

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540526

研究課題名(和文)最先端電顕法による造岩鉱物の元素分配に関する実験的研究

研究課題名(英文) Experimental study for elements distribution in rock forming minerals by the cutting edge electron microscopy

研究代表者

藤 昇一 (Toh, Shoichi)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：20380595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年、エネルギー分散型X線分光装置の検出面積の大型化が進んだ。それにより、短時間に特性X線を取り込めるだけでなく、微量元素の検出も可能となった。本研究ではその特性を、結晶内の元素分配を決定する手法であるALCHEMI法に活用する可能性を追求した。かんらん石および斜方輝石を試料とし、使用した装置は日本電子製、JEM-2100およびJEM-2100Fである。元素分配の決定は、ALCHEMI法に加え、HARECXS法も取り入れた。その結果、かんらん石ではMnとNiが相反する席選択性を示すことを確認した。斜方輝石では、MgとFeがM1およびM2サイト間で無秩序化していることを確認した。

研究成果の概要(英文)：In late years, upsizing of the detection area of the energy dispersive X-rays spectrometer advanced. Not only we could take in a characteristic X-ray in a short time, but also the detection of the trace element was enabled, too. We investigated possibility to utilize the characteristic of the newly developed detector for the ALCHEMI method which was technique to decide the element distribution in the crystal in this study. Natural olivine and orthopyroxene were used as sample, and two analytical transmission electron microscopes, JEOL JEM -2100 and JEM-2100F were used in the present study. The elements distribution in crystals have been investigated by the HARECXS method in addition to the ALCHEMI method. As a result, we confirmed that Mn and Ni showed contradicting site selectivity within olivine. In orthopyroxene, both Fe and Mg showed completely disordered nature between the M1 and M2 sites.

研究分野：鉱物学

キーワード：分析電子顕微鏡 ALCHEMI法 エネルギー分散型X線分光分析 かんらん石 斜方輝石 HARECXS法

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 物質の極微小領域の観察および化学分析を行う装置として、エネルギー分散型 X 線分光検出器を搭載した透過型電子顕微鏡、すなわち分析電子顕微鏡があり、今日では、地球惑星科学の研究者の間でも普遍的に利用されるようになってきている。特にエネルギー分散型 X 線分光検出器は、検出面積の大型化が急速に進展し、検出感度の向上が進んだ。

(2) その一方で、分析電子顕微鏡の特長を引き出したアルケミ法と呼ばれる分析手法が知られている。この手法により結晶内の元素の分配状態を明らかにすることが可能である。

(3) すなわち本研究の背景は最先端の化学分析装置を搭載した分析電子顕微鏡を用いて、伝統的なアルケミ法に適用することで新たな展開をもたらすことにある。

### 2. 研究の目的

本研究では透過型電子顕微鏡に関連して申請者が属するグループが新規開発した最新鋭の分析装置の特長を最大限に活用する。ここで分析装置とは、エネルギー分散型 X 線分光分析検出器のことであり、検出面積がおよそ 100 平方ミリであり、従来と比較するとおよそ 3 から 4 倍に達している。そのため 2 次元の元素マッピングでも短時間にデータの取得ができるだけでなく、試料中に微量に含まれる元素についても検出が可能となっている。この最新鋭の検出器を用いて、アルケミ法に適用する。アルケミ法は動力学的回折理論にその基礎を置き、結晶内で特定の元素が占める位置を決定しようとする手法である。これらの組み合わせにより、より高精度な元素の分配状態の決定が期待できる。以上の様な最先端分析装置を用いたアルケミ法を、本研究ではかんらん石や輝石といった主要造岩鉱物へ適用する。アルケミ法はその開発初期においては、鉱物に適用されたが、その後は材料科学分野での進展が著しいのが現状である。

以上の様な経緯を踏まえて、本研究では最新鋭分析装置を用いて、鉱物を試料としたアルケミ実験を行い、高精度に元素の分布状態についての知見を得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 試料の作製は、当初計画に沿って、集束イオンビーム (FIB、FEI 社製 Quanta 3D 200i) を用いて行った。実際の試料の作製にあたっては研究分担者の京都大学、三宅准教授の研究室において卓越した技術を有している。そのため、FIB による試料作製は三宅准教授によるところが大きく、一部の試料について藤が関与した。また、本研究の遂行過程において試料冷却装置を搭載したイオン研磨装置が使用可能となったため、本装置を

用いた試料作製も並行して行った。これは、FIB での試料作製では一般に試料が過熱されることが知られているが、その効果により試料の本来の元素分配率が影響を受ける可能性があるためである。

(2) エネルギー分散型 X 線分光分析装置 (以下 EDS と略す) を搭載した透過型電子顕微鏡は一般に分析電子顕微鏡と呼ばれるが、本研究では 2 台の分析電子顕微鏡を使用した。1 台は福岡大学理学部に設置された日本電子製 JEM-2100 であり、6 ホウ化ランタン型電子銃を電子源としている。本装置に搭載されている EDS は従来型の半導体検出器であり、検出器面積はおよそ 30 平方ミリである。もう一台は京都大学理学部に設置された同じく日本電子製の JEM-2100F であり、電子源は電解放射型電子銃である。本装置の特徴は、EDS 検出器がシリコンドリフト検出器であり、さらに検出器の面積が 100 平方ミリであることで特徴付けられる。すなわち後者の装置に搭載された EDS 検出器が最先端の検出器である。これら 2 台の分析電子顕微鏡は、電子銃および EDS 検出器以外の装置の構成が類似しているため、それらの比較によって、最先端 EDS 検出器のアルケミ法における特長を明らかにしやすいと考えたからである。

(3) 本研究では、試料として主要造岩鉱物であるかんらん石と斜方輝石を用いた。かんらん石の産地は、パキスタンの Sopat Valley、Mansehra、North West Frontier の物を用いた。斜方輝石は、タンザニア、Kilosa、Morogoro 産の物を試料とした。いずれも 2 センチメートル程度の単結晶である。これらの結晶外形から結晶方位を推定し、アルケミ実験を行うために適当な電子線入射方位が得られるように試料の切り出し、および機械的研磨を行った。その後、イオン研磨または集束イオンビーム加工装置をもちいて分析電子顕微鏡用の試料を作製した。

特にかんらん石については、アルケミ法の初期の報告でも実施例が示されてきており [1、2、3]、当初はかんらん石に重点をおいた実験を進めた。その後、斜方輝石についての実験を進めた。ここで斜方輝石を試料として選択した理由は、地質学分野においてよく知られている、地質学的温度計への応用が期待できると考えられるため、その基礎データとして位置づけるためである。

(4) 先にも述べた通り、動力学的回折理論に基づくアルケミ法の手順は以下のように行った。アルケミ法の基本的な考え方は、着目する元素が並ぶと考えられる結晶学的面に対応する電子回折斑点に対して、エバルト球がブラッグ条件を満たす状態、およびその状態から両側にわずかに傾けた状態を作り出す。専門的に言うと励起誤差が 0 の状態と、正の状態および負の状態を作り出す。そして、

それぞれの状態において、EDS 分析を行い特性 X 線を取り込み、強度を記録する。ここで、励起誤差が正の状態および負の状態のとき、結晶内の特定の面に沿ってのみ電子線の流れが形成されると考えられている。電子線の流れの密度が高くなった状態をチャンネルリングを起こした状態という。

(5) これまでの研究により、かんらん石の場合は (001) 面にそって結晶学的 M1 席と M2 席を含む面が並んでおり互層を形成するため、チャンネルリングを起こす回折条件は (002) 面を挟んで励起誤差が正と負になる 3 つの条件で特性 X 線を取り込む実験が行われてきた [4]。すなわち (002) 面の回折斑点に着目した実験はすでに行われており、チャンネルリングの効果も報告されているため、本研究では、試行的に (020) 面の反射に着目した実験を行うこととした。これは、最もチャンネルリングが卓越して起こる条件を捉えるための試みである。一方、本研究では、最もチャンネルリングを起こしている状態を正確に把握する目的で、(040) 反射から (0-40) の反射に対して連続的に入射方位を変化させながら、同一領域での特性 X 線の取り込みを行った。取り込み時間は各点につき 500 秒であり、1 点あたりの電子線の照射領域の直径はおよそ 2.3 ミクロンである。

(6) また、本研究では通常のアルケミ法に加えて、その発展形である HARECXS 法も実施した。アルケミ法の基本的な手順は、着目する面に対応する電子回折斑点からわずかに励起誤差が正および負となる入射方位において EDS によって特性 X 線を取得し、その積算強度から元素分配の状態を求める。一方、HARECXS 法においては、特性 X 線を取得する入射方位をより広範囲に取り、その中で連続的に入射方位を変化させ、多くの方位からの特性 X 線を取得する。その強度変化のパターンを結晶内の分配を考慮したシミュレーションのパターンと比較することにより、元素分配についての情報を引き出そうとする手法である。HARECXS 法は非常に多くの点での分析を行い、さらにシミュレーションとの比較を行うなど、アルケミ法に比べ手間がかかる反面、チャンネルリングの状態を多点分析により連続的に明らかにするため、より高精度な元素分配についての情報を得ることができる。HARECXS 法の多点分析には、非常に手間と時間を要するため、自動的に取得するプログラムの開発などが進められている。

#### 4. 研究成果

(1) 図 1 に a 軸方向から見たかんらん石の結晶構造を示した。図の横軸方向が b 軸であり、縦軸方向が c 軸である。また図中で長方形の枠が単位格子の大きさを示す。さらに縦軸方向に伸びる赤い線が (010) 面を示している。図中の Mg1 および Mg2 で示した丸はそ

れぞれマグネシウムまたは鉄が入る位置を示し、赤丸は酸素の位置、青い三角形（実際には四面体）の中心にシリコンが位置する。かんらん石の中では、マグネシウムおよび鉄

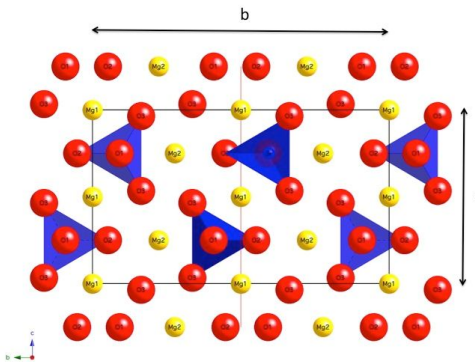


図 1 a 軸方向から見たかんらん石の結晶構造

れぞれ酸素を頂点に持つ八面体の中心に位置しており結晶学的には M1 席および M2 席と呼ばれる。この図からもわかるように M1 席と M2 席はそれぞれ b 軸に平行な直線状に位置しており、このことは 3 次的に見れば b 軸に平行な面上に乗っていることを意味する。さらに、M2 席が乗る面には、シリコンも乗るという特徴がある。この面は結晶学的には (001) 面とよぶ。電子線の動力学的性質より回折条件を適当に選ぶと、特定の面に沿って電子線の粗密ができることが知られている。この状態を電子線チャンネルリングとよぶ。入射電子線の方位によって、これらの M1 席または M2 席に電子線の密度が高くなるようにチャンネルリングを制御することができる。そこで、従来の研究ではかんらん石のこのような構造の特徴を活かした研究が行われてきた。一方、本研究では先述したように、これらの研

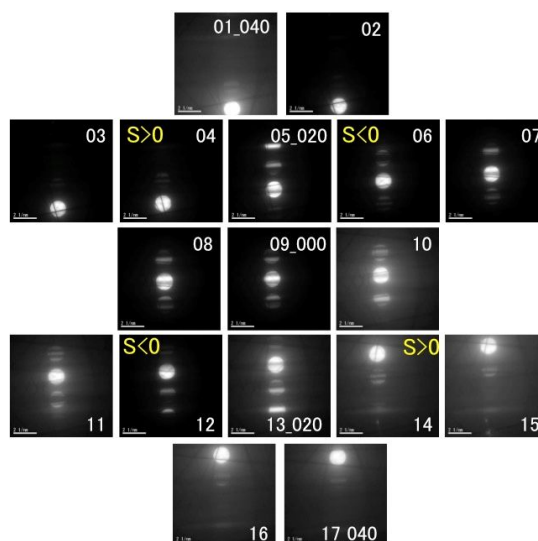


図 2 各入射方位における電子回折パターン

究に対して c 軸に平行な面、すなわち (010) 面でのチャンネルリングを起こし特性 X 線を取

り込む実験を行った。(001)面に比べると綺麗に面上にならないものの M1 席と M2 席は、それぞれ平面に乗る状態に近いことがわかる。また、チャンネリングを起こした電子線もある程度の幅を持つことを考えると、(010)面でも特性 X 線にある程度の変化が現れることが期待される。

そこで本研究では図 2 に示したように電子回折図形を参照しながら(040)面から(0-40)面まで連続的に入射方位を変化させながらそれぞれの条件において特性 X 線を取得した。

図 3 と 4 にマグネシウム (Mg)、鉄 (Fe) のアルケミ実験で得られた特性 X 線の強度のパターンを示した。いずれもシリコン (Si) で規格化している。図 3 と 4 を比較すると Mg と Fe は類似したパターンを示すことがわかる。この結果は、Mg と Fe が M1 と M2 サイトにおいて同様の分配傾向にあることを示している。すなわち、これらの元素は、2 つの結晶学的サイトにおいて無秩序な分布をしていることがわかる。

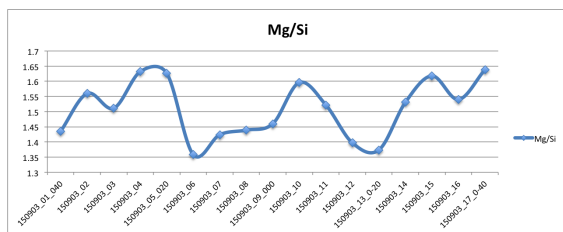


図 3 マグネシウムのアルケミパターン

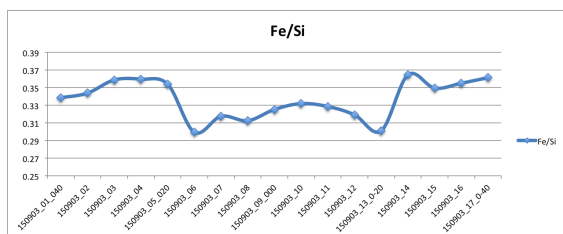


図 4 鉄のアルケミパターン

その一方で、ニッケル (Ni) は図 5 に示すように中央部で特性 X 線の強度が明瞭に卓越するという、Mg や Fe とは若干異なる傾向を示した。この結果は、Ni が Mg や Fe とは異なる分配の傾向を持つことを示すと解釈できる。すなわち、M1 サイトもしくは M2 サイトでの分配率がことなる、ある程度秩序化しているものと思われる。

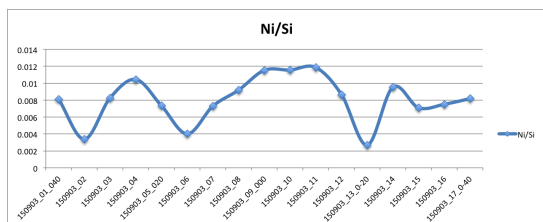


図 5 Ni のアルケミパターン

図 6 にはマンガン (Mn) と Ni のアルケミパターンを重ねて示した。青い線が Mn のパターンであり、赤い線で示したのが Ni であ

る。これらの 2 つの変化は一見して不規則な傾向を示しているようにも思われる。しかし、Mn が山を示すところでは、Ni が谷になっていたり、その逆の傾向が数カ所で認められる。これら 2 種の元素は、微量ではあるがお互いに相反した分配傾向を示しているものと解

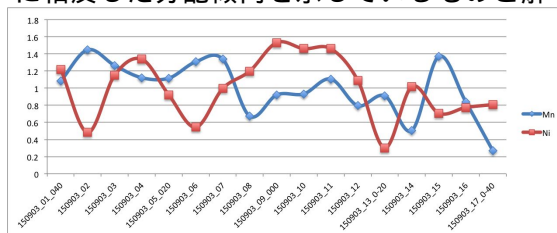


図 6 Mn と Ni のアルケミパターン

釈できる。すなわち、Mn と Ni については、サイト選択性があり、秩序化傾向を示しているものと解釈している。ただし、今回の実験だけではこれら 2 種の元素が M1 と M2 のどちらのサイトに偏った分布をしているかは決定できなかったため、今後の課題である。

(2) 本研究では、最先端装置を用いたアルケミ実験を行った。装置は、分担研究者である京都大学大学院理学研究科の三宅准教授の研究室に設置された、JEM-2100F を用いた。先述したように本装置には、最新の検出器面積が 100 平方ミリのシリコンドリフトタイプの EDS 検出器が搭載されている。

本装置での実験は、(1) で述べたアルケミ法を発展させた HARECXs 法で行った。これは本装置では、検出器の特長である短時間で十分な特性 X 線を取り込むことができるため、従来のアルケミ法に比べ多くの点における分析を可能としたためである。

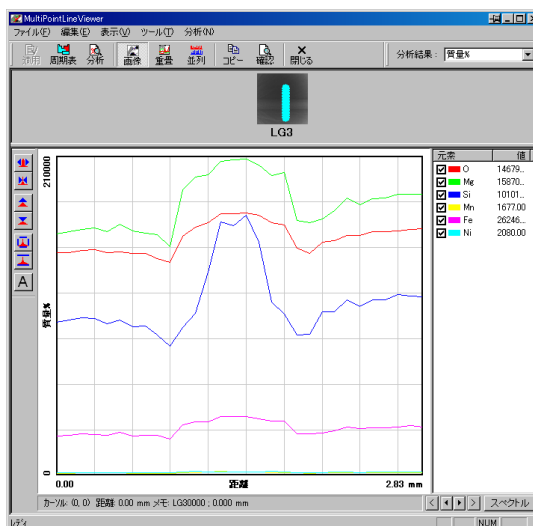


図 7 HARECXs パターンの一例

図 7 に最先端検出器で取得した HARECXs パターンの例を示す。一点あたりの特性 X 線の取り込み時間は 20 秒であり、従来のタイプの検出器でアルケミ法を行った際の 10 分の 1 以下の時間で、明瞭なパターンを得ることができていることがわかる。なお、通常の HARECXs 法では 100 点ほどの分析を行うが、

この実験ではアルケミ法との比較のため、分析点数を少なくしている。また、先に述べたアルケミ法では、(040) から (0-40) の範囲で入射方向を変化させたが、本実験では過去の研究と同様に (001) の系統列反射に沿って入射方向を変化させた。

その結果、Mg と Fe については、アルケミ法と同様に無秩序化している傾向を読み取ることができる。

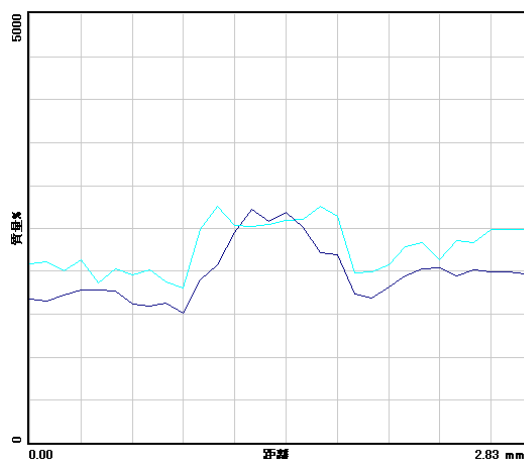


図 8 Mn と Ni の HARECX パターン

図 8 には、Mn と Ni の HARECX パターンを示した。青が Mn で水色が Ni のデータである。アルケミ法による分析と同様に強度が相反する傾向が見られた。このことは、HARECX 法本来の特性を生かした、より多くの分析点数からの取り込みを行うことでより明瞭な傾向を掴むことができると思われ、今後の指針を得ることができた。

(3) 本研究においては、HARECX 法による実験を斜方輝石についても実施した。これまでの研究において斜方輝石に限らず単斜輝石についても (020) 回折斑点の近傍で入射方位を変化させ、励起誤差が正および負の時の特性 X 線を取り込み元素分配についての検討が行われてきた[5]。これは (010) 面に沿って M1 サイトと M2 サイトがそれぞれ互層を形成するためである。本研究においては、結晶構造シミュレーションソフトウェアを用いて、(020) 反射以外の面で M1 と M2 サイトが並ぶ面がないかを研究分担者と共に詳細に検討したが、特に斜方輝石については (010) 面以外に 2 種の結晶学的サイトが並ぶ面を見いだすことができていない。そのため、今回も (020) 面の近傍で入射方位を変化させることとした。実際には、(040) から (0-40) 面まで大きく入射方位の角度をとり、その中で特性 X 線強度が変化するパターンを取得した。用いた試料はタンザニア、Morogoro 産の斜方輝石である。

実験の結果、Mg と Fe がほぼ同じ HARECX パターンを示した。このことはこれらの元素が M1 および M2 サイトで同様の元素分配をしており、無秩序化していることがわかった。

ここで、HARECX パターンを得る際に、およそ 100 点ほどのデータを 2 時間程度で取得することができた。このような短時間でデータの取得が可能になったのは、最新鋭の大面積 EDS 検出器が高感度の特徴を生かしたものである。特に鉱物の場合には電子線照射による試料の受けるダメージが問題となることも多いため、このような短時間でデータの取得が可能になったことは、最新鋭検出器を用いたことによる、非常に大きな収穫であった。大面積 EDS 検出器は本研究の開始時には、最新鋭であったが、その後、急速に広まりつつあるため、本研究終了時の今日にあっては、最新鋭と呼ぶには至らないかもしれない。しかし、大面積 EDS 検出器と HARECX 法の組み合わせによって、今後の研究がより短時間に精度の良い良質なデータを取得可能にしたことを本研究では明らかにできたことは、本研究課題の意義といえよう。

#### <引用文献>

- [1] Tafto, J. and J. C. H. Spence, Crystal Site Location of Iron and Trace Elements in a Magnesium-Iron Olivine by a New Crystallographic Technique, *Science*, 218, 1982, 49-51
- [2] J. R. Smyth and J. Tafto, Major and Minor Element Site Occupancies in Heated Natural Forsterite, *Geophysical Research Letters*, 9, 9, 1982, 1113-1116
- [3] J. C. H. Spence and J. Tafto, ALCHEMI: a new technique for locating atoms in small crystals, *Journal of Microscopy*, 130, Pt2, 1983, 147-154
- [4] T. C. McCormick, J. R. Smyth and G. E. Lofgren, Site Occupancies of Minor Elements in Synthetic Olivines As Determined by Channeling-Enhanced X-ray Emission, *Physics and Chemistry of Minerals*, 14, 1987, 368-372
- [5] T. C. McCormick, Crystal-chemical aspects of nonstoichiometric pyroxenes, *American Mineralogist*, 71, 1986, 1434-1440

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表](計 2 件)

藤 昇一、池田 大樹、かんらん石のチャンネルリング条件、日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会、2015 年 5 月 14 日、国立京都国際会館(京都府・京都市)

藤 昇一、かんらん石の最適チャンネルリング条件に関する実験的研究、日本鉱物科学会 2015 年年会、2015 年 9 月 25 日、東京大学本郷キャンパス(東京都・文京区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤 昇一 (TOH, Shoichi)  
福岡大学・理学部・助教  
研究者番号：20380595

(2) 研究分担者

中牟田 義博 (NAKAMUTA, Yoshihiro)  
九州大学・総合研究博物館・准教授  
研究者番号：80128058

三宅 亮 (MIYAKE, Akira)  
京都大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：10324609