変質した雲母片岩中の白雲母のカオリニ化⁹⁰⁾、蛇紋岩の風化生成物⁹¹⁾、バイオパイロボールの化学組成と格子像と対応⁹²⁾、サブミクロンのスケールで混在する黒雲母ポリタイプの組成の違い⁹³⁾、噴気孔に接する火山岩中の斜長石と輝石の変質過程⁹⁴⁾、アンチゴライトの超構造と化学組成⁹⁴⁾など数多く行われている。これまで主としてHRTEM像のみで議論されてきた複雑な微細組織の構造が化学組成と共に明らかになりつつある。

6. XRD と TEM

結晶質の鉱物のキャラクタリゼーションの1つの分析法としてのX線回折法(XRD)は長い歴史を持っている。

XRDは広く鉱物学分野で使用され、種の同定、精密な構造解析、格子定数の決定、結晶子のサイズ測定、格子ひずみの解析などに使用され、また、粘土鉱物学分野においても重要な分析法である。しかしながら、粘土鉱物には低結晶質の鉱物、非晶質の鉱物もかなり多く、種の同定をXRDのみで行うと間違った解釈を行う場合が生じる。Fig. 13は蛇紋岩地帯の風化土壌のXRDパターンであり14Å鉱物、蛇紋石鉱物、タルク、針鉄鉱、石英、14Å中間体が含まれると解釈できるものである。Fig. 14は同一の試料のTEM像であり、様々の形態の粒子が混在していることがわかる。そして、AEM, HRTEMを併用した分析から、この試料には蛇紋石鉱物、タルク、針鉄鉱、石英、14Å中間体、ハロイサイト、鉄ハロイサイト、パイデライト、モンモリロナイト、Mg-緑泥石、白雲母などの結晶性の鉱物とともに低結晶質のSi含有フェリハイドライト(Fig. 15)が多量に含まれていることが明らかになった⁹¹⁾。この様に天然に存在する鉱物は結晶性の高いものは従来からXRDを用いて評価されていたが、結晶性の低いものやそれらの混合物ではXRDでの評価は非常に難しくAEM, TEMを併用した分析が必ず必要である。また、海洋底粘土の分析においても最近同様の指摘がなされた⁹⁵⁾。

近年はまた、TEMとXRDで得られる結晶学情報の比較もなされており、アンチゴライトの長周期³²⁾、illiteの結晶化度^{96), 78)}、illite/smectiteの混合層構造⁹⁷⁾があり、鉱物の本来持っている情報の評価が精密化されつつある。

Fig. 13 X-ray powder diffraction patterns of weathering products in a brown soil (sample S3) from the serpentinite zone in Sasaguri, Fukuoka Prefecture⁹¹⁾.

7. おわりに

今日、鉱物学において透過型電子顕微鏡の利用は完全に普及期に入っており、HRTEM ももはや古典的分析手法となった感がある。過去20年の間に日本の地球科学系の教室にも多くの商用の100–200 kV 透過型電子顕微鏡が購入され、研究、教育に用いられている。しかしながら、日本鉱物学会の会誌の中に TEM を利用した研究が非常に少ないのは残念に思われる。

TEM 本体の装置の進歩の速度はやや遅くなってきていると思われるが、近年は新しい TEM 像、電子回折図形の記録媒体としてイメージングプレート、スロースキャン CCD カメラが導入されつつあり、また、止まる所

Fig. 14 TEM image of clay minerals in a brown soil (sample S3) from the serpentinite zone in Sasaguri, Fukuoka Prefecture⁹¹⁾. Numbers in this figure are analysis No. by AEM (see Table 1 in Masaki and Uehara, 1991⁹¹⁾). k: kaolin. d: 14 Å intergrade. b: beidellite. f: Si-containing ferrihydrite.

Fig. 15 HRTEM image of Si-containing ferrihydrite showing domain structures found in weathered antigorite serpentinites⁹¹⁾.

のないコンピュータの進化もあり、電子顕微鏡画像の定量化、画像処理^{98), 99)}など、今後急速な展開が予想される。また、コンピュータの進歩で操作性が非常によ

くなった走査電子顕微鏡と比べると、透過電子顕微鏡は光軸調整、対物レンズの非点調整など熟練を要するので、今後の操作性の向上を望みたい。

謝辞：本欄に発表する機会をあたえてくださった編集委員の村上隆、飯石一明両先生、TEMの利用について日頃非常にお世話になっている九州大学超高压電子顕微鏡室の友清芳二先生、田中鉄士、真鍋武志両技官、AEM法について色々と御教示をいただいている九州大学工学部堀田善次先生、また、筆者がTEMを用いた粘土鉱物学に入るきっかけを作っていただいた上越教育大学渡辺隆教授、労働省産業医学総合研究所神山宣彦博士に厚く感謝いたします。また、本稿をまとめるにあたって有益なご指摘をいただいた九州大学青木義和教授、匿名の査読者の方、資料整理、TEM像の撮影のお世話になった九州大学大学院の桑原義博、平澤桂一両氏、HRTEM像のシミュレーションプログラムを下された科学技術庁無機材質研究所堀内繁雄先生にお礼申し上げます。なお、研究費の一部は平成5年度文部省科学研究費(05640538)を使用した。

文 献

- 1) Zvyagin, B. B. (1967): *Electron-diffraction analysis of clay mineral structures*. p. 364. Plenum Press, New York.
- 2) Gard, J. A. (ed.) (1971): *The electron-optical investigation of clays*. p. 383. Mineralogical Society, London.
- 3) Wenk, H.-R. (ed.) (1976): *Electron Microscopy in Mineralogy*. p. 564. Springer-Verlag, New York.
- 4) 須藤俊男, 下田 右, 四本晴夫, 会田嵯武朗(1980): 粘土鉱物の電子顕微鏡写真図譜. 216頁. 講談社, 東京.
- 5) White, J. C. (ed.) (1985): *Applications of electron-microscopy in the earth science*. p. 213. Mineralogical Association of Canada, Toronto.
- 6) Drits, V. A. (1987): *Electron Diffraction and High-resolution Electron Microscopy of Mineral Structures*. p. 304. Springer-Verlag, Berlin.
- 7) Buseck, P. R., Cowley, J., and Eyring, L. (ed.) (1988): *High-resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*. p. 645. Oxford University Press, New York.
- 8) McLaren, A. C. (1991): *Transmission Electron Microscopy of Minerals and Rocks*. p. 387. Cambridge University Press, Cambridge and New York.
- 9) Buseck, P. R. (ed.) (1992): *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy*. p. 516. Reviews in Mineralogy, Vol. 27, Mineralogical Society of America, Washington.
- 10) 堀内繁雄(1988): 高分解能電子顕微鏡—原理と利用法. 236頁. 共立出版, 東京.
- 11) 日本金属学会(編) (1988): 最近の電子顕微鏡技術と材料開発. 123頁. 日本金属学会, 仙台.
- 12) 外村彰(編) (1989): 電子顕微鏡技術. 199頁. 丸善, 東京.
- 13) 日本電子顕微鏡学会関東支部(編) (1991): 先端材料評価のための電子顕微鏡技法. 382頁. 朝倉書店, 東京.
- 14) 多目的電子顕微鏡編集委員会(編) (1991): 多目的電子顕微鏡. 474頁. 共立出版, 東京.
- 15) 医学・生物学電子顕微鏡技術研究会(編) (1992): よくわかる電子顕微鏡技術. 309頁. 朝倉書店, 東京.
- 16) Bailey, S. W. (1980): Structure of layer silicates. In: G. W. Brindley and G. Brown, (ed.): *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London. pp. 1-124.
- 17) Bailey, S. W. (ed.) (1988): *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*. Reviews in Mineralogy. Vol. 19. p. 725. Mineralogical Society of America, Washington.
- 18) 白水晴雄(1988): 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—. 185頁. 朝倉書店, 東京.
- 19) Iijima, S. and Buseck, P. R. (1978): Experimental study of disordered mica structures by high-resolution electron microscopy. *Acta Cryst.*, **A34**, 709-719.
- 20) Amouric, M., Mercuriot, G. and Baronnet, A. (1981): On computed and observed HRTEM images of perfect mica polytypes. *Bull. Mineral.*, **104**, 298-313.
- 21) Wicks, F. J. and O'Hanley, D. S. (1988): Serpentine minerals: Structures and petrology. *Rev. Mineral.*, **19**, 91-167.
- 22) 赤井純治(1987): いん石中の粘土鉱物及び関連鉱物の電子顕微鏡による研究の進展. 粘土科学, **27**, 104-116.
- 23) 留岡和重(1991): 炭素質コンドライトは本当に未分化的な物質か. 鉱物学雑誌, **20**, 193-200.
- 24) Aruja, E. (1945): An X-ray study of the crystal structure of antigorite. *Mineral. Mag.*, **27**, 65-74.
- 25) Zussman, J. and Brindley, G. W. and Comer, J. J. (1957): Electron diffraction studies of serpentine minerals. *Am. Mineral.*, **42**, 133-153.
- 26) Brindley, G. W., Comer, J. J., Uyeda, R. and Zussman, J. (1958): Electron-optical observations with crystals of antigorite. *Acta Cryst.*, **11**, 99-102.
- 27) Uyeda, R., Masuda, T., Tochigi, H., Ito, K. and Yotsumoto, H. (1958): Magnification calibration of electron microscopes by crystal lattice spacings. *J. Phys. Soc. Jap.*, **13**, 461-463.
- 28) Kamiya, Y., Nonoyama, M., and Uyeda, R. (1959): Electron microscopic observation of the superlattice in serpentine. *J. Phys. Soc. Jap.*, **14**, 1334-1346.
- 29) Chapman, J. A. and Zussman, J. (1959): Further electron-optical observations on crystals of antigorite. *Acta Cryst.*, **12**, 550-552.
- 30) Kunze, G. (1961): Antigorit. Strukturtheoretische Grundlagen und ihre praktische Bedeutung für die weitere Serpentin-Forschung. *Fortschr. Miner.*, **39**, 206-324.
- 31) Mellini, M. and Zussman, J. (1986): Carlosturanite

- (not 'picrolite') from Taberg, Sweden. *Mineral. Mag.*, **50**, 675-679.
- 32) Uehara, S. and Shirozu, H. (1985): Variations in chemical composition and structural properties of antigorite. *Mineral. J.* **12**, 299-318.
  - 33) Mellini, M., Trommsdorff, V. and Compagnoni, R. (1987): Antigorite polysomatism: behavior during progressive metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 147-155.
  - 34) Uehara, S. and Kamata, K. (1994): Antigorite with a large supercell from Saganoseki, Oita Prefecture, Japan. *Can. Mineral.*, **32**, 93-103.
  - 35) Whittaker, E. J. W. and Zussman J. (1956): The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. *Mineral. Mag.*, **31**, 107-126.
  - 36) Whittaker, E. J. W. (1954): The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. I. *Acta Cryst.*, **7**, 827-832.
  - 37) Whittaker, E. J. W. (1956a): The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. II. *Acta Cryst.*, **8**, 261-265.
  - 38) Whittaker, E. J. W. (1956b): The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. III. *Acta Cryst.*, **8**, 265-271.
  - 39) Whittaker, E. J. W. (1956c): A classification of cylindrical lattice. *Acta Cryst.*, **8**, 571-574.
  - 40) Whittaker, E. J. W. (1956d): The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. IV. 726-729. *Acta Cryst.*, **8**, 862-864.
  - 41) Jagodzinski, H. and Kunze, G. (1954a): Die Rollchenstruktur des Chrysotils I. Allgemeine Beugungstheorie und Kleinwinkelstreuung. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **4/5**, 95-108.
  - 42) Jagodzinski, H. and Kunze, G. (1954b): Die Rollchenstruktur des Chrysotils II. Witwinkelinterferenzen. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **6**, 95-108.
  - 43) Jagodzinski, H. and Kunze, G. (1954c): Die Rollchenstruktur des Chrysotils III. Versetzungswachstum der Rollchen. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **7**, 137-150.
  - 44) Yada, K. (1967): Study of chrysotile asbestos by a high resolution electron microscopy. *Acta Cryst.*, **23**, 704-707.
  - 45) Yada, K. (1971): Study of microstructure of chrysotile asbestos by high resolution electron microscopy. *Acta Cryst.*, **A27**, 659-664.
  - 46) Yada, K. (1979): Microstructures of chrysotile and antigorite by high-resolution electron microscopy. *Can. Mineral.*, **17**, 679-691.
  - 47) Tanji, T., Yada, K., and Akatsuka, Y. (1984): Alternation of clino- and ortho-chrysotile in a single fiber as revealed by high-resolution electron microscopy. *Clays Clay Mineral.*, **32**, 429-432.
  - 48) Spinnler, G. E. (1985): HRTEM study of antigorite, Pyroxene-serpentine reactions and chlorite. PhD dissertation, Arizona State University, Tempe.
  - 49) 上原誠一郎(1991): 蛇紋岩の構成鉱物と微細組織(2) アンチゴライトの電顕観察. 三鉱学会講演要旨集, 136.
  - 50) 上原誠一郎(1992): 蛇紋岩の構成鉱物と微細組織(3) アンチゴライトの超構造. 日本鉱物学会年会講演要旨集, 84.
  - 51) Otten, M. T. (1993): High-resolution transmission electron microscopy of polysomatism and stacking defects in antigorite. *Am. Mineral.*, **78**, 75-84.
  - 52) Cressey, B. A. and Zussman, J. (1976): Electron microscopic studies of serpentines. *Can. Mineral.*, **14**, 307-313.
  - 53) Cressey, B. A. (1979): Electron microscopy of serpentine textures. *Can. Mineral.*, **17**, 741-756.
  - 54) Veblen, D. R. and Buseck, P. R. (1979): Serpentine minerals: intergrowths and new combination structures. *Science*, **206**, 1398-1400.
  - 55) Veblen, D. R. (1980): Anthophyllite asbestos: microstructures, intergrown sheet silicates, and mechanisms of fiber formation. *Am. Mineral.*, **65**, 1075-1086.
  - 56) Jiang, S. and Liu, W. (1984): Discovery and its significance of Povlen-type hydro-chrysotile. *Acta Geol. Sinica*, **58**, 136-142 (In Chinese).
  - 57) Mellini, M. (1986): Chrysotile and polygonal serpentine from the Balangero serpentinite. *Mineral. Mag.*, **50**, 301-305.
  - 58) Wicks, F. J. (1986): Lizardite and its parent enstatite: a study by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Can. Mineral.*, **24**, 775-788.
  - 59) Sharap, T. G., Otten, M. T. and Buseck, P. B. (1990): Serpentinization of phlogopite phenocrysts from a micaceous kimberlite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 530-539.
  - 60) Le Gleuher, M., Livi, K. J. T., Veblen, D. R., Noack, Y. and Amouric, M. (1990): Serpentinization of enstatite from Pernes, France: Reaction microtextures and the role of system openness. *Am. Mineral.*, **75**, 813-824.
  - 61) 上原誠一郎・中島孝幸(1991): 蛇紋岩の構成鉱物と微細組織(1)多里-三坂岩体. 日本鉱物学会年会講演要旨集, 40.
  - 62) Krstanovic, J. and Pavlovic, S. (1964): X-ray study of chrysotile. *Am. Mineral.*, **49**, 1769-1771.
  - 63) Guggenheim, S., Bailey, S. W., Eggleton, R. A. and Wilkes, P. (1982) Structural aspects of greenalite and related minerals. *Can. Mineral.*, **20**, 1-18.
  - 64) Guggenheim, S. and Eggleton, R. A. (1988): Crystal chemistry, classification, and identification of modulated layer silicates. *Rev. Mineral.*, **19**, 675-725.
  - 65) Guggenheim, S. and Bailey, S. W. (1989): An occurrence of a modulated serpentine related to the greenalite-caryopile series. *Am. Mineral.*, **74**, 637-641.
  - 66) 森口作美, 磯田正二, 小林隆史(1992): 超高分解能電子顕微鏡の性能と成果(I). 電子顕微鏡, **27**, 63-66.
  - 67) 松井良夫, 堀内繁雄(1992): 超高分解能電子顕微鏡の性能と成果(II). H-1500型超高電圧電子顕微鏡の開発と酸化物超伝導体への応用. 電子顕微鏡, **27**, 181-188.
  - 68) Scherzer, O. (1949): The theoretical resolution limit of the electron microscope. *J. Appl. Phys.*, **20**, 20-29.

- 69) Veblen, D. R. and Ferry, J. M. (1983): A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations. *Am. Mineral.*, **68**, 1160-1168.
- 70) Banos, J. O., Amouric, M., Fouquet, C. De and Baronnet, A. (1983): Interlayering and interlayer slip in biotite as seen by HRTEM. *Am. Mineral.*, **68**, 754-758.
- 71) Eggleton, R. A. and Banfield, J. F. (1985): The alteration of granitic biotite to chlorite. *Am. Mineral.*, **70**, 902-910.
- 72) Amouric, M., Gianetto, I. and Proust, D. (1988): 7, 10, and 14 Å mixed-layer phyllosilicates studied structurally by TEM in pelitic rocks of the Piemonteses zone (Venezuela). *Bull. Mineral.*, **111**, 29-37.
- 73) Ahn, J. H. and Peacor, D. R. (1987): Kaolinitization of biotite: TEM data and implications for an alteration mechanism. *Am. Mineral.*, **72**, 353-356.
- 74) Banfield, J. F. and Eggleton, R. A. (1988): Transmission electron microscope study of biotite weathering. *Clays Clay Mineral.*, **36**, 47-60.
- 75) Guthrie, G. D. Jr. and Veblen, D. R. (1989): High-resolution transmission electron microscopy of mixed-layer illite/smectite: computer simulations. *Clays Clay Mineral.*, **37**, 1-11.
- 76) Guthrie, G. D. Jr. and Veblen, D. R. (1990): Interpreting one-dimensional high-resolution transmission electron micrographs of sheet silicates by computer simulation. *Am. Mineral.*, **75**, 276-287.
- 77) 堀内繁雄・松井良夫(1983): 高分解能透過型電子顕微鏡による結晶構造像. 日本結晶学会誌, **25**, 3-20.
- 78) 平澤桂一・上原誠一郎(1993): Sericite の電顕観察. 粘土科学討論会講演要旨集. 83-84.
- 79) Cliff, G. and Lorimer, G. W. (1975): The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microsc.*, **103**, 203-207.
- 80) Lorimer, G. W. (1987): Quantitative X-ray microanalysis of thin specimens in the transmission electron microscope; a review. *Mineral. Mag.*, **51**, 49-60.
- 81) Joy, D. C., Rosing, A. D. Jr. and Goldstein, J. I. (ed.) (1986): *Principles of Analytical Electron Microscopy*. p. 448. Plenum Press, New York.
- 82) Chescoe, D. and Goodhew, P. J. (1981): Optimization of instrumental conditions for TEM analysis of hydrated cement. In: G. W. Lorimer, M. H. Jacobs and P. Doig, (ed.): *Quantitative microanalysis with high spacial resolution*. The Metals Society, London. pp. 119-126.
- 83) Pluijijm, van der, B. A., Lee, J. H. and Peacor, D. R. (1988): Analytical electron microscopy and the problem of potassium diffusion. *Clays Clay Mineral.*, **36**, 498-504.
- 84) 上原誠一郎, 西 敬, 村田昭文(1991): 分析電子顕微鏡による蛇紋石および類緑鉱物の定量分析. 粘土科学, **30**, 211-220.
- 85) Livi, K. J. T. and Veblen, D. R. (1987): "Eastonite" from Easton, Pennsylvania: A mixture of phlogopite and a new form of serpentine. *Am. Mineral.*, **72**, 113-125.
- 86) Shau, Y.-H., Peacor, D. R. and Essene, E. J. (1990): Corrensite and mixed-layer chlorite/corrensite in metabasalt from northern Taiwan; TEM/AEM, EPMA, XRD, and optical studies. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **105**, 123-142.
- 87) Jiang, W.-T., Essene, E. J. and Peacor, D. R. (1990): Transmission electron microscopic study of coexisting pyrophyllite and muscovite: direct evidence for the metastability of illite. *Clays Clay Mineral.*, **38**, 225-240.
- 88) Ahn, J. H., Peacor, D. R. and Essene, E. J. (1985): Coexisting paragonite-phengite in blue schist eclogite: a TEM study. *Am. Mineral.*, **70**, 1193-1204.
- 89) Shau, Y.-H., Feather, M. E., Essene, E. J. and Peacor, D. R. (1991): Genesis and solvus relations of sub-microscopically intergrown paragonite and phengite in a blueschist from northern California. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **106**, 367-378.
- 90) Jiang, W.-T. and Peacor, D. R. (1991): Transmission electron microscopic study of the kaolinitization of mica. *Clays Clay Mineral.*, **39**, 1-13.
- 91) 真崎克彦・上原誠一郎 (1991): 蛇紋岩の風化鉱物について. 鉱物学雑誌, **20**, 33-42.
- 92) Livi, K. J. and Veblen, D. R. (1992): An analytical electron microscopy study of pyroxene-to-pyroxenoid reactions. *Am. Mineral.*, **77**, 380-390.
- 93) Baronnet, A., Nitsche, S. and Kang, Z. C. (1993): Layer stacking microstructures in a biotite single crystal. A combined HREM-AEM study. *Phase Transitions*, **43**, 107-128.
- 94) Spolde, M. N., Brearley, A. J. and Papike, J. (1993): Alteration of plagioclase and pyroxene phenocrysts in a fissure fumarole, Valley of Ten Thousand Smokes, Alaska. *Am. Mineral.*, **78**, 1066-1081.
- 95) Vali, H., Martin, R. F., Amarantidis, G. and Morteani, G. (1993): Smectite-group minerals in deep-sea sediments: Monomineralic solid-solutions or multiphase mixtures?. *Am. Mineral.*, **78**, 1217-1229.
- 96) Merriman, R. J., Roberts, R. and Peacor, D. R. (1990): A transmission electron microscope study of white mica crystallite size distribution in a mudstone to slate transitional sequence, North Wales, UK. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **106**, 27-40.
- 97) Veblen, D. R., Guthrie, G. D. Jr. and Livi, K. J. (1990): High-resolution transmission electron microscopy and electron diffraction of mixed-layer illite/smectite: experimental results. *Clays Clay Mineral.*, **38**, 1-13.
- 98) Downing, K. H., Meisheng, H., Wenk, H.-R. and O'Keefe, M. A. (1990): Resolution of oxygen atoms in staurolite by three-dimensional transmission electron microscopy. *Nature*, **348**, 525-527.
- 99) Ferrow, E. A. and Hovmoller, S. (1993): Crystallographic image processing (CIP) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies of bannisterite: a 2:1 type modulated layer silicate. *Eur. J. Mineral.*, **5**, 181-188.
- 100) Ahn, J. H. and Busek, P. R. (1990): Layer-stacking se-

- quences and structural disorder in mixed-layer illite/smectite: Image simulations and HRTEM imaging. *Am. Mineral.*, **75**, 267–275.
- 101) Banfield, J. F., Veblen, D. R. and Smith, D. J. (1991): The identification of naturally occurring TiO_2 (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement. *Am. Mineral.*, **76**, 343–353.
- 102) Murakami, T., Sato, T. and Watanabe, T. (1993): Microstructure of interstratified illite/smectite at 123 K: A new method for HRTEM examination. *Am. Mineral.*, **78**, 465–468.
- 103) Tomeoka, K. and Busek, P. R. (1985): Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2149–2163.
- 104) Akai, J. and Kanno, J. (1986): Mineralogical study of matrix- and groundmass-phylosilicates, and isolated olivines in Yamato-791198 and -793321: with special reference to new finding of $14\text{\AA}$ chlorite in groundmass. *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **41**, 259–275.
- 105) Mellini, M., Ferraris, G. and Compagnoni, R. (1985): Carlosturanite: HRTEM evidence of a polysomatic series including serpentine. *Am. Mineral.*, **70**, 773–781.
- 106) Ahn, J. H. and Peacor, D. R. (1986): Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays Clay Mineral.*, **34**, 165–179.
- 107) Tomura, S., Kitamura, M. and Sunagawa, I. (1978): High-resolution electron microscopy of dioctahedral mica. *Mineral. J.*, **9**, 129–136.
- 108) Nakajima, Y. and Ribbe, P. H. (1981): Texture and structural interpretation of the alteration of pyroxene to other biopyriboles. *Contrib. Mineral. Petrol.* **78**, 230–239.
- 109) Guven, N. (1971): The crystal structures of $2M_1$ phengite and $2M_1$ muscovite. *Z. Krist.*, **125**, 163–183.