

粘土鉱物の超薄切片試料の作製法と 高分解能電子顕微鏡による観察

田 崎 和 江

岡山大学温泉研究所 温泉地質学部門

野 一 色 泰 晴

岡山大学温泉研究所 リハビリテーション医学部門

(1979年1月4日受付)

I はじめに

透過型電子顕微鏡は、今日では、非常に広い分野で利用されており、かつ、分解能が上がったため、格子のみではなく、結晶格子中の原子の配列をも直接観察できるようになった。電子顕微鏡の性能が向上するのにもない、試料作製技術の進歩および新しい方法の開発が要求されている。

粘土鉱物試料は、水に分散させ、メッシュに懸濁液をのせて観察する方法が一般的であるが、平板状結晶であるため、希望する方位の積層状態を観察できない難点がある。すなわち、観察可能な結晶面や方向は、入射電子線の方向に対してほとんど平行な面だけに限られる。そのため、積層状態を観察するには、結晶の端の湾曲した垂直部分を選んで観察しなければならず、結晶度のよい平板状結晶では、端がほとんど湾曲することもなく、観察不可能な場合もある。

生物の分野では、古くから、希望する方位の試料をつくる試みがなされており、例えば、樹脂包埋した試料をマイクロームで切り、超薄切片を観察する技術が普及している（日本電子顕微鏡学会関東支部、1970）。しかし、粘土鉱物分野では、その方法が有効であるにもかかわらず、かなりの技術的熟練を要するため、研究報告は少ない。

筆者は、生物軟組織が、粘土鉱物と似て、含水性の高いことに着目し、生物軟組織の樹脂包埋法を粘土鉱物に応用してみた。その結果、試料の広範囲に、さまざまな積層状態を観察でき、良好な結果を得ることができた。粘土鉱物とくに混合層鉱物分野において、種々の積層モデルが考えられているが、このような方法で作製した試料を、あらゆる方向から高分解能電子顕微鏡を用いて結

晶格子を直接観察し、X線回折プロファイルを試みれば、より自然に近い結晶構造を組み立てることができると思われる。

II 実験方法

用いた粘土鉱物試料は、新潟県西頸城郡青海町須沢B露頭の粘土化した礫層下の白色～黄褐色の粘土層から採集した。この地層の粘土鉱物は、X線回折結果から、カオリン-モンモリロナイト混合層鉱物である。なお、この試料の地質学的鉱物学的特性は、吉村他（1977, 1978）が報告している。また、走査型電子顕微鏡による形態は、田崎・吉村（1979）が報告している。

試料作製方法は次の通りである。

- ① 塊状の原土を包埋板に入るくらいの大きさ（巾数mm）に切る。
- ② 試料を水とエチルアルコールの混合液（50, 75, 100, 100%に順次浸す……試料中の水とエチルアルコールの置換。
- ③ 試料をエチルアルコールと酸化プロピレンの混合液（50, 100%）に順次浸す……試料中のエチルアルコールと酸化プロピレンの置換。
- ④ 試料を酸化プロピレンとエポン混合液（1:1）に入れ数時間振とう……酸化プロピレンとエポン混合液との置換。
- ⑤ エポン混合液（Epon 812: DDSA: MNA: DMP-30* = 12: 9: 4: 0.3）のみに入れて一日振とう。
- ⑥ 新しいエポン混合液をシリコン製平板包埋板に流し込み、その型の中に試料を並べる。
- ⑦ 真空ベルジャー中で減圧し、エポン混合液中の水分および空気をぬき、試料中に樹脂を浸透させる。

* Epon 812: エポキシ樹脂, DDSA: Dodecyl Succinic Anhydride, MNA: Methyl nadic anhydride 硬化剤, DMP-30: Tri-Dimethyl Aminomethyl phenol 加速剤

- ⑧ 37~45°Cの恒温槽中に包埋板を一日入れる。
 ⑨ 60°Cの恒温槽中に包埋板を二日入れる。
 ⑩ 15°C以下で、マイクローム**にガラスナイフを取りつけ、樹脂に包埋し固化した試料を500~700Åの厚さに切る。
 ⑪ 切れた連続超薄切片をマイクログリッドにのせて検鏡する。

格子像観察方法は、次のとおりである。本研究所に設置されている日本電子製 JEM-100C サイドエントリー透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧100kV、対物しぼり40~60μmφ、直接倍率13万倍~16万倍***で観察した。

III 観察結果

この試料を水中に懸濁させ、マイクログリッド上で自然乾燥し、実験に供する方法では、結晶が入射電子線に対して平行になり、(001)面の格子像が観察できない。まれに、結晶のb軸方向で湾曲した部分には、間隔が広く、積層数の少ない格子像がみとめられる。

樹脂に包埋した超薄切片試料は、結晶の端に限らず、中央部にも広い範囲で格子像がみとめられた。しかし、この試料は、電子線損傷がはげしく、高分解能に必要な倍率が要する輝度のもとでは、10秒以内に細かい構造が破壊されることが多い。可能なかぎりビームを広げて極めて敏速に写真撮影しなければならぬ。したがって、格子像に対応する電子線回折パターンも、瞬間的には、7Åまたは、それ以上の長周期のパターンもみとめられるが、すぐに消えてしまうことが多い。しかし、十分正確な数値は求められないとしても、4.5Åの格子面間隔をもとにして測ると、ほぼ7~30Åのことなる層が積み重なったり、横に連らなって変化しているのがみとめられる。今回、この試料につき、約六百枚の写真をとってしらべたが、長く連続した格子像はまれで、部分的に非晶質なためか、不連続に横に連らなっているのが多くみとめられた。連続性がないのは、この試料の特性といえる。また、面間隔は、場所により不均一で、途中で消失または転位しており、微細な結晶の微少な部分の構造のちがいがみとめられた。

図1は、湾曲した結晶の(001)面の格子像が所々にみとめられることをしめした。上方の矢印の付近には、かなり面間隔の広い結晶が、下方の矢印の付近には面間隔の広い部分と狭い部分が不連続に積層している状態がみとめられる。図2は、4.5Åの格子像と、(001)面の10Åの面間隔がみとめられる。図3の上方矢印付近には、

10Åと7Åの組み合わせをした3~4種類の異なる面間隔をもった構造がみとめられる。これらは、モンモリロナイトの脱水相とカオリンの不規則な組み合わせと考えられる。部分的に層構造が消失したり転位したりしている。また、下方の矢印付近には、広い面間隔と狭い面間隔が不均一に積層している。

赤井(1977)は、Tepakan産のカオリン-モンモリロナイト混合層粘土鉱物の懸濁液を高分解能電子顕微鏡を用いてしらべた結果、結晶の端の湾曲した部分に、ほぼ7~13Åの間の層間隔のちがう積層状態を観察した。今回の観察結果を赤井(1977)の結果と比較する限りにおいては、樹脂包埋による積層状態の変化はないと考えられる。今後の問題として、電子線照射に対して安定な試料を作製するのに、有機物を層間吸着させたり(吉田, 1973; 水渡, 1977)、セシウム等の重金属を層間に入れた上で、樹脂包埋する等の工夫が必要と考える。

IV まとめ

平板状結晶である粘土鉱物試料を、樹脂包埋し、マイクロームで超薄切片を作り、高分解能電子顕微鏡で観察する方法は、種々の方向の積層状態が広範囲にわたって観察でき、有効である。このような方法で作製したカオリン-モンモリロナイト混合層粘土鉱物試料では種々の面間隔の異なる積層状態が観察できた。その層構造は、カオリンの7Åとモンモリロナイトの脱水した10Åの組み合わせと考えられるもので、ほぼ7~30Åの面間隔で、不均一かつ不連続に混層している。

この研究にあたり、技術的なご指導をいただいた、新潟大学理学部の赤井純治博士に感謝する。

文 献

- 赤井純治(1977). 高分解能電子顕微鏡と粘土鉱物研究. 風化研究会会誌, [3], 1-13.
 日本電子顕微鏡学会関東支部(1970). 電子顕微鏡試料技術集. 誠文堂新光社.
 水渡英二(1977). 粘土の微細構造を見る—電子顕微鏡による研究—. 粘土科学, 17, [4], 109-116.
 田崎和江・吉村尚久(1979). カオリン-モンモリロナイト混合層粘土鉱物の走査型電子顕微鏡写真. 鉱物学雑誌特別号, 14号, 印刷中.
 吉田 募(1973). 電子顕微鏡による粘土鉱物の層構造の直接観察. 粘土科学, 13, [1], 2-7.
 吉村尚久・若林茂敬(1977). 糸魚川酸性白土鉱床の風化

** LKB BROMMA 8800 ULTROTOME III

*** この電子顕微鏡の最高倍率は25万倍である。

帯にみられるカオリン/モンモリロナイト混合層鉱物。総研，層状珪酸塩における混合層構造とその生成機構 第1回討論会発表論文集，113-118。

吉村尚久・赤井純治・田崎和江(1978)．酸性白土鉱床にみられるカオリン-モンモリロナイト混合層鉱物，日本鉱物学会昭和53年度年会講演要旨集。

APPLICATION OF THE ULTRA-THIN SECTION METHOD FOR HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY OF CLAY MINERALS

by Kazue TAZAKI *Division of Geology, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University, Misasa, Tottori-ken, 682-02, Japan, and* Yasuharu NOISHIKI, *M. D., Division of Rehabilitation Medicine, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University, Misasa, Tottori-ken, 682-02 Japan.*

Abstract Clay mineral specimen for electron microscopy have usually been prepared by air-drying of a small drop of the suspension on a microgrid. The suspension method is, however, not always preferable for the observation of lattice images of clay minerals because of their

preferred orientation in the air-drying process.

The present writers proved that the embedding method is excellent in preservation of the non-orientated part of the crystal than that of suspension method.

The interstratified kaolin/montmorillonite which was collected from clay bed at Itoigawa, Niigata prefecture is dehydrated progressively replacing H₂O by ethanol, propylene oxide and Epon mixture solution and is lastly embedded in Epon 812.

Ultra-thin sections are prepared with an LKB Ultratome, and are examined in a JEM-100C type electron microscope at an accelerating voltage of 100 kV.

High resolution electron micrographs show lattice images reflecting irregular layer structures of kaolin and montmorillonite. Clear layer structure and lattice images can be well observed from everywhere of ultra-thin section of clay mineral (Fig. 1). Lattice images of 4.5 and 10Å spacings can be observed in Fig. 2. Microstructures show some differences in spacing which emerged from combination of dehydrated montmorillonite and kaolin layers (Fig. 3).



Explanation of Figures

Fig. 1. Various lattice images are well developed in the ultra-thin section of the interstratified kaolin-montmorillonite.

Fig. 2. Lattice images of 4.5 and 10Å spacings of the interstratified kaolin-montmorillonite.

Fig. 3. High resolution electron micrograph showing the micro-structure of the combination of dehydrated montmorillonite and kaolin layers.

2



