

カルサイト型カーボネイトのCL発現メカニズム

CL emission mechanism of calcite type carbonates

池永 勝[1], 西戸 裕嗣[2], 蛭川 清隆[3], 山下 信彦[4]

Masaru Ikenaga[1], Hirotsugu Nishido[2], Kiyotaka Ninagawa[3], Nobuhiko Yamashita[4]

[1] 岡山理大・理, [2] 岡山理大・自然研, [3] 岡山理大, [4] 岡大

[1] Fac. Sci., Okayama Univ. Sci., [2] Res. Inst. Nat. Sci., Okayama Univ. Sci., [3] Applied Phys. Okayama Univ. of Science, [4] Okayama Univ.

Mn()で活性化されたカーボネイトのCLは、スペクトルパターンは類似するが、ピーク波長は610-660nmの範囲で変化した。これは、Mn()の最外殻電子の遷移が、host crystalの違いによる結晶場の影響を受けたためと考えられる。

Mn()による濃度消光の効果が8000-10000ppmの濃度で顕著に認められた。これは、アクチベータの遷移エネルギーが交差緩和やエネルギー伝達により非輻射遷移に変化したためと考えられる。Mn()の近接サイトにMn()が入ってくる確率をシュミレーションしたところ、Mn濃度が5500ppmを越えるあたりから高くなっていくことが分かった。

カーボネイトは、地質学的試料としてカソードルミネッセンス(CL)の応用が図られてきた鉱物の一つである。殊に、カーボネイトのファブリック解析やセメントストラティグラフィの分野において、CLは主要な研究手段として活用されている。カーボネイトのCLは、主に不純物として含有する遷移金属元素が各種発光中心に対応しており、特にアクチベータとしてMn()が、クエンチャーとしてFe()が作用していることが知られている。しかしながら、実際にはこれら両元素の濃度とCL強度との関係は複雑である。これは、従来から用いられてきた冷陰極型CL装置によるCL観察は定性的であり、また発光中心となり得る多くの微量元素の定量がなされていなかった点にある。

今回、我々は天然のカーボネイトについて、それらのCLスペクトル解析およびICP定量分析結果に基づいて、Mn()による結晶場の影響ならびに濃度消光効果を検討した。

産地・産状を異にする約70試料のCL発現を調べた。そのうち、ピーク波長がMn()に起因する600-660nmを示す試料24点について、CLスペクトル測定ならびに化学分析を行った。

CL測定は、電子顕微鏡に(JMS-5410)に回折格子分光器(Oxford Mono CL2)を組み込んだものを使用した。試料から放出されたCLは、放物面鏡により集光させ直接分光器に導き、紫外から近赤外(250-1800nm)の広い領域にわたり高感度、高分解能(0.5nm)の分光分析が可能である。スペクトルデータは、ローレンツ関数で近似しピーク波長、半値幅、ピーク強度を算出した。

化学分析は、100mgの粉末試料を硝酸分解処理し、これをICP発光分析法、ICP質量分析法により、Caを除くアルカリ土類金属元素、遷移金属元素、希土類元素など30元素を定量分析した。

Mn()で活性化されたと考えられるカルサイト型カーボネイトのCLは、スペクトルパターンは類似するがピーク波長は610-660nmの範囲で変化した。これは、Mn()の最外殻電子の遷移(d-d)によるため、host crystalの違いによる結晶場の影響を受けたためと考えられる。数1000ppm Mnを含有するカルサイトのCLピーク波長は620nm付近であるのに対し、マグネサイト(MgCO₃)およびスミソナイト(ZnCO₃)はそれぞれ654、658nmであった。結晶場の強さDqは、金属イオンと配位子間距離aの5乗に反比例することが知られている。Mg-O、Zn-O距離はほぼ等しく、Ca-O距離に比べ約10%短い。従って、マグネサイトとスミソナイトは、カルサイトよりDqが大きくなり、最低励起状態の準位と基底状態の準位との間隔が狭くなり、発光スペクトル波長は長波長側へシフトしたと推定される。マグネサイトとスミソナイトは、金属イオンと配位子間距離がほぼ等しいため、それらピーク波長は近い値を示した。

さらに、同一host crystalでも、Mn()濃度の増加とともにピーク波長の長波長側へのシフトが認められた。これは、イオン半径の小さいMn()がCa()を置換したことにより、結晶格子が縮小し金属イオンと配位子間の距離が小さくなり、結晶場Dqが大きくなったことに起因している。この現象は、Mg()、Fe()、Ni()、Co()などが入った場合も同様に起こると考えられる。今回、Co()とMg()による効果が認められた。

従来からMn()の濃度消光とFe()のクエンチャー効果が知られている。今回測定した試料のFe含有量は、クエンチャー効果を顕著に起こすほど高くないので、Mn()の濃度消光についてのみ検討した。Mn濃度が数10ppm以下ではCL発光はほとんど見られない。100-数100ppmでCL強度は徐々に増し、数1000ppmまでCL強度は大きく増加する。しかし、8000-10000ppmの濃度からCL強度は急激に減少した。これは、アクチベータの遷移エネルギーが交差緩和やエネルギー伝達により非輻射遷移に変わってしまったためと考えられる。Mn濃度の上昇に伴う、Mn()の近傍サイトに新たにMn()が入ってくる確率を求めた。Mnが入り得るサイトは、第一近接に6サイト、

第二近接に6サイト存在し、両者の Mn - Mn 距離の差は僅かなため、ここでは第一近接と第二近接との合計の Mn 存在確率をコンピュータによりシミュレーションした。その結果、近接サイトを占める Mn 存在確率は、5500ppm ぐらいから高くなり始め、55000ppm 以降急激に上昇することが分かった。このことは、Mn 濃度が 5500ppm あたりになると濃度消光を起こし始め、55000ppm を越すあたりから発光強度を極めて小さく抑えてしまうことを示唆する。