

安山岩および黒曜岩中に産するクリストバライトのカソードルミネッセンスとその地球科学への応用

Cathodoluminescence of cristobalite in andesite and obsidian and its application to geosciences

鹿山 雅裕 [1]; 西戸 裕嗣 [1]; 蜷川 清隆 [2]

Masahiro Kayama[1]; Hirotsugu Nishido[1]; Kiyotaka Ninagawa[2]

[1] 岡山理大自然研; [2] 岡山理大・理・応用物理

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

近年、シリカ鉱物のカソードルミネッセンス (Cathodoluminescence : CL) は、地球科学の広い分野に活発にされるようになってきた。しかし、その多くは、石英やオパールを対象としたものであり、他のシリカ鉱物の CL についてはほとんどが報告されていない。ここでは、産状を異にするクリストバライトに対して CL 測定を行い、それらの CL メカニズムの解明や発光中心の帰属を試みた。

Thomas Range, Utah., USA の黒曜岩中に球顆状をなして産するクリストバライトおよび静岡県伊東市の安山岩の晶洞中に晶出したクリストバライトを CL 測定に供した。CL スペクトル測定には、走査型電子顕微鏡 (JEOL : 5410LV) に回折格子型分光器 (Oxford : MonoCL2) を組み込んだ SEM-CL を用いた。得られた CL スペクトルは、標準光源を用い感度補正を行った。測定条件は、加速電圧 15 kV および照射電流 1.0 nA とした。高分解能の CL 画像撮影装置は MiniCL (Gatan 社製) を用いた。いずれも加速電圧 15kV、照射電流 1.0 nA の条件で行った。

CL スペクトル測定の結果、黒曜岩および安山岩中に産するクリストバライトは共通して、400 nm 付近をピーク波長とする青色領域にブロードなバンドスペクトルが認められ、長波長側にテーリングを伴う。発光強度は同じシリカ鉱物である石英やオパールなど比べ著しく高いものの、電子線照射に伴い急激な減衰 (short-lived luminescence) を示す。発光強度は電子線を照射してすぐに、急激に減少し、照射時間の増加とともに強度の減少は緩やかになっていく。同様の現象は熱水起源の石英においても報告されており、その CL 発光は $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$ 欠陥中心 (M: H^+ , Li^+ , Na^+ and K^+) に帰属されている。 $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$ 欠陥中心は、電子線照射により K を除く一価の陽イオンが拡散し、これにより発光中が解消するため CL 強度は減衰する。また、クリストバライトの short-lived luminescence は約-190 °C の液体窒素温度下においても認められ、その減少率は室温と比べ著しく高い。石英の CL においてこのような低温下における減衰は認められない。室温下において石英に存在する H^+ 、 Li^+ および Na^+ はすべて電子線照射により、結晶構造の隙間、特に c 軸方向に沿って拡散する。一方、 K^+ はイオン半径が大きいいため、構造中の隙間を通過することができない。-73 °C 以下の低温において結晶構造は密になり、イオン半径の小さな H^+ を除くすべての一価の陽イオンは電子線照射により拡散しないため、液体窒素温度下の石英において short-lived luminescence は認められない。Raman スペクトル測定を行った結果、Raman ピークの強度は電子線照射により減少することから、電子線照射により結晶構造における一部の結合が破壊されていることが示唆される。そのため、クリストバライトにおいて一価の陽イオンは低温下においても拡散することが可能となり、液体窒素温度下においてもなお short-lived blue luminescence が発現する。また、黒曜岩中球顆状のクリストバライトに、CL 像において不均一な CL ゾーニングが認められた。球顆状粒子の外縁において、波動状の CL ゾーニングが観察され、内部に向かうにつれ CL 強度は減少する。この CL ゾーニングに対応する組織が偏光顕微鏡下においても認められる。球顆状粒子の中心部においては、放射状に中心へ伸びた細い発光領域が複数みられ、発光は強い。また、この領域の隙間を発光の弱い領域が埋めている。このような組織は偏光顕微鏡下において観察されない。これらの不均質な発光パターンは EPMA の組成マッピングによる Na、K および Al 元素分布に対応し、不純物濃度が高い領域ほど発光は強い。このことから、クリストバライトの CL 発光に $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$ 欠陥中心が関与していると推察される。また、CL ゾーニングは成長組織を反映していると考えられ、発光パターンの異なる CL ゾーニングが複数認められることから、黒曜岩中に球顆状をなして産するクリストバライトが形成する上で、複数の結晶化過程が生じたことが示唆される。