

| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | ツヤ ユタ 土屋 裕太 (長野県) |
| 学位の種類 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 甲第理104号 |
| 学位授与の日付 | 平成28年3月20日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当(課程博士) |
| 学位論文題目 | カソードルミネッセンスによるジルコン結晶の放射線 損傷評価 |
| 論文審査委員 | 主査 教授 西戸 裕嗣 副査 教授 板谷 徹丸 教授 蜷川 清隆 教授 豊田 新 准教授 長谷部徳子 (金沢大学大学院自然科学研究科) |

論文内容の要旨

申請者氏名 土屋 裕太

論文題目

カソードルミネッセンスによるジルコン結晶の放射線損傷評価

ジルコン(ZrSiO_4)は、地殻を構成する火成岩、堆積岩、変成岩ばかりでなく隕石からも広く見出される副成分鉱物で、物理化学的に耐性があるため風化変質に強く、地質時代を通して安定に存在する。また、U および Th などの放射性核種含有することから、U-Pb 放射年代測定の対象として重要な鉱物でもある。一般に、含有する U および Th からの放射線により、ジルコン自身の結晶構造は放射線損傷のためメタミクトを呈し（アモルファス化）、この程度はルミネッセンスに用いて視認される。したがって、U-Pb 年代測定において、ジルコンの成長ドメインを電子線照射励起ルミネッセンスにより評価することが必須となっている。しかし、ジルコンのルミネッセンス発光は、種々の要因が複雑に作用するため発光中心の特定や発光成分の定量評価は困難とされてきた。

カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) は、電子線を物質に照射した際にみられる発光現象で、その発現は物質に含まれる不純物元素の存在や結晶構造の乱れ（不完全構造など）を鋭敏に反映する。したがって、他の分析手段では困難な極微量不純物元素の特定や構造欠陥の検出・空間分布解析に活用が図られてきた。したがって、天然および合成ジルコン結晶に形成された放射線損傷を CL により検出し、CL 発現に関わる発光特性を明らかにするとともに、CL スペクトルの波形分離解析から発光中心を特定し構成する発光成分の定量評価を試みた。本学位論文では、次の三つの課題に取り組んだ。

(1) ジルコンの CL における電子線照射の影響

ジルコンの CL は偏光効果を強く受けることが知られている。また、CL 測定の最適条件設定のため照射電子強度（線量密度）および照射時間に対するジルコン CL の挙動変化を測定した。放射線損傷の程度（生成年代および U と Th 含有量）の異なる天然 4 試料、約 120 Ma と生成年代の古い Malawi (Mt. Malosa) 産単結晶ジルコン (MZ), 約 14Ma の屋久島花崗岩から抽出したジルコン (YZ), ~1 Ma と若い滝谷花崗閃緑岩から抽出したジルコン (TZ) および~0.8Ma の黒部川花崗岩から抽出したジルコン (KZ) を CL 測定に選定した。通常の場合で CL 測定した結果は、いずれの試料も UV-青色領域にブロードなバンドスペクトルがみられ、また生成年代の古い試料ほど黄色領域のブロードな発光が優勢であった。さらに、希土類元素がアクチベータとして発光したスペクトルピークも認められた。UV-青色領域のバンドスペクトルは、先行研究の結果を参考にジルコン生成時に形成された intrinsic な発光中心に帰属された。黄色領域の発光バンドは、生成年代が

古い試料ほど強度を増すことから、放射線損傷により生じた構造欠陥に起因すると推察された。電流密度を考慮しスキャンモードおよびスポットモードにより、電子線を0~1200秒の範囲で試料に照射し、CLスペクトルを計測した。MZおよびTZ試料ともに、スキャンモードでは電子線照射によりUV-青色領域および希土類元素に関与する発光強度の減衰が認められた。しかしながら、黄色領域のバンドスペクトルにおいては異なる傾向を示した。MZの黄色発光強度は、照射時間とともに増感したのに対し、TZは減衰を示した。一方、スポットモードによる電子線照射では、MZおよびTZの各発光中心は共に発光強度の減衰を示した。これらは、ジルコンの生成年代や放射性元素の含有量（メタミクト化の程度）により電子線照射効果の挙動が異なると推察された。ジルコンは、耐性があり外部作用に強い鉱物とされている。しかしながら、本結果からジルコンのCLは電子線照射（照射時間および密度）により大きな影響を受けることが明らかになった。したがって、ジルコンは結晶成長に伴うゾーニングを有し、スポット分析をすることでゾーニングごとのCLスペクトルを測定する機会が多いが、電子線の影響による黄色領域の発光強度変化が著しいことを十分に留意する必要がある。

(2) He⁺イオン照射した合成ジルコンのCL特性

放射線損傷の発光を帰属し発光成分を定量評価するために、放射線損傷を有しない合成ジルコン（SZ）を対象にして、 α 線の模擬したHe⁺イオンの照射実験を実施した。これら被曝線量既知の試料を用いCLスペクトルの波形分離解析により、放射線損傷による発光成分の特定と特徴化を試みた。He⁺イオン照射は、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所内のタンデム加速器を使用した。²³⁸Uの壊変により放出された α 線のエネルギーに合わせ4.0 MeVのHe⁺イオン（ 2.14×10^{-2} C/cm²）を合成ジルコンに照射した。カラーCL像観察結果から、未照射のSZは顕著な青色発光を示した。一方、He⁺イオン照射した全てのSZにおいて、放射線損傷特有な黄色発光が認められた。未照射SZのCLスペクトルは、UV-青色領域の310 nmおよび380 nm付近にブロードなバンドピークを示す。一方、He⁺イオン照射したSZは、黄色領域にブロードなバンドピークを発現し、UV-青色領域の発光は著しく減衰し消失した。He⁺イオン照射は、SZのCLに黄色発光の発現およびUV-青色発光の減少を起こした。したがって、放射線損傷によるメタミクト化は、本来有していたintrinsic中心の発光効率を低下させ、また放射線損傷に起因する欠陥中心の生成をもたらした。得られたCLスペクトルをガウス関数により波形分離解析を行った。これは、先行研究により構造欠陥などに起因する発光中心は電子格子相互作用（ $S > 5$ ）が強く、そのエネルギー単位の発光スペクトルピークはガウス関数で近似できることに基づいている。この結果、He⁺イオン照射した合成ジルコンから初めて黄色領域の発光成分（2.00 eVおよび2.16 eV）を検出できた。したがって、これらの成分は α 粒子による放射線損傷により生成された構造欠陥と推定された。2.00 eVの発光成分は放射線損傷によるFrenkel型欠陥およびSiO_mⁿ⁺系列の欠陥に帰属できた。一方、2.16 eVの発光成分は合成ジルコン形成時に生成された酸素欠損欠陥に起因しているにもかかわらず、He⁺イオン照射後に強度を増大させていることから、照射線量（被曝線量）および酸素欠損の両者に大きく関わっている。したがって、ジルコン結晶のCLスペクトルを波形分離解析することにより、黄色領域のバンドスペクトルから2.00 eVおよび2.16 eVの発光成分を定量評

価できれば、ジルコンの CL を用いた地質線量計への応用が期待できる。

(3) ジルコンの CL におけるアニーリング効果

ジルコンにおいて α 線、 γ 線およびフィッションに関係する放射線損傷誘起の構造欠陥は、アニーリングすることにより再結晶化し、解消することが知られている。特に、メタミクトの程度の低いジルコンは、放射線損傷誘起の構造欠陥に起因する CL 発光が顕著でなく、アニーリングによる再結晶化の研究対象になっていなかった。この点を考慮し、低メタミクトの MZ を用いアニーリング処理による再結晶化過程を CL により定量的評価した。MZ の定方位チップ試料を作製し、200~1200°C の温度範囲で 12 時間アニーリングした。カラー CL 像観察において、出発試料および ~300°C の処理試料からは、明るさに濃淡をもつ斑状の黄色発光が分散して認められた。400°C~600°C での処理試料は、淡い黄色発光が優勢ながら、一部に青色発光も認められるようになった。700、800°C では黄色発光は僅にとり、900°C 以上の処理試料からは黄色発光が認められず、均一な青色発光を示した。MZ の CL 分光分析の結果から、310 nm および 380 nm 付近に UV-青色領域のブロードなピークおよび、500 nm ~ 650 nm 付近に黄色領域のブロードなピークを確認した。また、475 nm、580 nm および 760 nm 付近に比較的鋭い発光ピークがみられた。アニーリング処理の結果から、UV-青色領域のブロードなピークは結晶成長時に生成される構造欠陥に、黄色領域のブロードなピークは放射線損傷による構造欠陥に、また複数認められた鋭いピークは希土類元素（主に Dy^{3+} ）による発光中心に帰属できた。ジルコンの CL スペクトルは、アニーリング温度の上昇に伴い UV-青色領域の発光強度増加、黄色発光の消滅、希土類元素による発光強度の増加を示した。希土類元素による発光の増感は、放射線損傷により Zr の配位子である酸素との結合が切断したため発光中心として働かなくなった希土類元素が、アニーリングにより再結晶化し結晶場が回復したことにより発光中心として作用できるようになったことが原因と推察できる。また、UV-青色領域のブロードなバンド発光強度は、アニーリング温度とよい相関を示す。この発光中心は結晶成長時に生成される格子結合の歪みにより発現するため、メタミクト化により結合が切断され、発光を示さなくなったためと考えられる。さらに、ガウス曲線による波形分離解析により、MZ から UV-青色領域の発光は 3.91 eV, 3.75 eV, 3.55 eV および 3.27 eV の四つの成分が検出できた。先行研究により報告された発光中心の値と矛盾しない。また、 He^+ イオン照射実験により帰属した発光成分の値を用いて、MZ のアニーリング処理試料について、黄色 CL 発光バンドの波形分離解析を行った。その結果、1.97 eV および 2.18 eV の発光成分を検出できた。さらに、これらの発光成分はアニーリング温度の上昇とともに、その強度が減衰することを明らかにした。

本研究において、天然のジルコンにみられる放射線損傷誘起の CL 黄色スペクトルから発光成分 (1.97 eV および 2.18 eV) の分離および帰属に初めて成功した。これらは、Frenkel 型欠陥および SiO_m^n 系列に関与する格子欠陥からなる。したがって、これら黄色発光を波形分離し成分を定量評価できれば、放射線損傷によるメタミクト化の程度を見積もれることが示された。さらに、 He^+ イオンを既知量照射した各種ジルコンを作製し、これらの二つの黄色発光成分を定量し α 線の線量応答を求めることができれば、ジルコンの CL を地質線量計として十分使用できる可能性が示唆された。従来から、ジルコンの CL

は U-Pb 年代のために分域を決める補助手段として用いられてきたが、今後は新たに線量計測やメタミクトの定量評価への応用が期待される。

発 表 論 文 :

A. 学術論文 (査読あり)

- 1) Y. Tsuchiya, M. Kayama., H. Nishido, and Y. Noumi (2015) Annealing effects on cathodoluminescence of zircon, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, Vol. 110, No. 6, 283-292.
- 2) Y. Tsuchiya, M. Kayama., H. Nishido, and Y. Noumi (2014) Electron irradiation effects on cathodoluminescence in zircon, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, Vol. 109, No.1, 18-22.

B. 国際学会発表 (査読有り)

- 1) Y. Tsuchiya, M. Kayama, H. Nishido, and Y. Noumi (2015) He⁺ ion implantation effect on cathodoluminescence of zircon. 4rd Asia-Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating including non-dating applications, Adelaide, Australia, Nov. 2015.
- 2) K. Ninagawa, M. Mishima, Y. Tsuchiya, N. Kusano, E. Yoshida, S. Ohgo, H. Nishido : Cathodoluminescence characterization of luminescent minerals in E-chondrite (Yamato86004). 21st General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA), Gauteng, South Africa, Sep. 2014.
- 3) Y. Tsuchiya, M. Kayama, H. Nishido and Y. Noumi : Annealing and radiation effects on cathodoluminescence of zircon. Japan Geoscience Union (JPGU) Meeting, Chiba, Japan, May. 2013.
- 4) M. Mishima, K. Ninagawa, Y. Tsuchiya, N. Kusano, E. Yoshida, S. Ohgo, and H. Nishido : Cathodoluminescence examination of the enstatite chondrite of Yamato 86004. 36th Symposium on Antarctic Meteorites, Tachikawa, Japan, Nov. 2013.
- 5) Y. Tsuchiya, H. Nishido, M. Kayama, and Y. Noumi : Cathodoluminescence of radiation-induced zircon. American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting, San Francisco, USA, Dec. 2013.

(その他 3 件)

C 国内学会発表 (査読無し)

- 1) 土屋裕太, 鹿山雅裕, 西戸裕嗣, 能美洋介 (2014) ジルコンのカソードルミネッセンスに及ぼすアニリングおよび放射線の影響. 日本地質学会, 第 121 年学術大会 (鹿児島大会) .
- 2) 土屋裕太, 能美洋介, 鹿山雅裕, 西戸裕嗣 (2013) 岡山県有漢-賀陽深成複合岩体のジルコン結晶形態. 日本地質学会, 第 120 年学術大会 (仙台大会) .
- 3) 土屋裕太, 鹿山雅裕, 西戸裕嗣, 能美洋介 (2012) 年代の若い花崗岩に産するジルコンのカソードルミネッセンス. 日本鉱物科学会 (京都大会) .
- 4) 土屋裕太, 能美洋介, 鹿山雅裕, 西戸裕嗣 (2012) カソードルミネッセンスを用いたジルコンの柱面における結晶成長観察. 日本地質学会, 第 119 年学術大会 (大阪大会) .

(その他 5 件)

審査結果の要旨

本論文の対象となっているジルコンは、地殻を構成する火成岩、堆積岩、変成岩ばかりでなく隕石からも広く見出される副成分鉱物で、物理的また化学的な風化や変質に高い耐性を持ち地質時代を通して安定に存在することから、生成時や変成過程の地質環境の履歴を推定する指標鉱物として重要である。また、UおよびThなどの放射性核種を含むことから、U-Pb 放射年代測定の対象として広く活用されている鉱物でもある。多くの場合、含有するUおよびThからの放射線により、ジルコン自身の結晶構造は放射線を受け損傷によりメタミクトを呈し（アモルファス化）、この程度はルミネッセンスに用いて視認される。したがって、U-Pb 年代測定や結晶化学的評価において、メタミクト化やジルコンの成長ドメインを電子線照射励起ルミネッセンス（カソードルミネッセンス：CL）により評価することが必須となっている。しかし、ジルコンのルミネッセンス発光は、種々の要因が複雑に作用するため発光中心の特定や発光成分の定量評価は困難とされてきた。本論文はカソードルミネッセンス（CL）を用いてジルコン結晶の放射線損傷による光物性ならびに結晶化学的性質へ及ぼす影響を定量評価したものである。

天然に産するジルコンのCLスペクトルを波形分離解析により、放射線損傷に起因する発光成分を黄色領域から見出した。さらに、放射性核種を有しない合成ジルコンに ^{238}U の壊変による α 線を模擬した He^+ イオンを照射し、得られた照射試料のCLスペクトルを解析した結果を基に黄色領域から放射線損傷による二つの発光成分(1.97 eV および 2.18 eV)を特定した。これらは、天然ジルコンにも認められることから、メタミクト化をもたらす放射線損傷は α 線によることを明らかにできた。次に、ジルコンのCLには多くの発光中心が関わっていることから、各発光中心の特性に基づき精緻なスペクトルの波形分離を行い、従来困難とされていた黄色領域における発光成分の分離ならびに詳細な帰属に成功した。これにより、放射線損傷による発光成分を不純物中心やintrinsic欠陥中心によるものとの違いを明確にし、さらにCLにより放射線損傷効果を定量評価する新たな方法を提案した。本研究において、天然のジルコンにみられる放射線損傷誘起による黄色CLスペクトルの二つの発光成分は、Frenkel型欠陥および SiO_m^{\bullet} 系列に関与する格子欠陥からなることを示し、メタミクト化の程度の違いによりCL発光メカニズムが異なることを解明した。また、アニーリング処理によるメタミクトの解消をCLスペクトル解析した結果は、黄色発光のスペクトルを波形分離し各々の成分を定量評価することができれば、放射線損傷によるメタミクト化の程度を見積もれることを示唆した。

これらの成果は、ジルコンCLを用いた地質線量計や変成過程における熱履歴の解明など新たな応用への道を拓くものである。いずれも独創的な研究内容であり既に国際学会などで発表するとともに学会誌に公表している。これらの点を踏まえ審査の結果、博士（理学）の学位を授与するのにふさわしい論文であると認めた。