高分解能電子顕微鏡で見た岩石の粒界構造

アメリカ・ミネソタ州立大学地質・地球物理学教室 平賀岳彦

Takehiko HIRAGA: The Structure of Grain Boundaries in Rocks Studied by High-Resolution Electron Microscopy

The structure of grain boundaries in rocks, which are composed mainly of fine-grained quartz and feldspar, was studied by high-resolution electron microscopy (HREM). At most of the boundaries, not only between the same minerals but also between different minerals, lattice fringes in connected grains meet each other at interfaces with no other appreciable phases. In these boundaries, it has been found that some of the straight segments of the boundaries correspond to a low-index plane of one of the connected grains. Boundaries containing voids, with a spheroidal shape elongated along the boundaries, were observed. It is suggested that these boundaries were formed by healing of microcracks.

1. はじめに

岩石は鉱物の結晶粒の集合体であることから、地球は1つの巨大な多結晶体とみなすことができる。多結晶体と単結晶体の大きな違いは、結晶粒間に存在する固相どうしの界面（今後、粒界と呼ぶ）の有無であり、この粒界の性質が多結晶体のマクロな物性を決定する重要な因子であることが近年の材料科学において知られている。地球内部で起きているダイナミックな現象においても、粒界が重要な役目を果たしていると考えられる。例えば、地球内部の大規模な対流（例えばプレートの移動を引き起こす）では、その多くが固相変形であるため、粒界拡散、粒界移動、粒界すべりが活発に起きており、地球深部由来の岩石にその痕跡を認めることができる。また、噴火の源である地下のマグマ溜まりは、深部で粒界に形成されたわずかな融解相（メルトと呼ぶ）が粒界をたどって上昇した結果である。このとき、メルトの粒界に対する濡れ性が、岩石がどのくらい溶けたらマグマを作れるのかを決定していると考えられている。

粒界での諸現象は粒界構造によって決定されているが、岩石中の粒界の知識は極めて乏しい。岩石中の粒界は、「何か間隙があって流体や物質が自由に移動できる空間」という理解から、岩石中での「粒間流体」の存在がしばしば仮定されることがある。また、岩石の化学組成を論じる際は実測される化学組成と理想的なそれからのずれの理由を粒界に求められることが多く、不純物のはきだめとしての粒界が多くの岩石学者の認識にあった。このよ

うに鉱物粒界は、間隙を持つのか、不純物のはきだめのような粒界相が存在するのか、それとも、工学多結晶材料で見られる粒界と同様、原子オーダーで隣接結晶粒子が結合しているのか、明らかになっていなかった（図1）。

これまで、高分解能電子顕微鏡（HREM）法により、いくつかの岩石中の粒界観察が行われている。しかし、岩石中の粒界は電子顕微鏡観察時の電子線照射によって損傷を受けやすく、特に、地殻の主要鉱物である長石・石英においてそれは著しい。例えば、塑性変形した岩石（マ

図1 これまで考えられてきた岩石中の粒界構造の模式図。(Schematic illustration of the presumed structures of the grain boundaries in rocks.) それぞれの構造のスケールは任意。

イロナイト)の粒界の電顕観察において、粒界が著しく電子線照射損傷を受けやすいことが報告されている。^{1), 2)} そして、試料の中で選択的に粒界が損傷(彼らによると幅約100 nm)を受ける理由を、厚い水和した粒界(hydrated layer)あるいは変形作用によって構造が乱された粒界(damaged zone)のためとした。これらの研究結果は、何か特別な厚い粒界相が岩石中に存在していると、多くの人に考えさせる理由になっていた。³⁾ 本稿では、筆者の研究によって明らかになった岩石中の粒界の姿を紹介したい。^{4), 5)}

2. 粒界の観察法および観察試料

筆者は、隣接する粒子の格子縞をHREM法でイメージングすることで、粒界の姿に迫る方法を用いた。この方法は、粒界における原子位置を特定するまでには至らないものの、粒界とその近傍での結晶構造の変化や、粒界における二次相の有無を知ることができる。先述したように、鉱物の粒界は電子線によって容易に損傷を受けることから、通常の観察条件と比べ電子線照射量を著しく下げなければならない。そのため、蛍光板上の観察像が非常に暗くなり、目的の粒界を探すことや結像のための最適なフォーカス条件を得るのが困難になる。今回の観察では、鉱物の中でも最も電子線照射損傷の激しい物質の一つであるゼオライトのHREM観察法を参考にした。⁶⁾ この方法では、電子線照射量を減らすことによる諸問題を克服するために、高感度テレビと高感度フィルム(Mitsubishi MEM)を用いて、できるだけ低倍率(150,000×)で短い露出時間で撮影を行っている。試料作成はイオンミリオン法を用い、観察に用いた電顕はJEM2010(加速電圧200 kV)である。本論文で示したHREM像(電子線損傷域を示した像を除く)は、蛍光板上ではほとんど何も見えない状態で撮影した。また、電子顕微鏡の観察だけでは鉱物種を特定することは困難であるため、分析電子顕微鏡に装備されたエネルギー分散型X線分光器(EDX)による組成分析によって粒界を挟む鉱物粒子の種類を決定した。電子線に垂直な粒界面とブラッグ条件を満たした結晶粒を探すために、数多くの粒界を観察する必要がある。そのため、電子顕微鏡試料中に多くの粒界が存在する細粒な結晶粒から構成される岩石が観察対象となる。

岩石は、さまざまな鉱物種、粒径、組織からなるが、地殻の主要鉱物である石英および長石からなる岩石を対象とした。岩石の粒径は、通常100ミクロンからミリメートルオーダーである。しかし、この粒径では電子顕微鏡試料として粒界を観察するにはあまりに大きい。さらに、粒界が重要な役目を果たしたと考えられる地質現象を経た岩石ということで、塑性変形によって細粒化したマイロナイトや、低度(低温)の変成作用のため粒成長が十分でない変成岩(泥質片岩)を観察に用いた。試料の詳細な記載は、これまでの公表論文を参考にして欲しい。マイロ

ナイトは、地質学的にはウルトラマイロナイトと称されるべきもので、主に10 μm以下の細粒の斜長石、カリ長石、石英などからなる。マイロナイトは断層の深部において塑性変形によって再結晶した岩石であり、母岩は花崗岩である。泥質片岩は、堆積物が変成作用によって再結晶したもので、主に10~50 μmの石英、アルバイト、緑泥石および白雲母から構成される。

3. 観察結果および解釈

3.1 粒界の幅

多くの岩石は多相系であるので、同種鉱物結晶粒間の粒界および異種鉱物結晶粒間の異相界面が常に存在する(本稿では、両者含めて粒界と呼ぶことにする)。まずは同相同士の粒界のHREM像を紹介する。図2はマイロナイト中の斜長石間の粒界、図3は泥質片岩中の石英間の

図2 マイロナイト中の斜長石-斜長石粒界のHREM像およびその回折パターン。(HREM image and a diffraction pattern of a quartz-quartz boundary in pelitic schist.) Pl: 斜長石

図3 泥質片岩中の石英-石英粒界のHREM像およびその回折パターン。(HREM image and a diffraction pattern of a quartz-quartz boundary in pelitic schist.) Qz: 石英

図4 マイロナイト中の石英—斜長石粒界のHREM像およびその回折パターン。(HREM image and a diffraction pattern of a quartz-plagioclase boundary in mylonite.)

粒界である。2つの粒子は、それぞれの格子縞によって表現され、その境界部分が粒界ということになる。これらの像から、両粒子の格子縞が粒界において直接接していることが見て取れる。図4はマイロナイト中の石英—斜長石間の粒界で、異相間の粒界も同様の構造をもつことを示している。このような、鉱物粒の組み合わせや岩石の種類(岩石の成因)に関係なく、結晶粒どうしがオングストロームで接合して、粒界相を持たない粒界が、岩石中で広く存在すると考えている。

では、従来考えられていた「厚い」粒界は何であったのか。図5は、幅10 nm程の明瞭なアモルファス特有のコントラストを持った非晶質帯が両結晶粒に挟まれていることを示している。実は、これは電子線照射損傷によって生じたものである。先述したダメージを避けるための観察条件を満たさないと、このような領域は電子線照射時間とともに幅が広がることが観察された。これまでの研究では、電子顕微鏡観察時に特別な注意をはらっていないことから、観察されてきた幅の厚い粒界は、この電子線損傷によって生じた非晶質帯と考えられ、粒界におけるhydrated layerやdamaged zoneの存在をこの損傷領域をもって推定するのは誤りであろう。また、今後も岩石の粒界を観察する際、この電子線損傷の問題を考慮しなければならない。

これらのHREM像からわかるように、粒界は「狭い」ということがわかった。粒界の幅は、特に粒界拡散において重要になる。もちろん、地球内部において物質移動が起きていることは疑いのないことであるが、その物質移動に粒界拡散がどの程度寄与しているかが現在活発に議論されている。電子顕微鏡で認知できる粒界の幅は原子配列が結晶粒内と異なる領域であり、粒界拡散がその領域

図5 電子線照射損傷によって斜長石—斜長石粒界に生じた非晶質帯のHREM像。(HREM image of an amorphous zone developed by electron irradiation damage at a grain boundary.) 損傷した領域は、非晶質コントラストを持ち、格子縞が出ている未損傷域と容易に区別される。

をたどることは言うまでもない。しかし、粒界を挟む結晶がイオン性結合を持つ場合、粒界近傍での電荷バランスが乱れている領域も拡散に寄与することが考えられ、電子顕微鏡像から実際の拡散幅を決定するのは困難である。しかし、少なくともこれまで考えられていたような厚い幅(100 nm)は、ありえないだろう。このことは、最近報告されはじめた拡散実験の結果も支持している。^{7,9)}

3.2 粒界構造

粒界には、隣接する粒子どうしがある特定の回転軸と回転角を持つ粒界(対応粒界)、粒界相が存在する粒界、隣接する粒の面がお互い平行である粒界(面一致粒界)などさまざまなタイプが存在することが知られている。現在のところ、観察した岩石中では、双晶を除いて隣接結晶粒が特定の方位関係をとる対応粒界は観察されていない。すなわち、粒界のほとんどが、粒界を挟む結晶粒どうしがランダムな方位関係をとるランダム粒界と言える。このランダム粒界の中でも、鉱物粒界の特徴として低指数面粒界が頻繁に観察される。低指数面粒界とは、粒界面がどちらかの結晶粒の低指数の格子面に一致する粒界である。図6は、マイロナイト中のカリ長石と斜長石が作る粒界である。この粒界は途中で折れ曲がり、上半分はカリ長石の(110)面に、下半分は斜長石の(010)面に一致している。また、マイロナイトの特徴である湾曲した粒界の一部が低指数面に一致するのも観察され、ランダム粒界の中でこの低指数面粒界が組織の中でよく発達している。このタイプの粒界は、多結晶材料でも頻繁に観察されており、この粒界の安定性は、結晶中の稠密面(=低指数面)を粒界に出すことによって粒界エネルギーを下げることで理解されている。岩石組織発達の駆動力の1つが粒界エネルギーであるので、粒成長によって粒界の面積

図6 マイロナイト中の2つの粒子(カリ長石と斜長石)の低指数面からなる粒界。(Low-index plane boundary consisting of the planes of K-feldspar and plagioclase.) (a) TEM 像. 粒界が矢印で示した箇所では折れ曲がっている。(b) TEM 像中で矢印で示した箇所の HREM 像. 粒界の上半分は、カリ長石の (110) 面, 下半分は斜長石の (010) 面に平行であることがわかる. Kf: カリ長石

を減らすのと同時に、粒界を低指数面に平行にすることで粒界エネルギーを下げているのであろう。そして、粒界エネルギーの効果が岩石組織を特徴づける鉱物結晶粒の形に反映されているはずである。粒界を作る低指数面にはさまざまなものがあり、筆者は、これらの面の種類と発達程度が、さまざまな岩石に含まれる鉱物結晶粒の形の多様性を生み出している一因と考えている。

3.3 空隙をもつ粒界

空隙(ボイド)を持つ粒界が岩石中でしばしば観察される(図7)。このタイプの粒界は、これまでに電子顕微鏡観察によって数多く報告されており、その存在は岩石中の粒界の大きな特徴とも言える^{1), 2)}。このボイドは、流体(例えば水)によって満たされており、電子顕微鏡試料作成時に流体が抜けたものと考えられる。通常、粒界のボイドはレンズ形をしており、粒界における第二相の界面エネルギーを下げる理想的な形状を示している。粒界ボイドは、組織中において、ある特定の粒界に集中して存在することが多い。また、図7で見られるよう、ボイドを持つ粒界は、互いに連結する傾向があること、亜粒界を派生させることが多いのも特徴である。岩石の種類によって、ボイドを持つ粒界の発達程度はさまざまであるが、岩石の変形構造の有無などには関係せず普遍的に観察される。この構造は、岩石中に生じたマイクロクラックに流体が流入し、後に癒合し形成されたと、筆者は考えている。ボイドを持つ粒界の多くが互いに連結し、ある領域に集中する傾向があることは、岩石中でのクラックの伝播の特徴とよく一致している。亜粒界は、クラッ

図7 マイロナイト中の石英-石英粒界に見られるボイド。(Quartz-quartz boundary with voids in mylonite.) 矢印で示した箇所から、亜粒界(SB)が派生している。白いコントラストを持ったレンズ形のボイドが数多く見られる。

図8 マイロナイト中の斜長石粒子間における低指数面粒界の HREM 像。(HREM image of a low-index plane boundary in mylonite.) 粒界に接する結晶面のみ面間隔が広がっている。

クによって粒内に生じた歪を緩和させるために形成されたのかもしれない。クラックは粒内および粒界を伝播することが可能であるが、観察した岩石は細粒なため、クラックが弱面である粒界を選択的に走ることができたと思われる。

3.4 粒界での構造変化

希に、粒界近傍での局所的な構造変化が観察される。図8は低指数面粒界であるが、粒界面に平行な斜長石の(010)面の間隔が、粒界近傍でのみ約0.2 nmも広がっている。これは、元の結晶構造を反映しつつも、局所的に粒界で構造変化を起こしていることを示している。この構造変化が粒界における元素の偏析に起因するものなのか、それとも、粒界近傍での原子間の相互作用のみでも

生じうるものなのかは、この像からは、結論できない。さまざまな元素の集合体からなる岩石では、偏析の存在は十分にありうる。特に、観察を行った岩石の生成環境には「水」が豊富に存在していたことが容易に予想されるが、その「水」を構成する水素は鉱物表面のダングリングボンドを容易に緩和する。¹⁰⁾ また、金属とセラミックス間の粒界に水素が偏析すると、粒界に垂直方向の原子間隔が偏析前と比べて伸びる(約20%)ことが観察されている。物質は異なるが、構造の変化の様子が酷似しているのは興味深い。¹¹⁾

4. 最後に

以上紹介した粒界の姿によって、岩石に対するイメージが一変された方もおられるかもしれない。実は、筆者もその一人である。工学材料はあらゆる元素の集合体である岩石から、ある特定の元素のみを抽出し合成された多結晶体である。その意味で、工学材料は岩石と比較にならないほど「純粋」な物質であり、これまで粒界相を挟まない粒界が多結晶材料において広く観察されることは不思議でない。しかし、岩石において、工学材料の粒界と同じような「きれいな」粒界が存在することは予想外であった。この結果は、岩石が決して特殊な多結晶体ではないことを意味している。岩石中の粒界は、地質時間という室内での合成時間と比べ途方もなく長い時間(100万から1000万年オーダー)を経て形成されたものである。大げさかもしれないが、室内実験では困難な究極の安定な構造の粒界を岩石中に見ているのかもしれない。岩石の粒界を研究するにおいて、これよりもっとミクロな領域に踏み込まなくてはならない。数原子の世界で、粒界の構造・物性が決定されているからである。また、重要な地質情報を持っていると考えられるマクロな結晶粒の形状は、粒界の面的構造に制約されている。粒界のミクロとマクロな構造の総合的な理解が大切といえる。やっと岩石の粒界研究のスタートラインに立ったというのが、筆者の正直な気持ちである。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、東北大学理学部の秋月瑞彦教授、長瀬敏郎助教授、工学部の渡邊忠雄教授、連川貞弘助教授のご指導を頂いた。また、東北大学百万ボルト電顕室の青柳英二・早坂祐一郎両技官には、電子顕微鏡使用のご便宜をはかって頂いた。東北大学理学部の工藤康弘助教授には、本稿を書く機会を頂いた。皆さんに記して感謝申し上げます。

文 献

- 1) J. C. White and S.H. White: *Tectonophysics* **78**, 613 (1981).
- 2) J. H. Behrmann: *Tectonophysics* **115**, 101 (1985).
- 3) J. L. Urai, W. D. Means and G. S. Lister: *Geophysical Monograph*, **36**, 161 (1986).
- 4) 平賀岳彦: 地学雑誌 **108**, 110 (1999).
- 5) T. Hiraga, T. Nagase and M. Akizuki: *Phys. Chem. Miner.* **26**, 617 (1999).
- 6) V. Alfredsson, O. Terasaki, Z. Blum, J. O. Bovin and G. Karlsson: *Zeolite* **15**, 111 (1995).
- 7) J. R. Farver and R. A. Yund: *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 1597 (1991).
- 8) J. R. Farver and R. A. Yund: *Contrib. Mineral. Petrol.* **118**, 340 (1995).
- 9) J. R. Farver and R. A. Yund: *J. Metamorphic Geol.* **17**, 669 (1999).
- 10) E. Gallei and G. A. Parks: *J. Colloid. Interface Sci.* **38**, 650 (1972).
- 11) 市野瀬英喜: セラミックス, **27**, 1158 (1992).

プロフィール

平賀岳彦 Takehiko HIRAGA
 アメリカ・ミネソタ州立大学地質・地球物理学教室
 Department of Geology and Geophysics, University
 of Minnesota, Minneapolis, MN 55445, U.S.A.
 e-mail: hirag001@tc.umn.edu (日本語可)
 最終学歴: 2000年東北大学大学院理学研究科博士課程
 専門分野: 構造岩石学, 電子顕微鏡学
 現在の研究テーマ: 岩石中の粒界構造, 粒界物性,
 変形組織
 趣味: 登山, スキー, テニス