金デコレーション法による粘土鉱物の 表面マイクロトポグラフ観察とその技術的問題

北 川 隆 司*

Surface Microtopographies of Clay Minerals by
Au-Decoration Method and Its Technical Problems

Ryuji KITAGAWA*

Abstract: By means of a gold decoration transmission electron microscopy technique, many kinds of microtopographic patterns with a 7-10Å step height were observed on (001) surfaces of clay minerals with growth patterns, e.g. cleavage, stacking layer and crystal aggregation patterns and so on. This paper deals with the arrangement for the gold decoration technique which is performed in our laboratory, and its technical problems, showing surface morphologies of clay minerals.

1. はじめに

一般に鉱物の結晶表面観察には反射顕微鏡, 多重光束干渉顕微鏡, 位相差顕微鏡, 微分干渉顕微鏡, 走査顕微鏡, 透過電子顕微鏡, 原子間力顕微鏡, nm形状測定顕微鏡等が利用されている。これらの装置を使用する場合, 試料を前処理する必要のない観察方法や十分な前処理を必要とする観察方法がある。また, 研究目的や観察する鉱物種により使用する装置は当然異なってくる。鉱物の結晶成長メカニズムに関する研究には, 古くより位相差顕微鏡や微分干渉顕微鏡が使用されている¹⁻³⁾。また, 粘土鉱物のように微細結晶の表面観察にはBassett (1958)⁴⁾により開発されたデコレーション法やシャドーイング法により結晶表面を処理後, 表面レプリカを作成し, 透過電子顕微鏡により観察する方法がとられている⁵⁻¹⁴⁾。デコレーション法によるカオリナイト, 雲母粘土鉱物, 緑泥石など主な粘土鉱物の結晶成長機構に関する研究は, 砂川らの研究グループにより精力的になされてきた⁵⁻⁸⁾。また, Kitagawa and Matsuda (1992)⁹⁾, Kitagawa et al. (1994)¹⁰⁾, Kitagawa (1997)¹¹⁾はレクトライトにデコレーション法を適用し, 1:1規則型混合層鉱物の結晶成長機

構について議論している。また, 粘土鉱物のCoarseing機構に関して¹²⁾や, 鉱床学的に利用しようとする試み¹³⁾, 粘土鉱物の生成環境を解明する目的でデコレーション法が利用されている^{8, 14)}。

本論では筆者が手がけた金デコレーション法とそれにより実際に観察された粘土鉱物(特にセリサイトとレクトライト)の結晶表面マイクロトポグラフ及びその技術的問題点を記す。

2. 金デコレーション法

デコレーション法に使用される金属は金が一般的である⁴⁻¹³⁾。ここでは筆者の行っている金デコレーション法とその作業手順をまず紹介する(Fig. 1)。

1)採取した粘土鉱物試料を蒸留水を満たしたガラス容器に入れ, 超音波洗浄器にて粘土鉱物粒子を分散させる。2)10~20分間放置後, 上澄み液を注射器で取り出し, 数mm大に割った岩石薄片製作用カバーガラス上にたらす。この場合, 懸濁している粘土鉱物試料が多すぎると粘土粒子が重なって表面の観察が困難となり, 薄すぎると粘土粒子が少なく観察する場合能率が悪い。なぜなら後述するように, 金を粘土粒子にデコレーション後, 全ての粘土鉱物表面に金粒子が都合良く附着しているとはかぎらない。そこで, 粘土粒子が重なることなく, まんべんに分散している状態にすると観察時に能率が上がる。この場合, 薄めたアルコールを加えると分散が良いようである。

1997年10月1日受理

* 広島大学理学部地球惑星システム学科

Department of Earth and Planetary Systems Science Faculty
of Science, Hiroshima University, 1-3-1, Kagamiyama,
Higashihiroshima 739, Japan

Fig. 1 Arrangement of Au-decoration technique.

3) 風乾させ、カバーグラスにのった粘土試料を真空蒸着装置内にセットし、加熱用のタンタルボード上にのせる。

4) バスケット型ヒーターに蒸着用金線をセットする。

5) 真空蒸着装置内を真空にし、タンタルボードに電流を流し、加熱する。加熱温度はカバーグラスの端がやや融ける程度の500度～550度(550度以上になるとカバーグラスは融解する)とする。加熱により粘土鉱物の表面のクリーニングと金が結晶表面のステップに付着し易くなる。加熱時間は4～5時間としているが、もう少し短くてもかまわない。自動的温度コントロールはしていないので、タンタルボードの温度が一定となるように流す電流値をしばしば調整する必要がある。金のデコレーションを成功させるためにはこの加熱作業が非常に重要である。加熱している間、シャドーイングのための覆をタンタルボードと試料の上にかけておく。

6) タンタルボードに流していた電流を切り、直ちにもう一方のコイル型ヒーターに電流を流し、ヒーターを加熱し、金粒子を融解させる。この時、コイルヒーター内で融けた金が回転しているのが見える状態の時、金の蒸着が良いようである。この状態を確認し、直ちにタンタルボード上にかけた覆をはずし、金を試料に蒸着させる。金を飛ばす時間は大体10秒程度であるが、ヒーター内の金の量や、加熱状態によりやや時間が異なる。この金粒子の蒸着量の調整もデコレーションを成功させるために非常に重要な作業である。その後、直ちに試料に覆をかけ、ヒーターの加熱を停止する。この時、カバーグラスの色が金粒子によりややピンク色になっている状態であると、デコレーションが成功している可能性が高い。

7) 蒸着用のカーボンセットし、金の上からカーボンを蒸着する。

8) 真空蒸着装置から試料を取り出す。

9) 次に試料ののっているカバーグラス面を上にし、薄いフッ酸(HF)溶液の上に浮かべる。濃度は8～10%を使用している。急速な溶解より、ゆっくり溶解させる。時間は4～5日。時々新しいフッ酸溶液を加え、カバーグラスと試料を完全に溶解させる。

10) 試料とカバーグラスが完全に溶解すると、カーボンと金のみが残っていることになる。これを先を平たく削った割り箸(フッ酸に反応しないものであれば何でも良いが、割り箸が最も安上がりで、便利であった)ですく出し、それを広口瓶の蓋(フッに反応しなければ何でも良いが、瓶の蓋の大きさが丁度良い)に満たした蒸留水の上に浮かべ(カバーグラスが完全に溶けていればカーボン膜は自然と浮かぶ)、そのまましばらく放置し、フッ酸を洗う。フッ酸溶液から試料を取り出す場合も、筆者は割り箸を平たく削ったものを使用している。水洗は一時間程度。

11) 水の上に浮いているカーボン膜を、カーボン膜張り銅メッシュにすくい上げる。

12) 風乾後、透過電子顕微鏡で観察する。

3. 表面マイクロトポグラフの観察と問題点

上述の方法で試料を処理すれば、全ての試料にマイクロトポグラフが必ず観察されるものではない。その多くは粘土鉱物の結晶表面に金粒子がほとんど付着していなかったり、全体にまんべんなく付着してしまい、ステップに選択的に金の配列が認められない場合がある(Fig. 2).

Fig. 2 TEM image of crystal surface with too much amount of evaporated gold.

Fig. 4 Gold is evaporated on the cleavage plane.

Fig. 3 Gold grains are preferentially nucleated on the crystal surfaces.

Fig. 5 Surfaces of many thin particles may be cleavage planes which are easily split from a thick crystal. Gold grains are preferentially nucleated along edges of layers.

デコレーションが成功している場合は、金粒子が粘土鉱物の表面のステップに選択的に付着し、金粒子の付着頻度は結晶以外の場所に集中している(Fig. 3). このような状態になっている場合でも実際多くの結晶面には成長模様ではなく、さまざまなパターンが認められ、成長模様と判断可能なパターンはごく僅かである。この原因として以下に示すようなことが推定される。

(a) 粘土鉱物の成長模様は成長していた結晶表面のみに現れており、試料を水中で分散中に劈開面から剥がれ、現れている表面は劈開面である(Fig. 4).

(b) 積層のずれにより現れるステップである(Fig. 5).

(c) 成長層ではなく単に結晶の端に現れた積層を見ている。このパターンは成長模様と間違えやすい(Fig. 6). しかし、積層の端が成長層の端と一致している場合もある。

Fig. 6 Gold grains are preferentially nucleated along the stacking layers.

Fig. 7 TEM image indicating aggregation crystals. Gold grains are preferentially nucleated along edges of crystals.

Fig. 9 TEM image of coalescence of crystals.

Fig. 8 Many small crystals are aggregated. Gold grains are preferentially nucleated along edges of small crystals.

Fig. 10 Growth center is situated at edge of crystal.

(d) 一つの結晶に見えるが、実際にはいくつかの結晶が重なっている(Fig. 7).

(e) 小さな結晶が多く集まっている(Fig. 8).

(f) 二つ以上の結晶がひっついて、単にいっしょに成長している(Fig. 9).

(g) ステップに金があまく附着していない(Fig. 2).

(h) 結晶中心が結晶の端にある(Fig. 10).

(i) パターンには明らかにあやおり模様⁵⁾が認められ、2Mのポリタイプを示しているが、成長中心は明確でない(Fig. 11).

(j) 結晶が大きく、パターンに成長中心が認められないため、成長によるステップか積層を示しているか明確でない(Fig. 12).

Fig. 11 Interlacing patterns are observed on crystal surface on which the spiral growth center is not recognized.

Fig. 12 TEM image is not clear to indicate which is growth pattern or layer stacking.

Fig. 13 Circular spiral growth pattern with growth center.

この他、解釈できないようなパターンは数多く見受けられる。特に比較的結晶が大きく積層の多い結晶、例えばセリサイトのような粘土鉱物に多い。このように、粘土鉱物の結晶表面マイクロトポグラフには成長模様以外にさまざまな要因によるトポグラフが観察される。それゆえ、実際にはFig. 13に見られるような見事な成長模様が観察されることはまれである。

4. 要約とまとめ

金デコレーション法による粘土鉱物の結晶表面マイクロトポグラフを透過電子顕微により観察する方法と、実際に筆者の研究室で行っている作業手順を示した。ここに記した手順をそのまま実行しても、粘土鉱物の結晶表面に存在するステップに金が選択的に必ず付着するとは限らない。それにはかなり偶然的要因がある。しかし、

上述の方法を実行すれば成功する確率は高くなる。実際筆者の研究室では3割の確立で成功している。成功させるキーポイントは試料を加熱する温度である。また、その結果得られた表面マイクロトポグラフにはさまざまなパターンが観察される。それらのパターンが全て成長模様を示しているのではなく、劈開面をはじめとし、積層、結晶どうしの重なりなどによる模様が観察される。それらの模様はしばしば成長パターンとまぎらわしい場合が多い。また、成長模様であっても、成長中心から成長ステップまで全てが完全に観察される場合はまれである。

金デコレーション法により観察される粘土鉱物の成長模様は、ほとんど円形あるいは多角形の渦巻き成長パターンである(Fig.15)⁵⁻¹⁰。しかし、まれに二次元成長を示すと考えられる模様が観察されることもある^{8, 11}。デコレーション法による粘土鉱物の結晶成長機構に関しては砂川らの研究グループ^{5, 6, 8, 15, 16, 17}やBarronnet (1972)⁷によりほぼ解明されている。しかし、粘土鉱物に使用するデコレーション法は結晶成長理論を使った地質学的あるいは資源地質学的問題として粘土鉱物生成環境^{12, 13, 14, 17, 18}の解明など、今後ひろく応用分野が期待される。

文 献

- 1) Sunagawa, I. (1960): Growth history of hematite. *Am. Mineral.*, **45**, 566-575.
- 2) Sunagawa, I. (1962): Mechanism of natural etching of hematite crystals. *Am. Mineral.*, **47**, 1332-1345.
- 3) Sunagawa, I. (1963): Study of crystal surfaces. *Miner. Soci. America, Special paper* 1, 137-145.
- 4) Bassett, G. (1958): A new technique for decoration of cleavage and slip steps on ionic crystal surfaces. *Phil. Mag.*, **3**, 1025-1042.
- 5) Sunagawa, I. and Koshino, Y. (1975): Growth spirals on kaolin group minerals. *Am. Mineral.*, **60**, 407-412.
- 6) Sunagawa, I., Koshino, Y., Asakura, M. and Yamamoto, T. (1975): Growth mechanisms of some clay minerals. *Fortschr. Miner.*, **52**, 217-224.
- 7) Barronnet, A. (1972): Growth mechanism and polytypism in synthetic hydroxyl-bearing phlogopite. *Am. Mineral.*, **57**, 1272-1292.
- 8) Tomura, S., Kitamura, M. and Sunagawa, I. (1979): Surface microtopography of metamorphic white micas. *Phys. Chem. Minerals*, **5**, 65-81.
- 9) Kitagawa, R. and Matsuda, T. (1992): Microtopography of regularly interstratified mica and smectite. *Clays. Clay Mineral.*, **40**, 114-121.
- 10) Kitagawa, R., Inoue, A. and Kohyama, N. (1994): Surface microtopography of interstratified mica and smectite from the Goto pyrophyllite deposit, Japan. *Clay Minerals*, **29**, 709-715.

- 11) Kitagawa, R. (1997): Surface microtopography of rectorite from Allevard, France. *Clay Minerals*, **32**, 89–95.
- 12) Kitagawa, R. (1992): Surface microtopographies of pyrophyllite from the Shokozan area, Chugoku province, southwest Japan. *Clay Sci.*, **8**, 285–295.
- 13) Kitagawa, R. (1995): Coarsening process of a hydrothermal sericite sample using surface microtopography and transmission electron microscopy techniques. *Clays: Controlling the environment*, Churchman, J. et al. (eds), CSIRO pub., 249–252.
- 14) Kitagawa, R., Takeno, S. and Sunagawa, I. (1983): Surface microtopographies of sericite crystals found in different environmental conditions. *Mineral. J.*, **11**, 282–296.
- 15) Sunagawa, I. (1977): Natural crystallization, *J. Crystal Growth*, **42**, 214–223.
- 16) Sunagawa, I. (1981): Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. *Bull. Mineral.*, **104**, 81–87.
- 17) Sunagawa, I. (1984): Growth of crystals in nature. *Material Sci. the Earth's Interior*, (ed). Sunagawa, I., Tera Pub., Tokyo, **1984**, 63–105.
- 18) Inoue, A. and Kitagawa, R. (1994): Morphological characteristics of illite clay minerals from a hydrothermal system. *Am. Mineral.*, **79**, 700–711.