

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654175

研究課題名(和文) 鉱物中水素原子の直接観察

研究課題名(英文) direct observation of hydrogen in minerals

研究代表者

三宅 亮 (MIYAKE, Akira)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10324609

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、収差補正機能付き走査透過電子顕微鏡と環状検出器(ADF/ABF)を用いることにより、造岩鉱物中に含まれる、酸素といった軽元素まで含んだ原子像の取得に成功した。また原子像から得られたコントラスト強度と平均原子番号の2乗とは、一部の原子カラムを除いて、非常に良い相関を示した。一方で、水素原子を含む鉱物については冷却ホルダーを用いるなどを試みたものの、試料ダメージ・試料ドリフトのため、鮮明な像の取得は困難であった。また、任意方向をむく鉱物試料から特定方位からの原子像観察を可能とする試料作製方法の開発を、集束イオンビーム装置を用いて行った。

研究成果の概要(英文)：Atomic column images including the light elements as oxygen atom in rock forming minerals were successfully observed using Cs-corrected scanning transmission electron microscope (STEM) with annular detectors (ADF/ABF). The contrast intensity obtained from the atomic image and the square of the average atomic number had the good correlation except of one atomic column. On the other hand, the atomic image from the hydrous mineral including hydrogen could not be clearly obtained because the electron damage and the sample drift. The STEM sample preparation method to be able to observe the atomic image from the specific crystallographical direction were developed using focused ion beam system.

研究分野：地球惑星科学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：電子顕微鏡 原子像 造岩鉱物 集束イオンビーム

1. 研究開始当初の背景

水と鉱物の相互作用を明らかにするための研究が現在非常に盛んに行われている。しかし、水素の鉱物中の位置は X 線による回折では正確な位置の決定が困難であるため、現在は中性子散乱ビームを用いた実験が開始されている。さらに、以前からオリビン構造中にブルーサイト($\text{Mg}(\text{OH})_2$)の層がはさまれて、面欠陥が存在していることが報告され (Kitamura et al. 1987)、こうした欠陥中に含まれる「水」がマンツルのレオロジーなどを考える上で重要な役割を持つことが知られている。しかし、こうした欠陥中の水素などは中性子散乱を用いても特定することは不可能である。

一方、2000 年代に入って電子顕微鏡用の球面収差補正レンズが商品化され、球面収差補正機能をもつ走査/透過電子顕微鏡 (Cs-STEM/TEM) を用いての、0.1nm 以下非常に高い分解能での像観察が可能となり、原子配列の直接観察が精力的に実施されている (例えば、Voyles et al., 2002)。さらに 2010 年になって、Findlay et al. (2010) が STEM によって、VH2 中の「水素原子コラム」の直接観察に成功した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、Cs-STEM/TEM 装置を用い、鉱物中の「水素原子コラム」を直接観察することを最終的な目的としている。こうした「水素原子コラム」の直接観察はまだ研究が始まったばかりであり、鉱物中の「水素原子コラム」の観察例は全くない。そこで、本研究では、まず鉱物中の原子コラム像 (原子像) を取得する。最終的には、含水鉱物中の「水素原子」の直接観察を目的としている。

さらに、キンバーライト中のオリビン中の面欠陥中のブルーサイト層を観察するためには、定方位での観察が必要のため集束イオンビーム (FIB) 装置で加工する必要がある。そのため FIB で加工した STEM/TEM 試料で、原子像が取得できるような試料作製法の開発もあわせて目的としている。

3. 研究の方法

STEM/TEM 試料の作製法の開発、および試料作製は、京都大学にある FIB (FEI 社 Quanta 200 3DS) を用いて行った。試料作製のイオンビーム条件は、30 kV, 100 pA ~ 30 nA で行い、表面の仕上げ段階は 5 kV, 16 ~ 48 pA で行った。

STEM/TEM を用いた原子像の観察は、ファインセラミックスセンターにある JEM-2400FCS を用いて行った。HAADF/ABF-STEM の観察条件は、入射が 25 mrad、HAADF 検出器が 73 - 194 mrad、ABF 検出器が 6.5 - 13 mrad である。

得られた原子像からの輝度は以下のように測定した。

1. HAADF/ABF-STEM 像の「ある 1 つの原子サイト」にマスクをかける。

2. マスク内で最大 (HAADF) / 最小 (ABF) 輝度を読み取る

3. HAADF/ABF-STEM 像全体で 1, 2 を繰り返して、結晶学的に等価な席の平均輝度と標準偏差をもとめる

4. 原子サイト種毎に繰り返す

5. Background は、それぞれ真空中に照射したときの平均強度を測定

6. Background との強度差を求める

また、得られた原子像の解析のために、高分解能電子顕微鏡シミュレーションソフト xHREM + STEM for xHREM (HREM research inc) を用いた。

4. 研究成果

(1) 試料作製：本研究では鉱物中の原子がカラム状に並ぶ方位から観察必要がある。例えば、オリビンの場合 a 軸からが最も適している。一般に岩石薄片中の鉱物試料は任意の方向を向いている。そのため、FIB を用いて目的の方位から STEM/TEM 観察できるように試料作製の手法を開発した。その結果、任意の方向を向いた鉱物試料から、特定方位を持つ STEM/TEM 試料の作製に成功した。この手法を応用することにより、様々な試料作製や断面観察に対応することが可能となる。

さらに、加工条件・方法を工夫することにより、作製した STEM/TEM 試料から原子像を取得することに成功した。

(2) 鉱物中の原子像観察：化学組成のことなるオリビン ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$) 4 試料、 α -コランダム (Al_2O_3)、カルサイト・アラゴナイト (CaCO_3) の原子像観察をおこなった。その結果、化学組成のことなるオリビン 4 試料 (図 1)、 α -コランダム (図 2)、アラゴナイト (図 3) について、HAADF-STEM においては、マグネシウム原子カラム、マグネシウムと鉄原子が固溶したカラム、シリコンと酸素原子が並んだカラム、アルミニウム原子カラム、カルシウム原子カラムを、ABF-STEM 像からは、HAADF-STEM で得られた原子カラムに加えて、酸素原子カラムが観察できた。HAADF-STEM 像から得た原子カラムの最大輝度と平均原子番号との関係を調べた。この結果、平均原子番号の 2 乗とコントラスト強度とは、オリビン中のシリコンと酸素原子が並ぶカラムを除いて、非常に良い相関を示した。これら的高分解能電子顕微鏡シミュレーションの結果とも良い一致を示している。

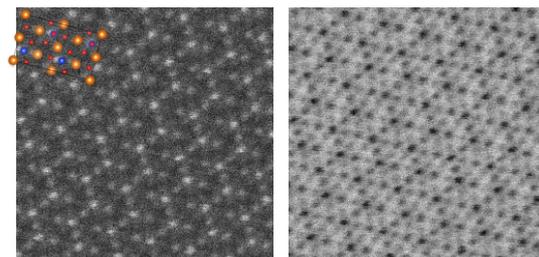


図 1. オリビンの原子像 (左: HAADF-STEM 像、右: ABF-STEM 像)

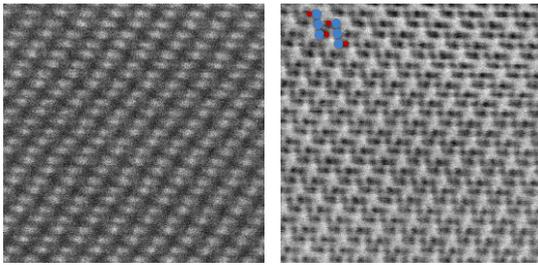


図 2. α -コランダム原子像 (左: HAADF-STEM 像、右: ABF-STEM 像)

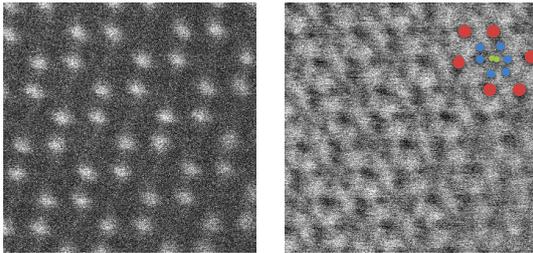


図 3. アラゴナイト原子像 (左: HAADF-STEM 像、右: ABF-STEM 像)

(3) 含水鉱物中の水素原子観察: 含水鉱物の一つ Norbergite ($Mg_3SiO_4(OH, F)_2$) の原子像取得に関しては、(2) で鉱物の原子像観察に成功した条件では、試料のダメージ、ドリフトのため図 4 の原子像は得られたが、鮮明な像の取得が出来なかった。そのため、他の Cs-STEM/TEM 装置を用いて観察を行ったが取得できなかった。試料ダメージについては試料を冷やすことにより低減できることが知られている。そのため、液体窒素にて -100°C に試料を冷やすことのできる冷却ホルダーにて観察を行ったが、試料ダメージ・ドリフトを抑えることができず、観察できなかった。本研究では、含水鉱物の原子像 (図 4) の取得はできたが、鮮明な原子像の取得はできなかった。今後の課題である。

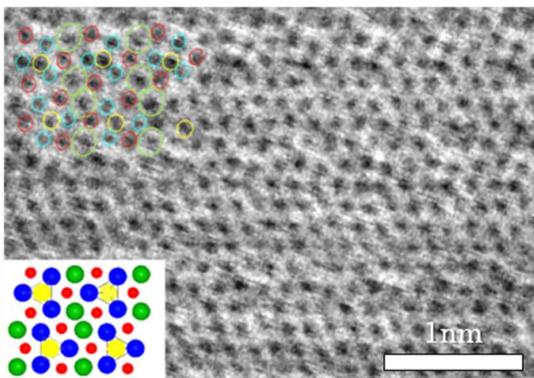


図 4. Norbergite の HAADF-STEM 像

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Kawakami, T., Yamaguchi, I., Miyake, A., Shibata, T., Maki, K., Yokoyama, T. D. & Hirata, T., Behavior of zircon in the upper-amphibolite to granulite facies schist-migmatite transition, Ryoke metamorphic belt, SW Japan: Constraints from the melt inclusions in zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165, 575-591, (2013) DOI: 10.1007/s00410-012-0824-7.
2. Masaaki Obata, Kazuhito Ozawa, Kosuke Naemura & Akira Miyake. 2013, Isochemical breakdown of garnet in orogenic garnet peridotite and its implication to reaction kinetics. *Mineralogy and Petrology*, 107, 881-895, DOI 10.1007/s00710-012-0260-4
3. Akira Miyake, & Tomokazu Hokada. First find of ferropseudobrookite in quartz from Napier Complex, East Antarctica, *European Journal Mineralogy*, 25, 33-38 (2013), DOI: 10.1127/0935-1221/2013/0025-2256
4. Takayoshi Nagaya, Simon R. Wallis, Hiroaki Kobayashi, Katsuyoshi Michibayashi, Tomoyuki Mizukami, Yusuke Seto, Akira Miyake, Megumi Matsumoto. Dehydration breakdown of antigorite and the formation of B-type olivine CPO. *Earth and Planetary Science Letters*, 387, 67-76 (2014) DOI: 10.1016/j.epsl.2013.11.025.
5. Megumi Matsumoto, Kazushige Tomeoka, Yusuke Seto, Akira Miyake, Mitsuhiro Sugita. Nepheline and sodalite in the matrix of the Ningqiang carbonaceous chondrite: Implications for formation through parent-body processes., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126 441-454 (2014) DOI: 10.1016/j.gca.2013.11.016
6. Ryuichi Nomura, Kei Hirose, Kentaro Uesugi, Yasuo Ohishi, Akira Tsuchiyama, Akira Miyake, Yuichiro Ueno. Low Core-Mantle Boundary Temperature Inferred from the Solidus of Pyrolite, *Science*, 343, 522-525 (2014), DOI: 10.1126/science.1248186.

[学会発表] (計 23 件)

1. 三宅亮・池田都・吉田健太・瀬戸雄介・藤昇一; 鉱物中に含まれる包有物の相分析・P-M-11・日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会・2012 年 5 月 14~16 日・つくば国際会議場 (つくば)
2. 河上 哲生・山口 勇央・三宅 亮・牧 賢志・柴田 知之・横山 隆臣・平田 岳史; 高温変成作用継続時間の推定におけるジルコン中のメルト包有物の意義ー領家変成帯の例・SMP46-01・日本地球惑星

- 科学連合 2012 年大会・2012 年 5 月 20～25 日・幕張 (千葉)
3. 高谷 真樹・下林典正・三宅 亮; 仰木トータル岩に産するアルカリ長石の相分離組織・SCG62-P10・日本地球惑星科学連合 2012 年大会・2012 年 5 月 20～25 日・幕張 (千葉)
 4. 三宅 亮・今栄 直也; 微隕石中に見出した二種類の斜方輝石・PPS22-P05・日本地球惑星科学連合 2012 年大会・2012 年 5 月 20～25 日・幕張 (千葉)
 5. 松本 恵・瀬戸雄介・三宅亮・留岡和重・杉田光弘; Ningqiang 隕石母天体におけるネフェリン形成プロセスの解明: 透過型電子顕微鏡・放射光 X 線回折による研究・PPS22-10・日本地球惑星科学連合 2012 年大会・2012 年 5 月 20～25 日・幕張 (千葉)
 6. Tetsuo Kawakami, Isao Yamaguchi, Akira Miyake, Kenshi Maki, Tomoyuki Shibata, Takaomi D. Yokoyama, Takafumi Hirata. Melt inclusions in zircon from the migmatite zone, Ryoke belt, Japan. The 22nd V. M. Goldschmidt Conference, Jun224-2, 2012. Montréal, Québec, Canada.
 7. 橋 省吾・瀧川 晶・三宅亮・永原 裕子・小澤 一仁・片岡 香織; 原始惑星系円盤条件での結晶質フォルステライトの凝縮・日本鉱物科学会 2012 年年会・P. 174・2012 年 5 月 19～21 日・京都大学 (京都)
 8. 三宅 亮・大井 修吾・今栄 直也; 微隕石中に見出した二種類の空間群 Pbc₂ 斜方輝石・日本鉱物科学会 2012 年年会・P. 201・2012 年 5 月 19～21 日・京都大学 (京都)
 9. 松本 恵・留岡和重・瀬戸 雄介・三宅亮; Ningqiang 隕石および Warrenton C0 隕石の Na 交代変成: 水質変成作用との関係・日本鉱物科学会 2012 年年会・P. 181・2012 年 5 月 19～21 日・京都大学 (京都)
 10. 三宅 亮・池田 都・吉田 健太・土山明・瀬戸 雄介・藤 昇一; 鉱物中に含まれる包有物の相分析・日本鉱物科学会 2012 年年会・P. 69・2012 年 5 月 19～21 日・京都大学 (京都)
 11. A. Takigawa, T. Matsumoto, A. Miyake, A. Tsuchiyama, Y. Nakata, K. Yasuda. Surface Structure Formation of Presolar Alumina (Al₂O₃): Hydrogen and Helium Ion Irradiation Experiments. The 44th Lunar and Planetary Science Conference, Woodlands, Texas, March 18-22, 2013
 12. 三宅亮・藤昇一・福永啓一; Cs 補正走査透過電子顕微鏡による造岩鉱物の原子像観察・21-P73・日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会・2013 年 5 月 20～22 日・ホテル阪急エキスポパーク (大阪)
 13. 三宅亮・藤昇一・福永啓一; Cs 補正走査透過電子顕微鏡による造岩鉱物の原子像観察・SCG61-P15・日本地球惑星科学連合 2013 年大会・2013 年 5 月 19～24 日・幕張メッセ (千葉)
 14. 小畑 正明・小澤一仁・苗村康輔・三宅亮; チェコボヘミア産ざくろ石かんらん岩中の Isochemical kelyphite の特徴 SMP43-P19・日本地球惑星科学連合 2013 年大会・2013 年 5 月 19～24 日・幕張メッセ (千葉)
 15. 松本 恵・留岡 和重・瀬戸 雄介・三宅亮・浜根 大輔; Ningqiang 隕石中のコンドリュール・CAI の Na 交代変成プロセスの解明 PPS24-09・日本地球惑星科学連合 2013 年大会・2013 年 5 月 19～24 日・幕張メッセ (千葉)
 16. 松本 徹・土山 明・瀧川 晶・安田啓介・中田吉則・三宅 亮; イトカワレゴリス粒子の宇宙風化微細組織の評価: 太陽風を模擬したイオン照射実験との比較 PPS24-17・日本地球惑星科学連合 2013 年大会・2013 年 5 月 19～24 日・幕張メッセ (千葉)
 17. 小畑 正明・大井 修吾・三宅 亮; Isochemical kelyphite の実験的合一予察的報告・R7-08・日本鉱物科学会 2013 年年会・2013 年 9 月 11～13 日・筑波大学
 18. 三宅 亮・藤 昇一・福永 啓一・栗林 貴弘; Cs 補正走査透過電子顕微鏡によるオリビンにおける Mg-Fe 結晶内分配係数の推定の試み・R2-09・日本鉱物科学会 2013 年年会・2013 年 9 月 11～13 日・筑波大学
 19. 田邊 朋子・大井 修吾・土山 明・下林典正・三宅 亮; コーディエライト三連晶類似結晶のメルトからの合成・R2-02・日本鉱物科学会 2013 年年会・2013 年 9 月 11～13 日・筑波大学
 20. 野村 龍一・廣瀬 敬・上杉 健太郎・大石 泰生・土山 明・三宅 亮; Low core-mantle boundary temperature inferred from the solidus of pyrolite・2013 年度日本地球化学会年会・2013 年 9 月 11～13 日・筑波大学
 21. T. MATSUMOTO, A. TSUCHIYAMA, A. TAKIGAWA, K. YASUDA, Y. NAKATA, N. WATANABE, A. KOUCHI, M. NAKAMURA, A. MIYAKE AND M. OHTAKE. Ion irradiation experiments to olivine: Comparison with space weathering rims of Itokawa and lunar regolith particles. Goldschmidt2013 Conference, Firenze, Italy, August 25-30, 2013.
 22. T. Matsumoto, A. Tsuchiyama, A. Miyake, K. Yasuda, N. Watanabe, A. Kouchi, A. Takigawa, T. Noguchi, Y. Nakata, T. Nakamura, J. Matsuno, A. Shimada; Surface morphology of Itokawa

regolith particles related to space weathering on Itokawa. はやぶさシンポジウム・2013年10月16～18日・JAXA相模原キャンパス

23. S. Tachibana, A. Takigawa, A. Miyake, H. Nagahara, and K. Ozawa. Condensation of forsterite under controlled protoplanetary disk conditions. The 44th Lunar and Planetary Science Conference, Woodlands, Texas, March 17-21, 2014

[その他]

ホームページ等

<http://www.kueps.kyoto-u.ac.jp/~web-min/index.php?content=index>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

藤 昇一 (TOH SHOICHI)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：20380595

福永 啓一 (FUKUNAGA KEIICHI)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・研究員

研究者番号：10303702

(3) 連携研究者

()

研究者番号：