

上麻生礫岩中に含まれる先カンブリア紀ジルコンのラマンスペクトルと蛍光スペクトル：放射性損傷に由来するスペクトル変化の探索

Raman and photoluminescence spectra of Precambrian zircon in Kamiasso-conglomerate

半田 智子[1], 鍵 裕之[1], 足立 守[2]

Tomoko Handa[1], Hiroyuki Kagi[2], Mamoru Adachi[3]

[1] 東大院・理・地殻化学, [2] 名大・博物館

[1] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci., Univ. Tokyo, [2] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo, [3] Nagoya University, University Museum

本研究は、ジルコンの不純物・放射線損傷と光学的性質の関係を探ることを目的としている。ここでは上麻生ジルコンを用い、顕微ラマンスペクトル測定を行った。主な4本のラマンバンドに着目し半値幅と波数をプロットしたところ、波数の減少に伴い半値幅が増加した。1002 cm⁻¹のピークは、放射線照射量が増すと波数が減少し半値幅が広がることが報告されている。今回の測定結果から、他のピークについても同様の傾向が見られることがわかった。ラマンスペクトル測定により各ジルコンの年代に関する情報を得られる可能性がある。今後は蛍光とラマンの相関、不純物濃度による変化などを合成試料の実験と並行して測定する予定である。

ジルコンは花崗岩などの岩石中に広く含まれ、化学的に安定な鉱物であるため、形成時の条件をよく保存していると考えられる。そのため、大陸地殻の発達や地殻物質のリサイクルなど地球史を化学的に探る上で重要なカプセルとなる。また、放射線元素であるU、Thなどを結晶構造中に取り込みやすいので、U-Pb法による年代決定が可能である。生成年代の古いジルコンは、その放射性元素の壊変によるメタミクト化が進み、結晶質あるいは非晶質シリカとジルコニア微結晶の集合体になることもある。これに伴い色などの性質が変化することが知られている。

本研究では、ジルコンの結晶化学、具体的には放射線損傷と不純物による光学的性質との関係を天然試料、合成試料の両方から探ることを目的としている。ここでは、天然試料として岐阜県上麻生の日本最古の岩石中に含まれるジルコンを用い、顕微ラマンスペクトル・蛍光スペクトルを測定し、ジルコンの放射線損傷、不純物由来の光学的性質の変化を調べた。なお、この試料は日高らによってSIMSを用いたU-Pb法により年代決定がなされている。

ラマンスペクトルは、励起光はArイオンレーザーの488 nm、514.5 nmを50倍対物レンズで集光し、ビーム径2ミクロンで測定した。刻線数1200本/mmまたは1800本/mmの回折格子、30 cm長のシングルポリクロメーター(スリット幅100ミクロン)、電子冷却(-70℃)の1024×256画素CCDカメラを用いた。試料表面でのレーザー出力は8-10 mWである。

ラマンスペクトルの横軸については、標準試料としてナフタレンを用いて校正を行った。

今回、試料として用いたジルコンは約0.2 mmの大きさで、樹脂に埋め込んで片面を鏡面研磨してある。

主なラマンのピークは356 cm⁻¹(Si-O変角)、438 cm⁻¹(Si-O変角)、970 cm⁻¹(Si-O伸縮)、1002 cm⁻¹(Si-O伸縮)に観測された。ジルコンに由来しないバンドも観測された。可能性としては、ジルコンのメタミクト化によって生成したZrO₂、SiO₂由来であることが考えられるが、現段階では原因は不明である。ここでは356、438、970、1002 cm⁻¹(平均値)の4ピークに着目し、半値幅と波数をプロットしたところ、全てに負の相関が見られた。つまり、波数の減少とともに半値幅が増加した。また、メインのピークである1002 cm⁻¹と他の3ピークの波数をプロットすると、正の相関が見られた。1002 cm⁻¹のピークは合成で得られた純粋なジルコンでは1008 cm⁻¹に見られるもので、放射線照射量が増えるにつれて約995 cm⁻¹まで波数が減少し、半値幅は広がることが報告されている(Zhang et al., 2000)。今回の測定結果から、他のピークについても同様の傾向が見られることがわかった。放射線照射量は年代に比例すると考えられるので、ラマンスペクトル測定により各ジルコンの年代に関する情報を得られる可能性がある。ジルコンは正方晶系の結晶で、測定されるラマンスペクトルはレーザーの入射する結晶面に依存する。この実験では、試料ジルコンが樹脂に埋め込まれているため、入射面の変更は出来ない。

蛍光に関しては、試料によって、また同一試料でも測定によって見られる時と見られない時があった。励起光488 nmでは比較的強く観測されたが、514.5 nmではほとんどの試料について非常に弱かった。

今後は蛍光とラマンの相関、不純物濃度による変化などの観測を、合成試料を用いた実験と並行して行う予定である。