

地質技術, 創刊準備号 (蒜山地質年代学研究所創立 10 周年記念特集), 51-58, 2006 年 9 月

Engineering Geology of Japan, No. 0, 'The special issue of 10th anniversary of Hiruzen Institute for Geology and Chronology', 51-58, September 2006

## カソードルミネッセンスの地球科学への応用

Application of Cathodoluminescence to Geosciences

西戸 裕嗣

Hirotsugu Nishido

岡山理科大学自然科学研究所

Research Institute of Natural Science, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan

nishido@rins.ous.ac.jp

### 1. はじめに

カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence : CL と略す) は, 加速電子を物質に照射した時に放出される発光現象である。発光が生じる過程は, 結晶構造や内在する構造欠陥ならびに不純物元素の存在などを鋭敏に反映することから, 他の分析手段では得られない貴重な情報を提供してくれる。電子線を絞ってビームとして使う走査型電子顕微鏡カソードルミネッセンス (Scanning Electron Microscopy Cathodoluminescence : SEM-CL) は, 特に物性評価の分野では必要不可欠な研究方法として広く採用されており, 半導体中の欠陥の検出やバンドギャップの評価, また光デバイスの機能評価などへの応用例はよく知られている。

一方, 地球科学分野における CL は, 石英や炭酸塩鉱物からなる堆積岩の統成過程の解析や後背地推定, ジルコンの U-Pb 法 (SIMS) 適用のための累重成長組織の観察, 頸石構成鉱物のキャラクタリゼーションなど多岐にわたり, 最近ではリモートセンシングによる惑星探査など新たな活用も図られてきた (例えば, Marshall, 1988; Machel et al., 1991; 塚本, 1994; Pagel et al., 2000)。多くの場合, 冷陰極型の CL 装置 (Luminoscope) を用い光学顕微鏡と組み合わせて岩石薄片などを観察し CL 像を撮影するものである。しかしながら, CL の適用は, 発光色や強度およびそれらに基づく発光中心の同定や発光中心濃度の推定などが主であり定性的な取り扱いがほとんどである。これは, 産地産状を異にする天然の鉱物には, 多種の不純物元素が組み合わさって含まれており, 地質時代を通して蓄積された

自然放射線による構造欠陥など, 鉱物の CL 発現に関与する要素があまりにも多く複雑であることが一因となっている。

近年 CL 装置は, 微弱な発光を高効率で集光するシステムや高感度の検出器の開発, また他の分析手段 (EPMA など) とのコンピュータを介しての連係システムの確立などにより格段の進歩を遂げてきた。さらに, 堆積学研究分野ではファブリック解析や碎屑性鉱物粒子を用いた後背地推定において, またジルコンの SIMS による微小部年代測定の際には不可欠な分析手段となっている。このため, CL についての啓蒙書の出版や地球科学への応用について解説がなされるようになり (例えば, Pagel et al., 2000; Gaft et al., 2005), CL に関する国際学会も開催されるに至った (Cathodoluminescence in Geoscience, in Freiberg, Germany, 2001)。しかしながら, 使用する装置によりスペクトル特性に違いが生じたり, またそれを校正するための CL 用の標準試料もないのが現状である。

本研究室では, 岡山理科大学に設置された Oxford 社製 SEM-CL を使用して, 鉱物の CL を定量的に評価すべく, 装置の基本的性能および分析条件の検討 (池永ほか, 2000), 赤外領域の CL 測定 (西戸・蜷川, 2001), 試料温度制御による鉱物の CL 測定 (奥村ほか, 2002) などについて取り組んできた。この装置は, 試料ステージを液体窒素温度から 400°Cまでの広い範囲でコントロールすることが可能であり, 任意の試料温度で CL スペクトル測定ならびに CL 像の取り込みを行える。この点は特筆される機能である。さらに今般, SEM-CL と組み合わせ CL 像を効率的に取得できるよう設計された Gatan 社製 MiniCL が導入された。ここ

では、一般になじみの薄い CL について原理や測定法を解説するとともに、岡山理科大の CL 装置を用いた研究事例を紹介する。

## 2. ルミネッセンス

物質にエネルギーを与えると、物質を構成する原子との相互作用により、さまざまな信号が発生する。これらの信号の中で、ルミネッセンスは光の放出という形で現れるものをいうが、熱輻射は除かれる。

ルミネッセンスは、蛍光と燐光とに区別される。外部刺激と同時に瞬間に起こる光の放出を蛍光といい、外部刺激を止めるとすぐにその発光は止む。一方、燐光は、外部刺激を止めた後も持続する光の放出をいう。一般に蛍光は、外部刺激を取り除いてから  $10^{-8}$  秒以内に光の放出が止むものとして定義されている。また、発光の機構からは、電子遷移の過程において、スピントリビットの変わらない一重項状態間の遷移による発光を蛍光、スピントリビットの変わる三重項状態と一重項状態間の遷移による発光を燐光と呼んでいる。

ルミネッセンスは、物質にエネルギーを与える時のその与え方、つまり励起起源により分類される。地球科学分野で活用されているルミネッセンスを表 1 にまとめた。ここでは電子線励起による CL について詳述する。

表 1. ルミネッセンスの種類。

ルミネッセンスのタイプ	励起起源	地球科学への応用
熱ルミネッセンス Thermoluminescence (TL)	熱エネルギー	年代測定、放射線量計測
光刺激ルミネッセンス Optical Stimulated Luminescence (OSL)	可視光、赤外線	年代測定、放射線量計測
フォトルミネッセンス Photoluminescence (PL)	紫外線、可視光	鉱床探査、放射線損傷の検出
カソードルミネッセンス Cathodoluminescence (CL)	電子	鉱物生成環境、熱履歴の解析
X線ルミネッセンス Roentgenoluminescence (RL)	X線	放射線量計測
イオンルミネッセンス Ionoluminescence	イオン	年代測定試料の評価
化学ルミネッセンス Chemiluminescence	化学反応	水循環システムの解析
バイオルミネッセンス Bioluminescence	生物化学反応	バイオマット発光体の検出
摩擦ルミネッセンス Triboluminescence	岩盤応力	地震予知、防災

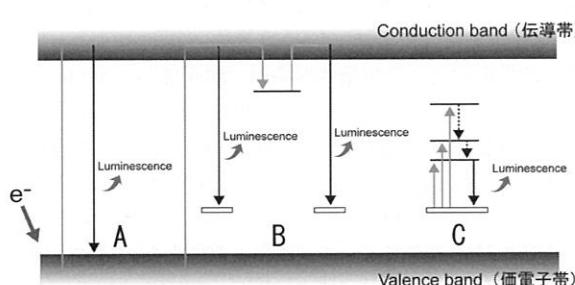


図 1. バンドモデルによるルミネッセンスの発光機構。

各原子には、たった一つの基底状態（最も低いエネルギー状態）と多くの励起状態がある。電子は、外部からエネルギーが与えられない限り基底状態にいつまでもとどまっている。しかし、外部からエネルギーが与えられると、電子は、そのエネルギーを吸収して励起状態に上がる。励起した電子は、安定化のため基底状態を含むより低いエネルギー状態に下方遷移する。この過程で、輻射遷移が起きた時、それらのエネルギー準位差に相当したエネルギーを持つ波長の光が放出される。これがルミネッセンスである。

研究対象が固体の場合、ルミネッセンス現象は、自由原子や自由イオンの場合よりもかなり複雑である。なぜならば、周囲にある原子やイオンからの影響を無視できないからである。実際の結晶には数多くの格子欠陥（例えば、不純物原子、空格子および格子間原子）が存在し、それらはたいていルミネッセンスの原因になっている。ルミネッセンスの発生に寄与する格子欠陥は、欠陥中心と呼ばれる。

固体におけるエネルギー準位間遷移の基礎過程は、図 1 に示されているバンドモデルを使うことにより単純化できる。完全に純粋な結晶は、禁制帯、つまりバンドギャップ中にエネルギー準位を持たない。エネルギーの量子化である。しかし、そのような純粋な結晶が作られる理想状態は存在しない。表現を変えれば、実際の結晶には格子欠陥が必ず存在し、禁制帯中に局所的なエネルギー準位ができるということである。ルミネッセンスは、多くの場合このような格子欠陥に関係したエネルギー準位間の遷移によって起こる。電子遷移にはいくつかの過程がある。電子が直接価電子帯から伝導帯に上がった時、伝導帯には自由電子が、価電子帯には自由正孔ができる（図 1A）。この自由電子と自由正孔が再結合した時、そのエネルギー差に相当する波長の光が発せられる。これは基礎発光にあたり、通常の鉱物は禁制帯の幅が大きいため真空紫外領域の放射になり、CL として検出できない。また、伝導体の電子が直接、またはトラップに捕獲され電子が熱エネルギーなどにより伝導帯へ励起され、構造欠陥などにより生じた順位へ下方遷移し発光することができる（図 1B）。一方、不純物元素などは、禁制帯中に新たなエネルギー準位を形成し、伝導体から下方遷移する電子がこの不純物中心で輻射遷移を起こし発光する場合がある（図 1C）。CL では、電子の遷移に関わるエネルギーを光の波長として捉えることができる。

## 3. ルミネッセンスに及ぼす要因

一般に CL に影響を及ぼす要因は、大きく分けて三つある。

- 1) 結晶内に含まれる不純物元素： 結晶中に存在する不純物元素、特に、遷移金属元素、希土類元素ならびにアクチニド元素などは発光中心やキラーになることはよく知られている。これらの不純物元素は、吸収したエネルギーを主に発光エネルギーとして放出するアクチベータ（図 2a）、吸収したエネルギーの一部あるいはほとんどを他のアクチベータに伝達するセンシティザー（図 2b）、吸収したエネルギーのほとんどを熱として放出するクエンチャー（図 2c）

として働く、これらのルミネッセンスは、extrinsic luminescenceと称される。希土類元素によって生じるルミネッセンスは、不完全な内殻での電子遷移によるため、周りに存在する原子やイオンからほとんど影響を受けない。つまり、自由原子や自由イオンでのルミネッセンスと比較的近いものとなる。一方、遷移金属元素は、不完全な外殻での電子遷移によるため、置かれる周りの環境によりルミネッセンスに差が生じる。つまり、結晶内での配位の違いによりエネルギー準位が変化する（結晶場の影響）。

2) 構造欠陥： 結晶に内在する構造欠陥は、非化学量論組成、不完全構造および不純物元素（nonactivators）などからなり、これらに起因するルミネッセンスは、intrinsic luminescenceと呼ばれる。非化学量論組成は、結晶を構成する原子が局所的に過剰もしくは不足を生じている状態で、例えば酸素欠損や酸素過剰欠陥などがこれにあたる。不完全構造は、 $\alpha$ 線や $\gamma$ 線などの放射線による損傷、結晶成長に伴う転位や衝撃などによる構造の歪みや破壊など結晶構造の変形を伴う。また、不純物元素は、格子

間原子として侵入および置換した原子のイオン半径や電荷などが異なることにより結晶格子に歪みを生じさせる。このような欠陥中心は、石英や長石、その他の珪酸塩鉱物において、青色領域のルミネッセンスを発生することが知られている（例えば、Marshall, 1988; Gotze and Zimmerle, 2000）。

3) 試料温度効果： 試料の温度が上がると発光強度が低下する現象がみられる。これは、温度消光として知られている。すべての電子遷移においてルミネッセンスが生じるのではなく、ルミネッセンスを伴わずに遷移（非輻射遷移）する場合もある。非輻射遷移が起こる確率は温度に依存し、温度が高くなるとその確率は大きくなる。さらに、温度が高くなると、格子振動が大きくなり、発光スペクトルのS/N比も悪くなる。したがって、低温度下でのCL測定には多くの利点がある。しかし、試料温度効果は、格子振動や発光寿命また非輻射遷移過程などに重複して作用しており、そのCLへ与える影響は大変複雑なものとなっている。

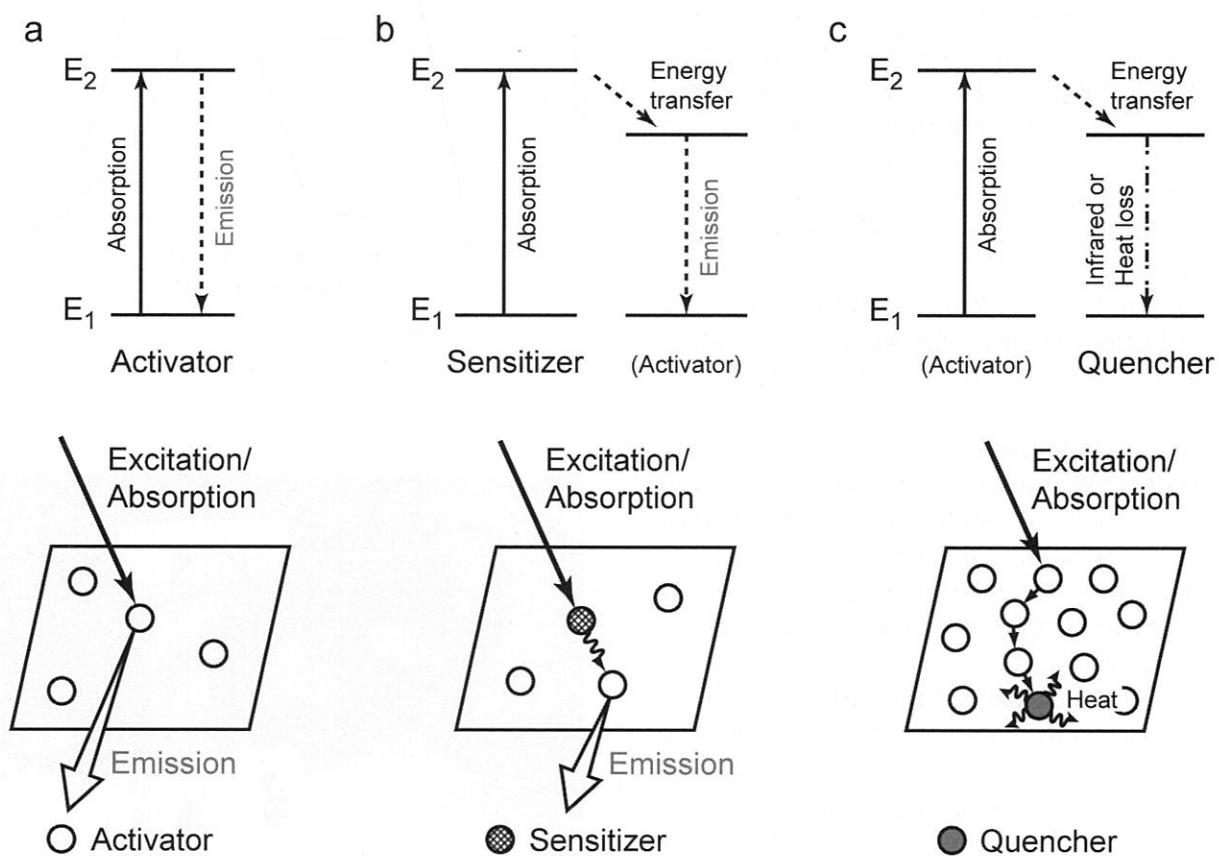


図2. 結晶内に含まれる不純物中心 (a) アクチベーター、(b) センシタイザー、(c) クエンチャー。

#### 4. CL 装置

一般に、CL 測定には二つの方法がとられてきた。一つは、ルミノスコープ (Luminoscope) のような冷陰極型 CL 装置を用い、光学顕微鏡下で CL 発現の有無、発光色および発光分布を目視観察あるいは写真撮影するものである。この場合、広い領域をほとんど前処理することなく簡便に CL を観察できる利点があるが、あくまで定性的であり分光分析など定量的な手法には向きである。もう一つの熱陰極型 CL 装置は、走査型電子顕微鏡 (SEM) に分光器などを組み込んだもので、電子線を  $\mu\text{m}$  オーダーに絞れるため、累帯構造や分域構造などの複雑な微小領域を対象にしたスペクトル分析を行うことができる。これを一般にカソードルミネッセンス走査型電子顕微鏡 (SEM-CL) と称する。遷移金属元素や希土類元素などの発光中心については、電子プローブ微小分析装置 (EPMA) での検出限界以下の濃度でも CL の信号としてこれら元素の存在を検知でき、さらに構造欠陥などの情報も得ることができるなど、他の分析手段にはない優れた特徴を持つ (池永ほか, 2000)。

SEM-CL は、その集光システムの制約から低倍率 (350 倍以下) で CL 像を得るのは難しく、ルミノスコープや偏光顕微鏡を用いた観察結果 (10~400 倍) と直接比較することはできない。本年度、岡山理科大学に SEM-CL と組み合わせて CL 像を効率的に取り込めるよう設計された Gatan 社製 MiniCL 装置が導入された。これは SEM 画像と連動させることができ、広い倍率の範囲において分解能の高い CL 像を取得でき、光学画像との対比も可能となった。しかし、CL 像専用のため分光したモノクロマチック像として取り込めず、発光強度の信号をパンクロマチック像として記録しているに過ぎない。このため、MiniCL の検出器に光学フィルターを取り付け、350~750nm の波長範囲においてほぼ 50nm の波長間隔で単色化した光を観測できるように改良した。ここでは、SEM-CL および MiniCL について詳述する。

**SEM-CL :** 走査電子顕微鏡 (日本電子社製 JSM-5410LV) に回折格子分光器 (Oxford 社製 Mono CL2) を組み込んだものである (図 3)。電子線照射により試料表面から放射された CL は、放物面鏡により集光され分光室に導かれる。焦点距離 0.3m, F 値 4.2, 分解能 0.5nm, 1200grooves/mm の回折格子を用いて分光し、300~800nm の波長範囲の光を光電子増倍管 (PMT) によりフォトンカウントングスペクトルデータとして記録する。また、試料ステージは、銀製の熱交換部に冷却した窒素ガスを流すとともに組み込んだヒータの加熱により -194~400°C の広い範囲で温度制御可能である。使用している光電子増倍管は、浜松フォトニクス社製ヘッドオン型 R2228 でマルチアルカリタイプの検出器を装着している。これは、赤色領域に最高感度をもち、300~900nm の波長範囲で感度を有する。標準光源を用いた感度補正曲線を図 4 に示す。最高感度は 550nm 附近にあり、青色領域および近赤外領域において PMT の感度が悪くなっているのが分かる。そのためスペクトルデータを解析する場合、PMT の感度補正を行うことが必要不可欠である。

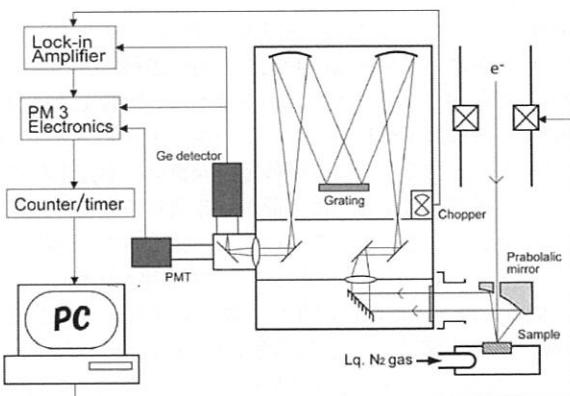


図 3. SEM-CL 装置。

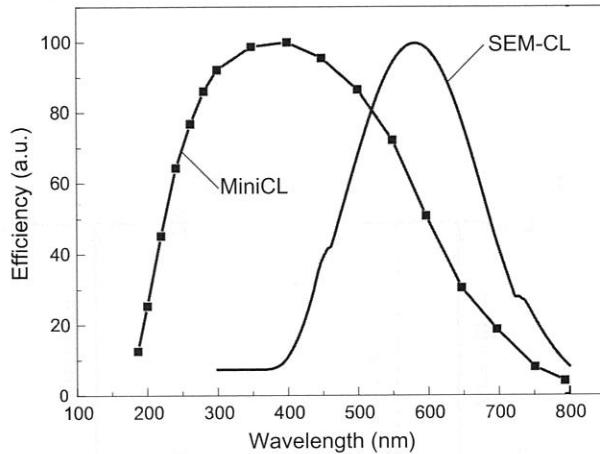


図 4. SEM-CL および MiniCL に使用されている PMT の感度曲線。

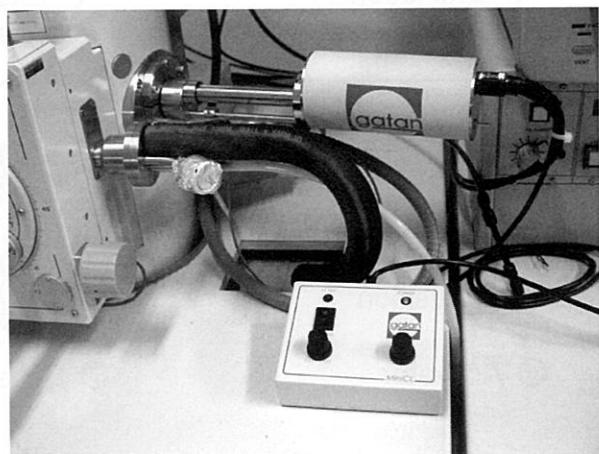


図 5. MiniCL 装置。



図 6. MiniCL 検出器のフィルターハウジング（矢印）。

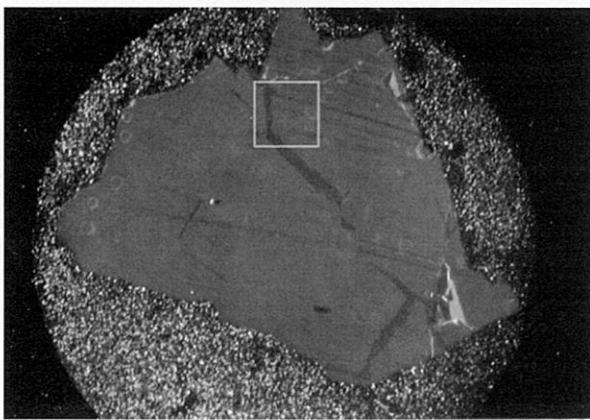


図 7. ルミノスコープによる蛍石の CL 像（スケール：0.5 mm）。

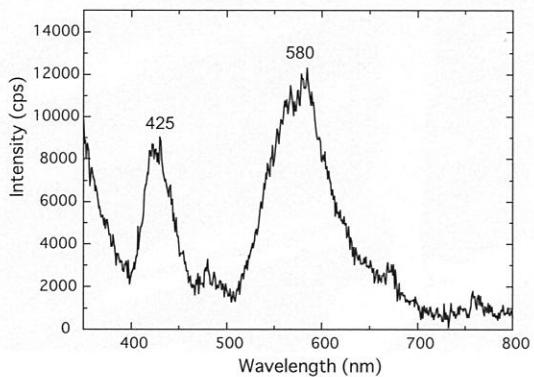


図 8. 萤石の CL スペクトル。

測定されたデータは連結しているパソコンコンピュータへ送られ、Oxford 社のシステムソフト (Link ISIS) により解析することができる。また、このシステムは、EDS 分析システムならびに各種画像 (SEM 像、BSE 像および CL 像) の取り込み処理を連係して行うことが可能である。

SEM-CL は、電子線を照射しながら CL 強度データを記録でき、それらを集積して CL 像として表示できる。また、この過程で分光した CL を用いれば、モノクロマチック CL 像も得られる。しかしながら、集光システムの制約から低倍率 (350 倍以下) での CL 像撮影は困難であり、光学的な観察結果との比較検討には向かない。

**MiniCL：**新たに導入された MiniCL は、SEM-CL と同様に SEM 本体に組み込まれ (Link ISIS) により制御されている (図 5)。MiniCL の検出器は、他の検出器 (BSE) との物理的接触を避けるため使用時にのみ SEM の試料室内へ挿入する。作動距離 (WD) は、EDS の WD に比べ小さいので両者を同時に使用できない。電子線の走査に同期して発現する CL 信号を取得し、(Link ISIS) の画像処理ソフト (Auto Beam) を用いて二次元画像として表示できるようにしている。同一観察位置で SEM 像あるいは BSE 像を撮影できるため、これら画像と MiniCL 像との対比は可能である。

MiniCL も SEM-CL と同様、PMT に感度特性があり、それが SEM-CL と異なることである。本 MiniCL には、浜松フォトニクス社製のマルチアルカリタイプ R1463 型が使用されている。この PMT の感度曲線を図 4 に示す。これは、青色領域に感度が高く 420 nm 付近に最高感度を有し、一方赤色領域では感度が弱く赤外に近い領域においては感度の低下は著しい (図 4)。CL スペクトル測定とは違い、MiniCL 像を感度補正することはできず、他の CL データを比較検討する場合この点を配慮する必要がある。

MiniCL は、CL の信号をそのまま取り込むのみで、パンクロモードによる画像しか得られない。したがって、バンドパスフィルターを介して CL を単色化しモノクロモードで画像を取得できるよう改良を施した (図 6)。径が 1/2 インチ規格の市販のバンドパスフィルターを使用できるフィルターハウジングを設計した。MiniCL の検出器の先端と集光鏡の間にこのハウジングを取り付けている。バンドパスフィルターは、350~750nm の範囲を 50nm 間隔で用意した。このシステムにより 50nm 間隔ではあるがほぼ単色化したモノクロマチック CL 像を得ることが可能になった。しかし、フィルター交換は真空をやぶる必要があり、高倍率での観察において試料位置や測定条件の再現性に問題がある。

## 5. CL の地質学的試料への応用例

### 5-1. 萤石の CL

萤石は、その名が示すように螢光を発するものが多く、CL について多くの研究がなされている。ここでは、萤石中の微量の不純物中心による発光について紹介する。

試料は、岐阜県平岩鉱山産の萤石単結晶である。ルミノスコープの観察から、全体わたり均一に青色の CL 発光が

みられ、さらに一部に線状ないし帶状に暗青色発光する箇所も認められた（図7）。EPMA分析からは、主成分であるCaとF以外に不純物元素は検出されず、また反射電子像にもコントラストの差は見られず組成の不均一性はない。

CL-SEMによるCLスペクトル測定の結果を図8に示す。425nmと580nm付近をピークとする比較的シャープなスペクトルパターンを特徴とする。それら波長から425nmはEu<sup>2+</sup>が、580nmはDy<sup>3+</sup>が発光中心となっていると推察された。Euは、Eu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>ともにアクチベータとして作用できるが、前者は青色（420nm付近）のややブロードな、後者は赤色（615nm付近）の鋭いスペクトルピークを現す（Marshall, 1988）。本試料には、Eu<sup>3+</sup>はほとんど含まれていない。Dy<sup>3+</sup>は、476nmと572nmをピークとする比較的強いCLスペクトルの発現が知られているが、本試料では580nmのCL発光に比べ470nm付近のCL発光は微弱である。Eu<sup>2+</sup>とDy<sup>3+</sup>を含む試料には、しばしばSm<sup>3+</sup>の共存が知られており、Sm<sup>3+</sup>は600nm～700nmにスペクトルピークをもつ（Marshall, 1988）。660nm付近の微小なCLピークは、これに相当するものかもしれない。希土類元素の場合、CLを用いれば数ppm以下の含有量であっても検出は十分可能である。

425nmと580nmの波長で分光したモノクロマチックCL像を図9に示す。それぞれの発光場所で発光強度が明らかな逆相関を示し、組成による分域構造の存在が示唆された。これは、結晶成長過程において、生成環境の変化に伴う希土類元素の濃度変化を反映していると考えられる。希土類元素の数ppm以下の濃度差を的確に現しており、他の分析手段では実現できないCLの活用例であろう。MiniCL像を図10に示す。明らかにSEM-CL画像より分域構造が鮮明に表されている。これは、MiniCLに使用しているPMTの感度特性が、青色領域で良好なことに起因している。

## 5-2. 石英のCLに及ぼす試料温度効果

石英のCLについての研究は、CL像による光学的観察を中心で、多くは発色やその濃淡を用いる定性的な記載にとどまり、CLスペクトルを用いた定量的な検討は十分になされてこなかった。これは、室温における石英のCL強度が比較的弱く、また発光中心の帰属に不明な点が多いことによる。したがって、産状を異にする多くの石英についてCLスペクトルの測定を行うとともに、試料温度が石英のCLに及ぼす効果を定量的に評価してきた。

CLスペクトルは、主に450nm付近の青色発光と630nm付近の赤色発光を示した。石英のCL発現は、構造欠陥に起因するものが主であると考えられている（例えば、Marshall, 1988）。450nm付近のスペクトルピークは自己束縛励起子（STE: self trapped exciton）が、620nm～650nmのスペクトルピークは非架橋酸素正孔中心（NBOHC: non-bridging oxygen hole center）やE'中心ならびに非架橋酸素イオンなどの酸素欠損が作用している可能性がある（例えば、Krbetschek *et al.*, 1997）。

熱水起源の石英（低温石英）および高温型石英の仮晶をなす石英（高温石英）について、-192℃から室温まで試料温度を変えてCLスペクトル測定した結果を各々図11と

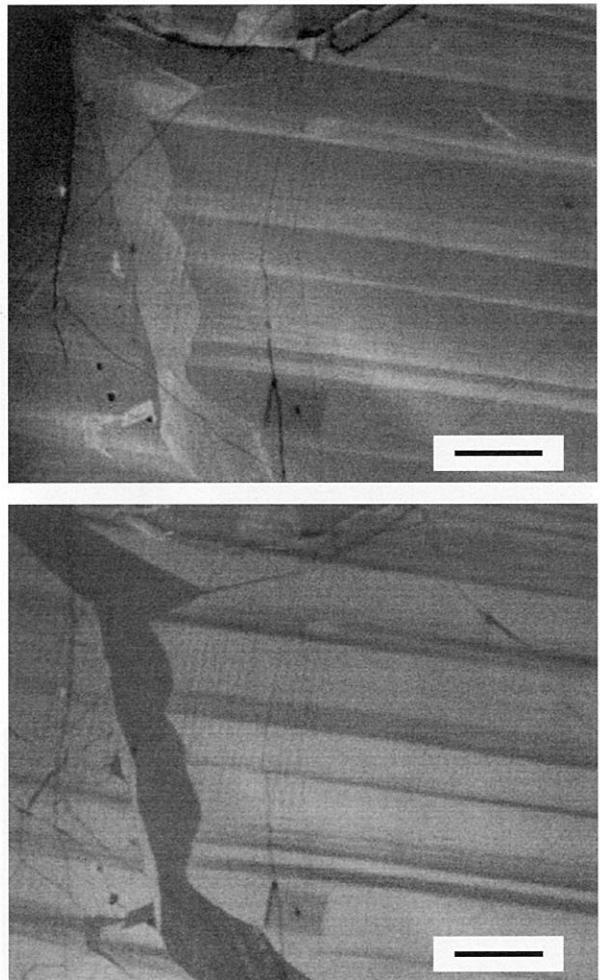


図9. SEM-CLによる萤石のモノクロマチックCL像（スケール：50 μm）。写真上：425nmの波長、写真下：580nmの波長。

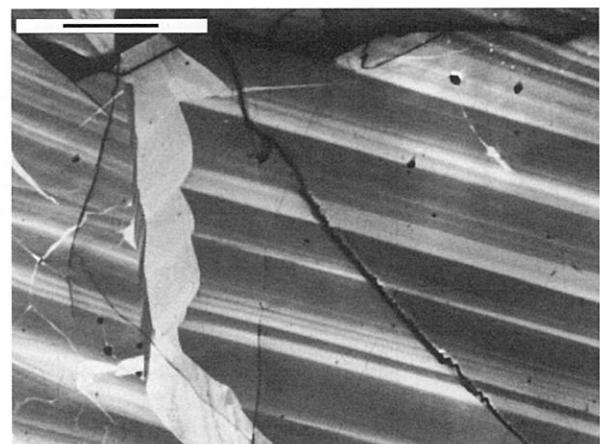


図10. MiniCLによる萤石のパンクロマチックCL像（スケール：50 μm）。

図12に示した。CL強度の試料温度効果は両者で異なるが、いずれの試料とも $-50^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却すると青色領域のスペクトル強度が著しく増大した。また、室温で観測されていた440nm付近のスペクトルピークの他に長波長側の475nm付近に新たなピークあるいはショルダーが認められた。一方、室温において微弱ながら観測された620nm付近の赤色領域のCL発光は、試料温度の低下とともに抑制され $-50^{\circ}\text{C}$ 以下では検知されなくなった。Okumura *et al.* (2004)は、 $-192^{\circ}\text{C}$ でのCL強度は、室温でのものに比べて350~400倍程度、またHanusiak and White (1975)は、 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下では約1300倍に達すると報告している。このような低温下でのCLの増光効果は、他の鉱物では見られないほど大きなもので、石英に特異な性質である。

ルミネッセンスの発光効率は、一般に試料温度が上がるにつれて急激に減少する。これは、温度消光と呼ばれ、試料温度上昇に伴って非輻射遷移の確率が大きくなることによっている。試料温度による発光効率への効果をMott-Seitzモデルに基づき解析し、温度消光過程の活性化エネルギー( $\varepsilon$ )をArrheniusプロットにより求めることができる。Okumura *et al.* (2004)は、生成環境を異にする多くの石英について活性化エネルギーを求めた。これらの結果から、生成環境や熱履歴により活性化エネルギーの値に

違いが認められ、生成される条件(例えば、温度、圧力)の違いにより、結晶中に形成される格子欠陥(E'中心)の状態に差異が生じていることが推察された。したがって、CLの温度消光の効果を指標に用いることにより、石英のCLを地質温度計あるいは地質圧力計に応用できる可能性があると期待される。

### 5-3. CLを用いた衝撃変成鉱物のキャラクタリゼーション

南アルプス赤石山系に属する御池山(標高1907m)の尾根を外縁としてその東側斜面に直径約900mの半円形地形が存在する。長野県根羽小学校長坂本正夫氏は、20年来この地域の地形・地質を調査して、御池山の特異な地形が過去の隕石落下によって生成した隕石クレーターである可能性が極めて高いことを指摘した。我々は、隕石クレーター内部および外縁部に産出する堆積岩(砂岩・チャート)中の石英から衝撃変成によると考えられる組織を見出し、詳細なキャラクタリゼーションを行って隕石衝突起源であることを明らかにした(投稿中)。これにより、御池山クレーターの存在が実証され、日本初の発見であるとともに地殻変動の激しい地域からの希有な報告例として注目されている。

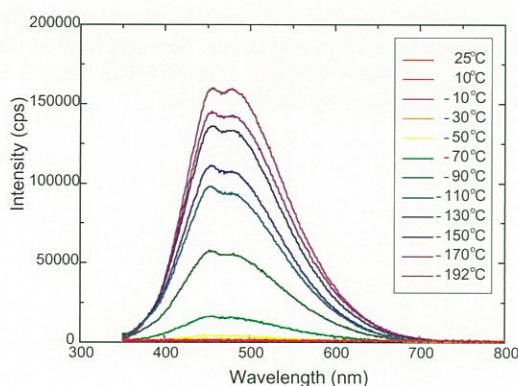


図11. 試料温度制御下における低温石英のCLスペクトル。

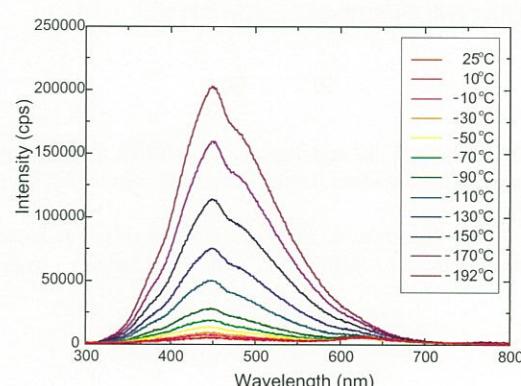


図12. 試料温度制御下における高温石英のCLスペクトル。

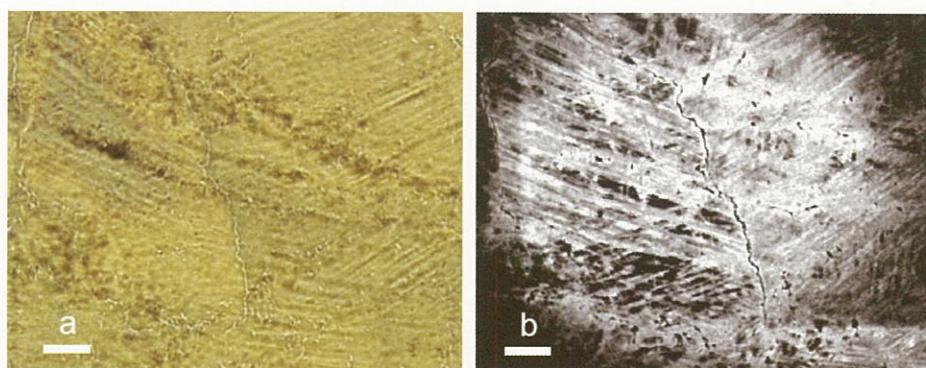


図13. 御池山クレーターから産した衝撃変成石英の偏光顕微鏡写真(a)およびSEM-CLによるパンクロマチックCL像(b)(スケール: 20  $\mu\text{m}$ )。

隕石クレーターは、地形的な特徴や重力異常などの地球物理学的な情報だけでは特定できず、天体降下物や衝撃変成鉱物の存在やイリジウム異常など直接的な証拠が必要となる。日本のように地殻変動が激しく、また風化浸食の進行の早い所では、このような証拠を見つけ出すことは非常に難しい。幸い、御池山の岩盤は石英を多く含む堆積岩からなり、その中に偏光顕微鏡下で特徴のある直線的な縞状の形態を呈する微細組織を観察することができた。超高速の隕石が衝突すると衝撃波が発生し、その効果は各種の変成組織として鉱物中に記録される。縞状の模様を示す PF (planar fractures) や PDFs (planar deformation features) などが形成されるが、類似する構造運動起源の組織との識別は容易でない。通常、透過電子顕微鏡や微焦点 X 線回折法などにより、衝撃波による構造破壊や変形を検出しなければならない。しかし、微細な特定箇所からのサンプリングなど困難な場合が多く、成功例は稀である。今回、SEM-CL 像観察により線状の CL 発光が認められ、PDFs が多重に形成されたことが明らかになった(図 13)。発光していない線状の部分は、衝撃波により非晶質化したところである。一方、構造運動により生じた剪断組織は、不規則な CL 発光により特徴付けられ PDFs とは区別できた。これらはいずれも通常の冷陰極型ルミノスコープによる CL 画像ならびに二次電子像や反射電子像では観察できず、衝撃変成鉱物のキャラクタリゼーションに関して SEM-CL は大変有用な分析手段であることが示された。

## 文 献

- Gaft, M., Reisfeld, R. and Panczer, G. (2005) Luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer, Berlin, 356p.
- Gotze, J. and Zimmerle, W. (2000) Quartz and silica as guide to provenance in sediments and sedimentary rocks.

- Contributions to Sedimentary Geology*, 21, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 91p.
- Hanusiaik, W. M. and White, E. W. (1975) SEM cathodoluminescence for characterization of damaged and undamaged alpha-quartz in respirable dusts. In: Scanning Electron Microscopy (eds. Johari, O. and Corvin, I.), Proceedings of the 8th Ann. Scanning Electron Microscope Symposium, 125-132, IIT Research Institute, Chicago, U.S.A.
- 池永勝・西戸裕嗣・蜷川清隆 (2000) カソードルミネッセンス走査電子顕微鏡(CL-SEM)の性能および分析条件. 岡山理科大学自然科学研究所研究報告, no. 26, 61-75.
- Krbetschek, M. R., Gotze, J., Dietrich, A. and Trautmann, T. (1997) Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. *Radiation Measurements*, 27, 695-748.
- Machel, H. G., Mason, R. G., Mariano, A. N. and Mucchi, A. (1991) Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite. In: Luminescence microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative application, AEPM short course (eds. Barker, E. and Kopp, C), 25, 9-25.
- Marshall, D. J. (1988) Cathodoluminescence of geological materials. Unwin Hyman, Boston, 146p.
- 西戸裕嗣・蜷川清隆 (2001) 赤外線カソードルミネッセンス測定およびその鉱物への応用. 岡山理科大学自然科学研究所研究報告, no. 27, 29-35.
- 奥村輔・西戸裕嗣・蜷川清隆 (2002) 試料温度制御による鉱物のカソードルミネッセンス測定. 岡山理科大学自然科学研究所研究報告, no. 28, 11-18.
- Okumura, T., Nishido, H. and Ninagawa, K. (2004) Temperature dependence of cathodoluminescence in quartz. 32nd International Geological Congress, Florence, Abstract, #114-24.
- Page, M., Barbin, V., Blanc, P. and Ohnenstetter, D. (2000) Cathodoluminescence in geoscience. Springer-Verlag, 514p.
- 塙本斎 (1994) ルミネンスcence顕微鏡・分光分析を利用した岩石・鉱物の研究. 地質ニュース, no. 474, 46-56.