

# 走査型透過X線顕微鏡

(Scanning Transmission X-ray Microscopy: STXM)

## その有効性とPFでのSTXM利用

東京大学 大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻  
高橋 嘉夫

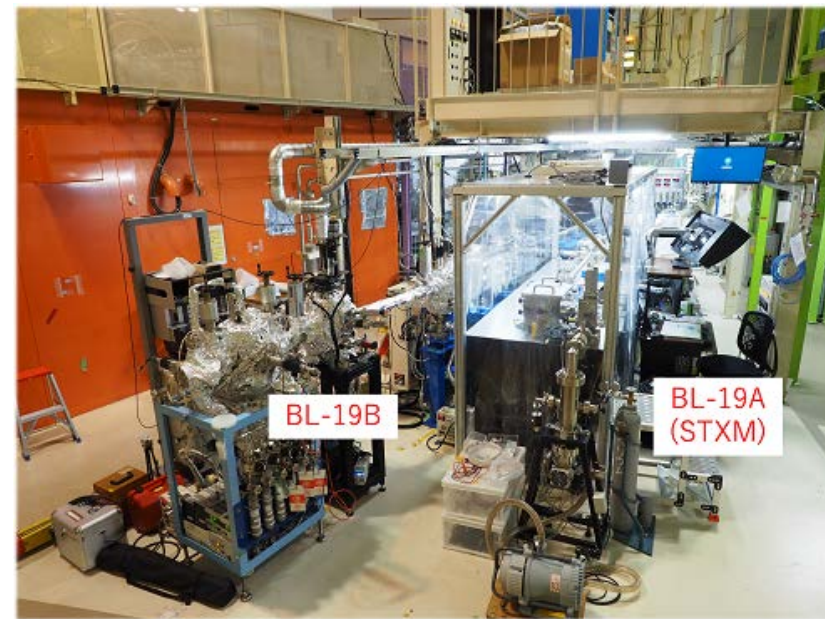
謝辞(敬称略)

PF BL-19:

武市泰男、山下翔平、小野寛太

SPring-8 BL17SU:

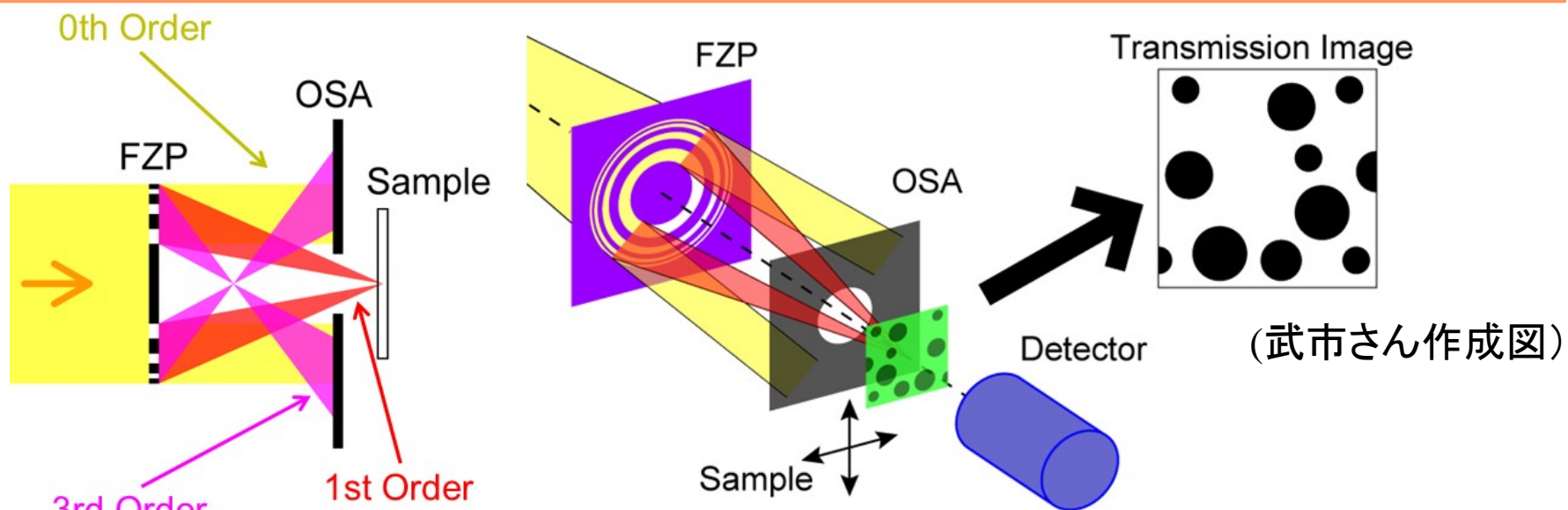
大浦正樹、菅大暉



# STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy)

## FZP集光の10 nmオーダの軟X線を用いたイメージング・分光分析

- 元素&化学種(官能基)マッピング & ナノXAFS分析
  - 主に透過配置(蛍光法・電子収量法も利用可能)
  - (準)大気圧下(He置換雰囲気)で実験可能
  - 広い応用範囲(多元素、大気圧下)、どの放射光施設にも1台有り
  - Ptychography等への展開可
- \* 非常に幅広い分野への応用可、多くの潜在的ユーザー有



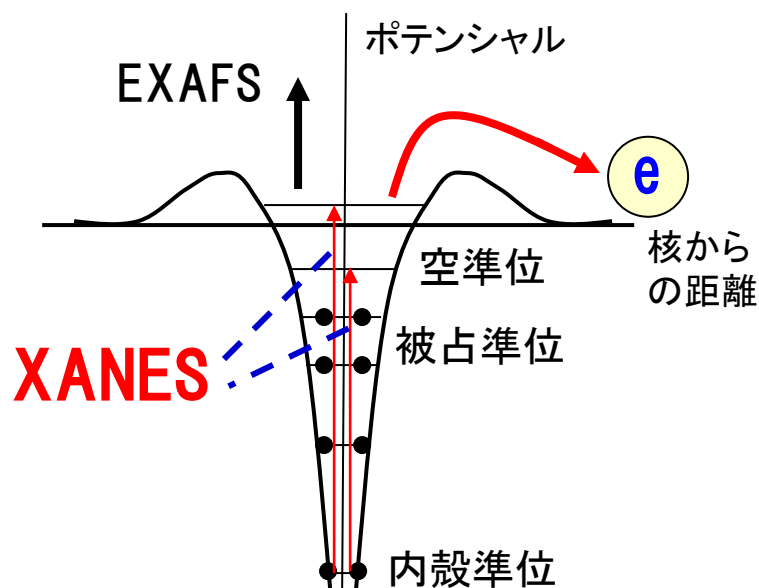
Order sorting aperture  
(OSA) で1次回折光のみ選択

試料位置をスキャンし、  
透過X線検出で像を得る

# XAFSから得られる情報: EXAFS

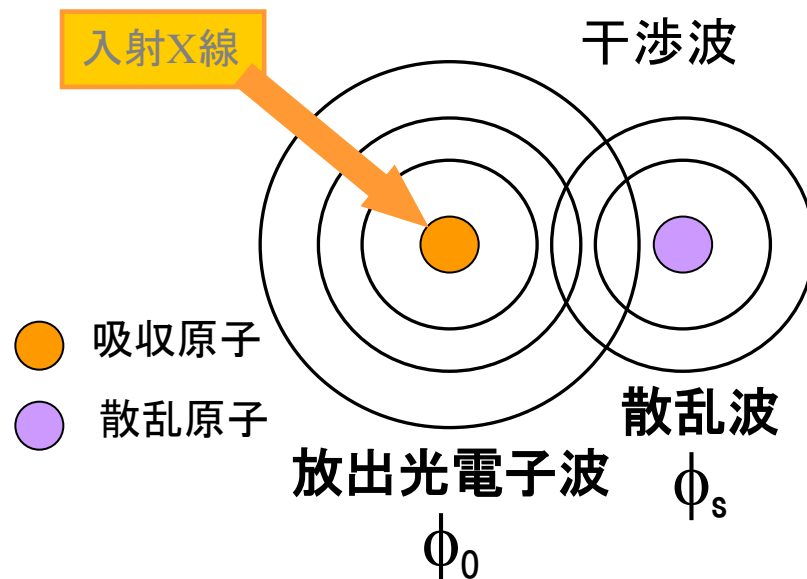
## XANES

価数・対象性



## EXAFS

隣接原子種・  
距離・配位数



内殻から空準位への共鳴遷移

→ 内殻の安定化

空準位への隣接原子の影響  
(分子軌道)

終状態に散乱波が影響

→ 吸収スペクトルに振動構造  
散乱原子種、距離  
散乱原子の数(→振幅)

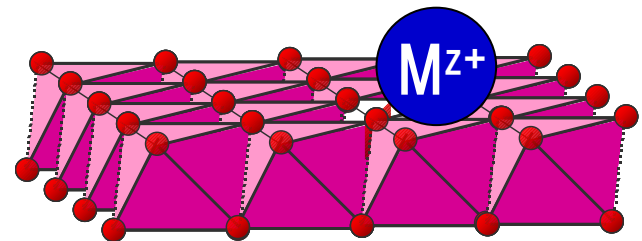
# X線吸収法(XAFS)を用いた地球・環境化学の研究

マクロスケール



地球・惑星・環境

ミクロスケール



原子分子の  
相互作用

- X線分光法は原子・分子・ナノレベルの相互作用を明らかにし、atomic scaleとmacro scaleの現象の橋渡しをする
- XAFSによる化学種解析は、地球・惑星で起きる化学反応の理解に必須で、この研究分野は「分子地球化学」とよばれる

# バングラデシュにおける地下水のヒ素汚染

## バングラデシュ

### 世界最大のヒ素の汚染地域

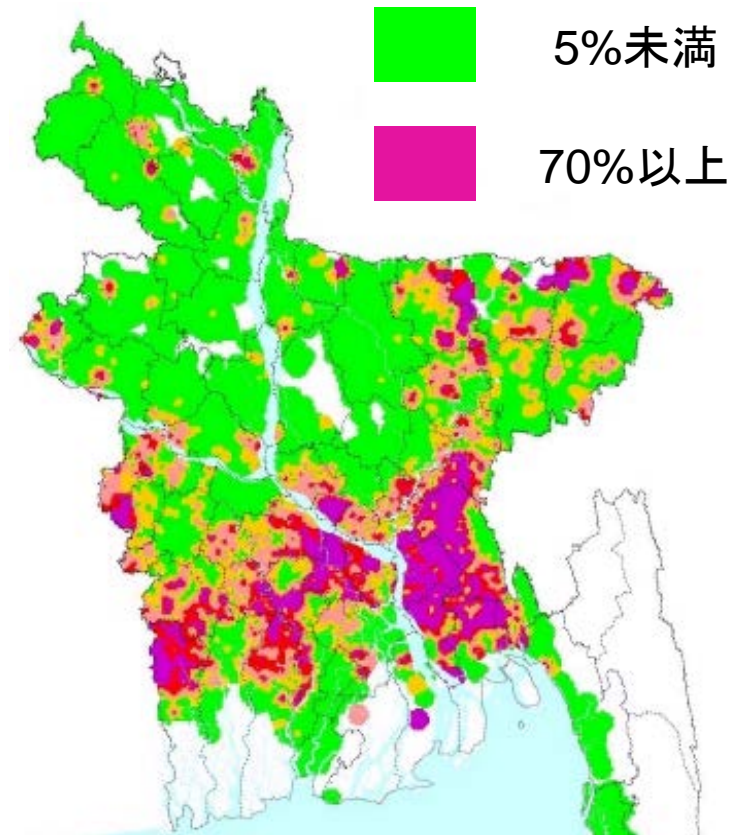
人為的汚染が直接の原因ではない

汚染地下水飲用人口は数千万人

WHOの飲料基準値 (10 ppb)  
を満たす井戸の数は1/3以下

中毒症： 角化症、皮膚がんなど

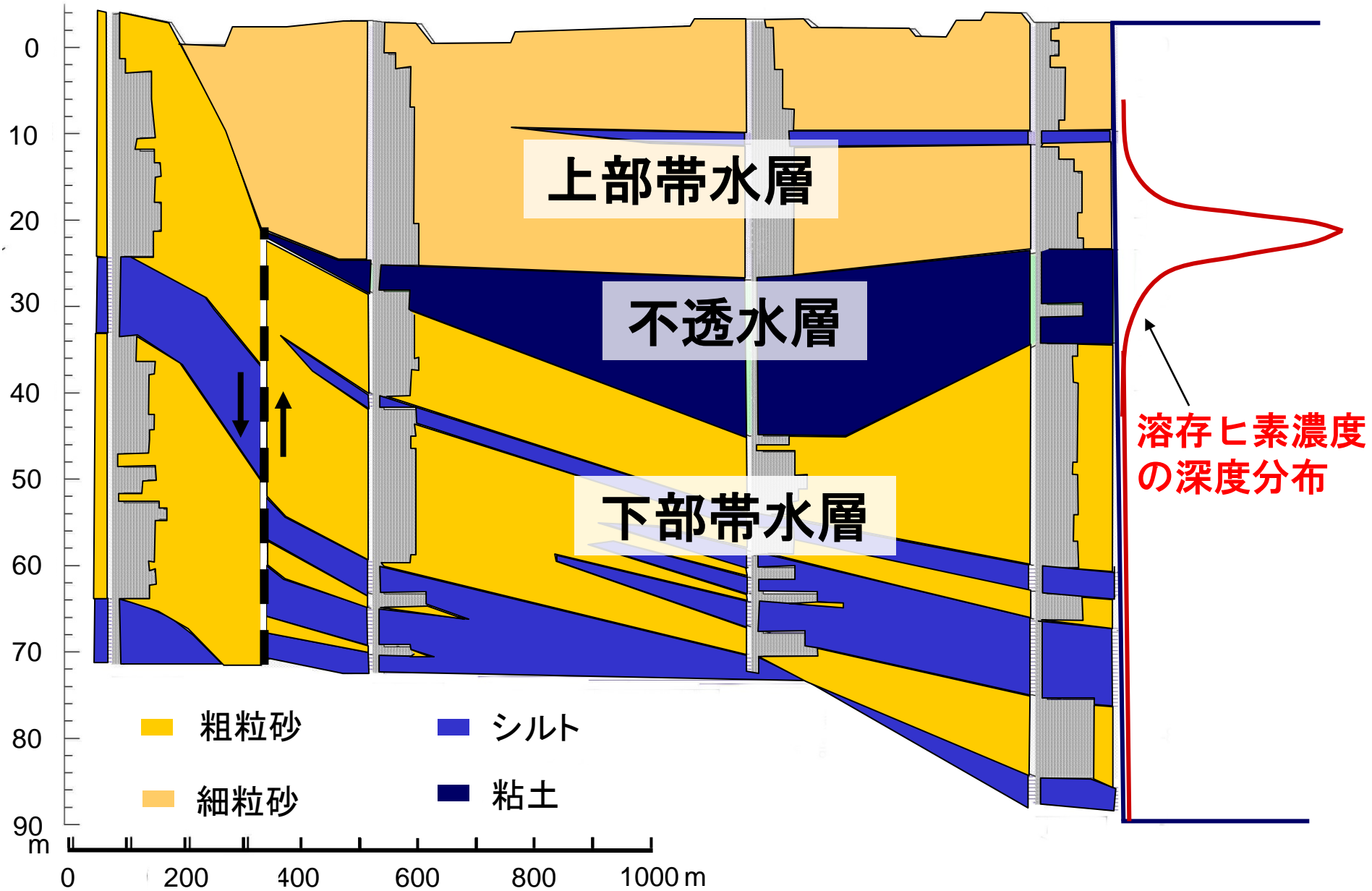
Bangladeshの飲料基準値 (50 ppb)  
を超過する井戸水の割合分布



堆積物から地下水へのヒ素の溶け出し

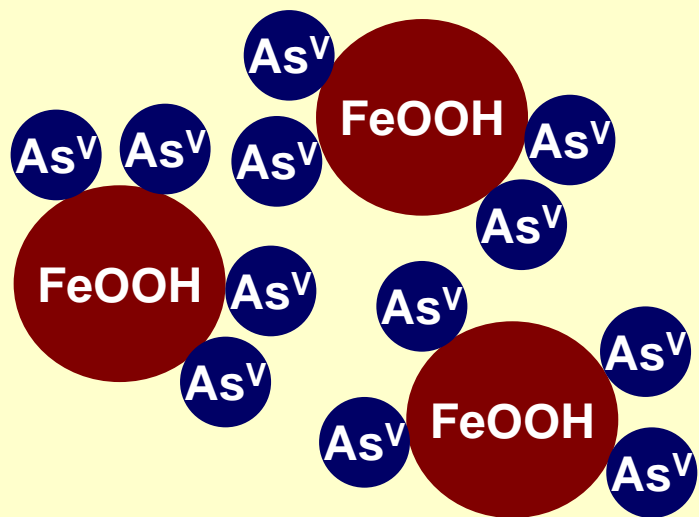
原子レベルでのヒ素の化学反応の理解必須

# 地質断面図



# 鉄水酸化物還元説

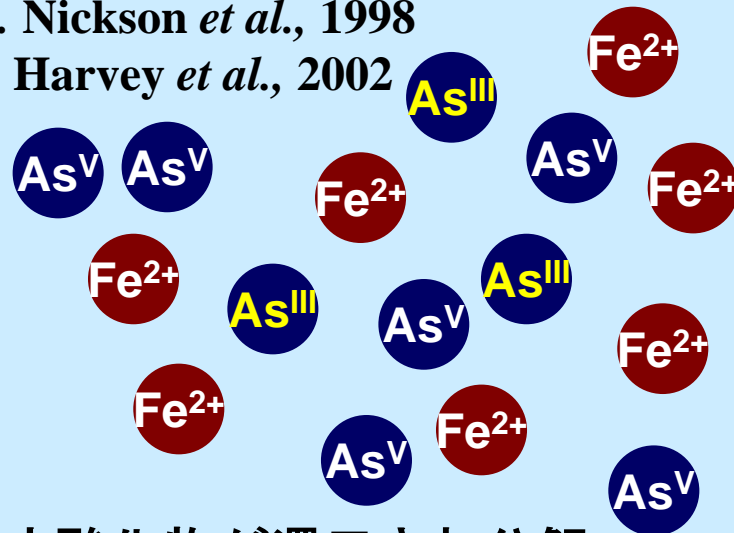
## 酸化環境



鉄水酸化物にヒ素が吸着

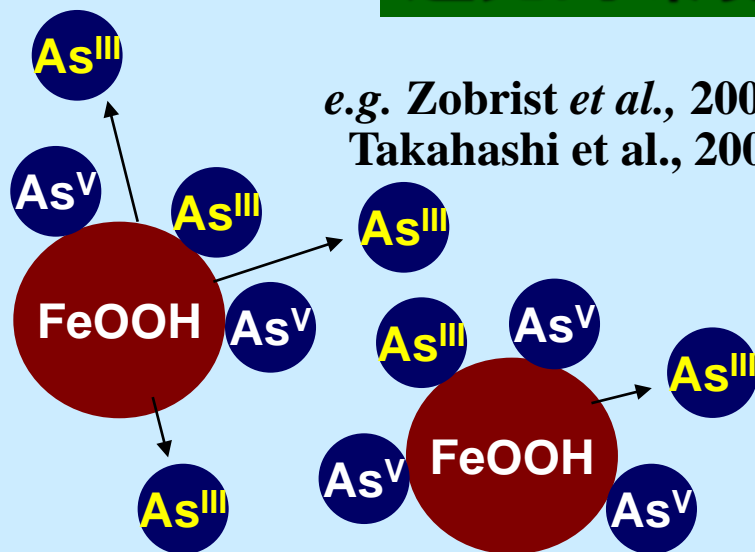
*e.g. Nickson et al., 1998*

*Harvey et al., 2002*



鉄水酸化物が還元され分解

## 還元環境



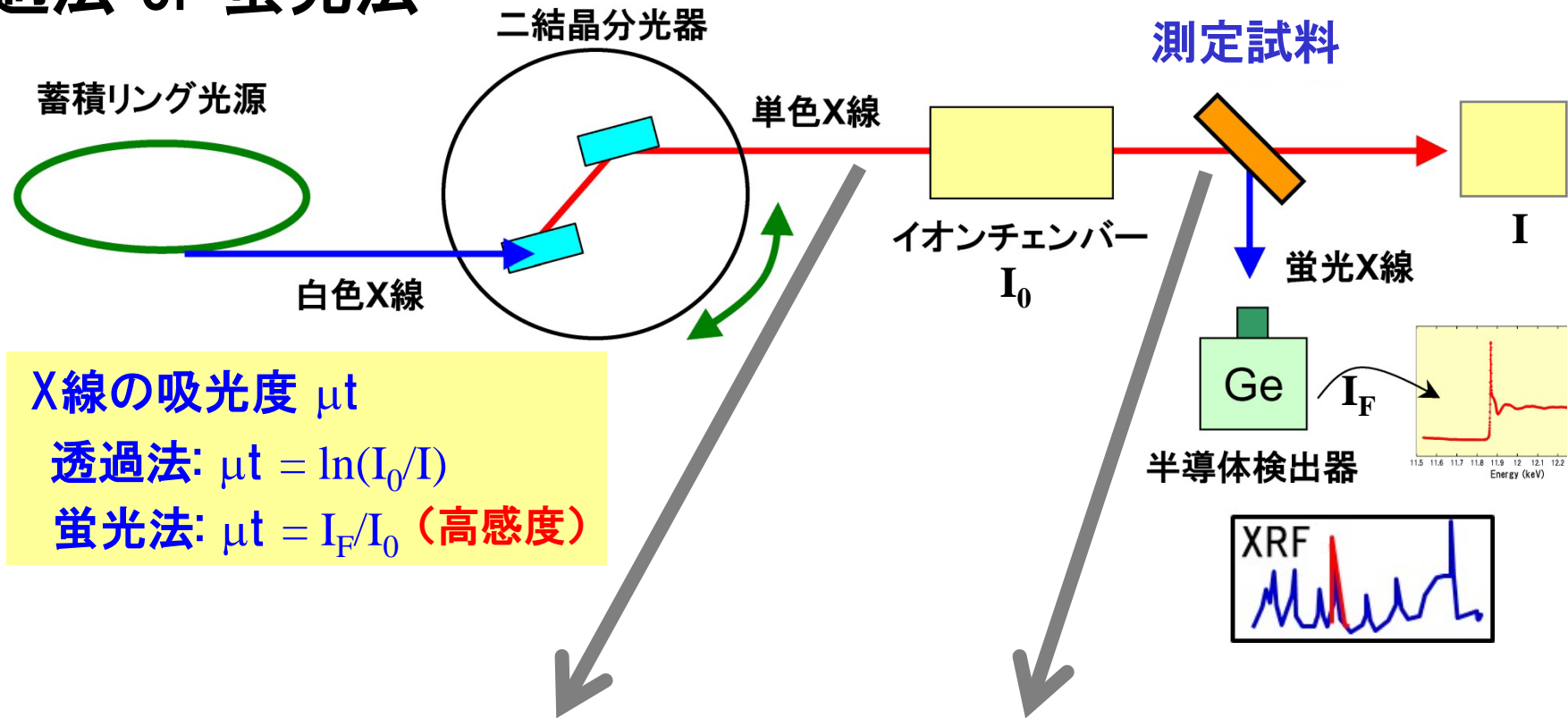
*e.g. Zobrist et al., 2000*

*Takahashi et al., 2002*

ヒ素が還元され脱着

# 測定の実際 (放射光を用いたXAFS測定)

## 透過法 or 蛍光法



X線の吸光度  $\mu t$

透過法:  $\mu t = \ln(I_0/I)$

蛍光法:  $\mu t = I_F/I_0$  (高感度)

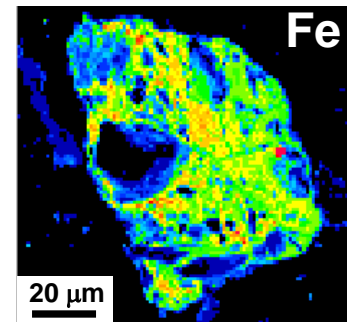
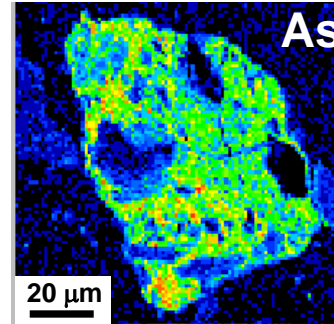
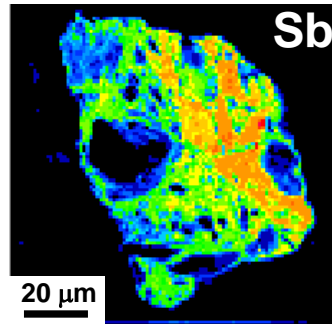
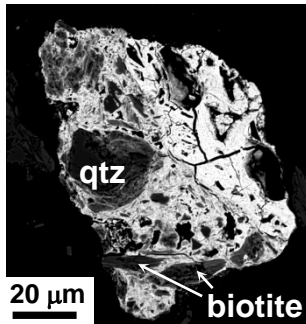
マイクロ(ナノ)ビーム + 試料走査  
or 集光無し + 2次元検出器

適切な試料調製  
元素濃度や試料組織の大きさ  
→ 最適な試料厚さ

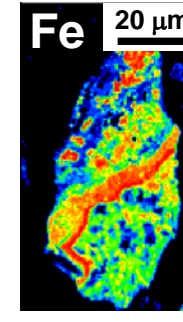
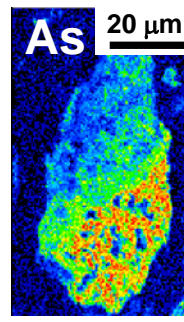
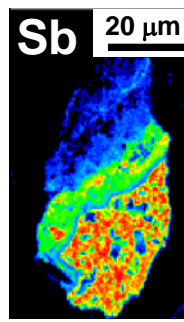
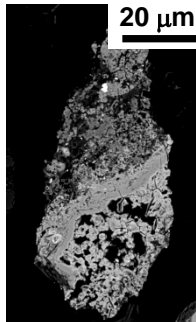


# AsおよびSbの局所分布

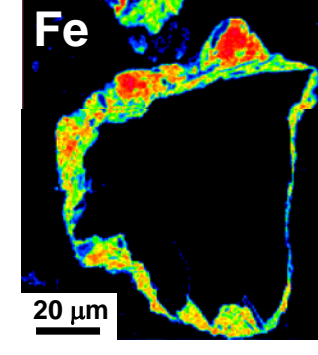
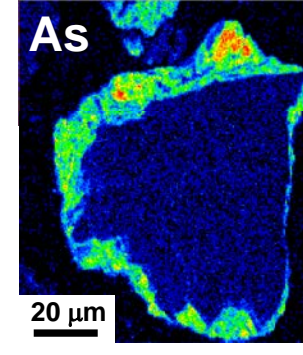
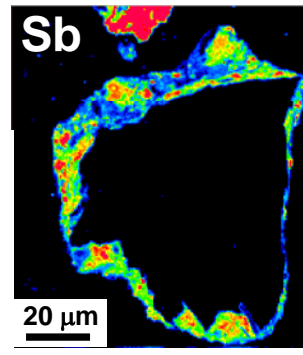
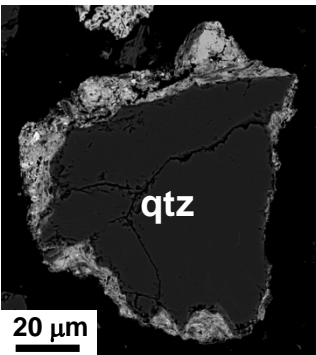
grain A



grain B



grain C



Sb, AsがFeと相関・・・Sb, AsがFe水酸化物に取り込まれている

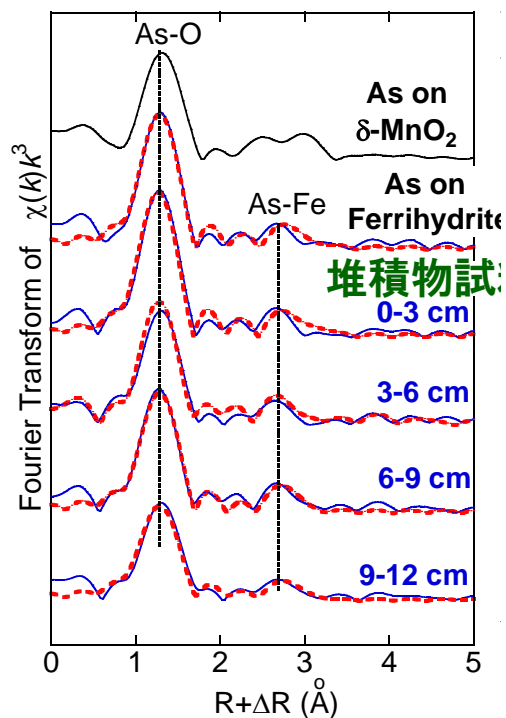
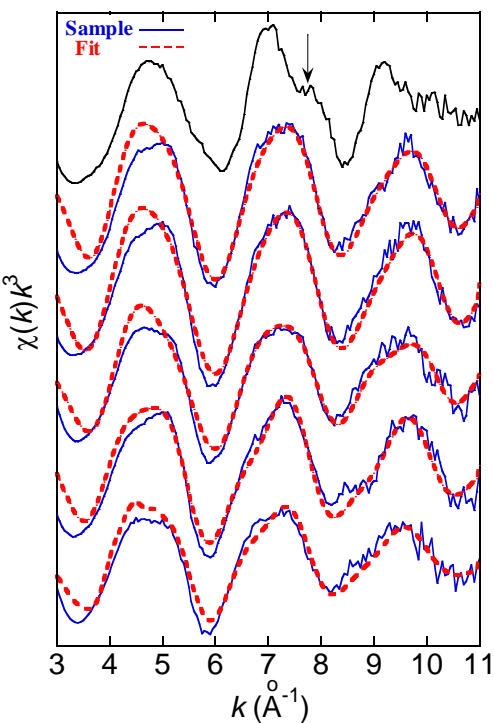
grain A, C: 碎屑性の粒子の周縁部をFe水酸化物が覆い、Sb, Asが濃集

# 土壤中のAsの周囲の構造

## As K端 EXAFS スペクトル

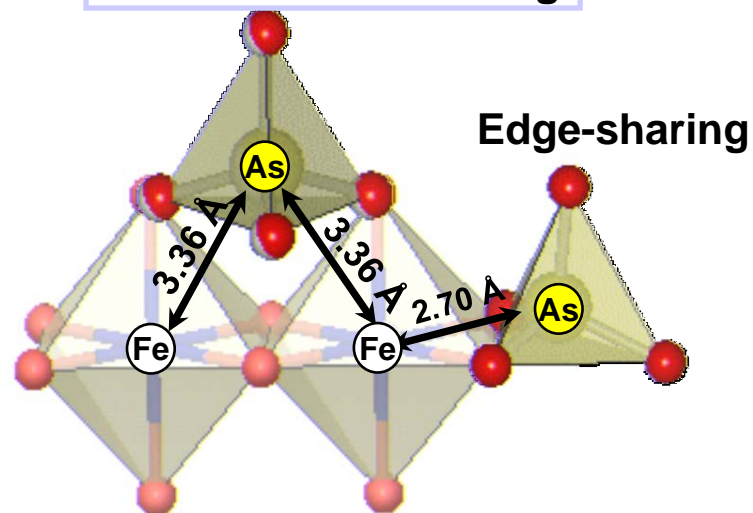
k 空間

r 空間



Sample: —  
Fit: - - -

Double corner-sharing



AsのFe水酸化物への吸着構造

土壤中のAs

- Fe水酸化物に吸着して存在
- As-Fe原子間距離≒3.3 Å

# 微生物が作った鉄（水酸化鉄）の沈殿

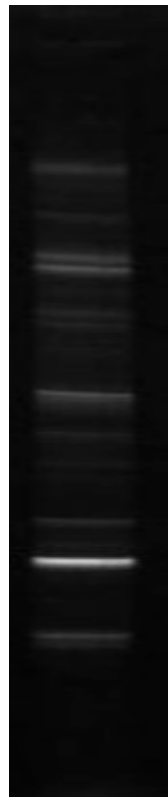
≪Sample≫

広島大学構内ぶどう池のバイオフィルム

ぶどう池



≪DNA解析≫



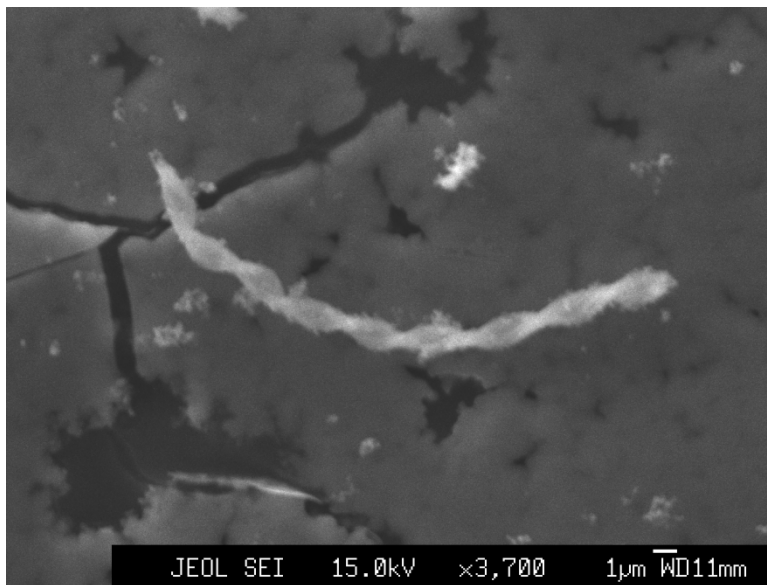
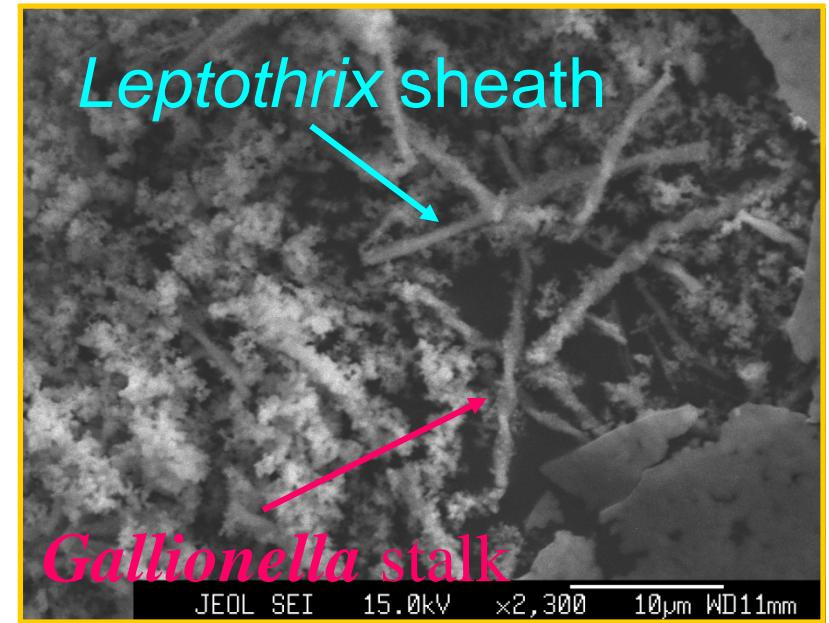
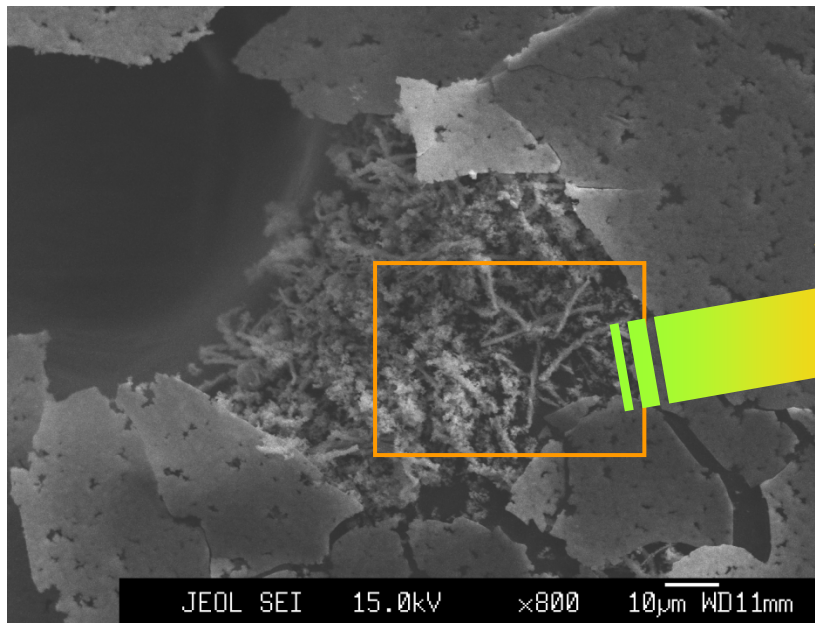
a → *Lactobacillus*  
b ssp  
c → *Streptococcus*  
d ssp  
e  
f → *Leptothrix*  
g ssp  
h → *Propionibacterium*  
i ssp

鉄酸化細菌

鉄を酸化することでエネルギーを得ているバクテリア

PCR増幅産物によるDGGE電気泳動像  
白いバンド(a~i)は増幅した塩基配列を表す

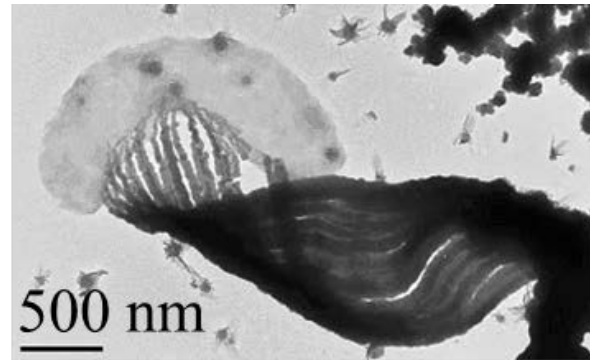
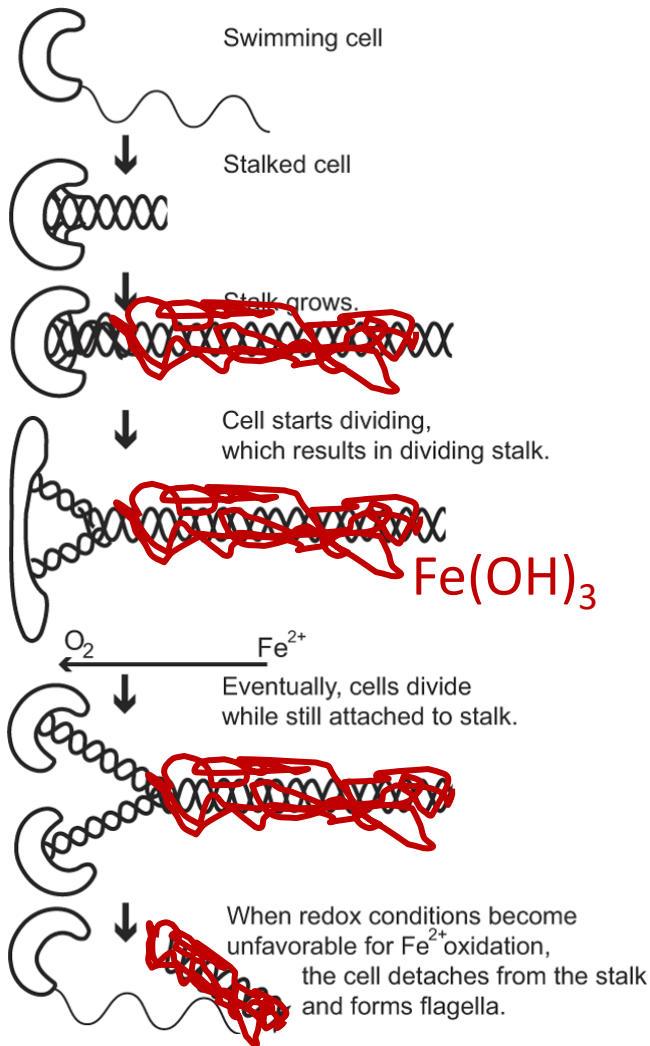
# バイオフィルム —SEM像—



## *Gallionella ferruginea*

- 鉄酸化細菌の一種

# 鉄酸化菌による水酸化鉄の生成過程



## 鉄酸化菌 (*M. Ferroxydans*)

- 独立栄養化学合成細菌
- $\text{Fe}^{2+}$ を $\text{Fe}^{3+}$ に酸化して得られるエネルギーで生きている
- $\text{CO}_2$ から有機物を合成
- 酸化の際に生成する水酸化鉄 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )を身体から切り離す機構を持っている

Schematic life cycle of *M. ferroxydans*  
(Singer et al., 2011)

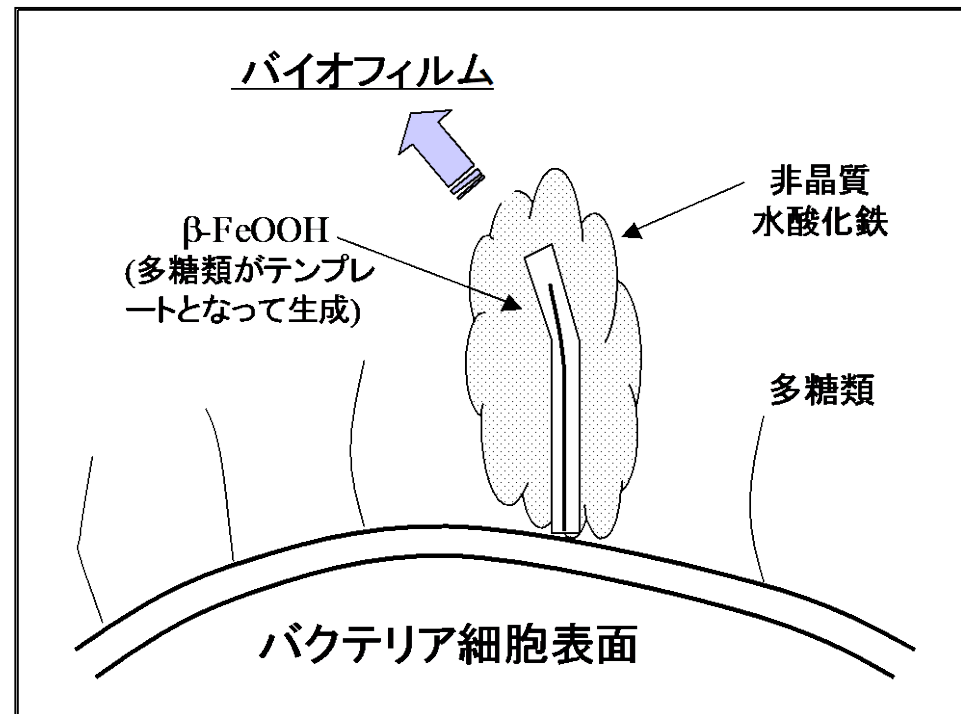
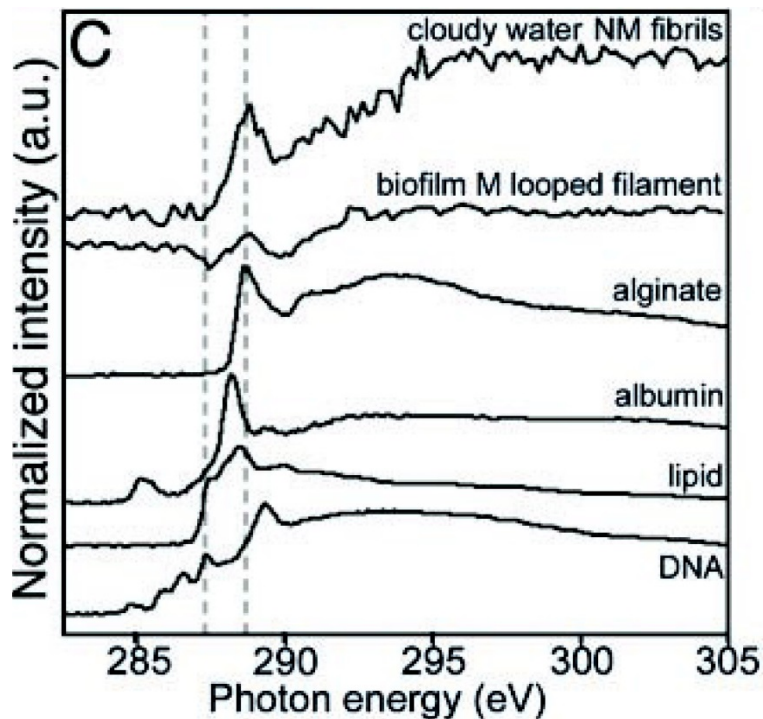
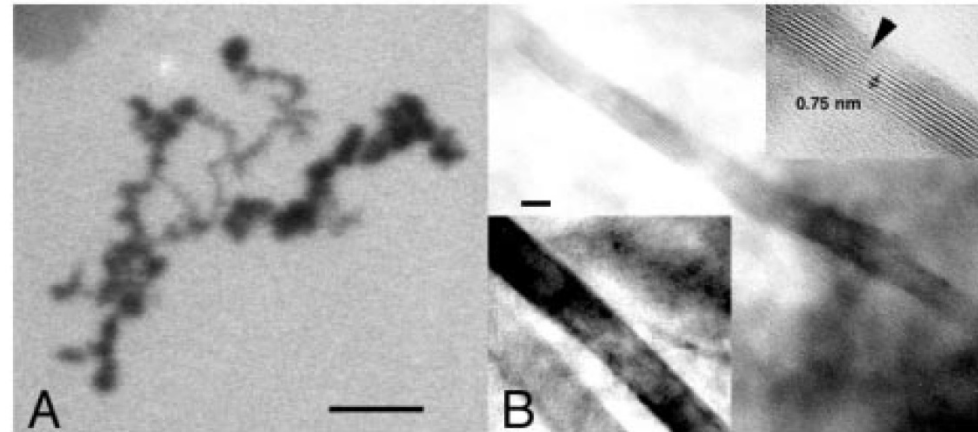
# 微生物のテンプレートが水酸化鉄を作る

ALS BL11.0.2 の利用 (2003供用)

## Microbial Polysaccharides Template Assembly of Nanocrystal Fibers

Clara S. Chan,<sup>1\*</sup> Gelsomina De Stasio,<sup>2,4\*†</sup> Susan A. Welch,<sup>3‡</sup>  
Marco Girasole,<sup>5</sup> Bradley H. Frazer,<sup>2,4</sup> Maria V. Nesterova,<sup>3§</sup>  
Sirine Fakra,<sup>6</sup> Jillian F. Banfield<sup>1,3‡</sup>

12 MARCH 2004 VOL 303 SCIENCE

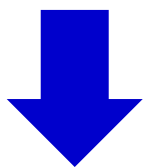


# STXMの必要性を訴える

例1:  
総説執筆(2005)

例2:  
講演で必要性主張

当時(2008)の聴衆の反応:  
「顕微鏡?」、「透過で?」、  
「蛍光X線じゃないの?」



STXMの認知度低い  
硬X線と軟X線の壁  
⇒サイエンスには無関係

## 注目の論文

微生物のもつテンプレートが天然鉱物を生成する

"Microbial Polysaccharides Template Assembly of Nanocrystal Fibers," C. S. Chan, G. De Stasio, S. A. Welch, M. Girasole, B. H. Frazer, M. V. Nesterova, S. Fakra, J. F. Banfield, *Science*, **303**, 1656 (2004).

微生物が細胞表面にもつ多糖類がテンプレートとなって天然鉱物が生成する例が報告された。バイオミネラリゼーションの化学的素過程を追う重要な手がかりであり、鉱物生成と代謝との関係の新たな提案でもある。

バクテリアなどの微生物が関与した鉱物生成はバイオミネラリゼーションと呼ばれ、地球科学や生物学などの多方面から精力的に研究されている<sup>1,2)</sup>。とくに天然で採取されたバクテリア(あ

## Biominerization

Takahashi 高橋  
Yoshio 嘉夫

フィルムと共存する水試料である<sup>3)</sup>。このバイオフィームは水酸化鉄を含み、鉄酸化菌 (*Leptothrix* spp. や *Gallionella fer-*

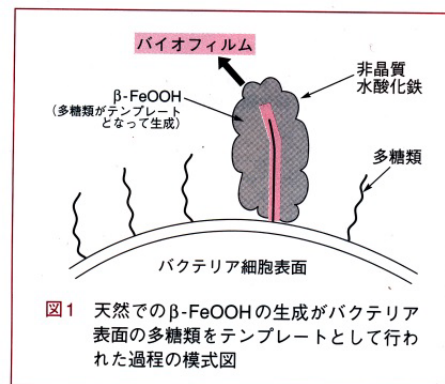


図1 天然でのβ-FeOOHの生成がバクテリア表面の多糖類をテンプレートとして行われた過程の模式図

している。Fe<sup>2+</sup>の酸化と水酸化鉄の生成はプロトンの生成を伴う [Fe<sup>2+</sup> + 2H<sub>2</sub>O → Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> + 2H<sup>+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> → FeOOH + H<sup>+</sup> など。Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>は中性の水でのFe(III)の主要な溶存態]。このプロトンは、ATP合成酵素によるエネルギー生成を可能にする。このことから彼らは、鉄酸化菌の高分子を分泌するサイトのそばにATP合成酵素が存在し、高分子のひもを介した鉱物生成が鉄酸化菌の代謝エネルギー生成に関与していると予想している。

にFe<sup>3+</sup>を添加した場合にも生成した。彼らは、なぜ微生物のもつ高分子の「ひも」が鉱物生成に利用されたかも議論

PF NEWS Vol. 26 No. 1 MAY, 2008

掲示板

放射光セミナー

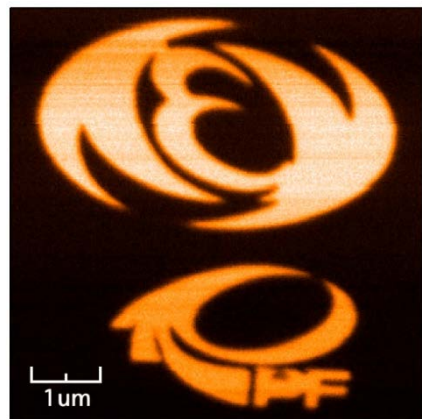
日時: 2008年6月19日(木) 13:30~

講師: 高橋 嘉夫 (広大院理)

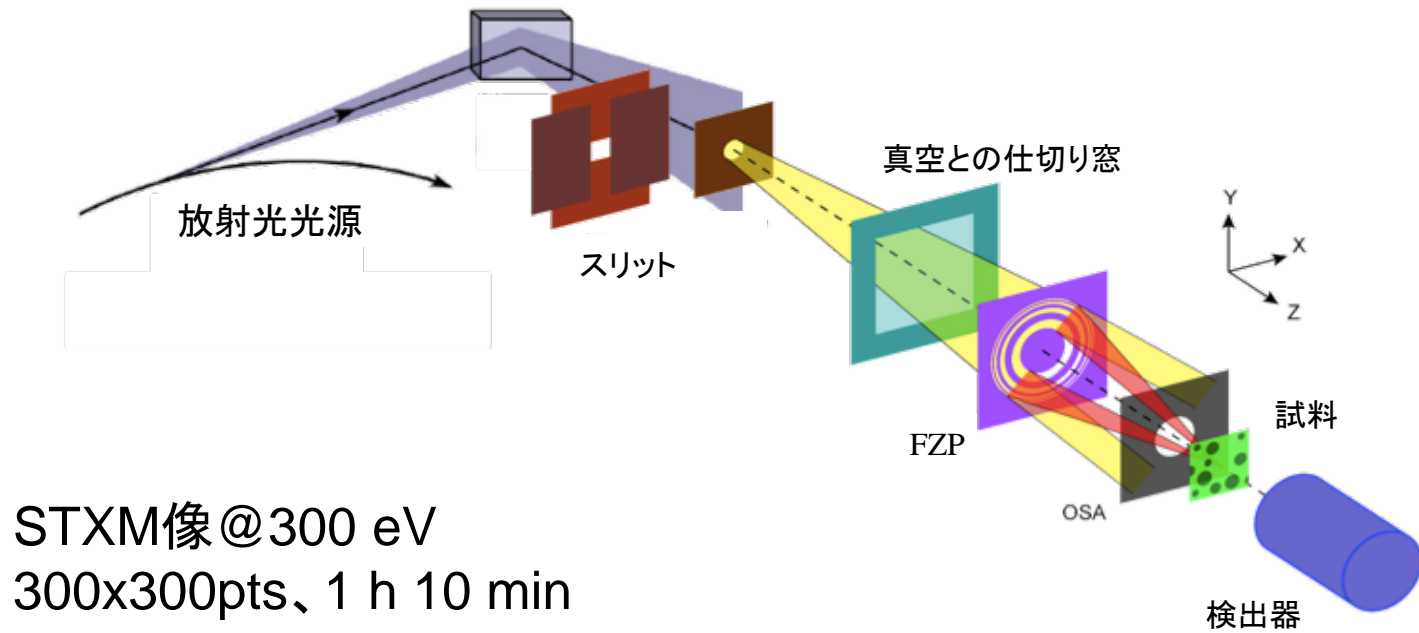
題目: 放射光X線分光を用いた環境地球化学研究の新展開

# STXM@PFの構想・建設@BL-13A (2012年4月～)

- ・ まずは手元に装置がないと、何も始まらない
  - \* ALS等に課題申請しても、競争率が高く、一見さんは採択されない
- ・ 小野・武市・井波グループの優れた開発能力でSTXMの設計・建設
  - \* BL-13Aの利用(間瀬一彦先生、雨宮健太先生)
  - \* 2013年にユーザー分析ができるようになった
  - \* O<sub>2</sub>導入による光学素子の炭素汚染除去: C K-edgeでの分光に強み
- ・ UVSORでも同時期にSTXM導入(大東琢治先生・小杉信博先生)
- ・ SPring-8 BL17SU (蛍光検出STXM、大浦正樹先生、菅大暉先生)



Transmission intensity  
High Low





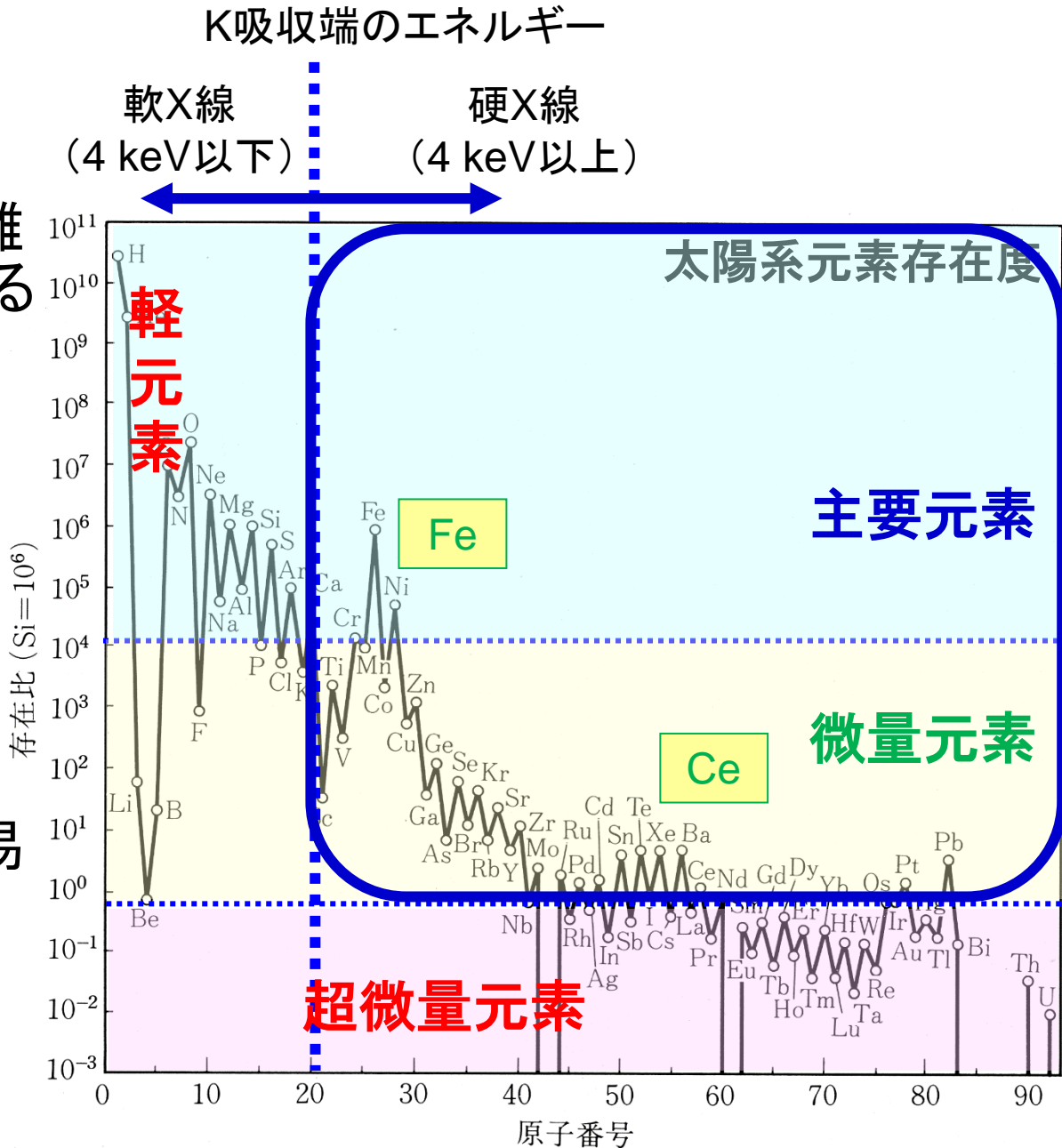
# X線分光法のエネルギーと対象元素

## 軟X線 (STXM)

- ・主成分元素が対象
- ・透過力小  
空気吸収大、実験的困難  
地惑分野への応用遅れる
- ・検出下限0.5 wt.%
- ・ゾーンプレート集光で50 nm切る空間分解能
- ・EXAFSは困難

## 硬X線 ( $\mu$ -XRF-XAFS)

- ・微量元素まで対象可
- ・透過力大  
大気中実験可、実験容易
- ・検出下限1-10 ppm
- ・KBミラー集光で100 nm
- ・蛍光法による同時検出
- ・EXAFS、XRD可能



# X線のエネルギーと各元素の吸収

軟X線と硬X線では文化が違う

軟X線: 0.1 -2.0 keV

硬X線: > 2.0 keV

## CXRO X-ray Interactions with matter (超便利な計算ソフト)



Tell us what else you wish this tool could do!

SHARE

We want to make this tool even more capable and useful to you so let us know how it can be improved.

### X-Ray Interactions With Matter

#### Introduction

Access the [atomic scattering factor](#) files.

Look up x-ray properties of the elements.

The [index of refraction](#) for a compound material.

The x-ray [attenuation length](#) of a solid.

X-ray transmission

- Of a solid.
- Of a gas.

X-ray reflectivity

- Of a thick mirror.
- Of a single layer.
- Of a bilayer.
- Of a multilayer.

The diffraction efficiency of a [transmission grating](#).

Related calculations:

- [Synchrotron bend magnet radiation](#).

[X-ray Data Booklet](#)

[Other x-ray resources.](#)

#### X-Ray Database

Nanomagnetism

X-Ray Microscopy

EUV Lithography

EUV Mask Imaging

Reflectometry

Zoneplate Lenses

Coherent Optics

Nanofabrication

Optical Coatings

Engineering

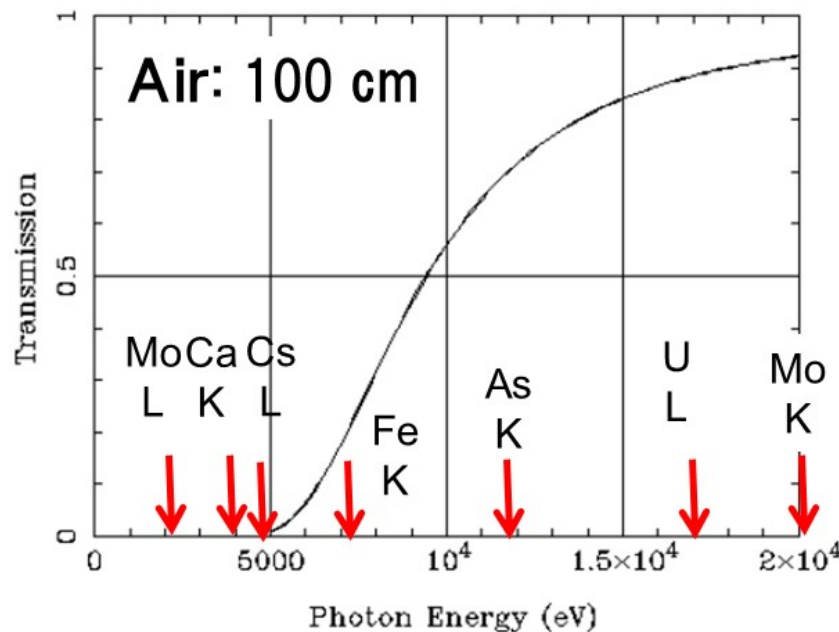
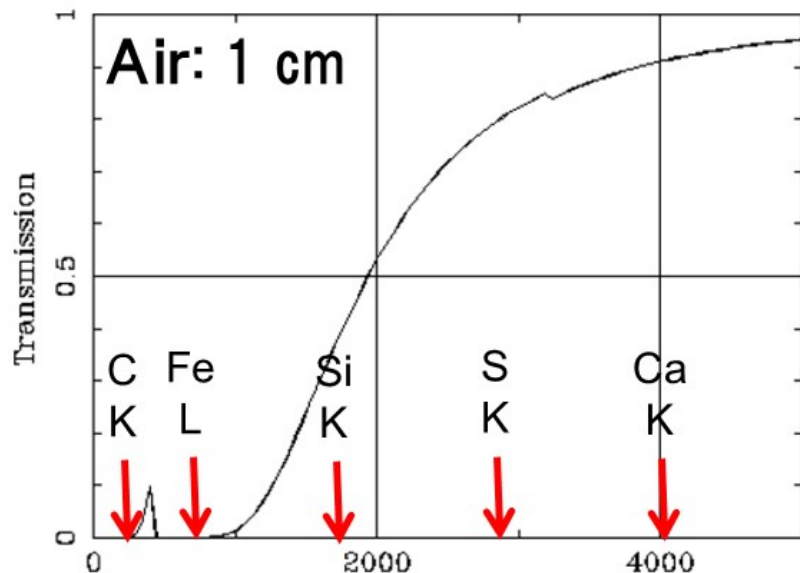
Education

Publications

Contact

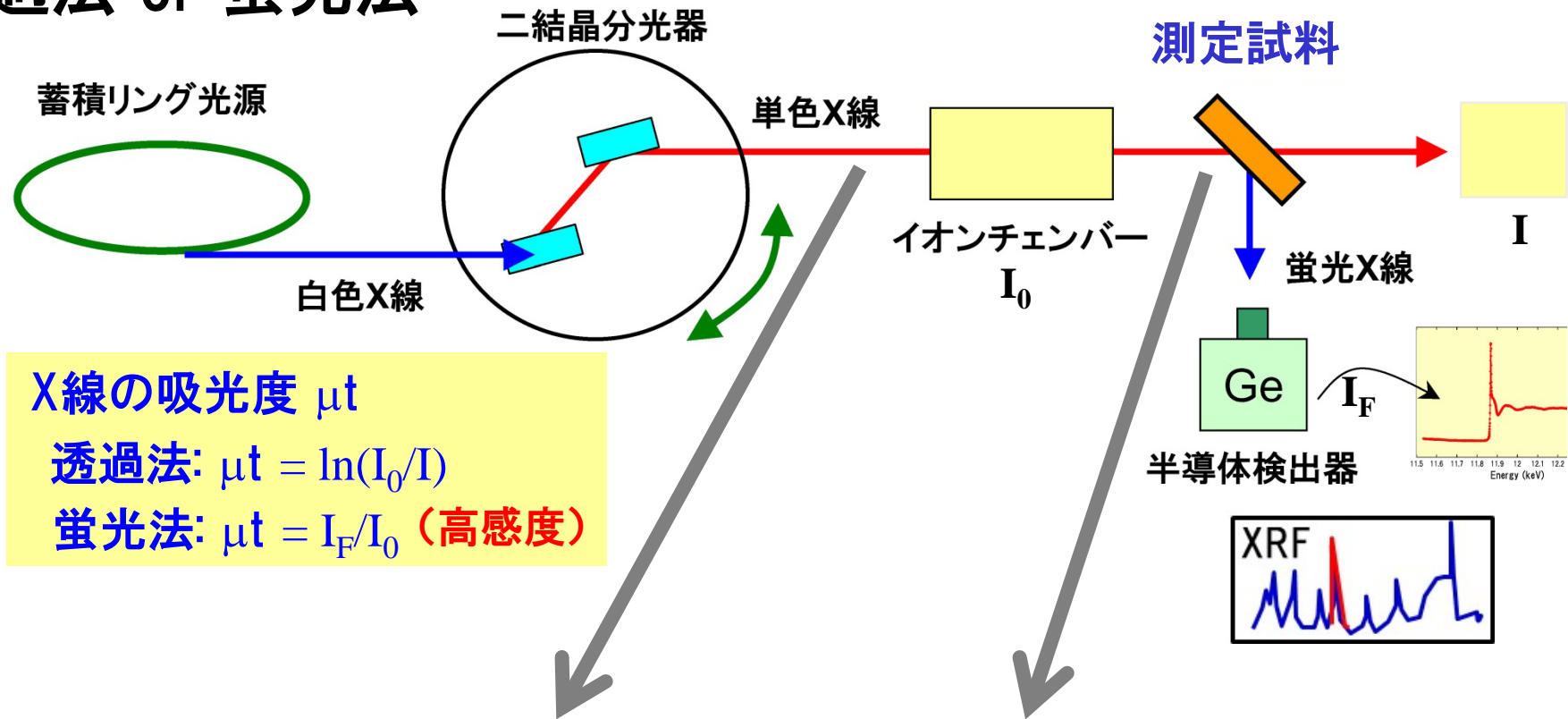


The Center for X-Ray Optics is a multi-disciplined research group within Lawrence Berkeley National Laboratory's (LBNL) Materials Sciences Division (MSD). Notice to users.



# 測定の実際 (放射光を用いたXAFS測定)

## 透過法 or 蛍光法



X線の吸光度  $\mu t$

透過法:  $\mu t = \ln(I_0/I)$

蛍光法:  $\mu t = I_F/I_0$  (高感度)

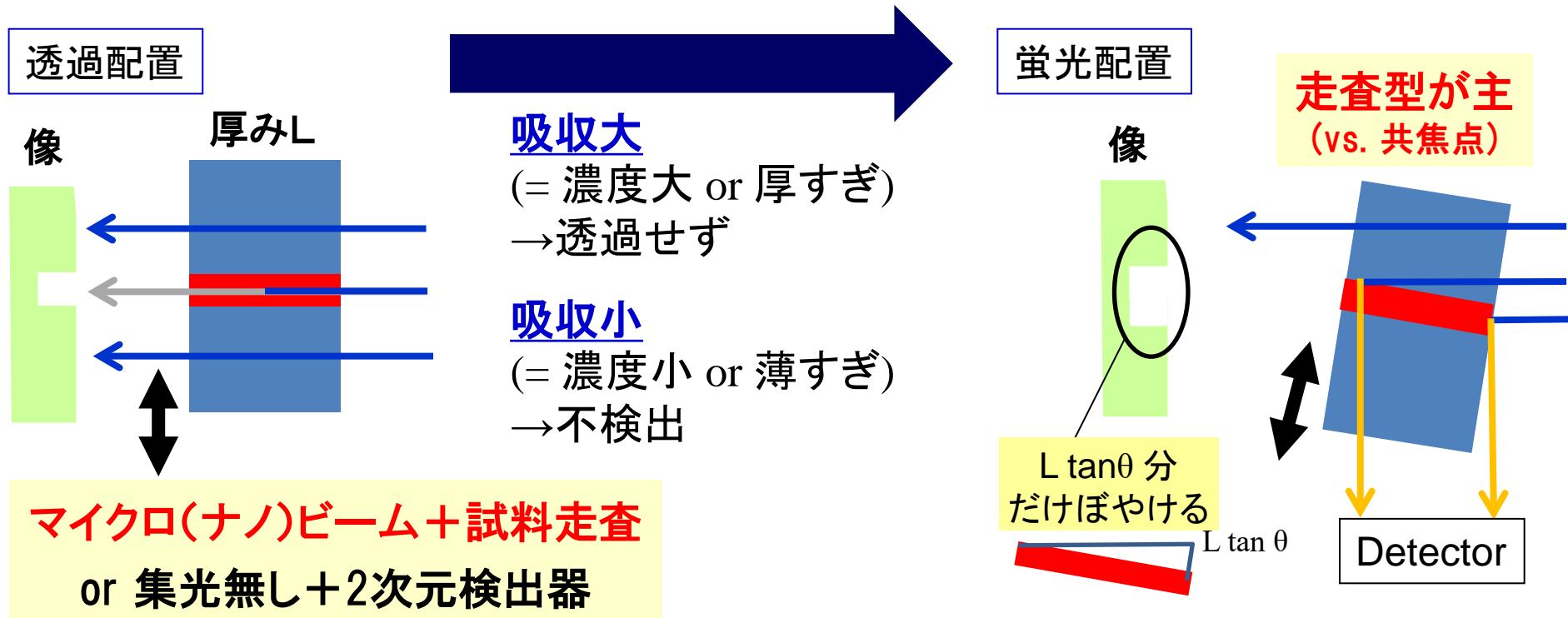
マイクロ(ナノ)ビーム + 試料走査  
or 集光無し + 2次元検出器

適切な試料調製

元素濃度や試料組織の大きさ  
→ 最適な試料厚さ

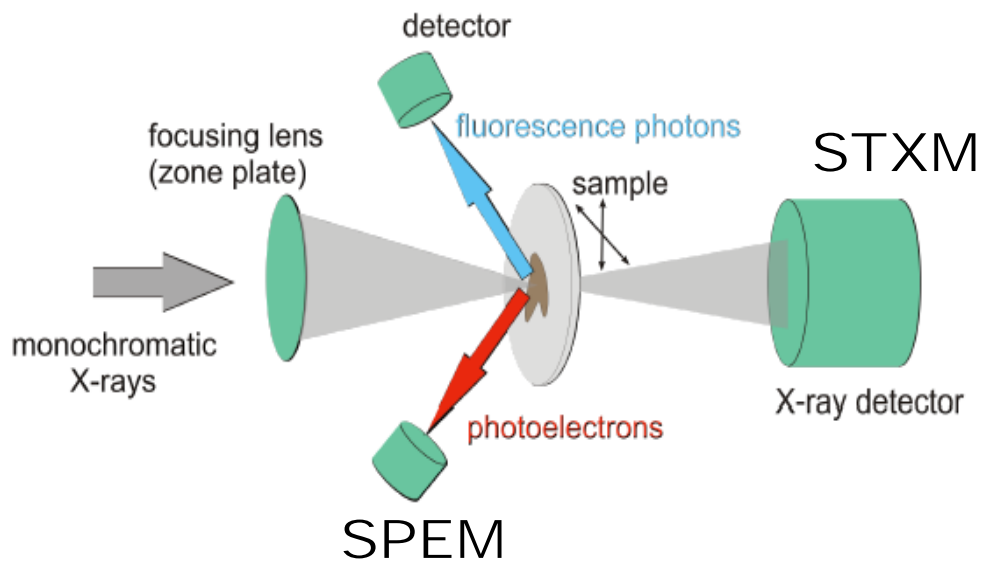
# X線顕微鏡 (X線顕微分光分析)

- 透過配置: 濃度 or 試料の厚みの制限が厳しい、空間分解能大
- 蛍光配置: 微量元素まで測定可能、厚み大で空間分解能低下  
→ しかし、薄くしすぎると、感度が落ちる。



- 十分な吸収があれば、透過配置の方が、空間分解能がよい。
- FIBなどによって薄い試料を作成する必要あり。

# 軟X線イメージング手法



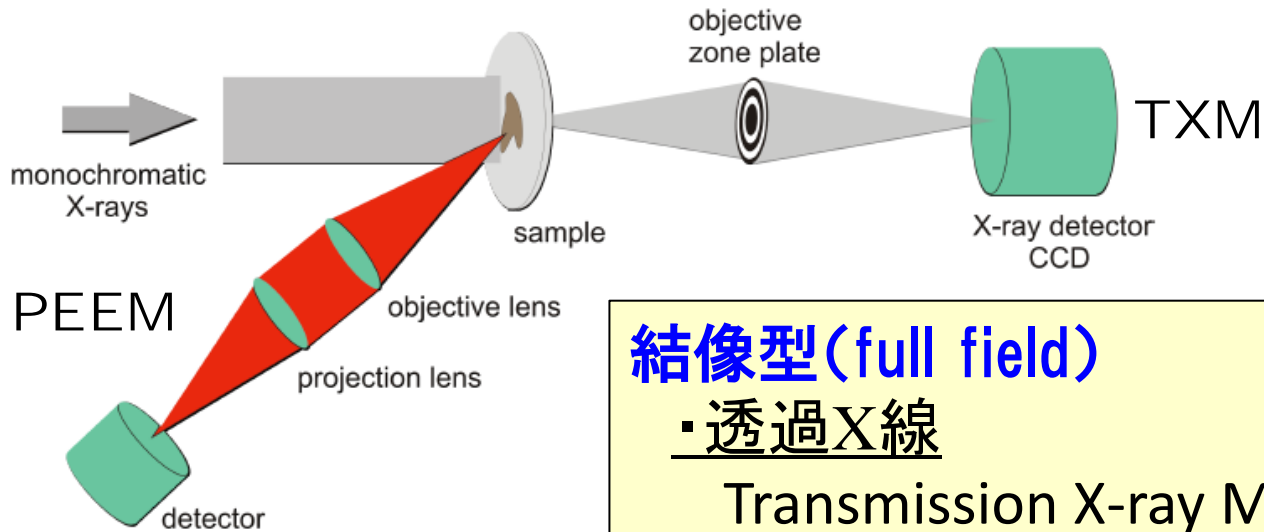
## 試料走査型

### ・透過X線

Scanning Transmission X-ray  
Microscopy (STXM)

### ・光電子

Scanning Photoelectron  
Microscopy (SPEM)



Guttman and  
Bittencourt (2015)

## 結像型 (full field)

### ・透過X線

Transmission X-ray Microscopy (TXM)

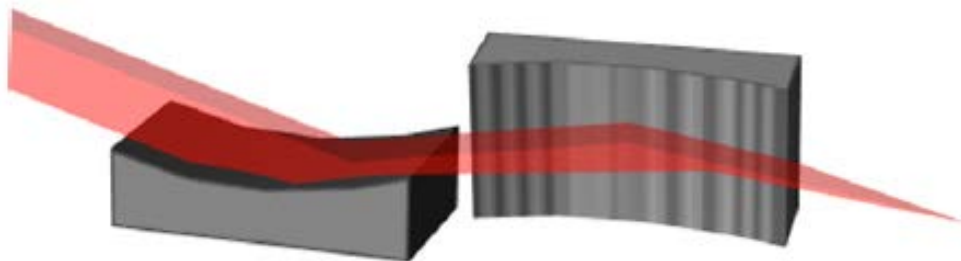
### ・光電子

Photoelectron Emission Microscopy (PEEM)

# 集光素子

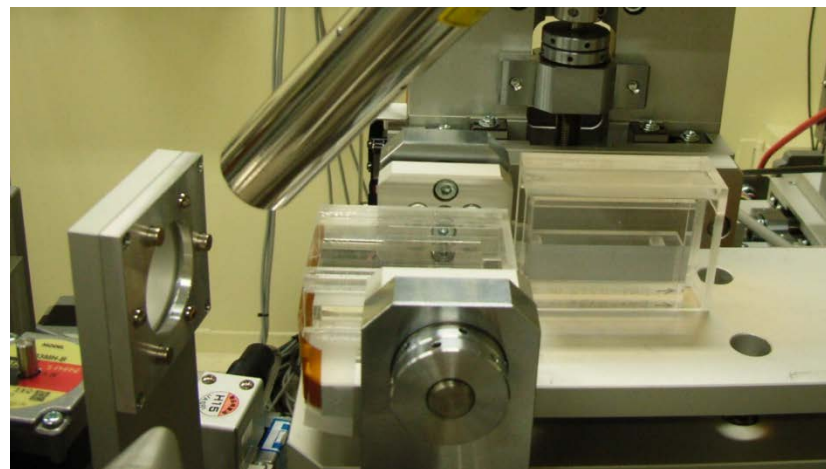
マイクロビームを形成する時に用いる

K-B ミラー(全反射)

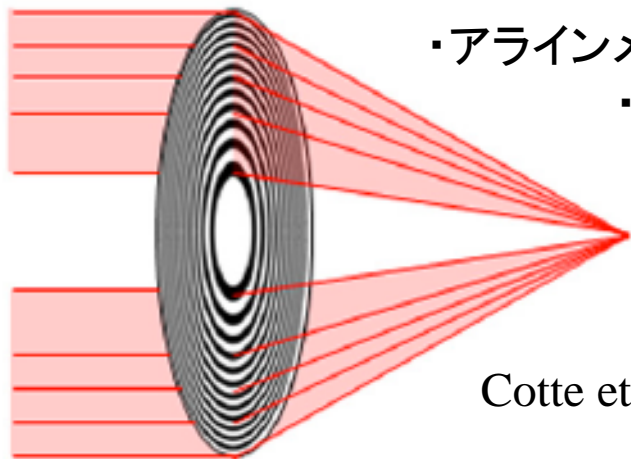


- ・色収差がない
- ・アラインメントが難しい

Cotte et al. (2018)



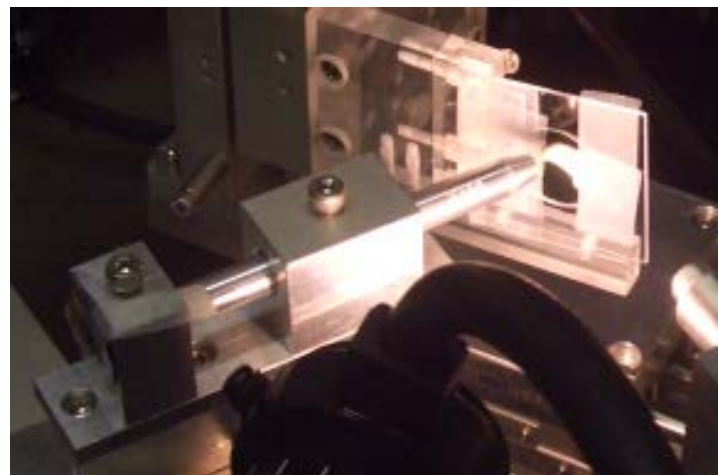
フレネルゾーンプレート(回折)



- ・アラインメントが容易
- ・色収差あり

Cotte et al. (2018)

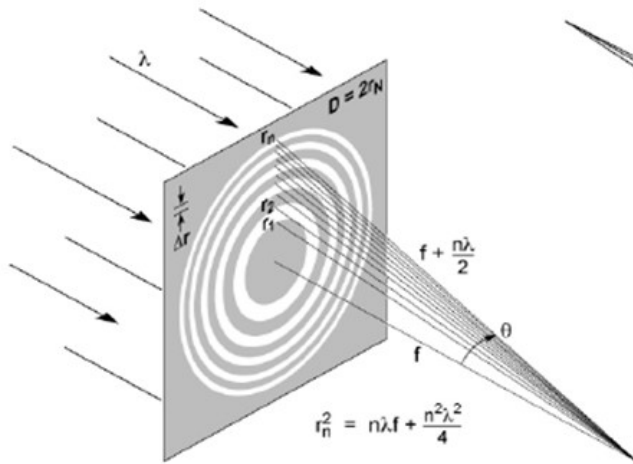
ポリキャピラリー(全反射)



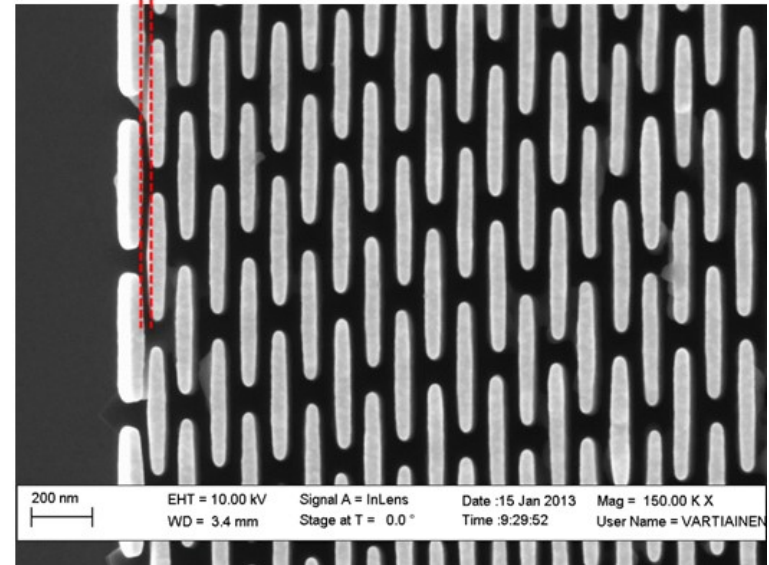
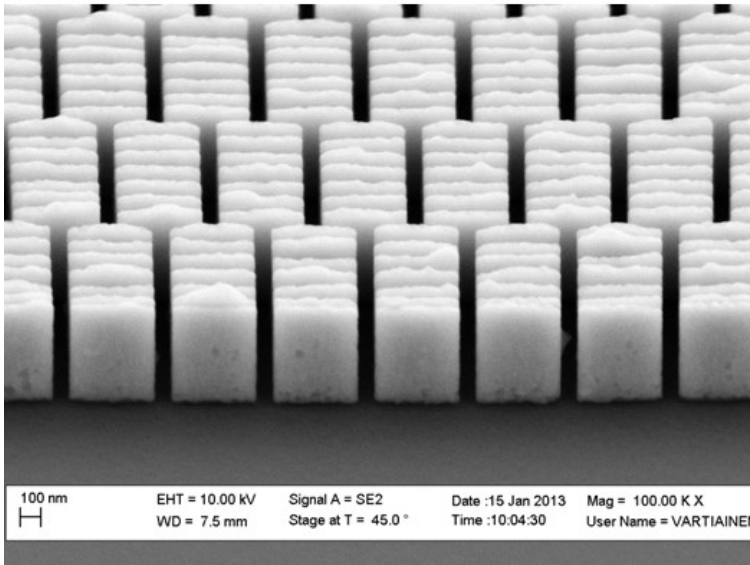
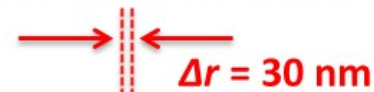
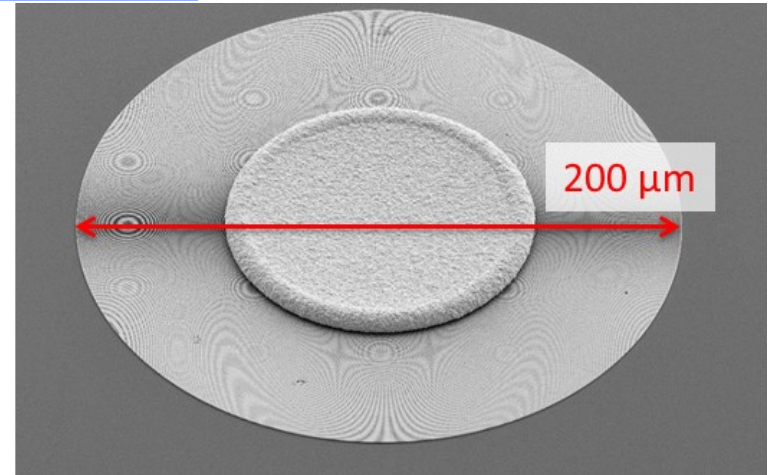


# Fresnel Zone Plate(FZP)

a) Fresnel zone plate



b) Schwarzs



\* 値段が高い(> 100万円)。厚み30-100 nmなので大事に扱う。

# FZPによる集光

## 集光のしくみ

- FZPの集光特性を決めるパラメータ:

Diameter  $D$ , Outermost zone width  $\Delta r$

- 焦点距離  $f = \frac{D\Delta r}{\lambda} = \frac{D\Delta r}{2\pi\hbar c} E$  (エネルギーに比例)

- $n$ 番目のゾーン半径  $r_n^2 = n\lambda f + \frac{n^2 f^2}{4}$

- 焦点深度 Depth of focus (DoF)  $\text{DoF} = \pm \frac{2(\Delta r)^2}{\lambda}$

(例)  $\Delta r = 30 \text{ nm}$ ,  $E = 400 \text{ eV}$ で  $\text{DoF} = 0.4 \text{ }\mu\text{m}$

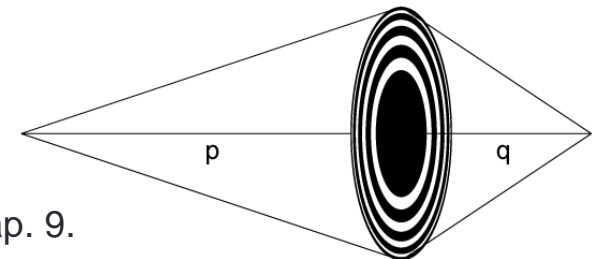
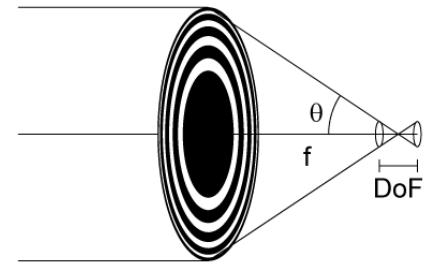
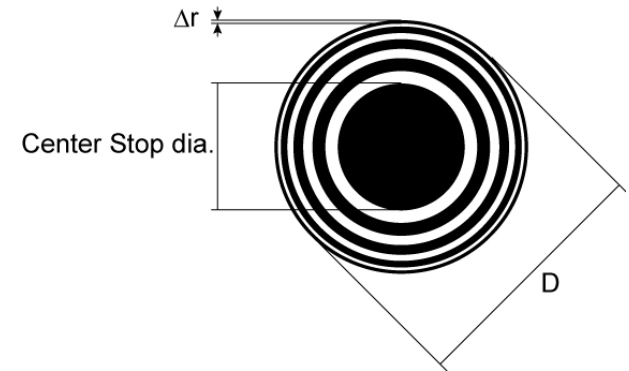
- 集光比 (光源点サイズと集光サイズの比)  $M = p/q$

- Rayleigh分解能  $= 1.22\Delta r$

Reference:

D. Attwood, "Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications" (Cambridge University Press 1999), Chap. 9.

A. L. D. Kilcoyne et al., *J. Synchrotron Rad.* 10, 125 (2003).



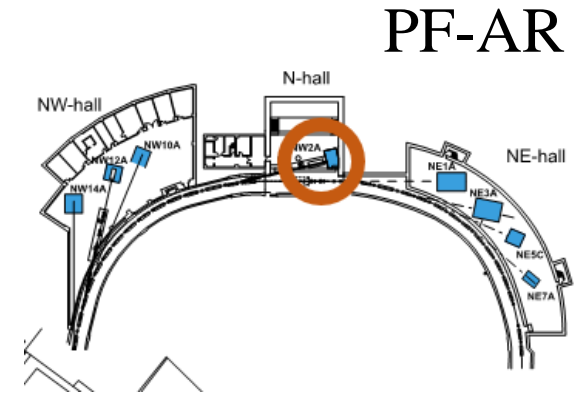
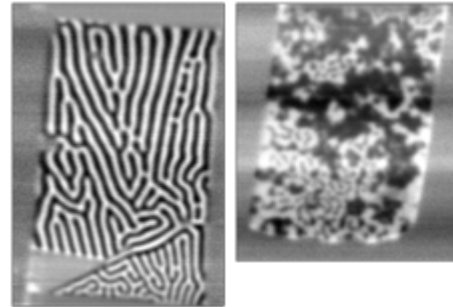
(武市さん作成図)



# PFおよびPF-ARでの顕微分光分析のビームライン

## XAFS-CT @PF-AR NW2A

- 8-11 keV
- TXM + CT, ~50nm res.

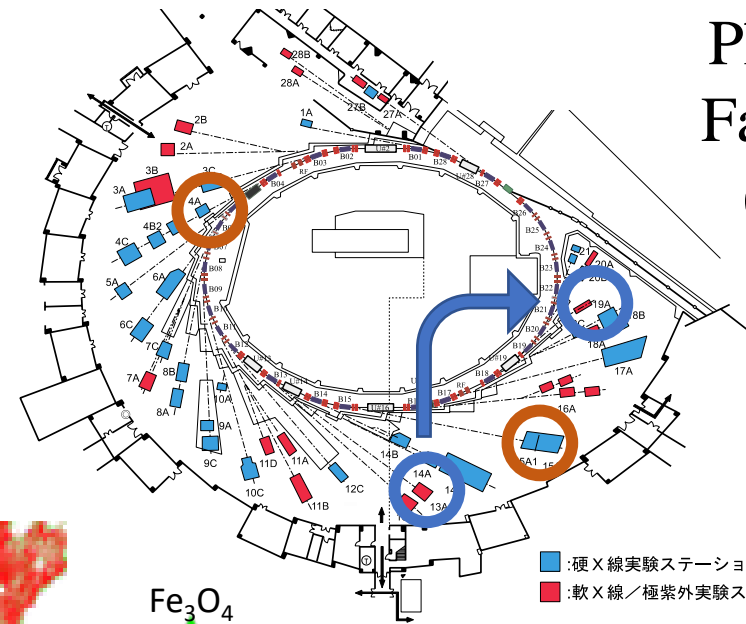


## STXM @PF BL-13A -> BL-19A

- 250-1600eV
- ~30nm res.
- MCD/LD

## Semi- $\mu$ -XRF-XAFS-XRD @PF 15-A1

- 2.1-15keV
- 20 $\mu$ m res.
- Multi

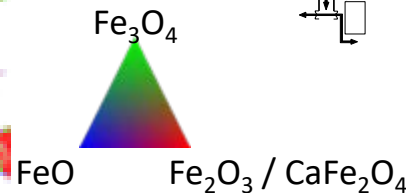
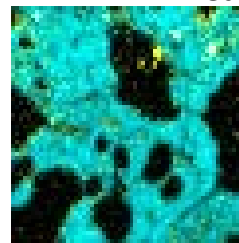


Photon  
Factory  
(PF)

## $\mu$ -XRF-XAFS @PF BL-4A

- 5-15keV
- 5  $\mu$ m res.
- Multimodal

Fe Ca

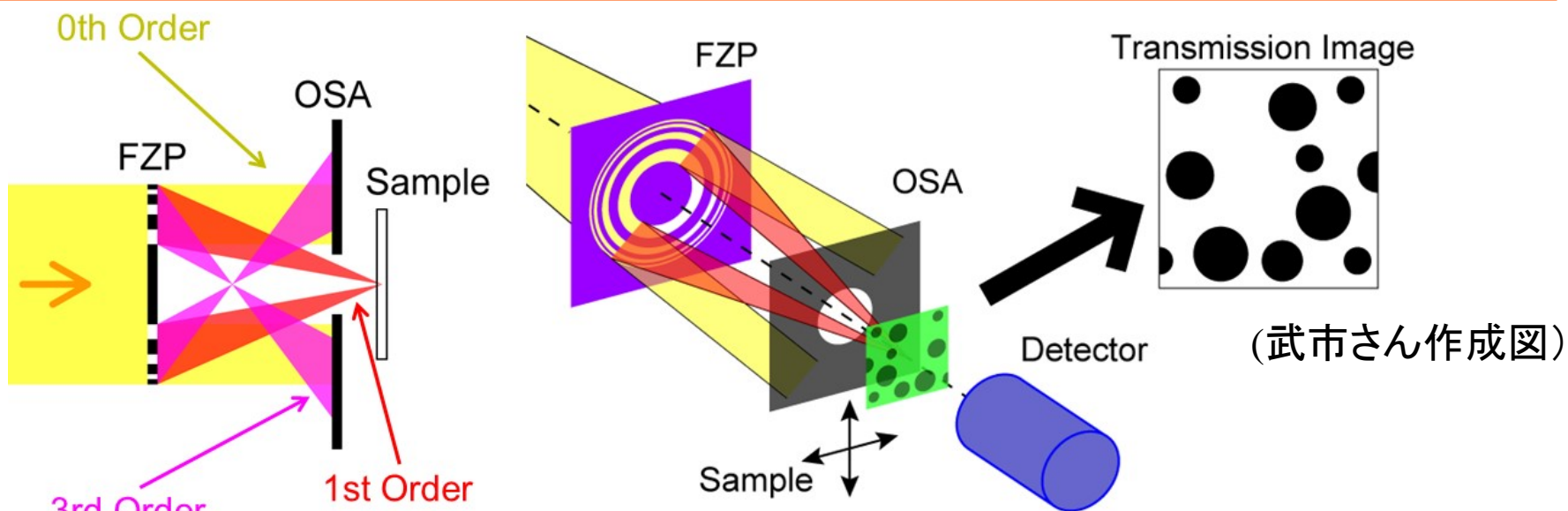


■:硬X線実験ステーション  
■:軟X線/極紫外実験ステーション

# STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy)

## FZP集光の10 nmオーダの軟X線を用いたイメージング・分光分析

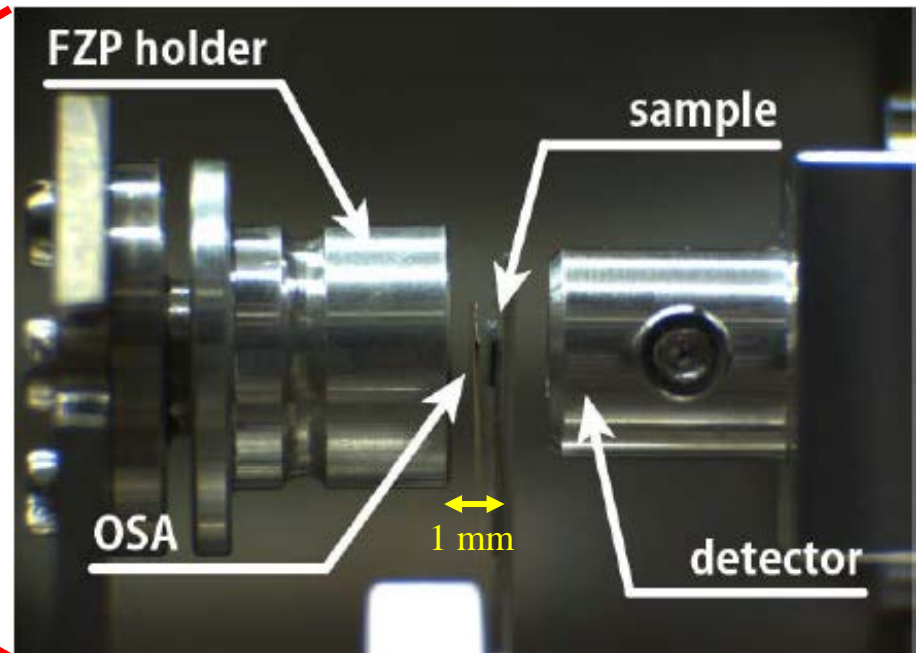
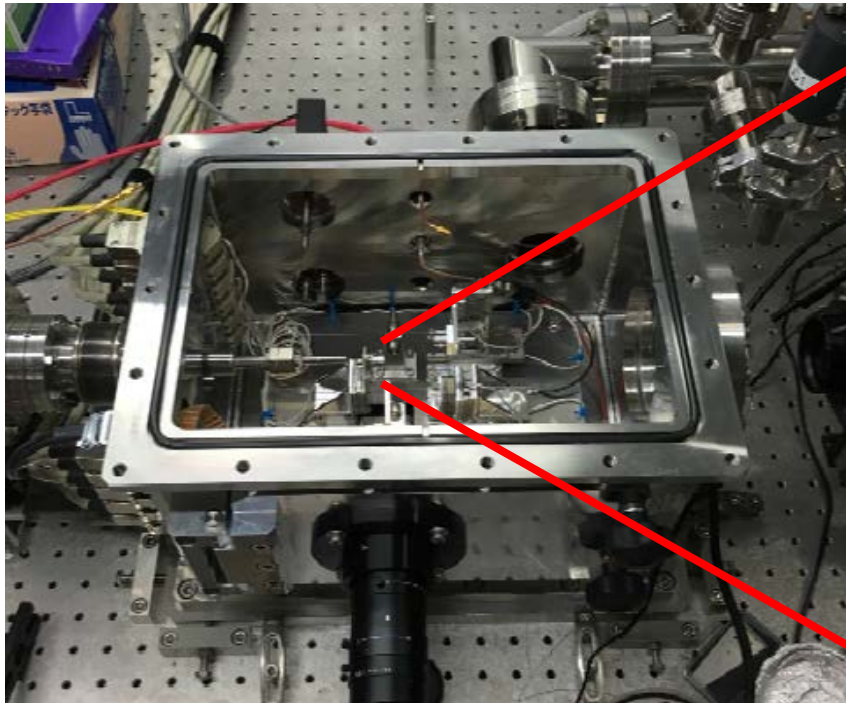
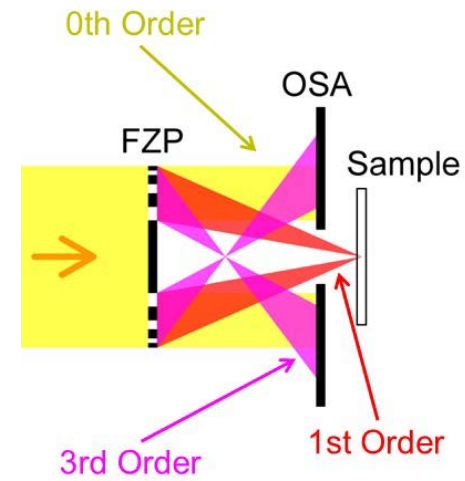
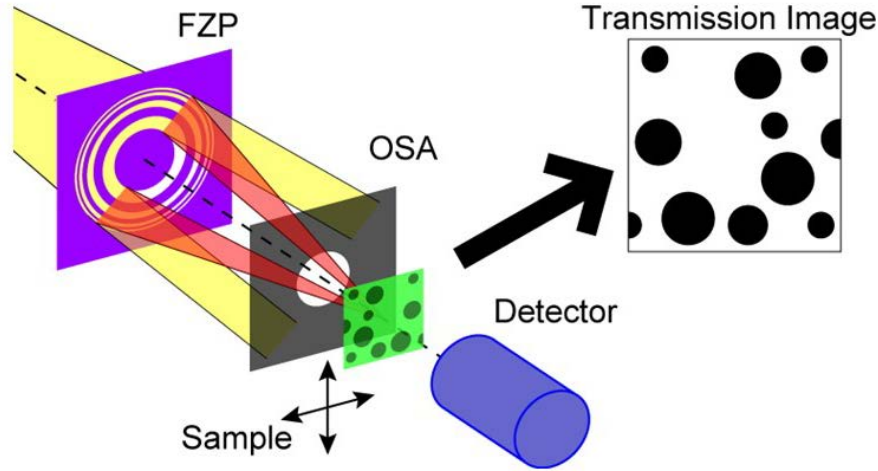
- 元素&化学種(官能基)マッピング & ナノXAFS分析
  - 主に透過配置(蛍光法・電子収量法も利用可能)
  - (準)大気圧下(He置換雰囲気)で実験可能
  - 広い応用範囲(多元素、大気圧下)、官能基・化学種マッピング
  - Ptychography等への展開可
- \* 非常に幅広い分野への応用可、多くの潜在的ユーザー有



Order sorting aperture (OSA) で1次回折光のみ選択

試料位置をスキャンし、透過X線検出で像を得る

# STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy)



# 試料調製

## 透過法の場合

・吸収端での吸光度のジャンプが1程度になるように調製

例:

(1) 固体炭素材料の炭素のSTXM測定

→ FIBで100 nm程度の厚みに調製

(2) 固体試料(隕石)試料中のFeのSTXM測定

→ FIBで200 nm程度の厚みに調製

(3) 微生物試料 → TEMグリッドや $\text{Si}_3\text{N}_4$ メンブランに分散

(4) エアロゾル試料 → 同上

(5) 固体粉末試料を標準試料として分析

→ なるべく微小な粒子のちらして適切な厚みの部位を測定

BL-19Bの電子収量法で測定(エネルギーシフトに注意)

## 蛍光法の場合

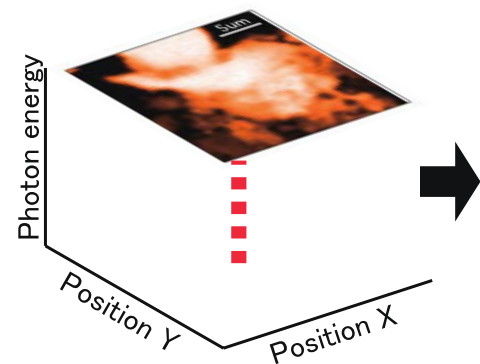
・特に制限はない、平滑な面があればよい

高濃度の場合にはThickness effect (overabsorption effect)に注意

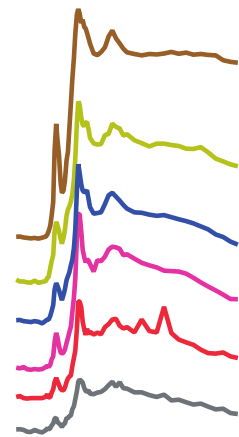
# 得られるデータ

- 主な測定モード:  
エネルギー固定でのイメージング、点スペクトル、線スペクトル、  
イメージスタック法(特定の吸収端付近でエネルギーを変えながらイメージ取得)  
元素マッピング(吸収端前後マップ取得)、化学種マッピング
- Singular value decomposition (SVD; 特異値分解)
- 標準試料スペクトルを使ったフィッティング  
aXis2000でも解析可能

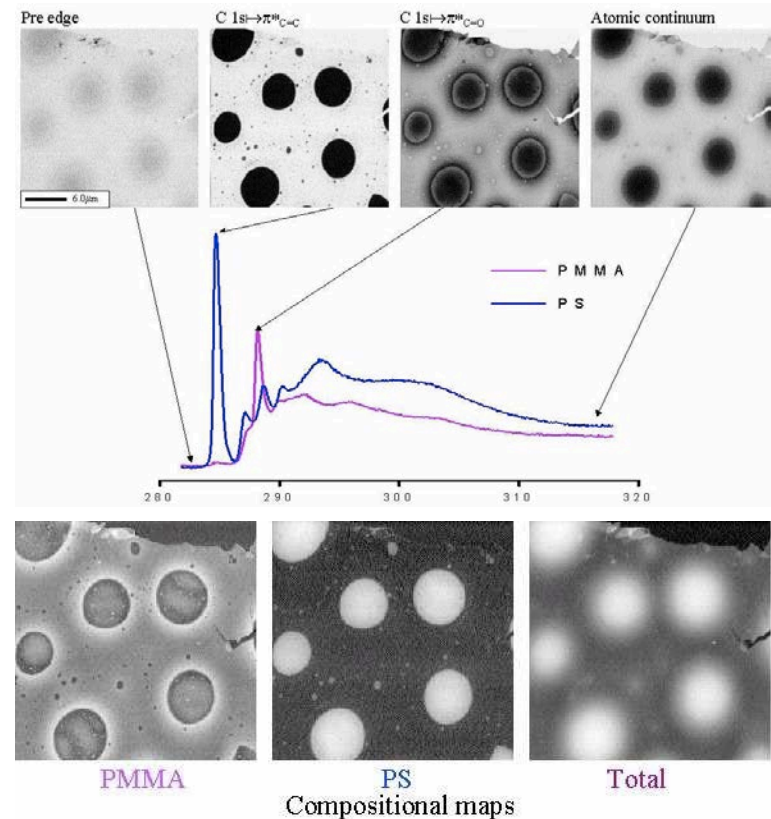
イメージスタック測定



(武市, 2020)

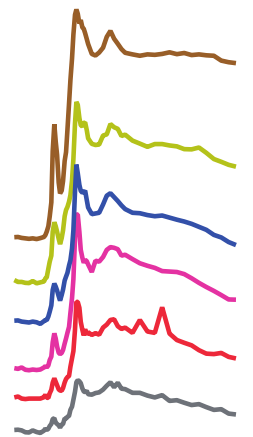
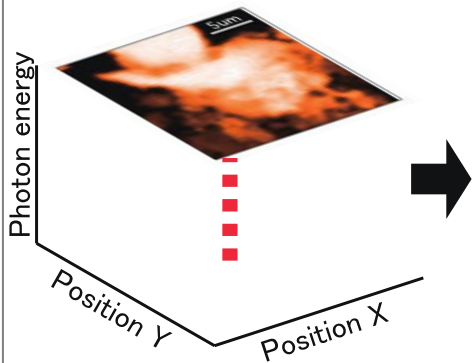


(eV)



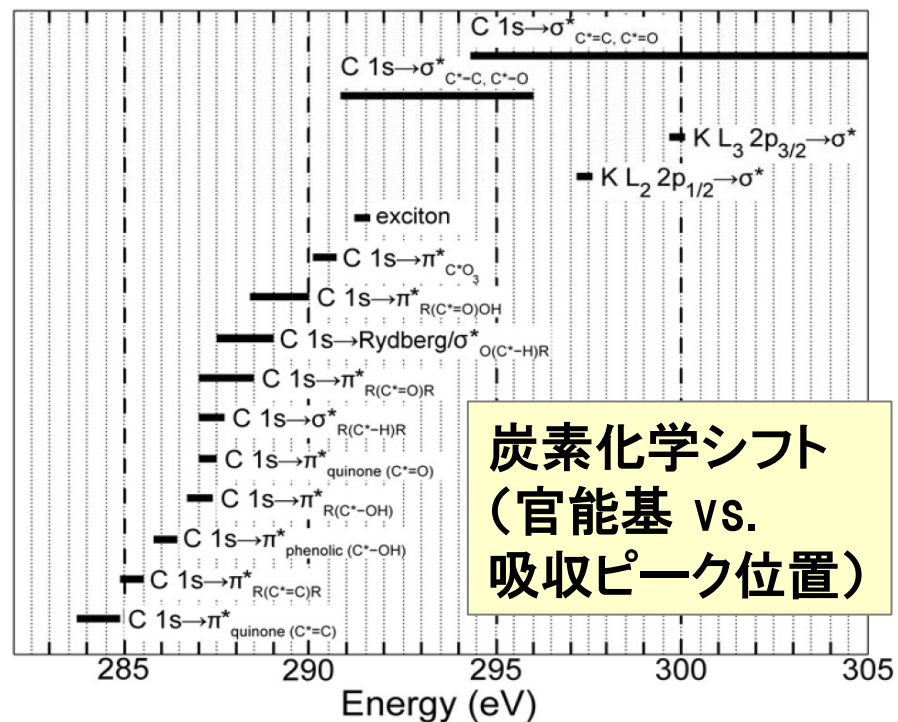
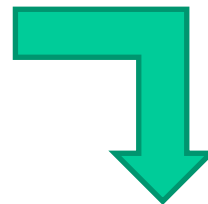
# 炭素の官能基マッピング

イメージスタック測定

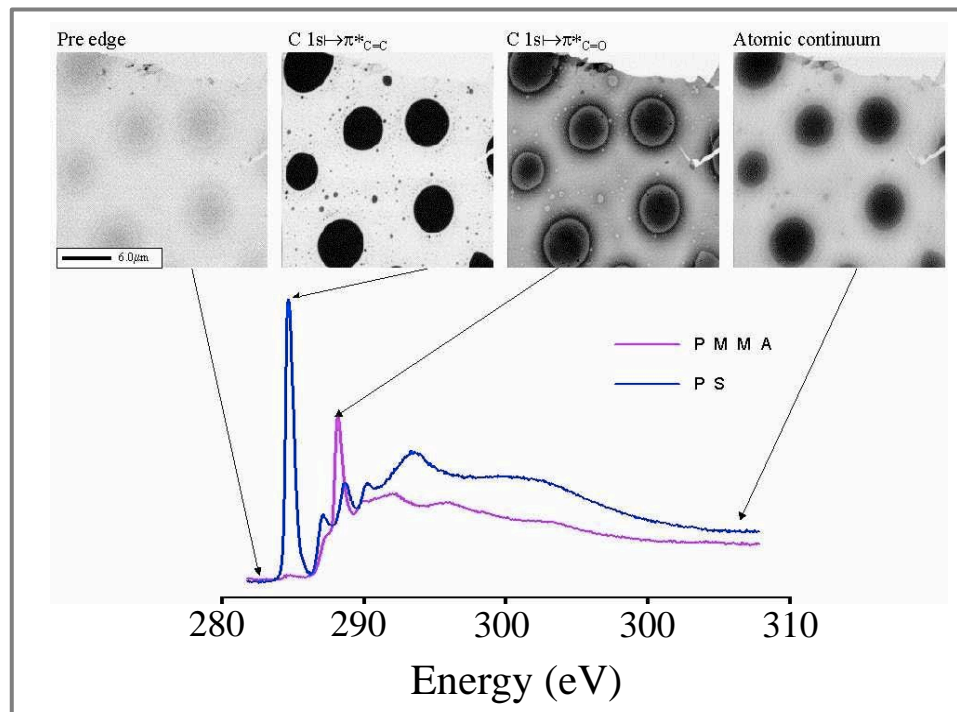


(eV)

イメージスタックによる  
- 局所化学種解析  
- 炭素官能基マップ



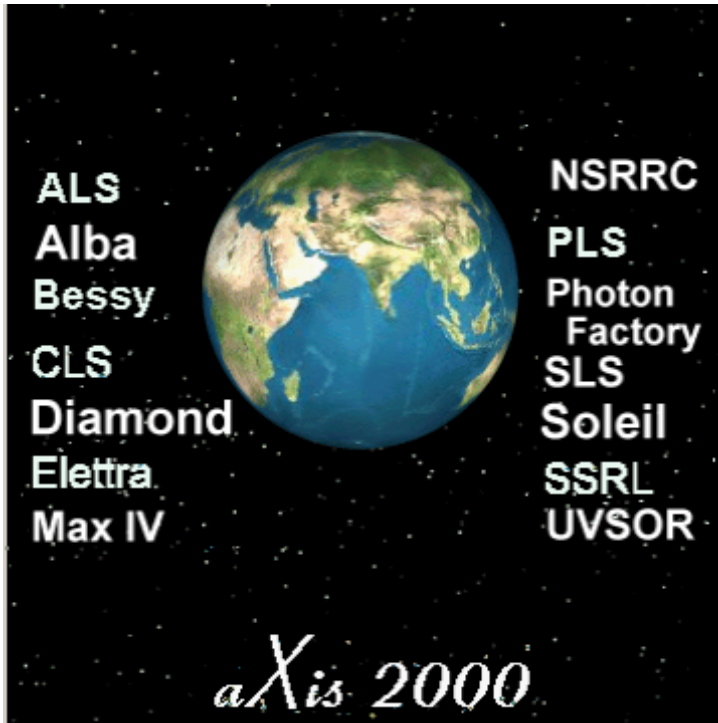
炭素化学シフト  
(官能基 vs.  
吸収ピーク位置)





# 解析ソフト\_どちらもフリー

aXis2000



<http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>

- データアラインメント
- 画像作製
- スペクトル取り出し
- 基本的な解析

Mantis



<http://spectromicroscopy.com>

- PCA
- Cluster 解析
- (基本的な解析)

# Zimbaでのドリフト補正

The screenshot displays the ZSTACK Align software interface. On the left, there are several configuration panels: 'Align images using' (with 'Original mask' and 'Data as subimages' selected), 'Reference image for alignment' (with 'Each Frame', 'Each File', and 'Constant' selected), 'Edge enhancement before align' (with 'None', 'Peters', and 'None' selected), and 'Cross-correlation determination' (with 'Correlation method' and 'Order of mask' selected). Below these are input fields for 'Maximum image shift' (1.0), 'Image shift threshold' (5.0), and 'Edges/area smoothing' (1). At the bottom left are buttons for 'Select a subimage for alignment', 'Reset subimage', 'Keep alignment -- Go to Stack Spectra', 'Discard alignment -- Go to Stack Spectra', 'Reset alignment', and 'Interactively adjust alignment shifts'. The main area is split into two panels: '補正前' (Before correction) on the left and '補正後' (After correction) on the right. The '補正後' panel shows a 'Correlation Fn.' plot with a red crosshair. Below the main panels are buttons for 'Scaling Previous Image', 'Display Next Image', 'Play movie', 'Display Parameters', and 'Plot Parameters'. At the bottom right is a 'Shift (pixels)' plot showing two data series (one cyan, one green) over 100 iterations, with a red dashed line at 0.0.

補正前

補正後

アライメント基準

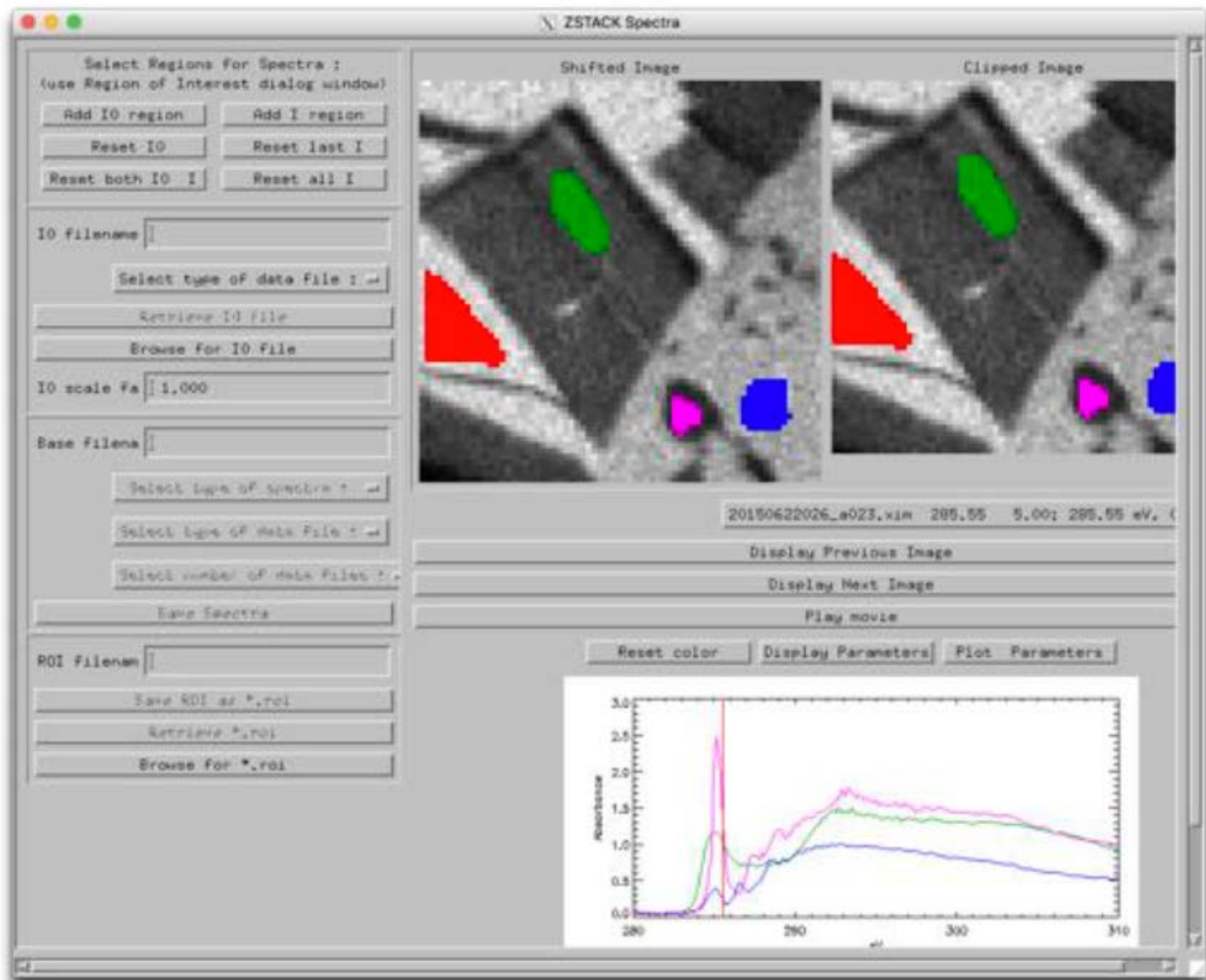
エッジ強調

決定法

ドリフト量

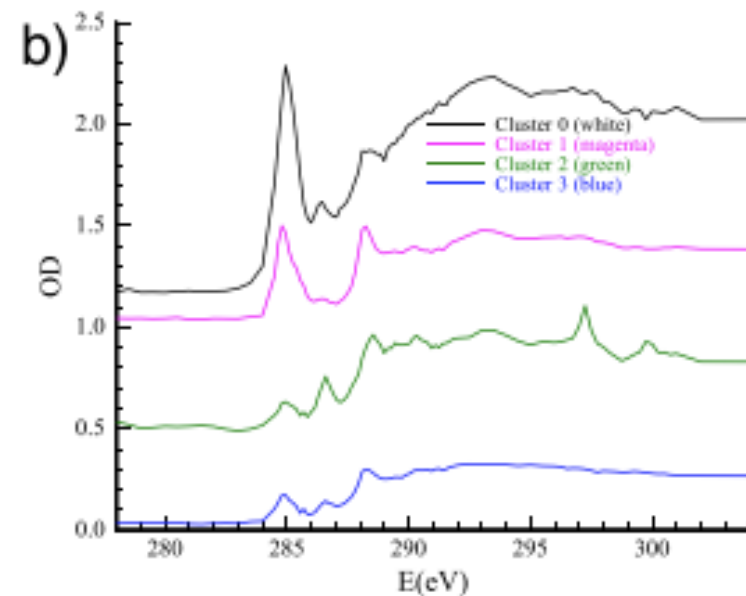
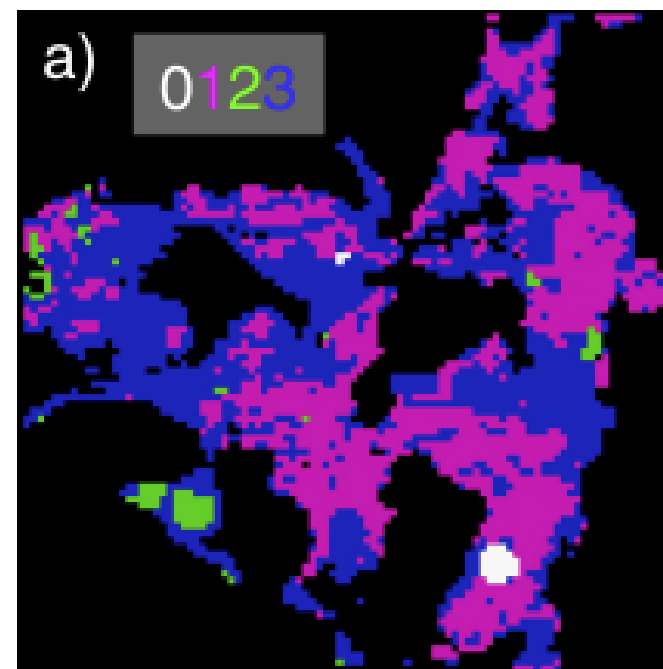
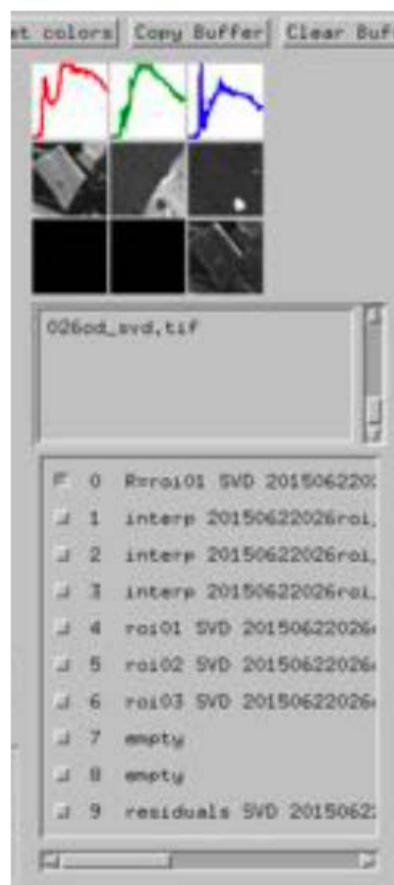
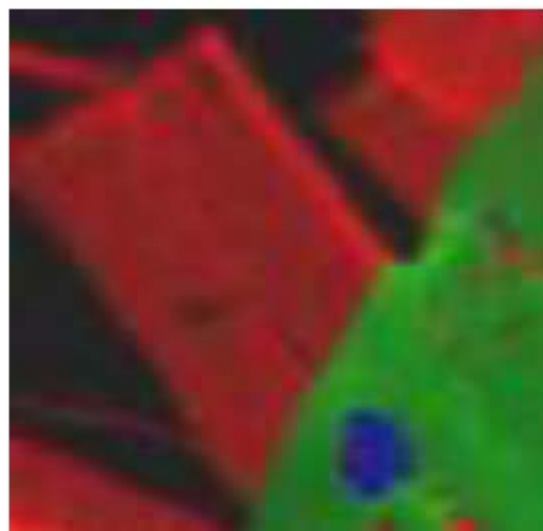


# Zimbaでのスペクトル抽出

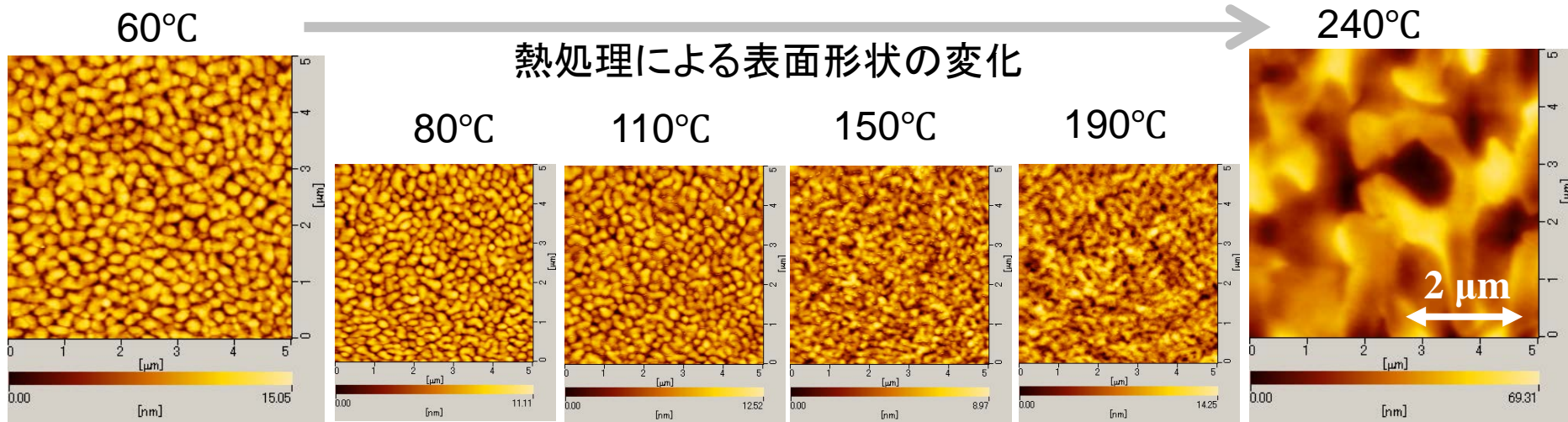
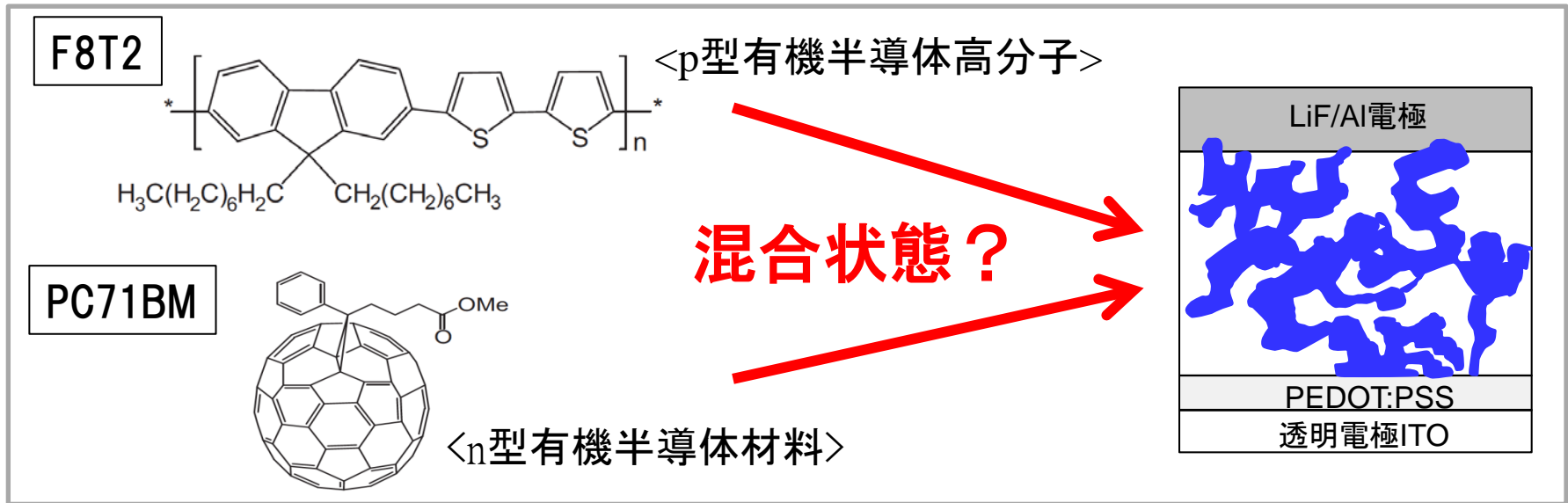


# 特異値分解で化学種(特定のスペクトルを持つ化学種)のマッピング

1. ドリフト補正済みのOD変換イメージスタック
2. フィッティングに使うスペクトルを特定する。



# 有機薄膜太陽電池エネルギー変換効率 (Moritomo et al., 2014, 2015)

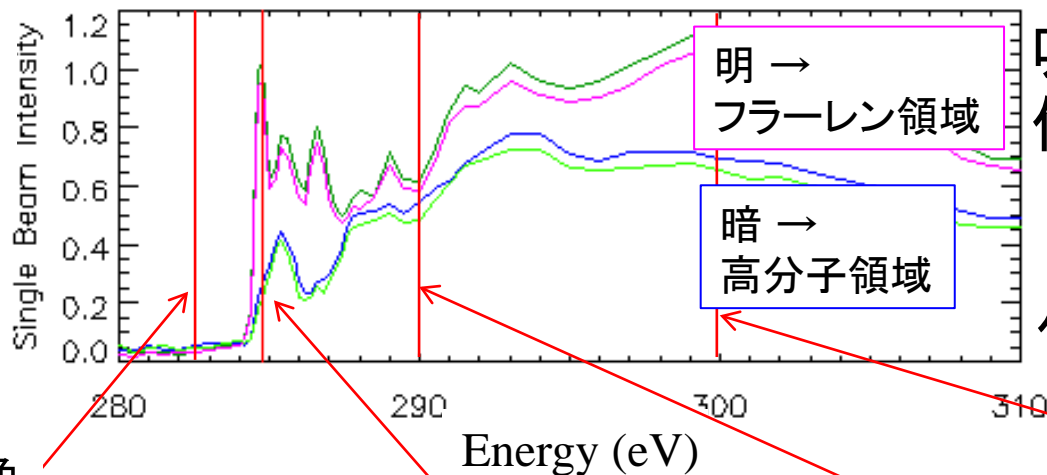


- 複数の有機分子からなる有機薄膜太陽電池の特性理解には、膜の内部の有機分子の混合状態を知る必要。AFM/TEM観察では困難。

# 有機薄膜太陽電池中のn型/p型半導体の分布

混合状態とエネルギー変換効率の関係 → よりよい有機太陽電池

**\* 今回の材料: 変換効率はドメインサイズには依存しない**

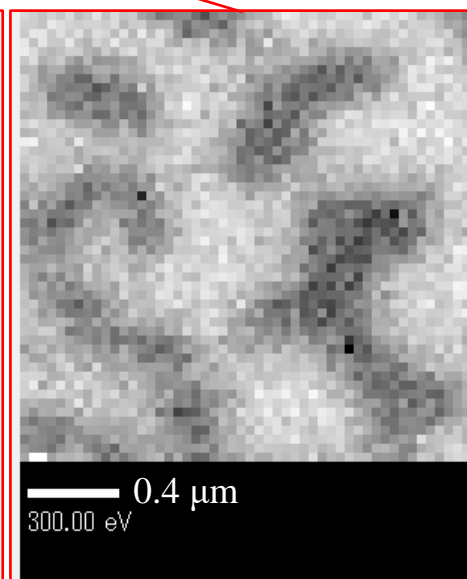
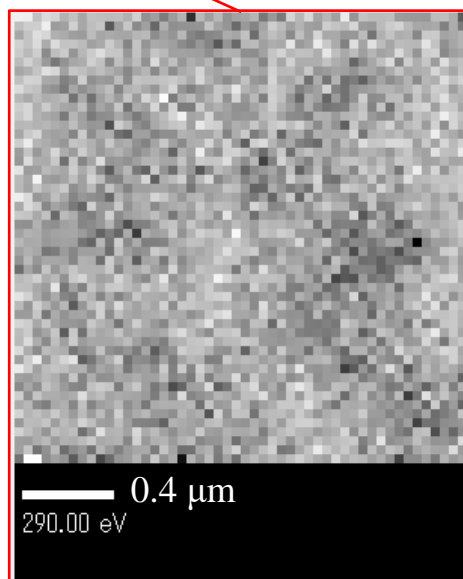
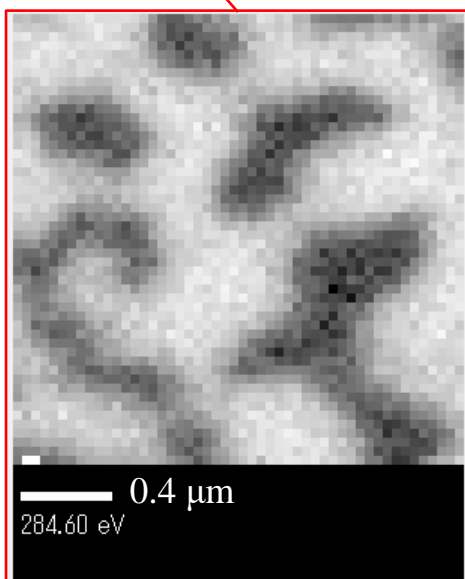
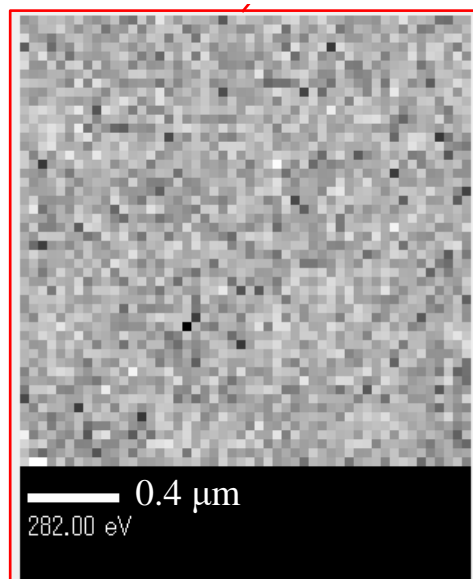


吸収位置の差が大きい位置で、マッピング測定



化合物選択的マップ

STXM画像

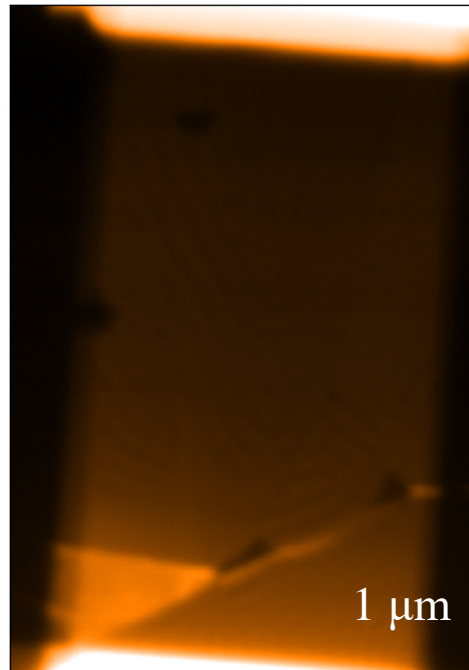


# 偏光を利用したSTXM実験： Nd-Fe-B永久磁石材料の磁気状態観察

- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 焼結磁石: 粒径 = 数 $\mu\text{m}$
- Nd M4端 (1003 eV) で観察: 20 nm step,  $7 \times 10 \mu\text{m}$  FOV
- 粒内のストライプ磁区 = 交換相互作用と双極子相互作用の競合
- 一粒ひとつぶが単一磁区

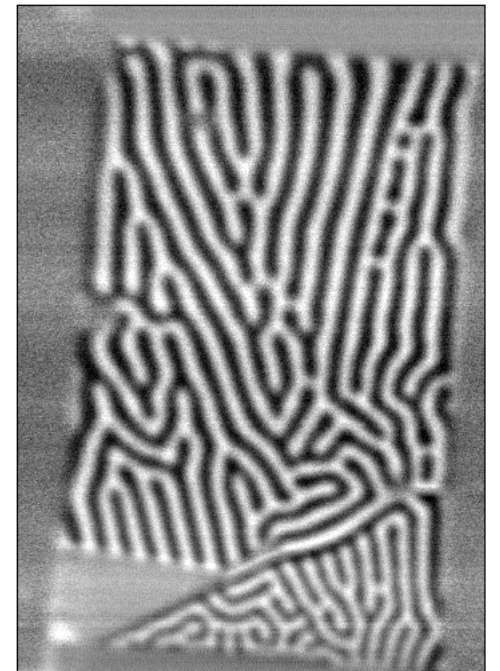
Nd-Fe-B 焼結磁石  
のSTXM 実験結果:  
XMCD 成分を除いた  
Nd M4 端でのX  
線透過像

X-ray transmission



熱消磁状  
態での  
XMCD 非  
対称成分

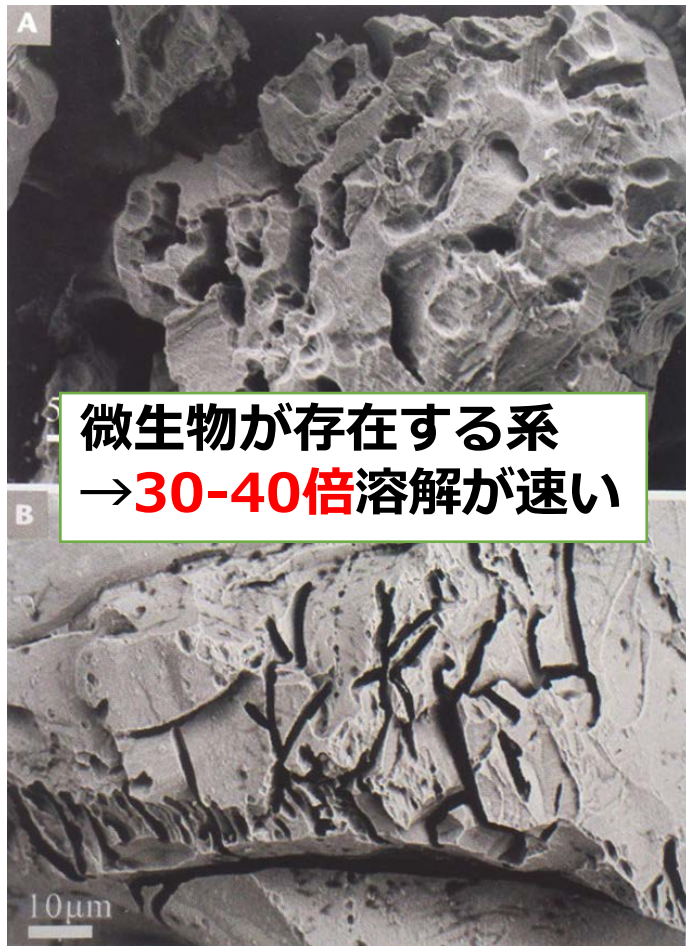
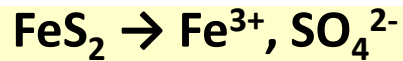
Dichroism



(武市, 2020)

# 微生物による鉱物溶解反応機構の解明

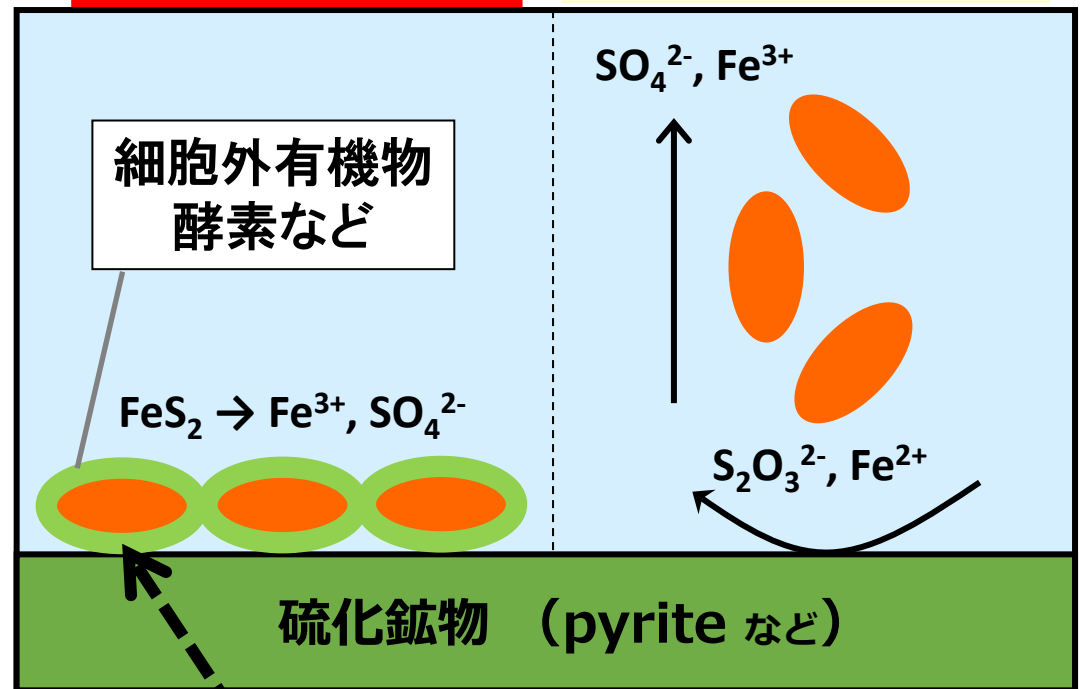
## 鉄・硫黄酸化細菌による硫化鉱物 (パイライト) の溶解



(Lu et al., 2006)

### 接触型リーチング

### 非接触型リーチング

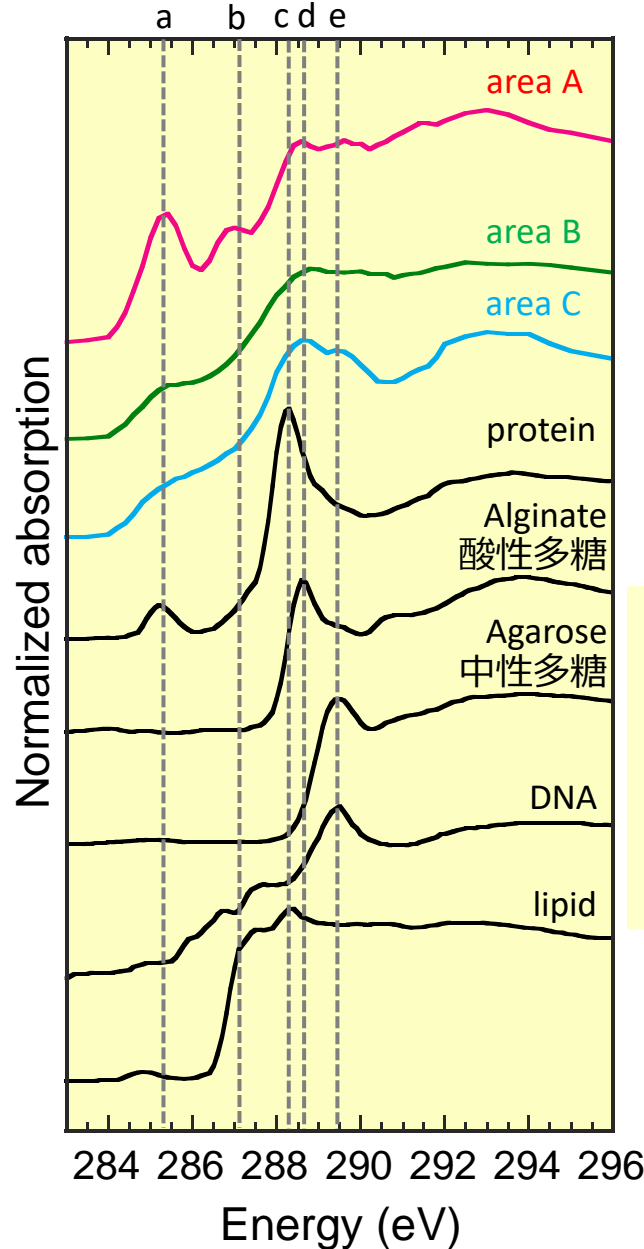
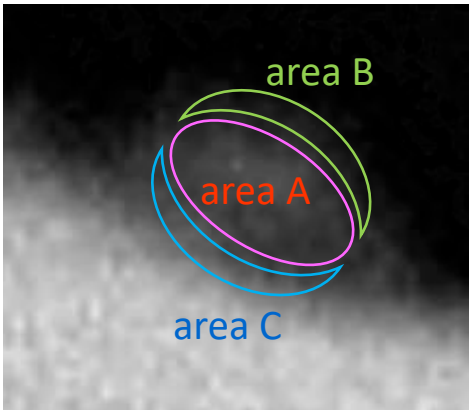
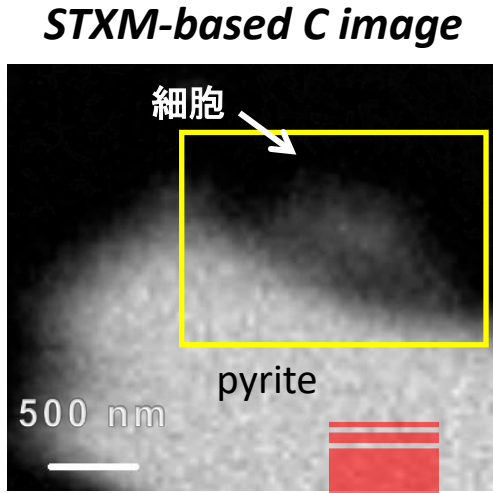


どんな生体分子を生成?  
メカニズムが未解明

バイオリーチング(微生物を使ったレアメタルの溶出法)技術へ貢献

# 炭素 NEXAFS を用いて微生物-鉱物付着面の有機物組成を調べる

## C 1s NEXAFS



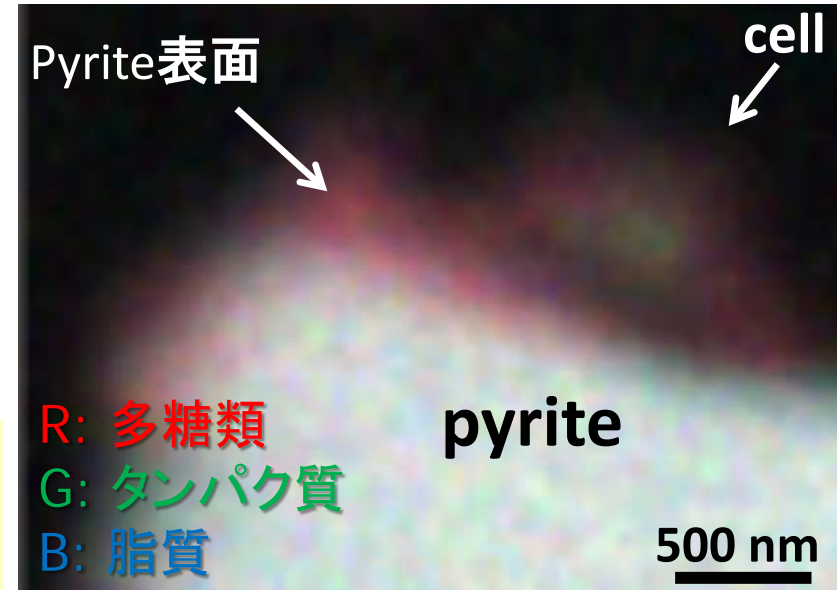
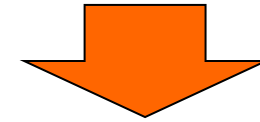
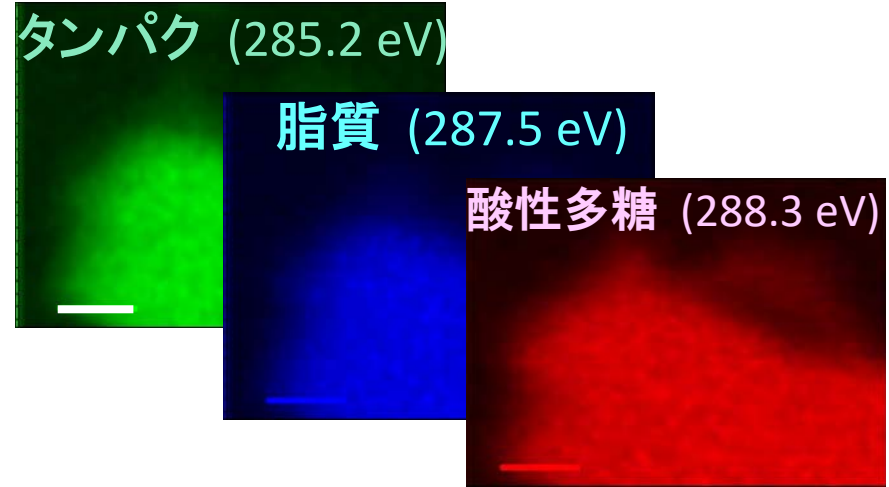
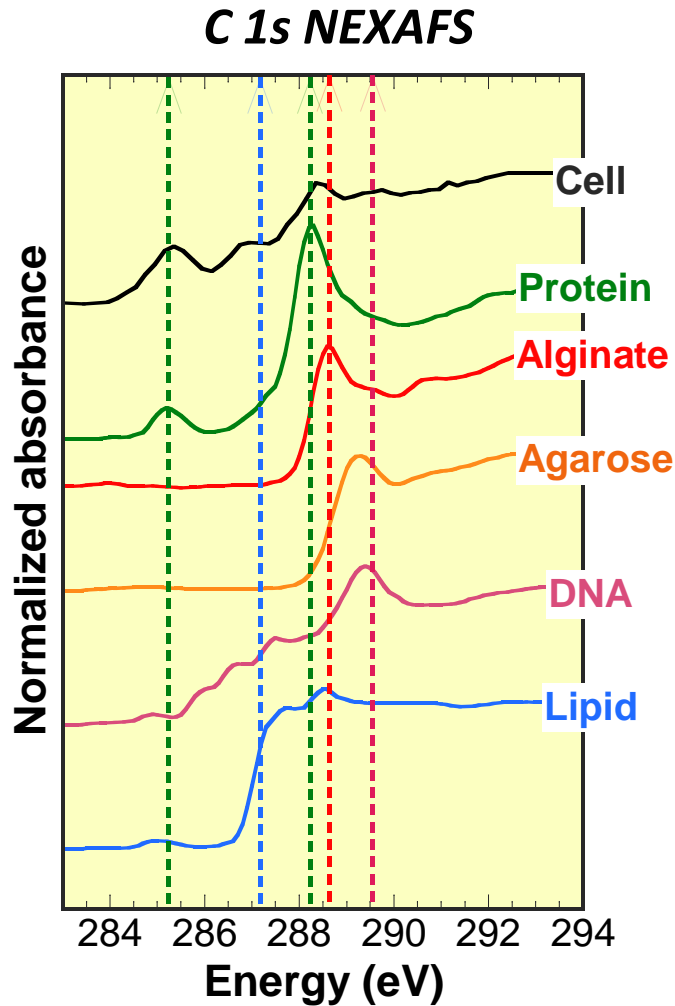
peak	Energy (eV)	官能基
a	285.2	aromatic C
b	287.3	aliphatic C
c	288.2	amide C (peptide bond)
d	288.6	carboxyl (polysaccharide)
e	289.3	alcohol C-OH

**微生物-鉱物境界：  
酸性多糖類のピークが卓越**



**付着面で酸性多糖類を含む  
細胞外有機物生成**

# シングルセルレベルでの官能基イメージング



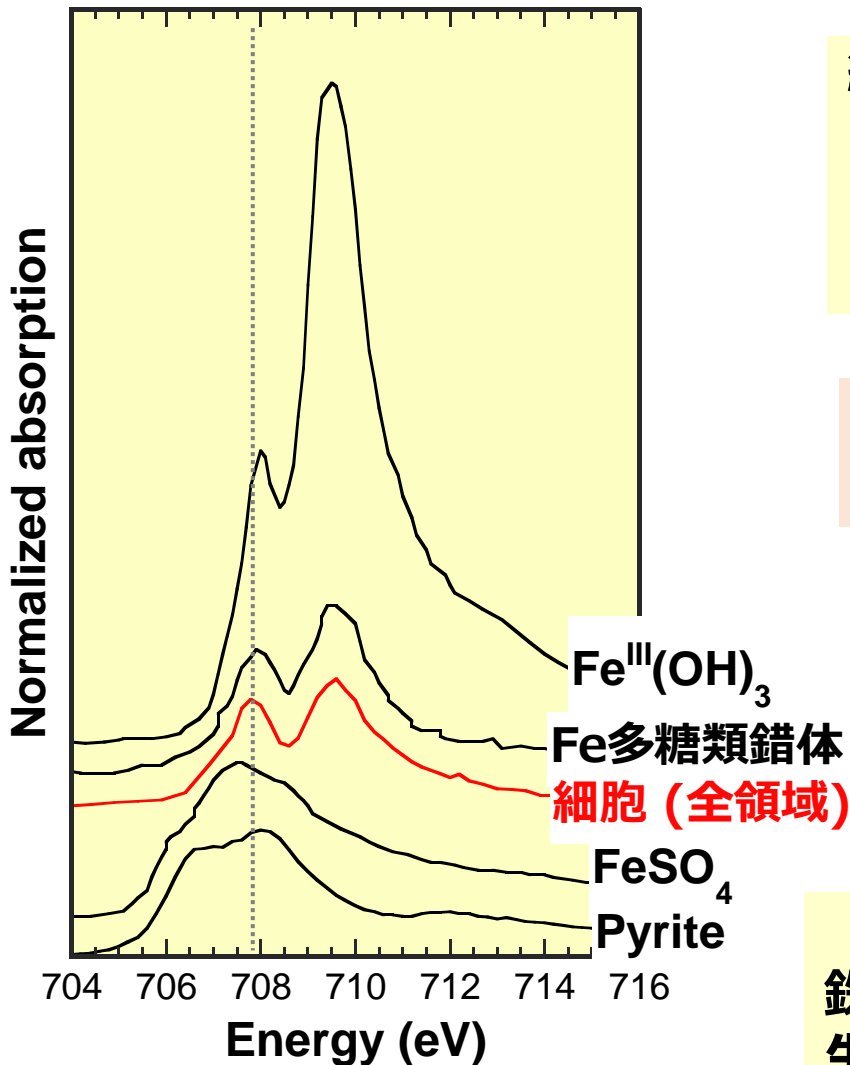
細胞周辺に多糖類が濃集

多糖類に富む領域の厚み：約100-200 nm



# 鉄の化学状態の分析

## Fe 2p NEXAFS



細胞領域に含まれた鉄：

- ・ 酸性多糖類と**有機錯体**を形成して存在
- ・ 細胞と細胞周辺で局在性なし
  - 鉄は細胞内へ取り込まれていない

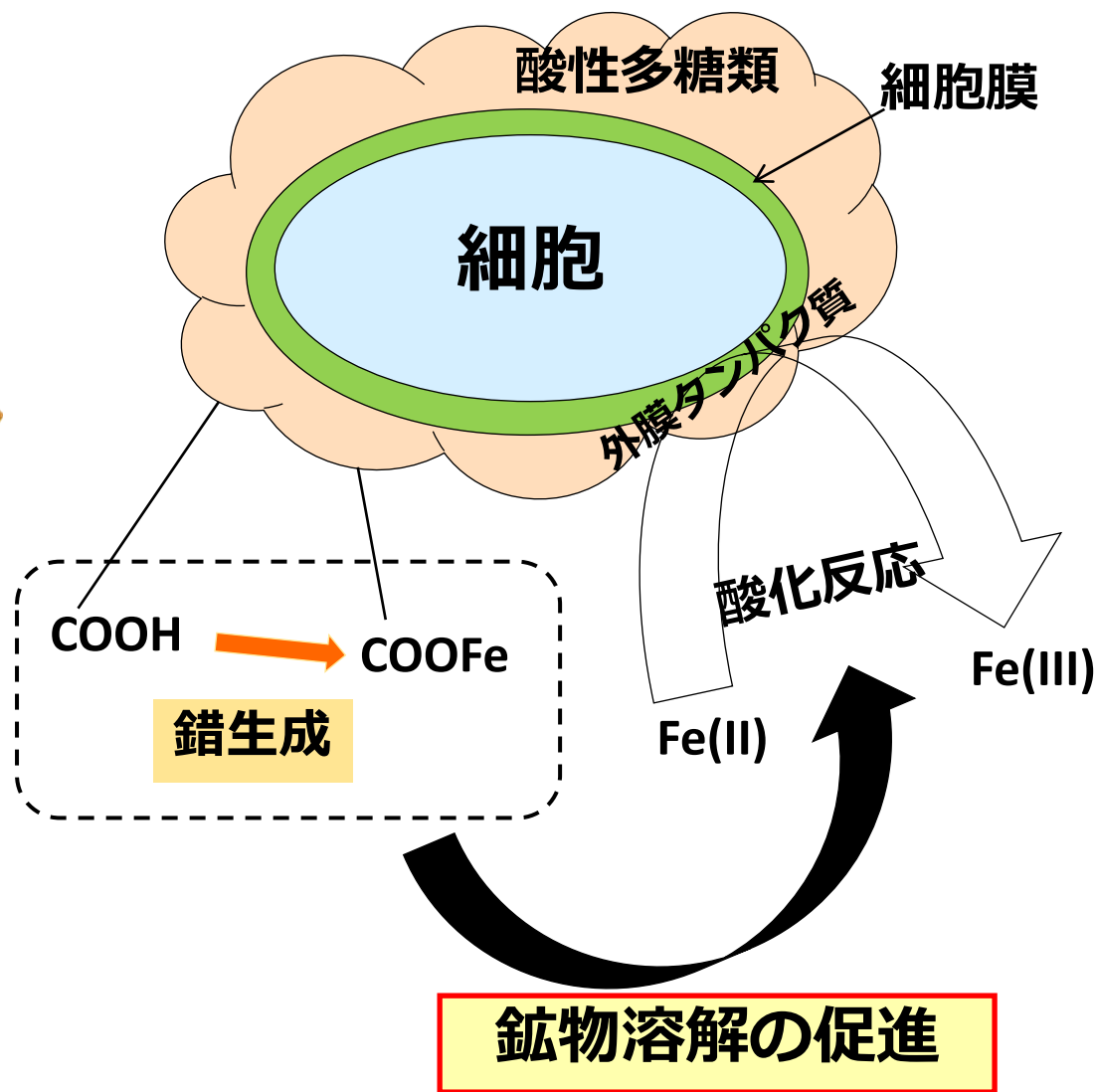
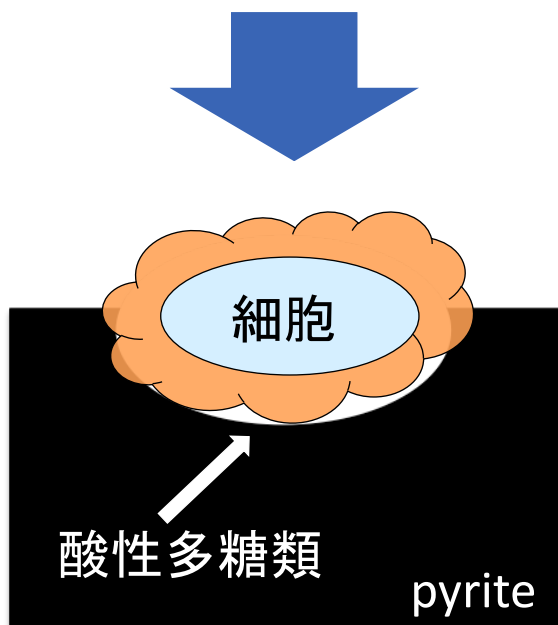
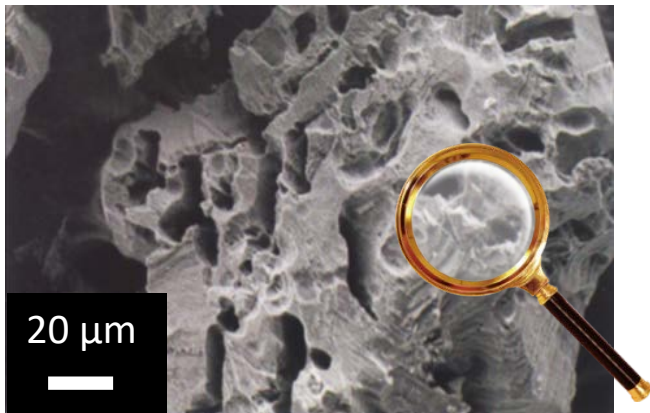
*A. ferrooxidans*の鉄酸化反応は  
外膜タンパク質を介して進む

(Vera et al., 2013)



— *A. ferrooxidans*の鉱物溶解機構 —  
鉄と錯生成能をもち、鉱物溶解を加速する  
生体分子(酸性多糖類など)を鉱物表面で生成

# A. ferrooxidans による pyrite 溶解モデル



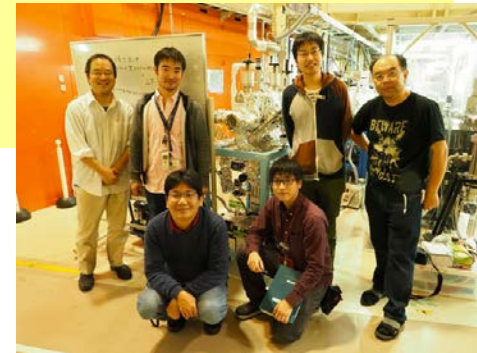
# PF BL-19A・Bの建設とSTXMの移設

## 専用ビームラインへの渴望

- ・BL-13Aは様々なグループの装置同居→マシンタイム不足
- ・エネルギー領域(250-1600 eV)を拡大したい
- ・標準試料測定(顕微法では測定容易ではない)

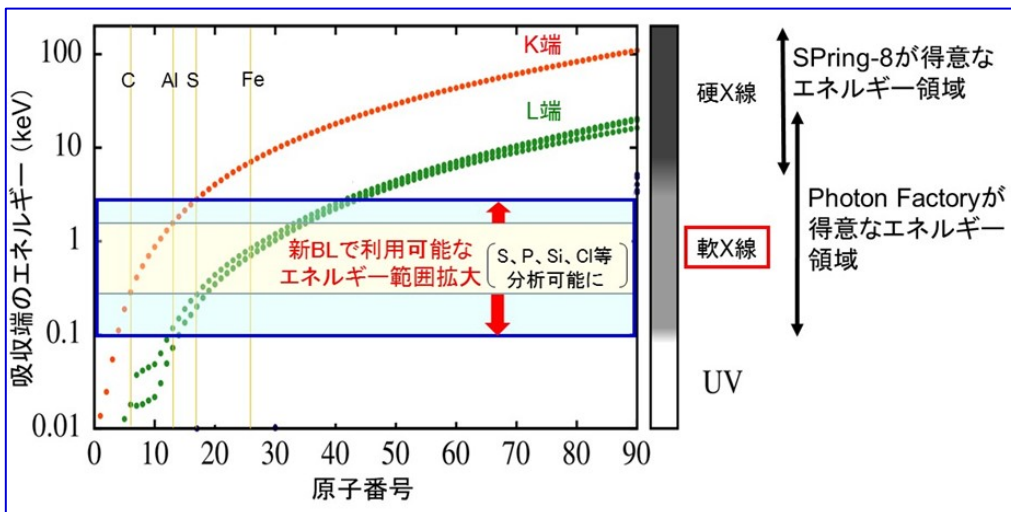
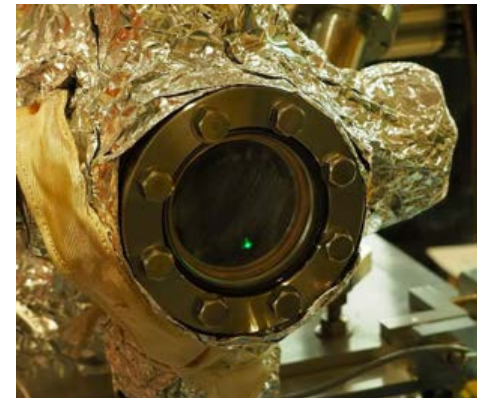
新学術領域研究「水惑星学の創成」

国際競争力強化事業「イノベーション創出」



2018年11月にファーストライト

(武市泰男、若林大佑、山下翔平、田中宏和、豊島章雄、小野寛太、木村正雄の諸先生方)



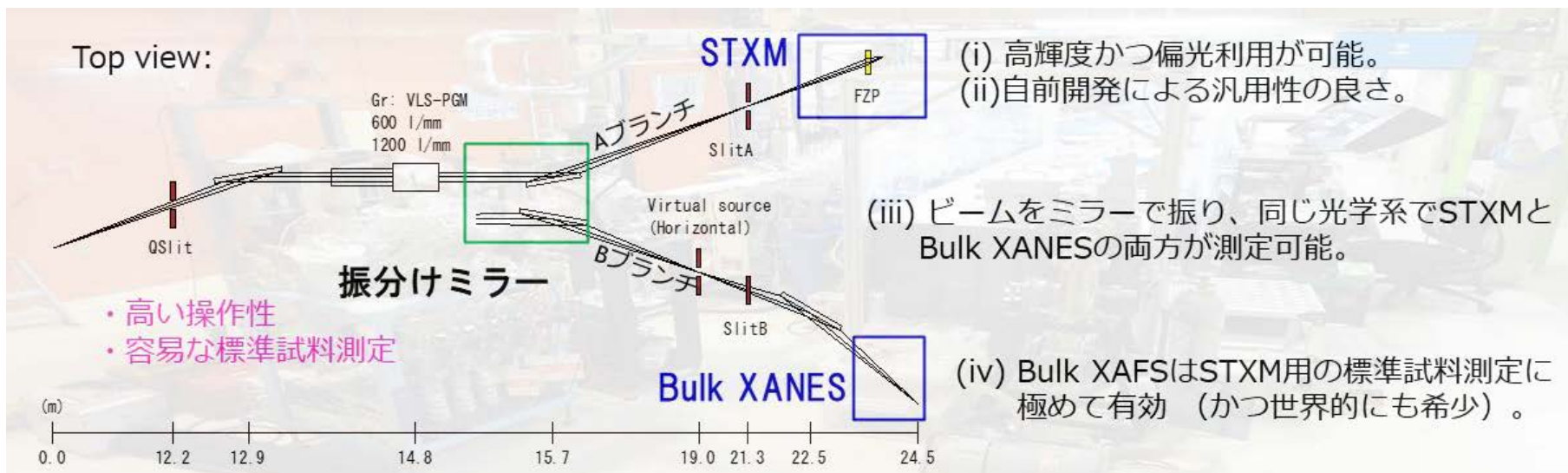
有機物(C、N、O)以外に、水惑星学(水-岩石・鉱物相互作用の解析に必須なNa、Mg、Al、Si、Sなどの分析も可能

# S1課題(2018-2022)の推進: 2018S1-001

## 水惑星学創成のためのSTXM分析拠点の形成と応用

S1課題・・・BLの改造・建設および大型装置の整備を伴うプロジェクト研究

- 新BL-19の構築 (BL-13Aからの移設)
  - 十分なマシンタイム確保
  - 新アンジュレータによる広いエネルギー範囲 (120-2000 eV)
  - BL-19Bによる標準試料のバルク分析

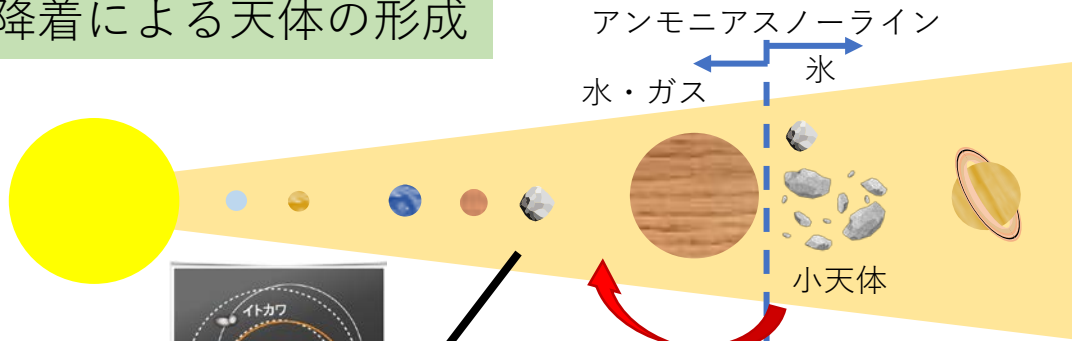


- ▶ STXM (Aブランチ、常設)
- ▶ フリーポート (Bブランチ、軟X線XAS測定装置を整備)
  - ・ 透過法、電子収量法、蛍光収量法を採用、Quickスキャンに対応

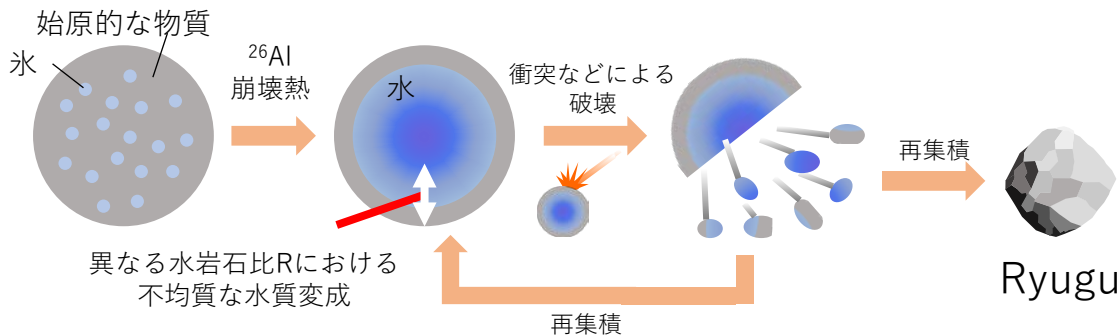
# リュウグウの形成・移動と水質変成

リュウグウの水質変成における物質進化の理解  
→ 酸化還元状態やpHの復元が重要

降着による天体の形成



水質変成  
変成度異なる岩片存在



## 水質変成 (水中での反応)

水中の化学反応や  
有機物の進化に影響



(例)

- 酸化環境ではFe(III)の(水)酸化物形成(隕石ではしばしば見つかった)?  
→ 元素移行に影響
- アミノ酸の重合  
→ アルカリ性で進行

# 大気非暴露STXM

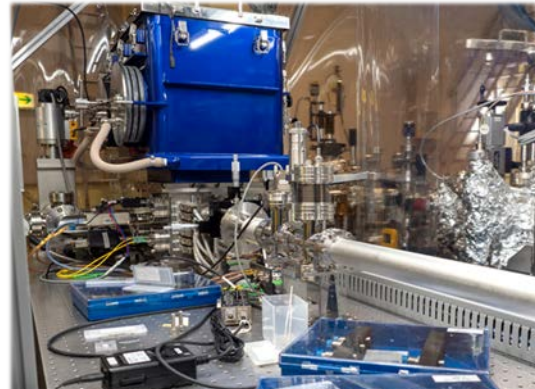
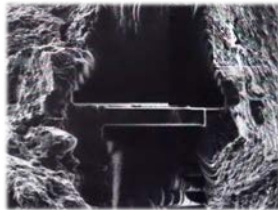
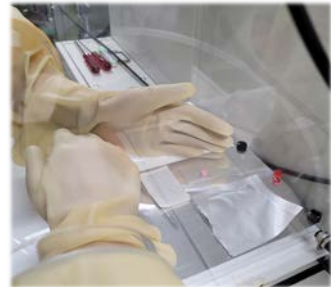
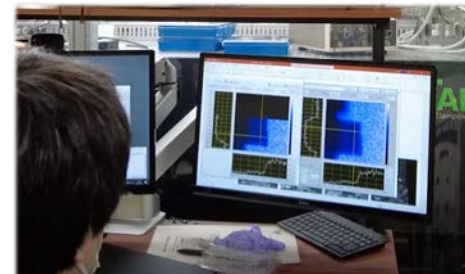
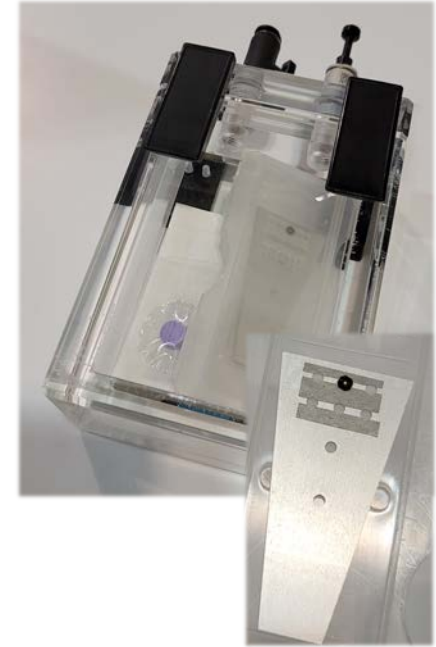
試料準備から測定までの  
一連の操作が全てPF実験施設内で可能

大気非暴露  
FIB

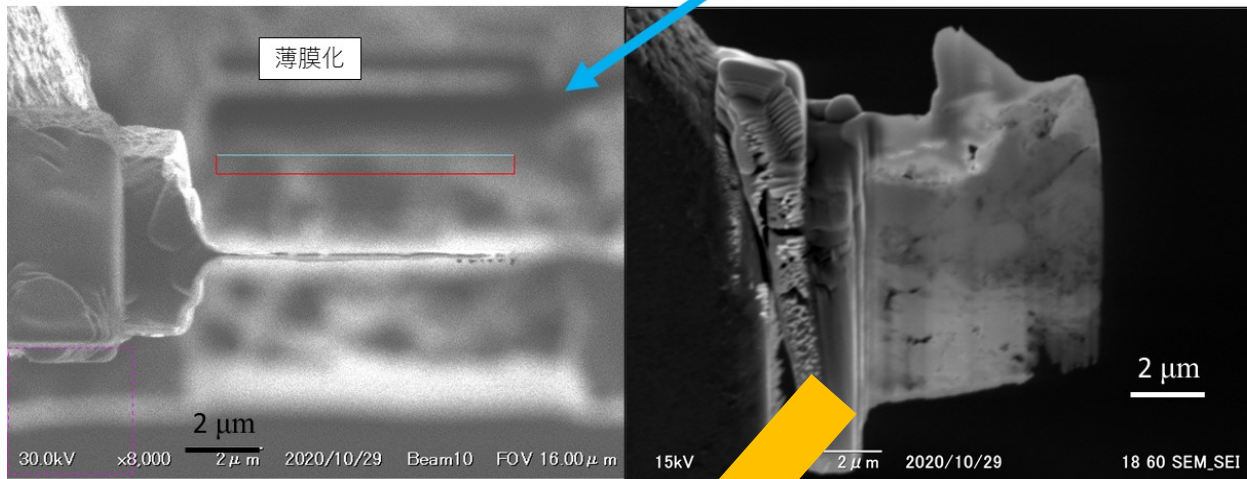
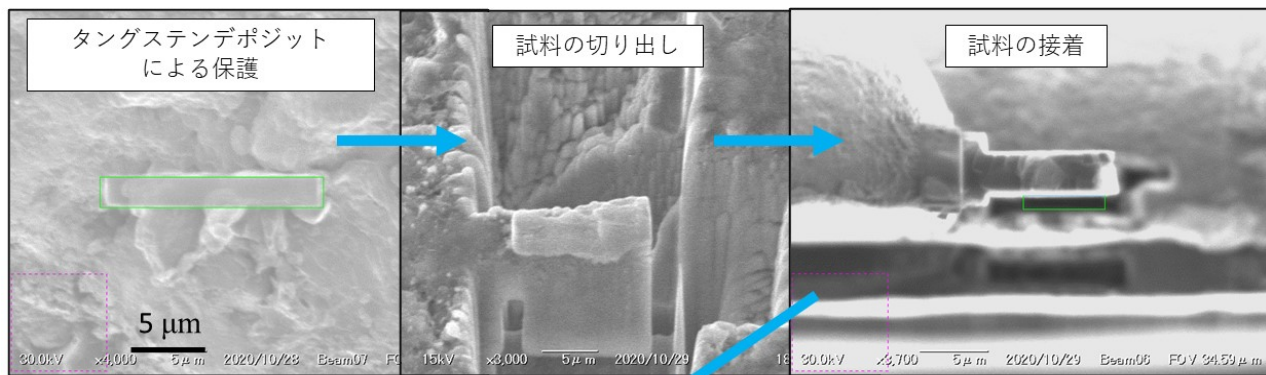
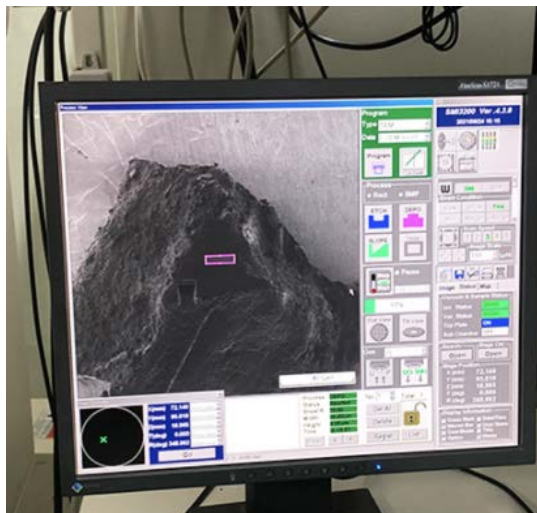
大気非暴露  
STXM

試料の封入  
↓  
試料の持込  
開封  
加工（薄片取り出し）  
ホルダーへのマウント  
封入  
↓  
搬送  
開封  
STXMチャンバーへ設置  
分析開始

**Feの価数分析  
⇒ 大気非暴露分析が必要**



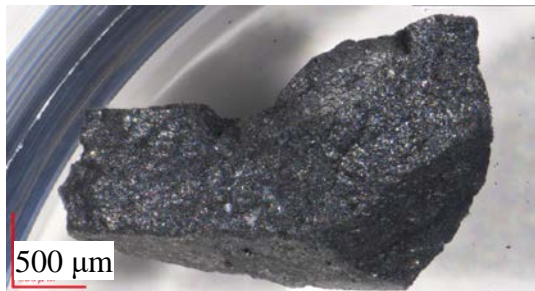
# リュウグウサンプル 嫌氣的環境下実験



Air-tight handling from Ryugu, FIB and STXM

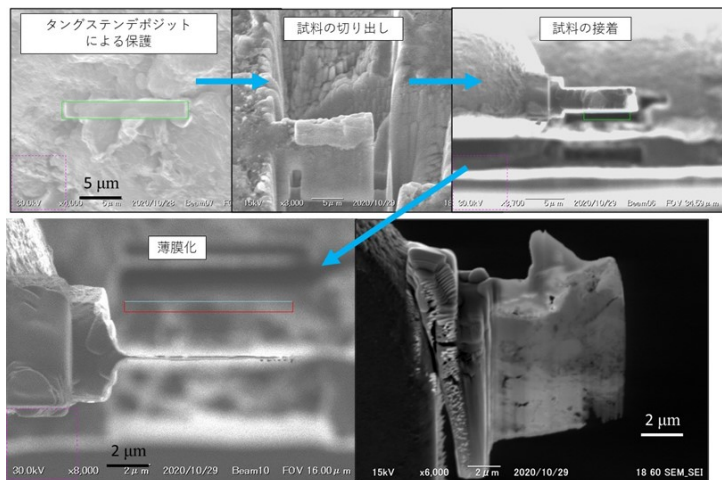
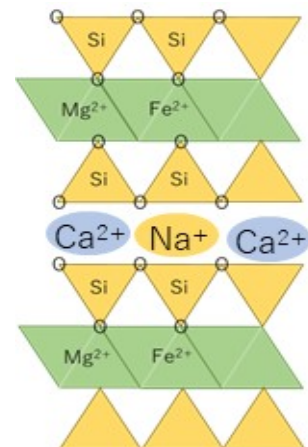
# リュウグウのマトリクス物質

A0067粒子  
(長径: 3 mm)

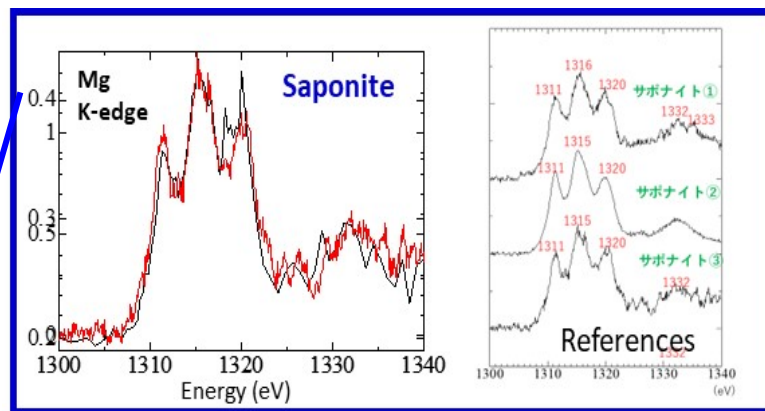


主成分: 層状ケイ酸塩

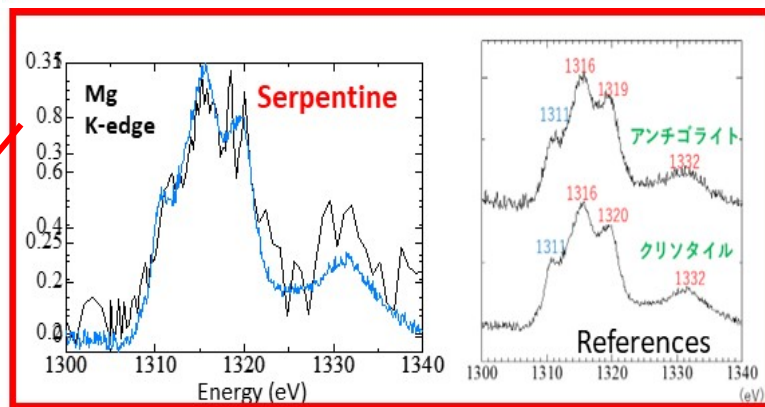
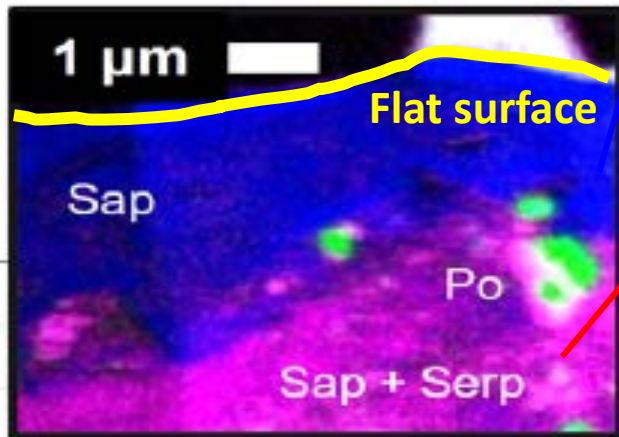
1. サポナイト(2:1型)  
(スメクタイトの1種)
2. 蛇紋石(1:1型)



Mg K吸収端 XANES

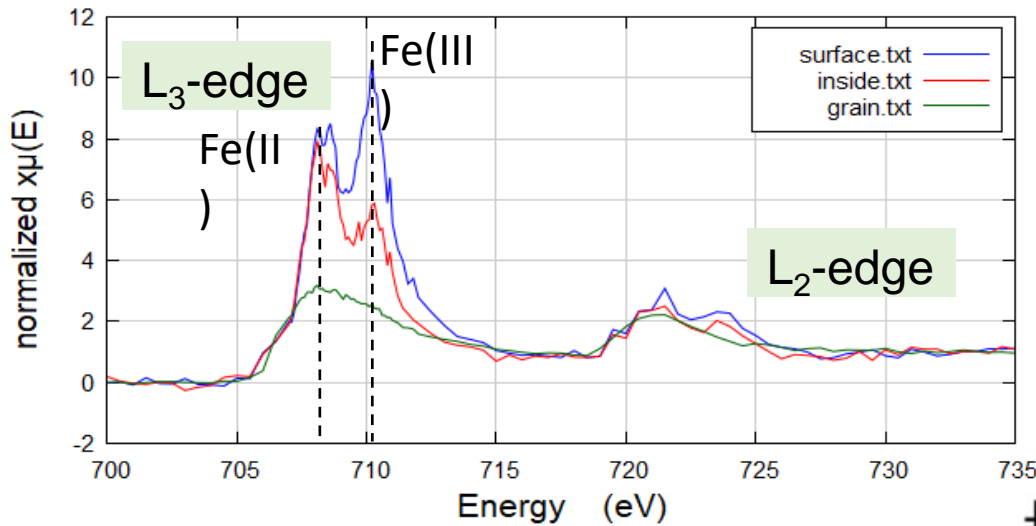


嫌気条件で  
FIB加工により  
厚さ100-200  
nmの超薄片  
作製@PF

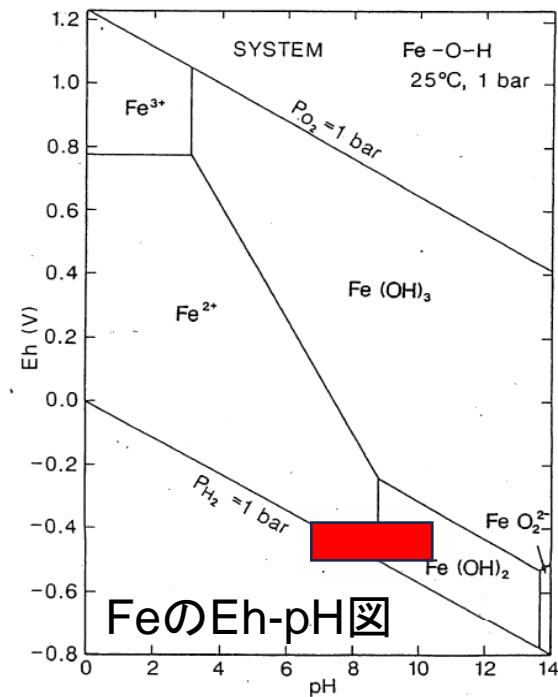




# リュウグウ層状ケイ酸塩中の Fe(II)/Fe<sub>total</sub>比



リュウグウ  
は水素発  
生する環境  
↓  
CO<sub>2</sub>還元  
によるメタン  
生成

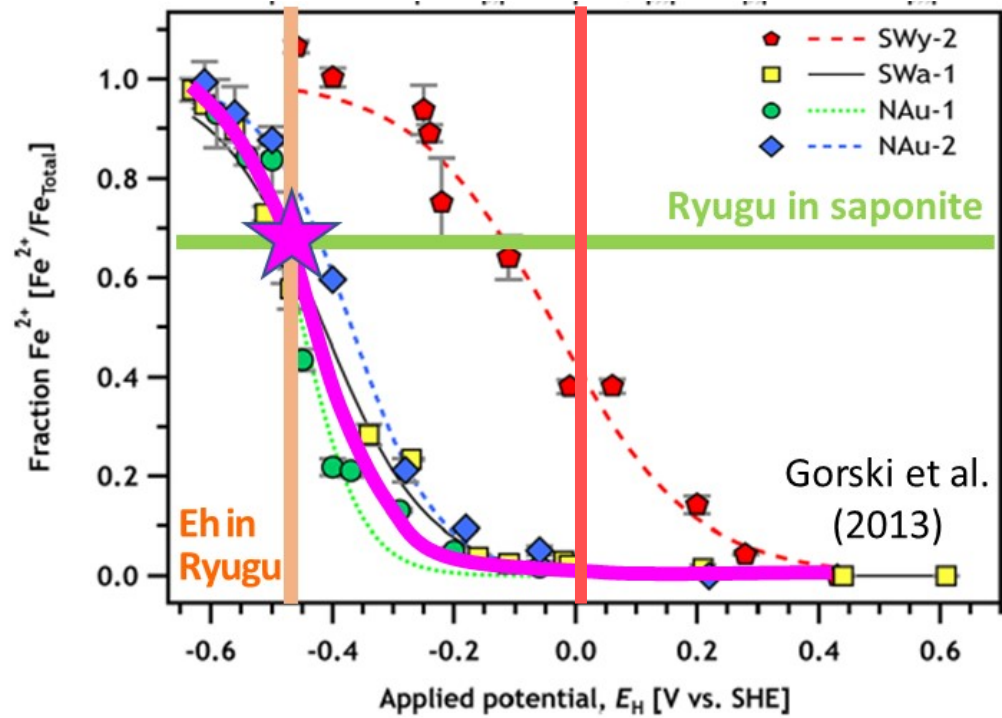


Saponite層:

Fe(II)/Fe<sub>total</sub> = 68%

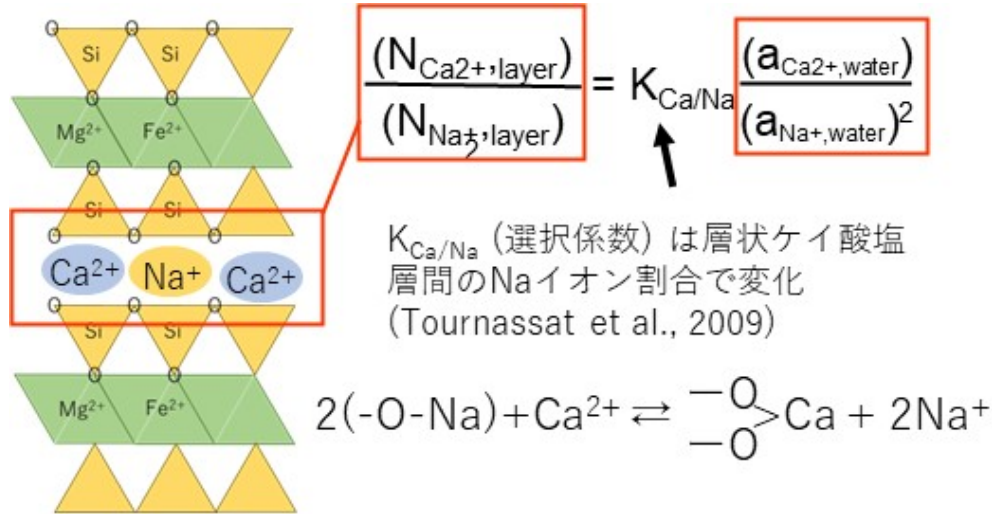


リュウグウの水環境の(水素電極標準の)酸化還元電位(Eh)は、  
-0.45 Vと推定(非常に還元的)  
(隕石中の水酸化鉄は地球大気の影響)



# サポナイト層間の吸着イオン組成から 溶存イオン濃度の推定

どの陽イオンが層間に保持されるかは  
水中の各陽イオンの濃度とスメクタイトの選択係数Kに依存



層間の陽イオン比を決めるには?

✓ EPMAで元素比を推定

↓  
本当に層間に吸着している陽イオンか?

- STXM-XANES (化学種確認)
- バルクXANES (化学種割合推定)

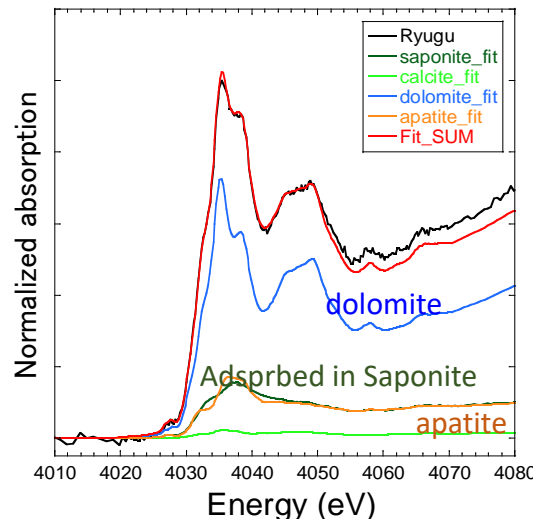
↓  
Na、K、Mg、Ca  
元素の総濃度は既知

(推定される陽イオン総等量濃度)  
= (陰イオン総等量濃度; 主にCl<sup>-</sup>仮定)

↓  
予想される水-岩石比使用

↓  
リュウグウの水中のイオン濃度

[スメクタイト中Ca]  
= [Caバルク] ×  
**f** (= XANESから求めたスメクタイト中Ca割合)

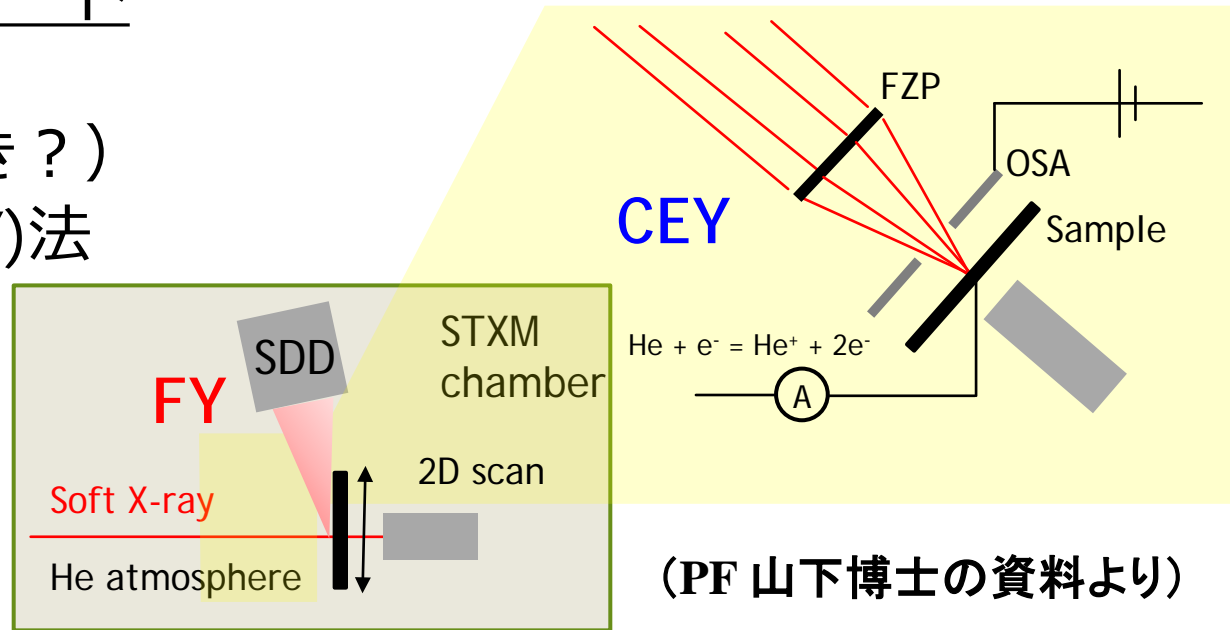


# 蛍光検出/転換電子収量モードによるSTXM分析

## 透過法で測定できない微量な元素(Naなど)のSTXM測定は？

### 透過法以外の測定モード

- 蛍光収率(FY)法  
(SFXMとよぶべき?)
- 転換電子収量(CEY)法



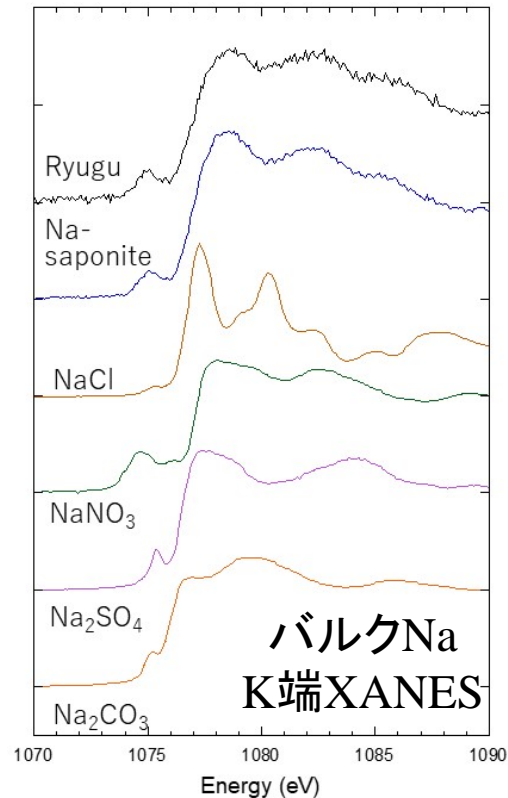
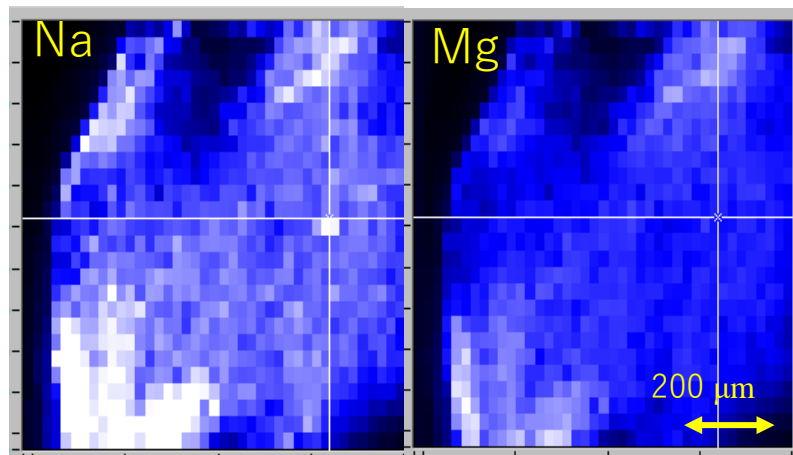
### 重要な特徴

- どちらの手法も、FIBによる超薄片は不要  
→ 切片試料でOK、FIB利用に比べて試料ダメージ少
- 透過法より高感度
- Photon Factory BL-19B (蛍光法、電子収量法; 山下博士)
- SPring-8 BL17SU (蛍光法; 大浦博士、菅博士)

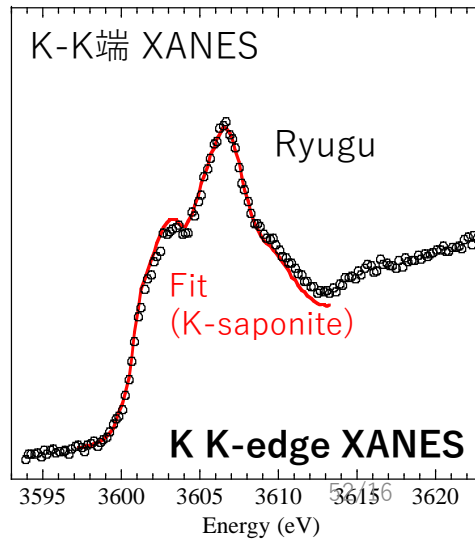
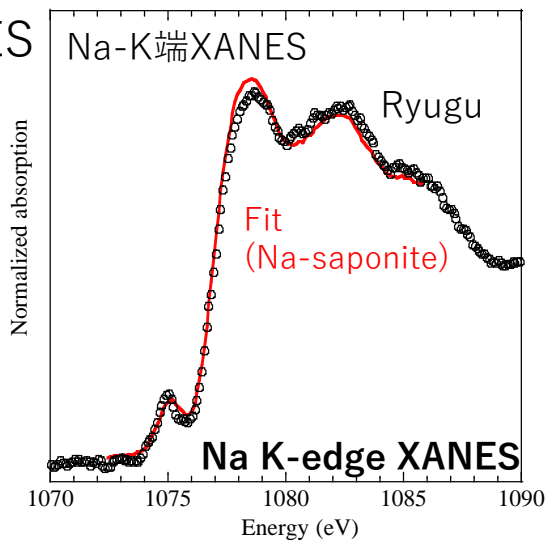
# バルク/STXM分析によるNa, K-XANES

- $\text{Na}^+$  の分布は $\text{Mg}^{2+}$  と同じ(もしくは層状ケイ酸塩)
- リュウグウに $\text{NaCl}$ はほとんど存在しない (バルクXAFS)
- リュウグウのほとんどの $\text{Na}^+$  はサポナイトに吸着
- リュウグウのほとんどの $\text{K}^+$  もサポナイトに吸着

蛍光STXM  
(SFXM)  
マッピング



XANES  
分析



リュウグウの  
各溶存イオン濃度 (M)

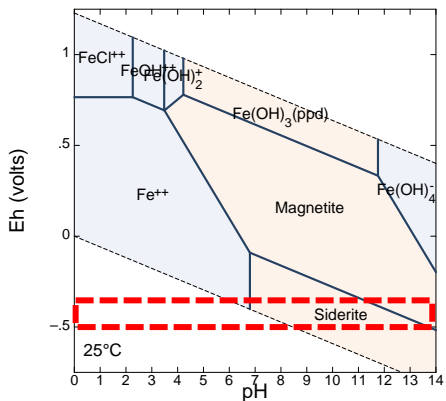
Species	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Na}^+]$
Concentration	0.039	0.036
<hr/>		
	$[\text{K}^+]$	$[\text{Ca}^{2+}]$
	0.0011	0.00072
		$[\text{Mg}^{2+}]$
		0.0014

# バルク/STXM分析によるNa, K-XANES

得られた水質条件と鉱物の生成条件から、pHを推定可能  
 → pH 7.8~10.2の範囲内 → アルカリ性の水だった

Fe Eh-pH ☒

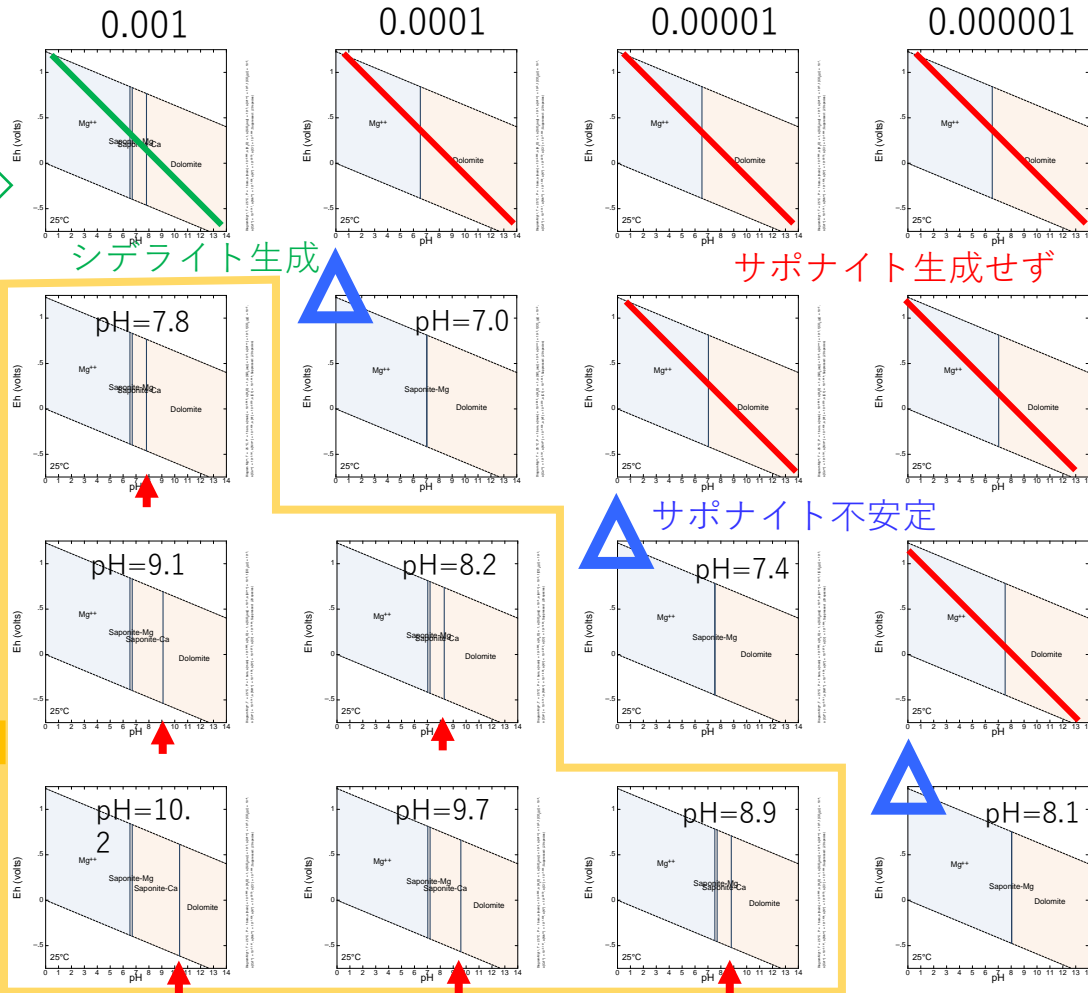
SiO<sub>2</sub>(aq) 0.001 mol/L, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 0.1 atm  
 Fe 10<sup>-5</sup> mol/L



Mg Eh-pH ☒

P<sub>CO<sub>2</sub></sub> (atm)  
 (fugacity)

0.1



シデライト生成

サポナイト生成せず

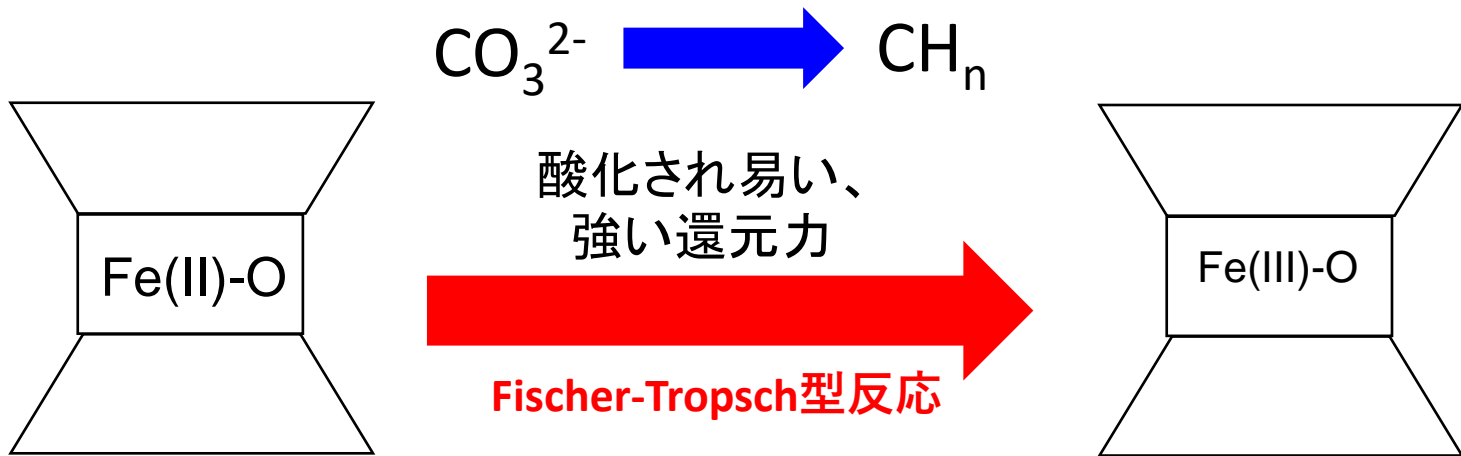
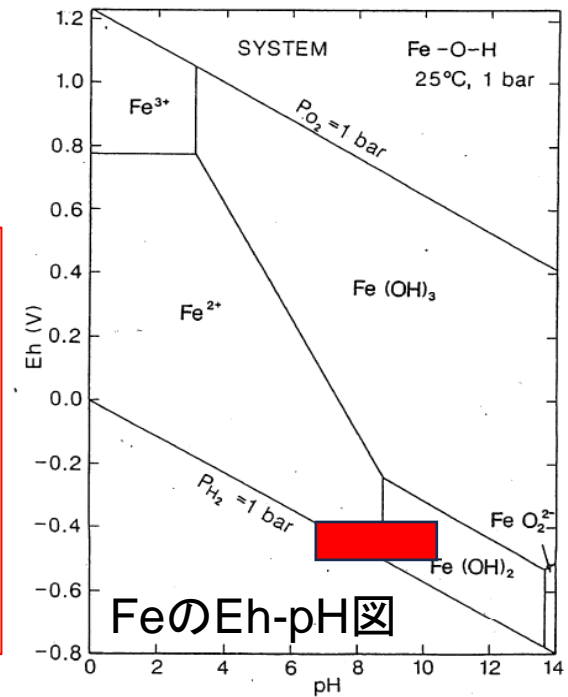
サポナイト不安定

P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (atm)	pH
0.01	7.8
0.001	8.2~9.1
0.0001	8.9~10.2

# 層状ケイ酸塩によるH<sub>2</sub>生成で CO<sub>2</sub>還元・有機物生成？

1. リュウグウの水環境は、  
強還元・高pHな環境であった。
2. 高CO<sub>2</sub>濃度
3. 粘土層間での反応高CO<sub>2</sub>濃度

リュウグウ  
は水素発  
生する環境  
↓  
CO<sub>2</sub>還元  
によるメタン  
生成



# 2ビーム利用で広がる マイクロビームX線分光分析

## マイクロビームX線分析応用UG

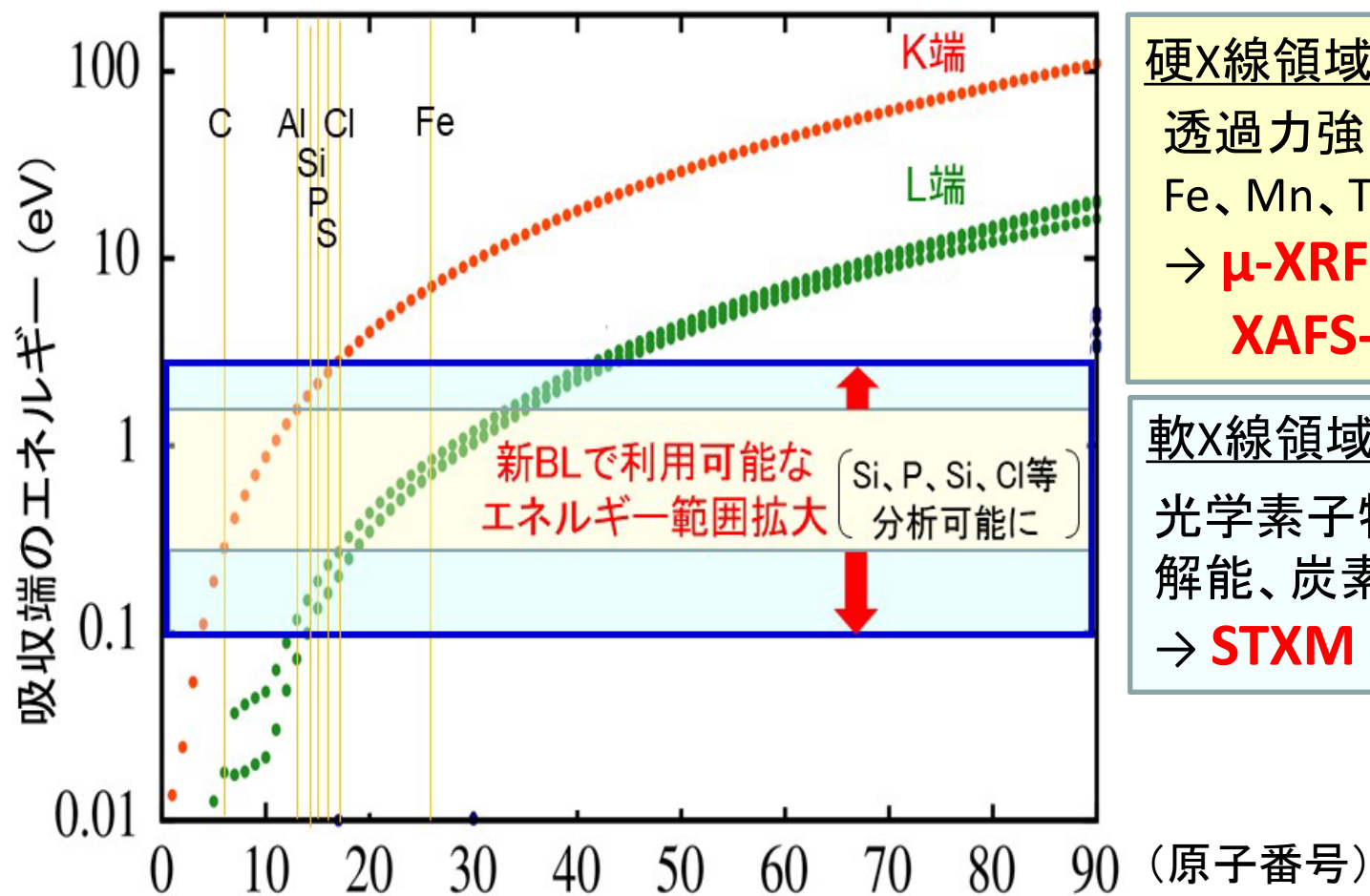
- 阿部 善也(東京電機大学 工学研究科 物質工学専攻)
- 高橋 嘉夫(東京大学 大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻)

# 多様な分析法を駆使して、分子地球化学を推進

## 『STXM』 + 『 $\mu$ -XRF-XAFS-XRD』

STXMの実用化により、軽元素・主成分元素から重元素・微量元素までシームレスに網羅した化学種分析が可能になった

複合的に利用した例は、案外少ない



### 硬X線領域

透過力強い、微量元素検出  
Fe、Mn、Te...の化学種解析

→  $\mu$ -XRF-XAFS-XRD  
XAFS-CT

### 軟X線領域

光学素子特性で30 nm空間分解能、炭素などの重要元素

→ STXM



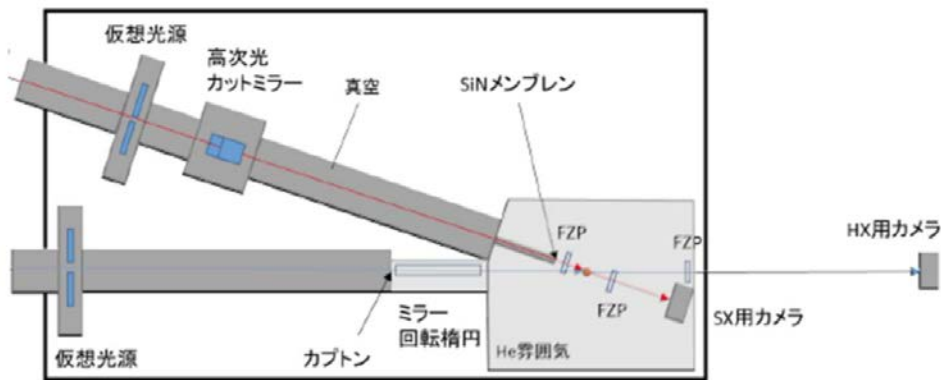
# 2ビーム利用技術の開発と応用

＜SXとHXのX線顕微鏡  
の特徴の違いを  
利用して同時分析＞

↓  
HXで大まかにみて、  
SXで詳細・軽元素みる

SX (30 nm):  
50-1800 eV

HX (30 μm):  
4-15 keV  
(30 keV)



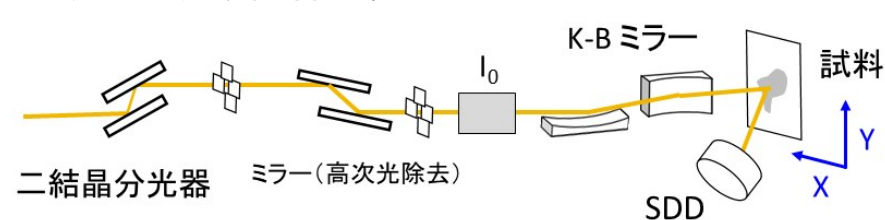
## SXを使った顕微鏡 (STXM-XANES)

- SXをFZPで集光 ⇒ 30 nmの空間分解能
- 炭素などの軽元素の官能基マッピング
- 透過法 (電子収量法、蛍光法)

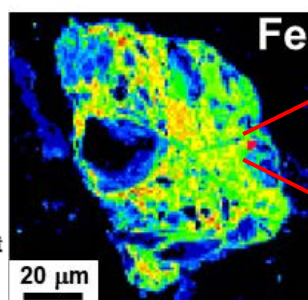
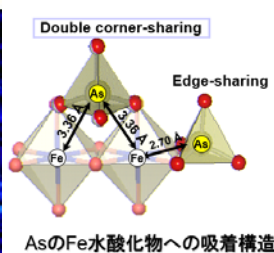
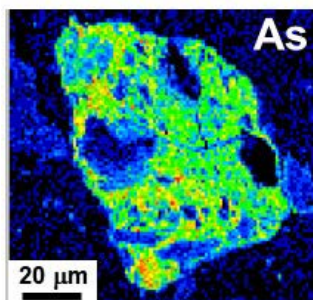


## HXを使った顕微鏡 (μ-XRF-XAFS)

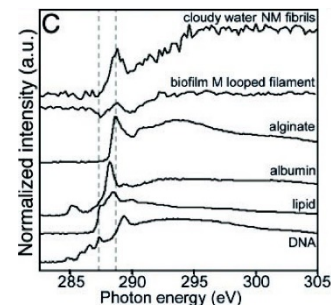
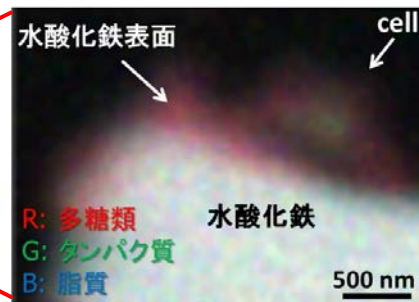
- HXをK-Bミラーで集光 ⇒ 100 nm以上の空間分解能
- 鉄や微量元素のマッピング+化学種分析
- 蛍光法 (薄膜試料の場合)



## EXAFSで微量元素の表面錯体(吸着種)構造解析



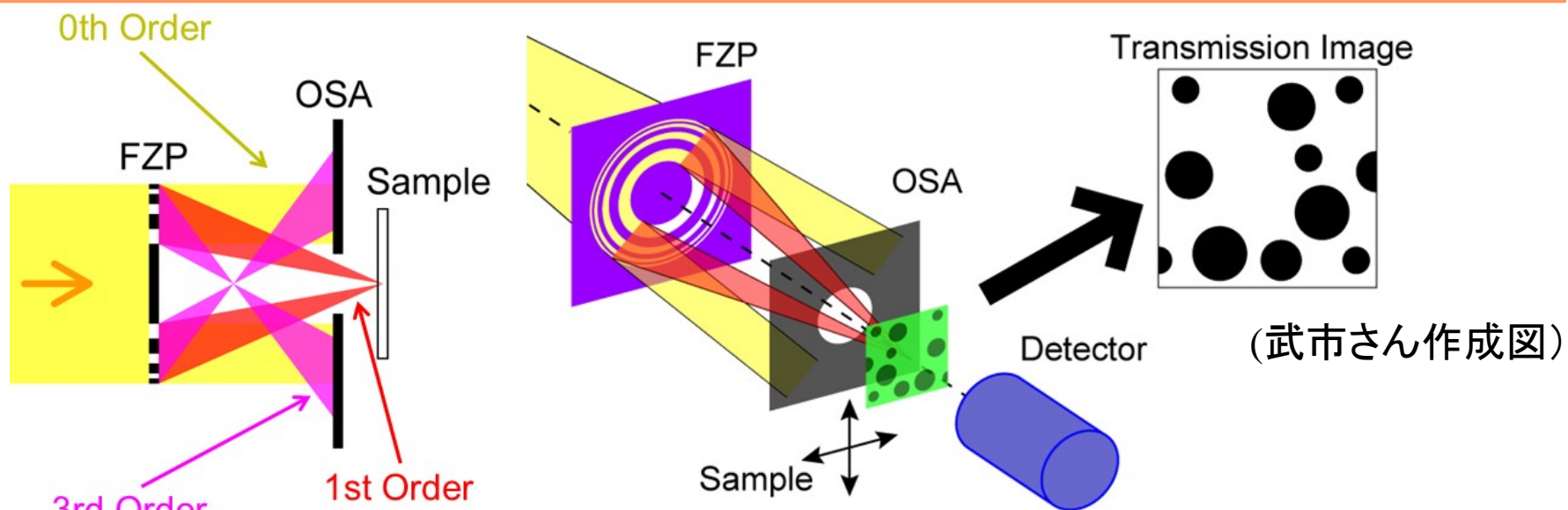
## STXMで宿主相の水酸化鉄生成に及ぼす微生物影響解明



# STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy)

## FZP集光の10 nmオーダの軟X線を用いたイメージング・分光分析

- 元素&化学種(官能基)マッピング & ナノXAFS分析
  - 主に透過配置(蛍光法・電子収量法も利用可能)
  - (準)大気圧下(He置換雰囲気)で実験可能
  - 広い応用範囲(多元素、大気圧下)、どの放射光施設にも1台有り
  - Ptychography等への展開可
- \* 非常に幅広い分野への応用可、多くの潜在的ユーザー有



Order sorting aperture  
(OSA) で1次回折光のみ選択

試料位置をスキャンし、  
透過X線検出で像を得る