鉱物の分析・解析のコツと勘どころ

粘土鉱物の高分解能電子顕微鏡：観察と試料作成

村上 隆*・小暮敏博*

High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Clay Minerals: Observation and Sample Preparation

Takashi MURAKAMI* and Toshihiro KOGURE*

Abstract: High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) has been successfully applied to the observation of layer sequences and microstructures of clay minerals. However, there are some technical problems for the observation because of the characteristics of clay minerals such as crystallinity, expandability, and so on. This paper describes some practical problems and techniques including sample preparation and observation methods when we observe clay minerals by HRTEM.

1. はじめに

粘土鉱物は地球表層における鉱物-水-大気反応の生成物として一般的に観察される。粘土鉱物のサイズはしばしばサブミクロンのオーダーとなるため、相の同定や微細組織の解明に透過電子顕微鏡(TEM)は利用されてきた(例えば、文献¹⁾)。1970年代になると格子像と構造の比較が粘土鉱物に対して行われ²⁾、1980年代から研究が活発になり、その構造や組織に対し、さらに詳細な議論が可能になった³⁾。特にイライト/スメクタイトのような混合層鉱物は従来のX線回折法(XRD)だけでは解析できない場合(微小サイズのドメインとして共存しているのか、単位層同士が実際に互層しているのか)があり、TEMの利用が頻繁に行われるようになった。近年の粘土鉱物関係の専門誌、例えば、Clays and Clay Mineralsの1996年版を見てみると総論文数87のうち20編はTEMを使用し、さらにそのうち13編は高分解能写真をデータとして示している。このように粘土鉱物の研究に果たすTEMの役割は大きい。粘土鉱物を含む岩石の鉱物相の同定や微細組織の解明は地球表層の化学反応や元素の移動を理解するために欠かせない。従って、TEMは地球表層の化学反応の基礎データを取得する重要な分析装置である。本報告では粘土鉱物をTEM観察する時に参考となる技術

を提供する。なお、この小論は粘土鉱物の主たる鉱物である層状ケイ酸塩鉱物を対象とする。従って、以下で粘土鉱物と記述してあるものは、鉱物-水-大気反応の生成物であるスメクタイト、カオリナイトなどを指す。

2. TEMによる粘土鉱物観察の問題点

TEMで観察対象となる粘土鉱物の特徴はその微細性にある。小さいものは厚さ1 nm(つまり、1枚の八面体シートの両側を1枚ずつの四面体シートではさんだ、いわゆるTOT layer 1枚分)、これと垂直な方向も数nmの大きさしかない⁴⁾。このようなサイズになると、蛍光板で確認することは困難であり、さらに、これらの微結晶が集合しても回折パターンは非晶質のそれと同様になる。パラゴナイト(palagonite)と呼ばれる変質ガラス中、ガラスの表面に形成される水和層は従来非晶質と考えられていたが、その中に多くのスメクタイト微結晶を含む場合があることがわかった(例えば、文献⁵⁾)。この微細性のためスメクタイトは未だに結晶構造解析が行われていない。この微細性はTEM観察では別の問題も発生させる。格子像にしろ、構造像にしろ、電子ビームに特定の結晶軸を平行にしないと得られない。対象とする粒子があまりに小さいと蛍光板で識別できる十分な回折像を得られず、試料ホルダーを傾け粒子を適切な結晶学的方位にさせることが困難となるのである。従って、適切な結晶学的方位にある粒子を“偶然”撮影できる位、何十枚もシャッターを切ることになる。結局は一次元構造(通常、積層方向の構造)の情報取得にも大きな労力が必要となる。

1997年11月27日受理

* 東京大学大学院理学系研究科

Graduate School of Science, The University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

粘土鉱物観察の最も深刻な問題はほとんどの粘土鉱物が電子線に対して極端に弱く、電子ビームを集光する(高倍にする)ことで簡単に構造が破壊されることにある。電子線損傷は電子線そのものや電子線による熱が原因と考えられる。とくにスメクタイトやイライト/スメクタイト混合層鉱物で電子線損傷が顕著である。熱が原因の場合、冷却ホルダーを用い、通常、液体窒素温度に試料を冷却し、観察する方法もあるが、温度変化や温度ムラによる試料ドリフトという別の問題が発生する。

膨潤性粘土のスメクタイトやパーミキュライトの底面間隔はTEM鏡筒中の高真空中では通常約1 nmに収縮する。この問題はイライト/スメクタイト混合層鉱物では深刻である。格子像を観察する場合、両者の区別は不可能となる。後述するアルキルアンモニウム法⁶⁾、クライオトランスファー法⁷⁾、過焦点撮影法^{8, 9)}で両者を識別できるが、それぞれ欠点を持っている。また、スメクタイトやパーミキュライトが1 nmではなく、1.2-1.4 nm程度にしか収縮しない時には、底面間隔が緑泥石のそれと類似してきて、緑泥石/パーミキュライト混合層鉱物や緑泥石/サポナイト混合層鉱物の観察では2種の鉱物間の識別が問題となる場合がある。

このような様々な困難を乗り越えて得たTEM像には像解釈の問題が待っている。複数の鉱物が同一視野に存在する場合の格子像は特に問題となる。シミュレーションを行うとすぐにわかるが、格子像や構造像は試料の厚さと焦点ズレ量により大きく変化する。例えば、1.4 nmの格子縞は緑泥石の層、1 nmの格子縞はサポナイトの層と“気楽に”判断し、緑泥石/サポナイト混合層鉱物中の緑泥石層とサポナイト層の位置を決定していた。Guthrie and Veblen^{8, 9)}は焦点ズレ量の問題を指摘し、このような粘土鉱物の格子像解釈に警笛を鳴らした。実際、イライト/スメクタイト混合層鉱物の場合、焦点ズレ量によりコントラストや格子縞の太さが変化したり、暗いコントラストが必ずしもTOT layerの位置と一致しないことが起こる⁸⁾。微細組織の観察により、層状ケイ酸塩鉱物の層間の変化、刃状転位など鉱物-水-大気反応に関する重要な情報が得られる反面、誤った像解釈による誤った結論を導く可能性もある。

3. 試料調整法

一般的な試料調整・作成に関しては参考書(例えば文献^{10, 11, 12)})を参照されたい。TEM試料の最も簡便な作成法は水やエタノールに試料を懸濁させ、コロジオン膜のついたメッシュ上に分散させる方法である。しかし、層状ケイ酸塩鉱物は劈開面が発達しているので、最も観察したいc*軸方向が電子ビームと垂直になりにくい欠点を

持つ。ただ、調整装置は不要であり、またハロイサイトのように熱や乾燥に対し、極端に弱い場合は有効である。筆者らの研究室では、後述するイオン研磨法での試料調整が不可能であったハロイサイトをこの方法でTEM観察し、構造像の撮影に成功している¹³⁾。

ウルトラミクロトーム法はもともと生物切片をTEM観察用に成形するときに用いられた方法である。この方法を、層状ケイ酸塩鉱物の劈開性を利用して、粘土鉱物の試料調整に適用した¹⁴⁾。ただ、柔らかい生物ではなく、鉱物を切断するため、試料を包埋する樹脂はある程度の硬さが必要である。通常、Spurrと呼ばれる樹脂¹⁵⁾やEPON812系の樹脂がこのような目的で使用されている。これらの樹脂の特徴は、まず試料に浸透させるために硬化前の粘度が低く、水のようにさらさらしている、さらにウルトラミクロトームで鉱物とともに切断されるので硬化後は硬度が大きいことである。これらの樹脂は湿気があると十分に硬化しないので、湿度の高い我が国では、除湿器や空調機を用い、極力湿気を避けた状態で樹脂試薬の混合や試料への樹脂の浸透をさせるべきである。Spurrは粘度も低く、硬化度も高いが、もろいので、我々の研究室ではEPON812系の樹脂を使用している。その調合割合はEPON812を50 ml, MNAを44.5 ml, DMP30を0.375 mlである。この方法でイライト/スメクタイト混合層鉱物の試料調整をした例がFig. 1に示してある。まず水簸により2 μm以下の試料を得て、スメクタイトの層間をMgイオンで飽和し(イオン種を一定にするため、またMgが最も収縮しにくい)、試料をエタノール中で白く濁る程度懸濁させ、予め硬化させた板状に成形した樹脂に懸濁液を落とす。エタノールが蒸発すると試料のc*軸は板状の樹脂にほぼ垂直になる。その上にさらに新たな樹脂を注ぎ、硬化させる。これをウルトラミクロトームで板状の樹脂に垂直な方向で切断して、切片をコロジオン膜のついたメッシュ上に置けば、厚さ30-50 nmでc*軸がメッシュに平行なTEM試料ができる。TEM観察にはこのうちの薄い部分を使う。ウルトラミクロトーム法は調整時に熱や真空による試料の損傷がなく、切片を何枚も作成できるし、また、c*軸が電子ビームにほぼ垂直になっているので、試料を傾斜させなくても格子像が簡単に観察できる利点を持つ。その反面、試料の厚さが比較的厚く適切な原子像を見ることができず、切断時に試料歪みが発生する可能性を持つ。また、粘土試料のように小さく柔らかい試料には適するが、硬い試料を切断するのは困難で、粘土と一次鉱物が共存する場合など、一次鉱物を予め10-20 μm程度に成形する必要がある。

アルゴンイオンを使い、試料を薄膜化する方法もよく知られた試料調整法である。熱やアセトンで接着力を失

Fig. 1 Schematic diagram of specimen preparation for ultramicrotoming and cryotransfer method (after Murakami et al.⁷⁾)

うレークサイトセメントのような接着剤で試料をスライドガラスに貼り付け(場合によっては、特定の結晶学的方位にしてから)研磨して50 μm以下にして、目的の場所にTEM用単孔メッシュをエポキシ系の接着剤で貼り付け、熱やアセトンを使い、スライドガラスから試料をメッシュごとと離す。それをイオン研磨すると、単孔メッシュの中央付近にできた小さい穴の周辺がTEM観察に適当な薄さになっている。このような従来の方法に加え、我々の研究室では、ウルトラミクローム法と同様に層状ケイ酸塩鉱物の劈開性を利用したイオン研磨も行っている(Fig. 2)¹⁶⁾。試料をエポキシ樹脂とともに2枚のスライドガラスの間にはさみ、ガラスを強く押さえる。それをスライドガラスに垂直にダイヤモンドカッターにより、岩石薄片を作る要領で切る。研磨して50 μm以下にしたら、メッシュに貼り付け、それをイオン研磨する。イオン研磨する時、試料を回転させず、劈開面にはほぼ垂直な方向からのみアルゴンイオンを照射し、試料の薄片が欠落していくのを防ぐ。この方法でメッシュ中のあちこちに観察に適当な場所ができる。

4. TEM像観察法

ウルトラミクローム法で作成した試料の格子像を観察する場合、そのまま観察する方法、特殊なイオン交換で層間を固定する方法(アルキルアンモニウム法)、試料

Fig. 2 Schematic diagram of specimen preparation for ion thinning (after Kogure¹⁶⁾).

Fig. 3 Lattice image of corrensite (C) growing in smectite (S) domain (after Murakami et al.¹⁷⁾). One corrensite unit consists of two TOT layers, one brucite-like layer, and one interlayer. The corrensite domain is present inside the smectite domain. Part of the smectite domain appears in this figure. T' stands for a TOT layer, B for a brucite-like layer, and I for an interlayer.

を液体窒素温度に冷却し層間を固定する方法(クライオトランスファー法)などがある。スメクタイトなどの膨潤性粘土鉱物を含まない場合や、混合層鉱物でも2種の鉱物が区別できる場合はそのまま観察する方法を用いる。Fig. 3にスメクタイト粒子中にドメインとして成長してきたコーレンサイト(緑泥石とスメクタイトが1層ご

とに規則正しく積層している鉱物)の格子像を示した¹⁷⁾。TOT層が太く黒いコントラストで、ブルーサイト層が細く黒いコントラストで現れ、緑泥石とスメクタイトが規則正しく積層しているのがわかる。右側のスメクタイトはTOT層の太く黒いコントラストのみの積層なので明らかに区別できる。

アルキルアンモニウム法はもともとXRDにより層電荷を求める方法として提案された¹⁸⁾。それをValiらはTEM用に改善し適用した^{6,19)}。ウルトラマイクロトーム法で作成した試料をn-アルキルアンモニウム(nはアルキル鎖の長さ)溶液に数時間浸し、層間イオンをn-アルキルアンモニウムイオンで置換する。この処理により、TEMの高真空下でもスメクタイトなどの膨潤性粘土鉱物の底面間隔が1 nmに収縮せず、混合層鉱物でのイライトなどの非膨潤性鉱物と区別可能になる。この方法は2つの長所を持つ。1つは処理前と処理後を比較できること、さらに1つはnを変えることで底面間隔を変えられることである。例えば、 $n=7$ の時、スメクタイトの底面間隔は1.3 nmに、パーミキュライトのそれは1.7 nmとなり、 $n=18$ の時はスメクタイトの底面間隔は2.0–2.8 nmに、パーミキュライトのそれは2.5 nmとなる。しかし、端面のみが膨潤し、中心付近が膨潤しなかったり、イライトが膨潤する問題が指摘されている²⁰⁾。また、水簸し、分離した試料にしか適用できないという指摘もある²¹⁾。

試料をTEMの高真空下にさらす前に鏡筒外で試料を液体窒素温度に冷却し、鏡筒に入れた後もそのまま冷却し続けるクライオトランスファー(cryotransfer)法も、もともと生物試料を観察するために開発された方法である。これがMurakamiらにより、粘土鉱物のTEM観察に適用された⁷⁾。Fig. 1の右部分はその方法を模式的に示している。ウルトラマイクロトーム法で作成した試料を特殊な冷却ホルダーに装着し、"working chamber"に液体窒素を注ぎ、乾燥させる。さらに冷却ホルダーにも液体窒素を注ぎ、試料を液体窒素温度にする。その後、すばやくTEMに冷却ホルダーを装着する。この方法でイライト/スメクタイト混合層鉱物を観察すると、イライトの底面間隔は1 nmに、スメクタイトの底面間隔は約1.2 nmになる。ただし、この場合も不足焦点より過焦点の方が両者の差異が明確である。Fig. 4にレクトライト(イライトとスメクタイトが1層ごとに規則正しく積層している鉱物)の格子像を示した²²⁾。イライトとスメクタイトは底面間隔の差のみでなく、黒いコントラストの太細でも明瞭に区別できる。クライオトランスファー法はこのように有効ではあるものの、試料近辺のわずかな温度ムラなどでドリフトが発生したり、クライオトランスフ

Fig. 4 Lattice image of rectorite (after Murakami et al. 22)). One rectorite unit consists of one illite layer and one smectite layer. S stands for a smectite interlayer and I for an illitic interlayer.

ァー用の試料ホルダーが一軸傾斜であったり欠点がある。また、装置が高価であり、水簸し、分離した試料にしか適用できないという指摘がある²¹⁾。

電子線損傷をある程度受けにくい試料の場合、通常の実験室に設置可能な200 kVのTEMで原子像が観察できる。撮影の直接倍率が格子像の場合が10 - 15万倍であるのに対し、原子像の場合は40万倍以上が必要で、電子線の集光が必要となるからである。また、試料は薄くなければならないので分散法かイオン研磨法で試料を作成する必要がある。もちろん観察前にシミュレーションにより、TEM像がどのように見えるか充分検討する必要もある。現在まで観察に成功した試料はハロサイト¹³⁾、バイオタイト/パーミキュライト混合層鉱物²³⁾と緑泥石/パーミキュライト混合層鉱物²⁴⁾である。Fig. 5はバイオタイトが固相固相反応で層間陽イオンを失いつつ、パーミキュライトに変化している様子を示している²³⁾。電子線損傷を受けやすいイライト/スメクタイト混合層鉱物などのこのような原子レベルでの観察は今後の課題である。イメージングプレートやCCDカメラを適用する手法が考えられる。層状ケイ酸塩鉱物の変質反応解析への構造像観察を適用する例については、筆者らの一人が

Fig. 5 Atomic-resolution image of interstratified biotite/vermiculite (modified from Kogure & Murakami²³⁾). (a) Observed image, (b) calculated image ($\Delta f = -32$ nm and thickness = 5 nm for JEOL JEM2010), and (c) crystal structure showing the location of cations. The planes are normal to [100] of biotite. B stands for biotite, V for vermiculite, O for an octahedral layer, T for a tetrahedral layer, and I for an interlayer. There is a small discrepancy in the positions of Si atoms between the observed and calculated images, which is due to slight astigmatism of the observed image.

別に詳しく述べたので参照されたい²⁵⁾。

謝辞：本論文の執筆の機会を与えて頂いた新潟大学の赤井純治博士，また有益なご指摘を頂いた匿名の査読者の方に感謝します。また，日本原子力研究所の佐藤努博士，千葉大学の井上厚行教授にはデータの一部を公開することに同意して頂きました。東京大学鉱物学教室の電子線分析実験室を支えている方々に感謝します。

文 献

- Gard, J.A. (Ed.) (1971): *The Electron Optical Investigation of Clays*. Mineralogical Society, London.
- Yoshida, T. (1973): Elementary layers in the interstratified clay minerals as revealed by electron microscopy, *Clays Clay Mineral.* **21**, 413-420.
- Peacor, D.R. (1992): Diagenesis and low-grade metamorphism of shales and slates, *Reviews in Mineralogy* **27**, 335-380, Mineralogical Society of America.
- Murakami, T. and Ewing, R.C. (1998): HRTEM on basaltic glass alteration process and mechanism (in preparation).
- Eggelton, R.A. and Keller, J. (1982): The palagonization of limburgite glass - a TEM study, *Nues. Jahrb. Mineral. Monatsh.* **H**, 7. 321-336.
- Vali, H. and Koster, H.M. (1986): Expanding behaviour, structural disorder, regular and random irregular interstratification of 2:1 layer-silicates studied by high-resolution images of transmission electron microscopy, *Clay Minerals*, **21**, 827-859.
- 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.
- 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.
- 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**, 276-288.
- Hirsch, P.B., Howie, A., Nicholson, R.B., Pashley, D.W., & Whelan, M.J. (1965): *Electron Microscopy of Thin Crystals*. p. 549. Butter Worths
- 安達公一，石原信一，岡田正和，小野昭成，田辺良美，四本晴夫(1975)：電子顕微鏡利用の基礎，p.470. 共立出版。
- 坂田茂雄(1982)：電子顕微鏡の技術，p. 150. 朝倉書店。
- Banfield, J.F., Kogure, T. and Sano, Y. (1998): High-resolution electron microscopic characterization of the structure and microstructure of halloysite, submitted to *Clays Clay Mineral.*
- Lee, S.Y., Jackson, M.L. and Brown, J.L. (1975): Micaeous occlusions in kaolinite observed by ultramicrotomy and high resolution electron-microscopy, *Clays Clay Mineral.*, **23**, 125-129.
- Spurr, A.R. (1969): Low-viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy, *J. Ultrastructure Research*, **26**, 31-43.
- Kogure, T. (1996): Investigation of alteration processes of biotite by high resolution electron microscopy, Doctoral thesis, The University of Tokyo, 100 p.
- Murakami, T., Sato, T. and Inoue, A. (1998): HRTEM on saponite to chlorite conversion through corrensites in the Kamikita area, Japan (submitted to *Am. Mineral.*).
- Lagaly, G. and Weiss, A. (1969): Determination of the layer charge in mica-type layer silicates, *Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo*, **1**, 61-80.
- Vali, H. and Hesse, R. (1990): Alkylammonium ion treatment of clay minerals in ultrathin section: A new method for HRTEM examination of expandable layers, *Am. Mineral.*, **75**, 1443-1446.
- Malla, P.B., Robert, M., Douglas, L.A., Tessier, D. and Komarneni, S. (1993): Charge heterogeneity and nanostructure of 2:1 layer silicates by high-resolution transmission electron microscopy, *Clays Clay Mineral.*, **41**, 412-422.
- Kim, J.-W., Peacor, D.R., Tessier, D. and Elsass, F.

- (1995): A technique for maintaining texture and permanent expansion of smectite interlayers for TEM observations, *Clays Clay Minerals*, **43**, 51-57.
- 22) Murakami, T., Sato, T. and Inoue, A. (1998): Rectorite: HRTEM study on the unique structure(in preparation for *Clays Clay Mineral.*).
- 23) Kogure, T. and Murakami, T. (1996): Direct identification of biotite/vermiculite layers in hydrobiotite using high-resolution TEM, *Mineral. J.*, **18**, 131-137.
- 24) Banfield, J.F. and Murakami, T. (1998) Atomic-resolution transmission electron microscope evidence for the mechanism by which chlorite weathers to 1:1 semi-regular chlorite-vermiculite, *Am. Mineral.*, **83**, 348-357.
- 25) 小暮敏博(1997)：風化・変質に伴う鉱物中の構造変化－高分解能電子顕微鏡による解析，*日本結晶学会誌*, **39**, 366-372.