

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

2016

岡山理科大学大学院

理学研究科

材質理学専攻

土屋裕太

Abstract

The present study contributes in clarifying emission mechanism of cathodoluminescence (CL) related to radiation damages (metamict) in zircon. For this purpose a variety of zircon with different degrees of radiation damage has been systematically studied. The results includes an evaluation of radiation damages by electron irradiation on zircon, CL characterization of He⁺ ion-implantated synthetic zircon, and an annealing effect on CL of radiation-damaged zircon as summarized below.

CL measurements of the zircon from Malawi (~120 Ma: MZ), Yakushima (~14 Ma: YZ), Takidani (~1 Ma: TZ) and Kurobegawa (~0.8 Ma: KZ) with different geological ages have been conducted to clarify polarization effect on various kinds of luminescence centers and electron-irradiation effects on the CL. Polarization of CL has been confirmed in the emissions related to both defect and impurity centers in zircon. Prolonged exposure of electron irradiation reduces CL intensities of broad bands related to intrinsic defect centers in blue region and those of narrow bands to Dy³⁺ activator, whereas CL intensity of the broad bands related to the metamictization in yellow region increases with a prolonged duration. Therefore, electron irradiation makes a different effect on the emission mechanisms of defect centers observed in the blue and yellow regions.

He⁺ ion implantation into un-doped synthetic zircon has been conducted to clarify the radiation-induced effects of alpha particles from radioactive nucleus (U and Th) as simulated to the metamictization in natural zircon. Unimplanted SZ shows an enhanced blue emission with broad bands between 310 and 380 nm, whereas implanted SZ has yellow CL with a broad band centered at around 550 nm. The former

emissions can be assigned to intrinsic centers formed as a primary structural defect in crystal growth process, and the latter emission should be derived from radiation-induced defects by α particle (He^+ ion). Therefore, yellow CL emission is closely associated with metamict zircon affected by a self-induced radiation. CL spectral deconvolution of un- and implanted SZ reveals two emission components at 2.00 and 2.16 eV in a yellow band. The emission component at 2.00 eV can be assigned to Frenkel-type and SiO_m^{n-} groups defects. The component at 2.16 eV has been recognized in both un- and implanted SZ, and increased by He^+ ion implantation, suggesting the dependence on radiation-induced damage related to metamictization in zircon.

Color CL images of the zircon (MZ) show mottled yellow CL emissions on a dull luminescent background by the annealing below 600 °C, and relatively homogeneous blue emissions above 800 °C. CL spectroscopy of the samples reveals a change of the luminescent features with an annealing temperature, and explains a variation of their colors and luminance observed a CL microscope. Emission bands at 310 nm and 380 nm in an ultraviolet (UV) to blue CL are assigned to intrinsic centers in host lattice, narrow peaks at 475 nm and 580 nm to Dy^{3+} impurity centers, and broad bands at 500 nm to 650 nm to Frenkel-type and SiO_m^{n-} groups defects. The former two show increases in emission intensities against annealing temperature, but the latter exhibits an increase in intensity up to 300 °C and a decrease above 300 °C to 700 °C. An increase in an annealing temperature leads to a reproduction of the intrinsic centers, which is responsible for an increase in UV–blue emission, in host lattice accompanied with a recrystallization from metamict state. An increase in the intensities of narrow peaks activated by Dy^{3+} impurities may result possibly from a recovery of ionization

due to the self-radiation and an energy transfer of other REEs to Dy^{3+} activator. A gradual increase in yellow emission bands up to 300 °C might be caused by a migration of the hole around a thermally-unstable lattice defect and/or activated impurities into a more stable site related to Frenkel-type and SiO_m^{n-} groups defects, whereas the yellow should be subsequently reduced due to an elimination of these defects.

Conclusively, CL in zircon sensitively reflects trace activator impurities such as REEs and many kinds of structural defects, which are difficult to be detected by any other methods. Yellow CL band with two emission components, which have been first identified in this study, should be closely related to radiation-induced defects formed during metamictization in zircon, and therefore, can be expected to be used for an estimation of the degree of metamictization and for a new geodosimeter.

目次

1. 緒言	・・・1
1.1. はじめに	・・・2
1.2. ジルコンの鉱物学的性質	・・・5
1.3. 放射線損傷	・・・7
1.3.1. 格子欠陥	・・・8
1.3.2. メタミクト化現象	・・・9
1.4. CLの原理	・・・12
1.4.1. ルミネッセンス (Luminescence)	・・・12
1.4.2. CLの発現	・・・13
1.4.3. CLの発光機構	・・・14
1.4.4. CLに影響を及ぼす要因	・・・16
1.5. CL測定装置	・・・18
1.5.1. 冷陰極型CL装置	・・・18
1.5.2. 熱陰極型CL装置	・・・20
1.5.3. スペクトル感度補正(校正)	・・・22
2. ジルコンのCL	・・・24
2.1. ジルコンのCL	・・・25
2.1.1. 不純物元素	・・・25
2.1.1.1. 希土類元素による発光中心	・・・27
2.1.2. 結晶内に存在する構造欠陥	・・・28
2.1.2.1. 構造欠陥による発光中心	・・・29
2.2. ジルコンのCLを用いた地球科学への応用	・・・36

3. 測定試料および測定方法	… 39
3.1. 測定試料	… 40
3.2. 試料処理	… 42
3.2.1. ジルコン結晶の抽出	… 42
3.2.2. 試料作製	… 41
3.2.3. He ⁺ イオン照射	… 44
3.2.4. 加熱処理	… 44
3.3. 測定方法	… 45
3.3.1. CL 像観察	… 45
3.3.2. CL スペクトル測定	… 45
3.3.3. 電子線照射実験	… 45
3.3.4. ラマン分光分析	… 46
3.3.5. XRD 分析	… 46
3.3.6. β線イメージング	… 46
3.3.7. γ線スペクトル測定	… 47
4. ジルコンの CL における電子線照射影響	… 48
4.1. はじめに	… 49
4.2. 電子線照射	… 50
4.3. ジルコンにおけるルミネッセンスの偏光	… 50
4.4. CL スペクトル測定	… 51
4.4.1. ジルコンの偏光	… 51
4.4.2. ジルコンの CL における電子線照射影響	… 52

4. 5.	まとめ	・・・62
5.	He ⁺ イオン照射した合成ジルコンの CL 特性	・・・63
5. 1.	はじめに	・・・64
5. 2.	イオン照射	・・・65
5. 3.	CL 測定	・・・65
5. 3. 1.	合成ジルコンの CL	・・・65
5. 3. 2.	He ⁺ イオン照射した合成ジルコンの CL	・・・69
5. 4.	まとめ	・・・75
6.	ジルコンの CL におけるアニーリング効果	・・・76
6. 1.	はじめに	・・・77
6. 2.	鋳物の放射線損傷	・・・78
6. 3.	アニーリング	・・・79
6. 4.	CL による放射線損傷評価	・・・79
6. 4. 1.	アニーリング実験	・・・79
6. 4. 2.	カラーCL 像観察	・・・82
6. 4. 3.	CL スペクトル分析	・・・85
6. 4. 3. 1.	UV-青色領域の発光スペクトルバンド	・・・88
6. 4. 3. 2.	希土類元素による CL 発光	・・・91
6. 4. 3. 3.	黄色領域の発光スペクトルバンド	・・・94
6. 5.	まとめ	・・・100

7. 総括	・・・101
謝辞	・・・108
引用文献	・・・109

第 1 章 緒言

1. 1. はじめに

ジルコンは、火成岩、変成岩および堆積岩または隕石など様々な岩石における副成分鉱物として広範に見出される。特に、酸性の火成岩中には普遍的に産出する。しかしながら、ジルコンは単なる副成分鉱物ではなく、生成時の地質環境や変成作用などの熱履歴といった外部作用による影響を保持することから、重要な指標鉱物の一つである。また、ジルコンは結晶成長時に放射性核種を容易に含有することが挙げられる。また、ジルコンは、物理的・化学的に耐久性があるため風化変質に強く、地質時代を通じて安定して存在することから U-Pb 放射年代測定に高い頻度で用いられている。その際、成長ドメインや累帯構造の観察と識別にカソードルミネッセンス (CL) が必須の分析手段として重要な役割を果たしている。特に、成長ドメイン (例えば、オシラトリーおよびセクター) などの分域構造を判別する必要性から CL は光学的観察の補助手段として使われている。一般にルミネッセンスの利用は、このような簡易的な観察への用途に限られることが多い。ジルコンの CL は、種々の不純物中心ならびに多様な構造欠陥に起因する発光中心の影響を受け大変複雑なものとなっており、通常の CL 像観察やスペクトル測定の結果から発現のメカニズムや発光性の特定などを行うことは難しい。

ここで扱う CL は、加速させた電子を物質に照射した際に放出される発光である。発光が生じる過程は、結晶構造や内存する構造欠陥ならびに不純物元素の存在などに大きく関与していることから、CL は他の分析手段では得られない物質固有の本質的な情報を提供してくれる。特に、走査型電子顕微鏡にカソードルミネッセンス測定装置を組み込んだ SEM-CL (Scanning Electron Microscopy Cathodoluminescence) は、物性物理学の分野において必要不可欠な分析手法として広く採用されている。半導体中の構造欠陥の分布、その機能解

析および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 の利用は、石英や炭酸塩鉱物からなる堆積岩の続成作用の解析や後背地推定、前述したジルコンの U-Pb 年代法適用のための累帯成長組織の観察、隕石構成鉱物のキャラクタリゼーションなど多岐にわたっている (e.g., Marshall, 1988; 塚本, 1994; 廣井, 2002)。例えば、堆積学研究分野では石英や炭酸塩鉱物のファブリック解析ならびに碎屑性ジルコンの sensitive high-resolution ion microprobe (SHRIMP) による極微小領域年代測定の際には不可欠な分析手段となっている。これら多くの場合、冷陰極型の CL 装置を用い光学顕微鏡と組み合わせ CL 像を撮影し、それを参考に岩石薄片を観察するものである。さらに CL スペクトル測定においても、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、定性的な取り扱いに限られる。ジルコンは、種々のアクチベータ元素が組み合わさって含まれ多くの不純物中心をもち、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に起因する発光中心など、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挙げられる。しかしながら、これまでジルコンのルミネッセンスに関し、発光メカニズムを詳細にした報告は数少ない。また、発光中心の帰属については、不純物をドーブした合成ジルコンを用いて単純化することにより求められてきているものの、未だ不明な点が多い。その一方で、天然のジルコンに関して自己誘起の放射線損傷による CL 発光について最近報告がなされるようになった (e.g., Götze et al., 1999; Nasdala et al., 2002; Gaft et al., 2005)。しかし、前述したようにジルコンの CL は多くの要因の影響を受けるため、特に放射線損傷についての効果は未解決な分野である。本研究では、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。特に、ジルコンの CL における電子線照射の影響、 He^+ イオン (α 線を模擬)照射した合成ジルコンの CL 特性、およびジルコンの CL におけるアニーリング効果について取り組んだ。

1. 2. ジルコンの鉱物学的性質

ジルコンは、 $ZrSiO_4$ の化学式をもつ珪酸塩鉱物の一種で、オルト珪酸塩 (Orthosilicate) に分類される。ジルコンは、正方晶系の空間群 $I4_1/amd$ を示し、格子定数は $a=6.607$, $c=5.984$ で、単位格子中に四分子含む (Finch et al., 2001)。ジルコンの結晶構造は、 SiO_4 四面体および ZrO_8 三角十二面体の構造単位から構成されている (Figs. 1-1 and 1-2)。Zr は、八つの O に囲まれ鎖状に結合した ZrO_8 三角十二面体をなす。Zr-O および O-O の各原子間距離は、2.13 および 0.27 である (Hazen and Finger, 1979)。 ZrO_8 三角十二面体は、[100]方向に沿ってジグザグにエッジ共有する。一方、 SiO_4 四面体は、 ZrO_8 三角十二面体同士のチェーン間に存在し、隣接する ZrO_8 三角十二面体の辺と O-O 結合を介して連結する。この構造単位の配列が、ジルコンの多彩な外形および{110}に沿う不明瞭なへき開の基になっている。ジルコンの外形は非常に変化に富んでおり、晶相は多様である。ほとんどすべてのジルコンは柱面 {100} および {110} と錐面 {101} および {211} からなる。柱面と錐面の面積の比率は変化が顕著であり、それらは母岩の化学組成ならびに生成温度に依存する (Pupin, 1980)。天然に産するジルコンは、常に不純物元素を含有する。大きなイオン (例えば、U, Th, Y, Hf および希土類元素) は、八配位の十二面体中の Zr と置換する。また Si は P に置換される (e.g., Hanchar et al., 2001)。したがって、多くの場合電荷補償を伴い ($Zr^{4+} + Si^{4+} = P^{5+} + REE^{3+}$) イオン半径が非常に近い REE^{3+} は Zr^{4+} と置換し、Photoluminescence (PL) および CL の発光現象を生じさせる。また、天然ジルコンにおける Zr サイトと互換性のある元素は Hf であり、Hf は Zr と同属元素として固溶体をなす (一般に $Hf/Zr < 3\%$)。完全固溶体を形成する場合は、ハフノン (hafnon: $HfSiO_4$) として存在する (Finch and Hanchar, 2003)。放射性アクチノイド系列 (U や Th など) の元素は、天然のジ

ルコン中によく認められる。ジルコン中に U は、最大 5000 ppm, Th は 2000 ppm 程度存在する (Hoskin and Schaltegger, 2003)。特にジルコンは、 Pb^{2+} を結晶成長時 (600 ~) に系外へ拡散排除し基本的に含有しないため、U/Th-Pb 年代測定法に適した鉱物である。U や Th は地質年代を通じて放射壊変を引き起こし、ジルコンは自己放射線損傷を受ける。その結果、天然に産するジルコンは、原子配列が乱れた箇所では光の吸収が起こり、ジルコンの色が変化し無色・褐色・黄色・灰色・紫色・緑色などを示す。また、放射線損傷により、ジルコンは最終的にアモルファスとなる。

火成起源および合成ジルコンはともに、オシラトリーおよびセクター成長ゾーニングを示す。成長ゾーニングは、元素濃度の偏りが原因で発生する。例えば、オシラトリーゾーニングは、異なる不純物元素 (例えば、希土類元素) およびその含有する濃度を連続的に変化して結晶成長した結果である。この種のゾーニングは、後方散乱電子 (back scatter electron: BSE) 像において直接検出できない。放射線損傷などによる構造欠陥に起因するゾーニングも認められている (e.g., Nasdala et al., 2002)。

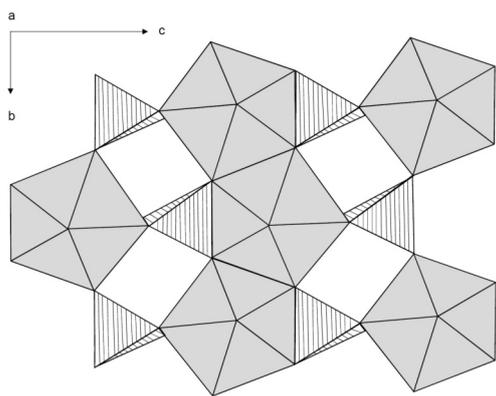


Figure. 1-1
Projection of zircon structure on (100), showing the chain of alternating SiO_4 tetrahedra (hatched) and ZrO_8 triangular dodecahedra (shaded) (modified after Cesbron et al., 1995).

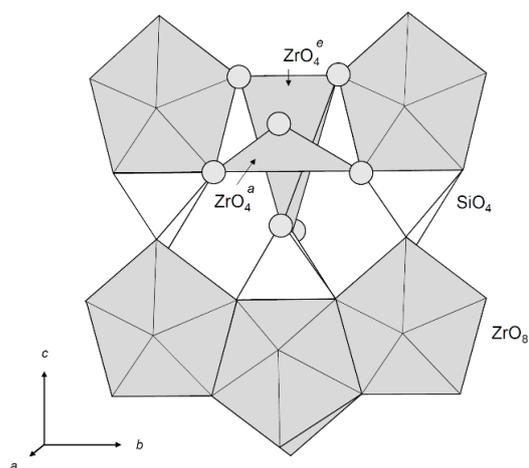


Figure. 1-2
View of zircon structure projected on (100); same orientation as Fig. 1-1, illustrating extended (ZrO_4^e) and compressed (ZrO_4^c) tetrahedral (modified after Rios et al., 2000).

1.3. 放射線損傷

鉱物における放射線被曝により生じる様々な影響は、ジルコンについてよく研究されている (e.g., Ewing et al., 1987; Murakami et al., 1991; 村上, 1993; Hanchar and Hoskin, 2003)。ジルコン中の放射性核種 (U や Th) から壊変により放出される放射線 (α -, β -, γ 線など) は、ジルコンを構成している原子に作用し、種々の放射線損傷を形成する。例えば、 α 粒子 (^4He) は物質の中を進む際、原子から電子をはじき出して電子と陽イオンとのイオン対を生成し (電離作用)、また原子中の電子の軌道を変えてエネルギー状態を高める (励起作用) などの現象がみられる。さらには、原子 (主に酸素原子) を格子からはじき出し構造欠陥を作ることもある。これにより、ジルコンの結晶は格子間隔に変化をきたし、比重、光学的性質、硬度ならびに溶解性などさまざまな性質に影響を及ぼす。このような変化は、一般に放射線損傷と呼ばれる。ここで、 α 粒子が物質中を進むことができる距離 (飛程) は、粒子のエネルギーと物質の種類 (特に密度) により変化する。また、放射性核種は周囲の鉱物にまで放射線損傷を与える。放射線損傷は自己構造を壊すだけでなく、理論的に飛程の範囲であればその影響を及ぼす。例えば、黒雲母、石英や長石類中に放射性鉱物を含んだ際、それを中心としてハ口と呼ばれる同心円状の変色が認められる。ハ口の大きさや変色の程度は、中心の放射性鉱物の生成年代や放射性核種の含有量に関係する。

放射線損傷は、通常物質が受けた放射線総量 (総被曝線量) に比例する。したがって、照射を受けた時間が長いほど物質は、大きな損傷を受けることになる。また、線量が多ければ多いほどその生成確率も大きくなる。つまり、放射線によりジルコンに生じた損傷の度合いを評価することにより、ジルコンが生成してからの総被曝線量を推定することが可能となる。しかしながら、鉱物

の放射線損傷は結晶中の不純物元素の種類や外部からの影響(例えば、熱など)によって変化するため(e.g., Nasdala et al., 2002)、この方法による年代測定は未だに確立していない。一方で、放射線は格子の原子を格子間位置にはじき飛ばし、空格子点と格子間原子の対をつくる。格子を構成する原子内の電子準位として価電子帯よりかなりエネルギーの高いところに比較的安定な電子トラップ準位が存在し、これにより不対電子をつくる。熱ルミネッセンス(Thermoluminescence: TL)および電子スピン共鳴(Electron spin resonance: ESR)は、これら不対電子の計測を応用した年代測定法である。

1.3.1. 格子欠陥

格子欠陥とは結晶内に存在する格子の配列の乱れをいう。その形状から、点欠陥・線欠陥・面欠陥がある。点欠陥には、例えば、空孔(空格子点)、不純物原子や格子間原子などが挙げられる(Fig. 1-3)。空孔による欠陥は、格子点の原子が欠けている場合、原子の欠けた格子点を空孔といい、Frenkel型欠陥およびSchottky型欠陥がある。Frenkel型欠陥では、原子が格子点から離れ格子点ではない隙間に入り込んだ状態となり、空孔ができる。ジルコンからはFrenkel型の構造欠陥が報告されている(e.g., 村上, 1993)。また、Schottky型欠陥は、原子が格子点を離れ結晶表面に移動し、空孔ができる。不純物原子による欠陥は、結晶の格子原子とは異なる原子が、置き換えることによってその周辺に歪みを生じさせる。また格子間原子による欠陥は、格子点でないところに原子が入り込むことをいう。格子間隔を広げるためその周辺に歪みを生じさせる。



Figure. 1-3 Schematic view point defects of various types, (left) ideal crystal structure, (right) (e.g., vacancy, self-interstitial atom, substitutional impurity atom, interstitial impurity atom).

1. 3. 2. メタミクト化現象

放射線の照射量の増加とともに結晶構造の破壊が進み、鉱物の外形や化学組成を変化させないものの、光学的観察や X 線測定において、全く結晶としての性質を示さなくなる（アモルファス化）ことがある。この状態は、メタミクトと呼ばれ、ジルコンをはじめ含放射能鉱物（例えば、閃ウラン鉱、燐灰ウラン鉱およびモナズ石など）にしばしば認められる。放射線損傷同様に、メタミクト化の原因は α 崩壊によるものが大きい。放射壊変の際、親核種から α 粒子（ ${}^4\text{He}$ ）および α リコイル（ ${}^{238}\text{U}$ やその娘核種が α 崩壊した際に残った原子）がそれぞれ逆方向に飛び出す。 α 粒子は $10\ \mu\text{m}$ 程度移動して、また α リコイルは $10\ \text{nm}$ 程度移動して停止する。 α 粒子は飛程周辺の原子をイオン化しエネルギーを失い、飛程終端付近では数百の原子を動かす、Frenkel 型欠陥を形成する。一方、 α リコイルは、自身はあまり移動しないが弾性散乱によるエネルギー消失に伴い、数千の原子を動かす。また周辺に Frenkel 型欠陥をつくる。こ

のような欠陥の形成による、原子のシフトにより、結晶の歪みや結晶構造の非秩序化が起こり、密度や屈折率等のマクロな性質の変化から格子縞等のミクロな性質の変化まで観察できるようになる。これには、透過電子顕微鏡法 (TEM, 高分解能透過電子顕微鏡法: HRTEM)、電子プローブ X 線微小分析法 (EPMA)、赤外線分光法 (IR)、ESR 法などによりメタミクト化の機構解明に大きな役割を果たした (村上, 1993)。また、Weber et al. (1981) は、 UO_2 の格子定数の変化を異なる線源別 (α 粒子、 α リコイル、自発核分裂) に評価し、 α 粒子による効果が最も大きいことを示した (Fig. 1-4)。村上, (1993) は、密度や格子定数の変化を知る指標となる照射線量を試料 1 mg 当たりの α 崩壊数として、照射線量 D (alpha-decay events/mg) で示した。

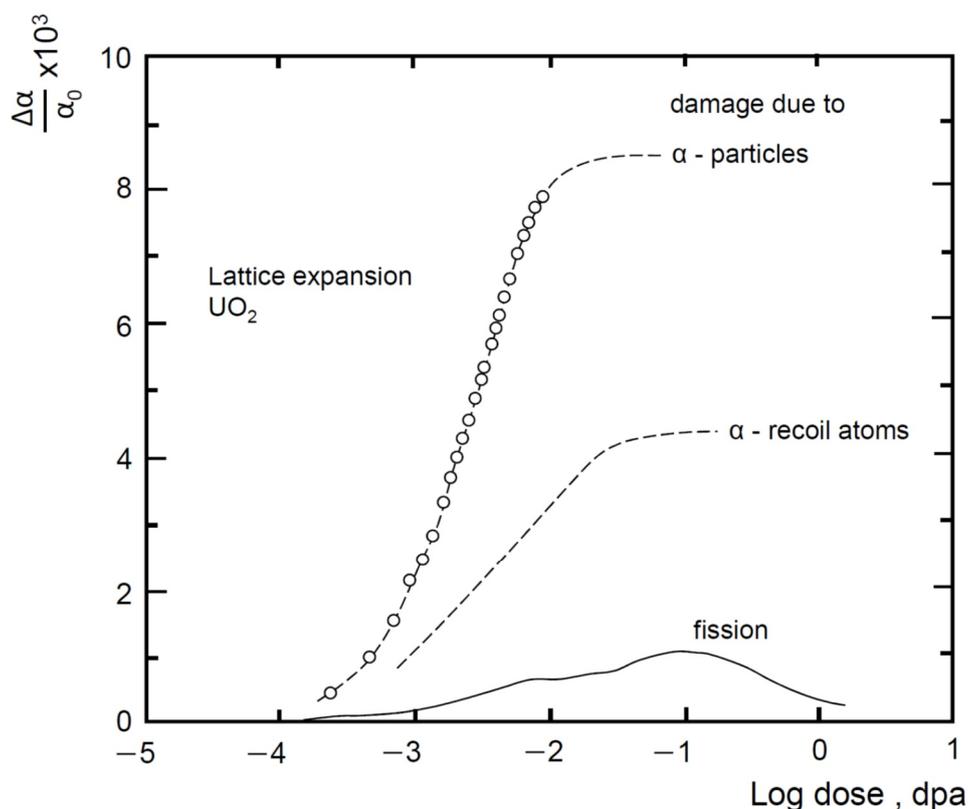


Figure. 1-4 Effects of dose sources on change in unit cell parameter for UO_2 (modified after Weber . 1981).

$$D = 8N_1 [\exp (a_1t)-1] + 7N_2 [\exp (a_2t)-1] + 6N_3 [\exp (a_3t)-1]$$

N_1, N_2, N_3 (原子数/mg) はそれぞれ試料 1 mg 当たりの現在の $^{238}\text{U}, ^{235}\text{U}, ^{232}\text{Th}$ の原子数、 a_1, a_2, a_3 (1/年) は $^{238}\text{U}, ^{235}\text{U}, ^{232}\text{Th}$ のそれぞれの崩壊定数、 t (年) は試料の年代である。なお、自然での存在比より、 N_1 は N_2 の 139 倍とする。メタミクトにおいて、遷移帯 (transition zone) と呼ばれる鉱物の性質が急激に変化する照射線量領域が知られている (Fig. 1-5)。ほぼすべての物性の変化は、ジルコンの場合、遷移帯付近の 10^{15} alpha-decay events/mg 付近の領域においてのみ起こる (村上, 1993)。

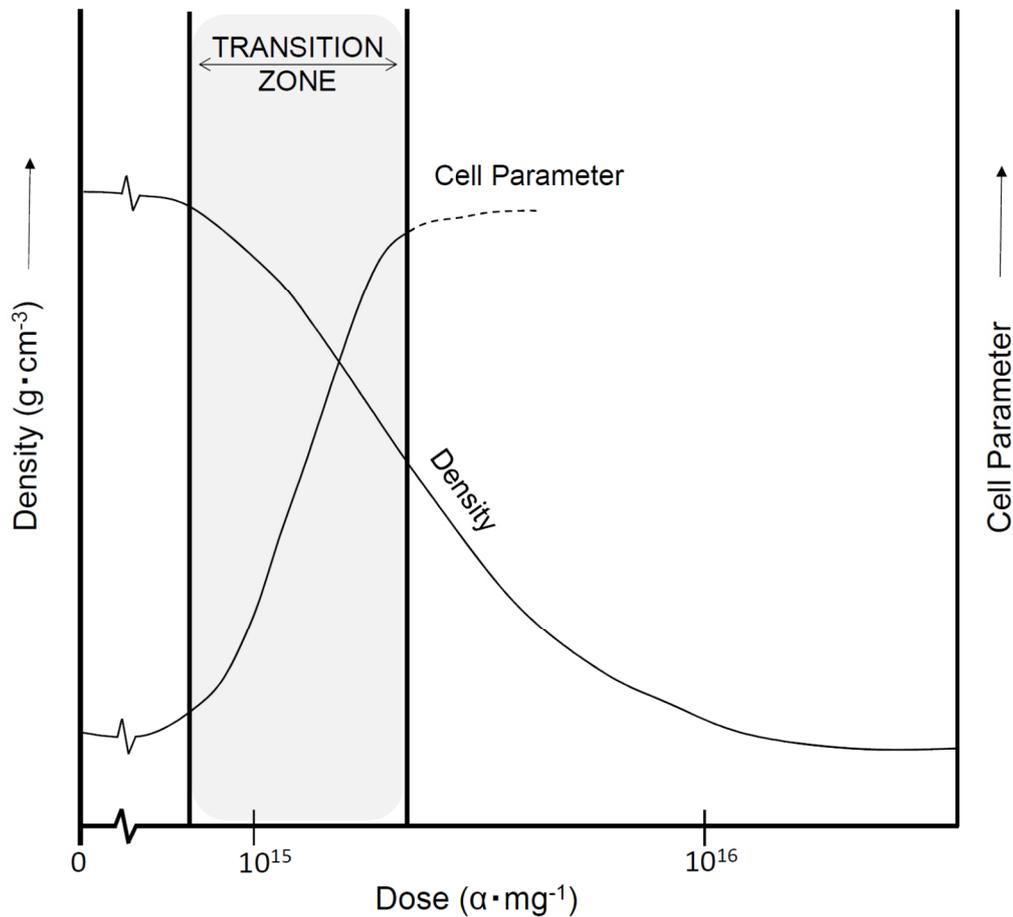


Figure. 1-5 Schematic representation demonstrating changes in density and unit cell parameter as a function of alpha-decay dose. Most of the changes appearing during metamictization occur in the transition zone, 10^{15} to 10^{16} alpha-decay events/mg (modified from Lumpkin and Ewing, 1988).

1. 4. CL の原理

1. 4. 1. ルミネッセンス (Luminescence)

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として放出される形で表れるものをいう。ただし、熱輻射（黒体輻射）は除く（e.g., Marfunin, 1979; Marshall, 1988; Pagel et al., 2000）。

各原子には、一つの基底状態と多くの励起状態が存在する。電子は、外部からエネルギーを受け取らない限り基底状態に留まっている。しかし、外部からエネルギーを与えられることで、電子はそのエネルギーを吸収し励起状態に遷移する。励起した電子は、安定化のために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際、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。

ルミネッセンスは、蛍光と燐光とに区別される。外部からのエネルギーと同時に瞬間的に起こる光の放出を蛍光 (fluorescence) という。これは外部からのエネルギーを止めると同時にその発光は止む。一方、燐光 (phosphorescence) は、外部からのエネルギーを止めた後も持続して光の放出を行う現象をいう。蛍光は、外部からのエネルギーを取り除いてから 10^{-9} 秒以内に光の放出が止むもの、また、燐光は、光の放出が 10^{-9} 秒以上持続するものと大別される（e.g., Marshall, 1988; Pagel et al., 2000）。しかし、蛍光と同じ状態間の遷移に由来するにも関わらず、発光寿命が長い遅延蛍光と呼ばれる現象もある。量子光学においては、分子の場合では発光過程の始状態と終状態のスピン多重度が同じものを蛍光といい、そうでないものを燐光という。スピン多重度が異なる遷移、たとえば三重項状態と一重項状態間の遷移は、禁制であるため発光寿命は長い。

結晶では分子と異なり、スピン多重度の特定が困難であるため、発光の寿命が発光過程の遷移確率で決まっているものを蛍光、励起されてから発光過程に移るまでの遷移確率で決まっているものを燐光という (e.g., Yacobi and Holt, 1990)。

ルミネッセンスは、物質に与えるエネルギーの違い (励起源の違い) によって分類される。代表的なルミネッセンスとその地球科学への応用例を Table 1 にまとめた。

Table 1. Various types of luminescence and its application to geoscience.

Luminescence type	Excitation source	Examples of application to geosciences
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: IL	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
摩擦ルミネッセンス Triboluminescence	岩盤応力	地震予知、防災

1. 4. 2. CL の発現

CL とは、物質中の電子が電子線照射によるエネルギーを吸収して励起状態となり、光としてそのエネルギーを放出して基底状態に戻るときの発光現象

である。物質に電子線を照射すると、入射電子のエネルギーは主に熱に変わり、さらに様々な信号も発生する。例えば、オージェ電子(auger electrons)、二次電子(secondary electrons)、後方散乱電子(back-scattered electrons)、X線(X-rays)や光(visible light, ultraviolet and infrared)などである。

二次電子像は、数 10 eV 以下のエネルギーを有し、光の反射や散乱と類似しているため、形態観察に適しており二次電子像(SE, SEM image)として用いられる。反射電子の信号は、試料を構成する元素の平均原子番号に依存するため擬似組成像として反射電子像(BS, BSE image)が用いられる。X線には、連続X線と元素固有のエネルギーをもった特性X線がある。このため、特性X線は元素分布の視認化に用いられる。オージェ電子は、外殻電子が原子から飛び出したもので、電子の外殻の情報を有しているために原子価数の同定に利用される。

CLは、試料中に存在する含有物や構造欠陥を鋭敏に反映するため、不純物元素の検出や構造欠陥の原因を究明する目的としてよく用いられている。励起源となる加速電子を数 10 nm 以下に絞ることができるため、微小領域の物性評価に適している。例えば、物質に累帯構造が見られる場合、各累帯箇所での CL スペクトル測定を行うことにより、微小部の欠陥濃度や組成の揺らぎなどの情報を得ることができる。また、ppm オーダーの極微量の不純物元素を検出できるため、蛍光物質や光デバイスの機能解析などの分野に近年よく活用されている。加速電圧は、数 10 keV の大きなエネルギーを有しているため、バンドギャップ幅の大きな試料(絶縁体)の研究にも有効である。

1. 4. 3. CL の発光機構

固体を研究対象とする場合、ルミネッセンス発現は、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、周囲の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、これらはルミネッセンスの原因の要素になっている。ルミネッセンスの発現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、Figure 1-6 に示すようなバンド・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。しかし、そのような純粋な結晶が生成する理想状態は自然界には存在しない。言い換えれば、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を持ってい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ときに、伝導帯には自由電子が、価電子帯には自由正孔ができる（過程 1）。自由電子と自由正孔は、それぞれ伝導帯と価電子帯を自由に移動することができ（過程 2、3）、この自由電子と自由正孔が再結合したとき、そのエネルギー差に相当する波長の光が発せられる（過程 4）。過程 1 によってできた自由正孔が価電子帯中を移動しているとき、発光中心に捕獲される場合がある（過程 5）。それにより、伝導帯には自由電子が残り、この自由電子とイオン化した発光中心が再結合したとき、そのエネルギー差に相当する波長の光が放出される（過程 6）。また、電子が発光中心の基底状態から直接伝導帯に上がり、これにより生じた自由電子とイオン化した発光中心が再結合する過程がある（過程 7、8）。伝導帯に上がった電子が伝導帯の底から、極浅い所にある電子状態（トラップ）に一度捕獲され、外部から何らかの形でエネルギーを吸収し（例えば、熱エネルギー）、

再び伝導帯に上がり再結合する過程もある（過程 9、10）。また、電子が伝導帯まで上がらずに再結合する場合もある（過程 11、12）。過程 11、12 は、多くの場合不純物中心が寄与している。

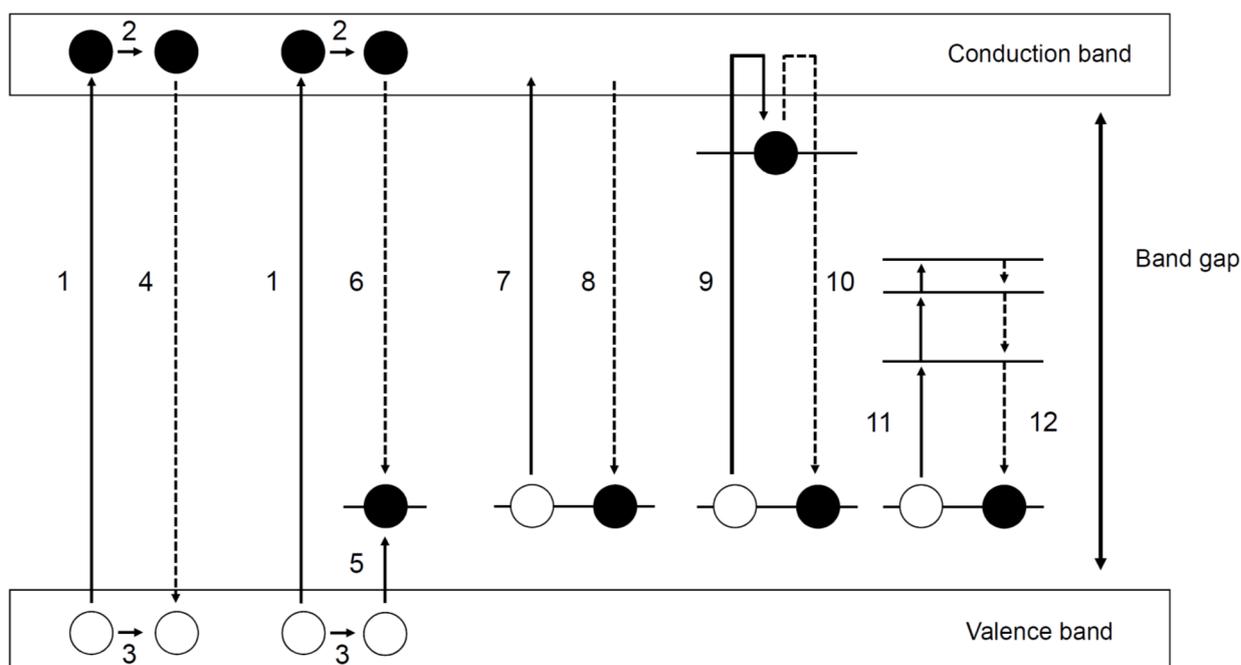


Figure. 1-6 Schematics of the transitions of holes and electrons between energy levels in band model (white circle is positive hole and black circle is electron) (modified after Ikenaga et al.,

1. 4. 4. CL に影響を及ぼす要因

ルミネッセンスは、主に ”intrinsic luminescence” と ”extrinsic luminescence” に大別される。 ”intrinsic luminescence” は、結晶に内存する構造欠陥、例えば、非化学量論組成や不完全構造など外部因子に依存しないその物質自身の固有の特性によるもので、 ”extrinsic luminescence” は、結晶内に含まれる不純物元素、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の外部因子に依存するを指す。実際のルミネッセンスに影響を及ぼす主要因は、結晶内に含まれる不純物（おもに遷移金属元素と希土類元素）、結晶

に内存する構造欠陥および試料温度の三つである (Marshall, 1988; 塚本, 1994; 奥村, 2005)。

ジルコンにおける CL に影響を及ぼす要因は、第 2 章に詳述している。

1. 5. CL 測定装置

CL 装置には、電子線の照射源である電子銃が冷陰極型か熱陰極型であるか、また、CL の検出を光学的に行うか、もしくは分光器を組み込んだ走査型電子顕微鏡 (SEM) によるかによって異なるタイプの装置がある (Marshall, 1988; 塚本, 1994; Boggs and Krinsley, 2006)。以下に、冷陰極型および熱陰極型 CL 装置の一般的な特徴を記すとともに、本研究に使用した CL 装置の特性について述べる。

1. 5. 1. 冷陰極型 CL 装置

冷陰極型 CL 装置は、地球科学分野で最も多く利用されており、少なくとも 2 種類 (Nuclide 社, Technosyn 社) の冷陰極型 CL 装置が市販されている。いずれも、光学顕微鏡 (偏光顕微鏡や実体顕微鏡など) に電子照射源の電子銃を取り付けた簡便なものである。顕微鏡の対物レンズを長焦点タイプに変更することによって、試料マウント部への真空チャンバーおよび電子銃の装置を可能にしている。真空チャンバー内は低真空状態であり、試料に照射された電子線の電荷は真空チャンバー内のガスにより運び去られることにより、放電される。冷陰極型 CL 装置は、加速電圧 5-15 kV で使用されることが多く、炭酸塩鉱物や長石などの低加速電圧・低電流密度で比較的明るいルミネッセンスを発生する鉱物の観察に適している。

冷陰極型 CL 装置の利点は、操作が容易であることや、光学顕微鏡像観察と CL 像の対比が広域で可能であることである。その反面、電流値が真空度に依存するために電子線密度を一定にすることは難しく、発現する CL の強度にむらが生じることや、電子線を絞ってもビーム径が数 mm 程度以上であり微小部領域や複雑な組織、微弱な CL の観察に適さないこと、またスペクトル測定も行えないことが欠点としてあげられる。本研究では冷陰極型 CL 装置は、

Nuclide 社製の冷陰極型 CL 装置 Luminoscope ELM-3R を使用した (Fig. 1-7)。

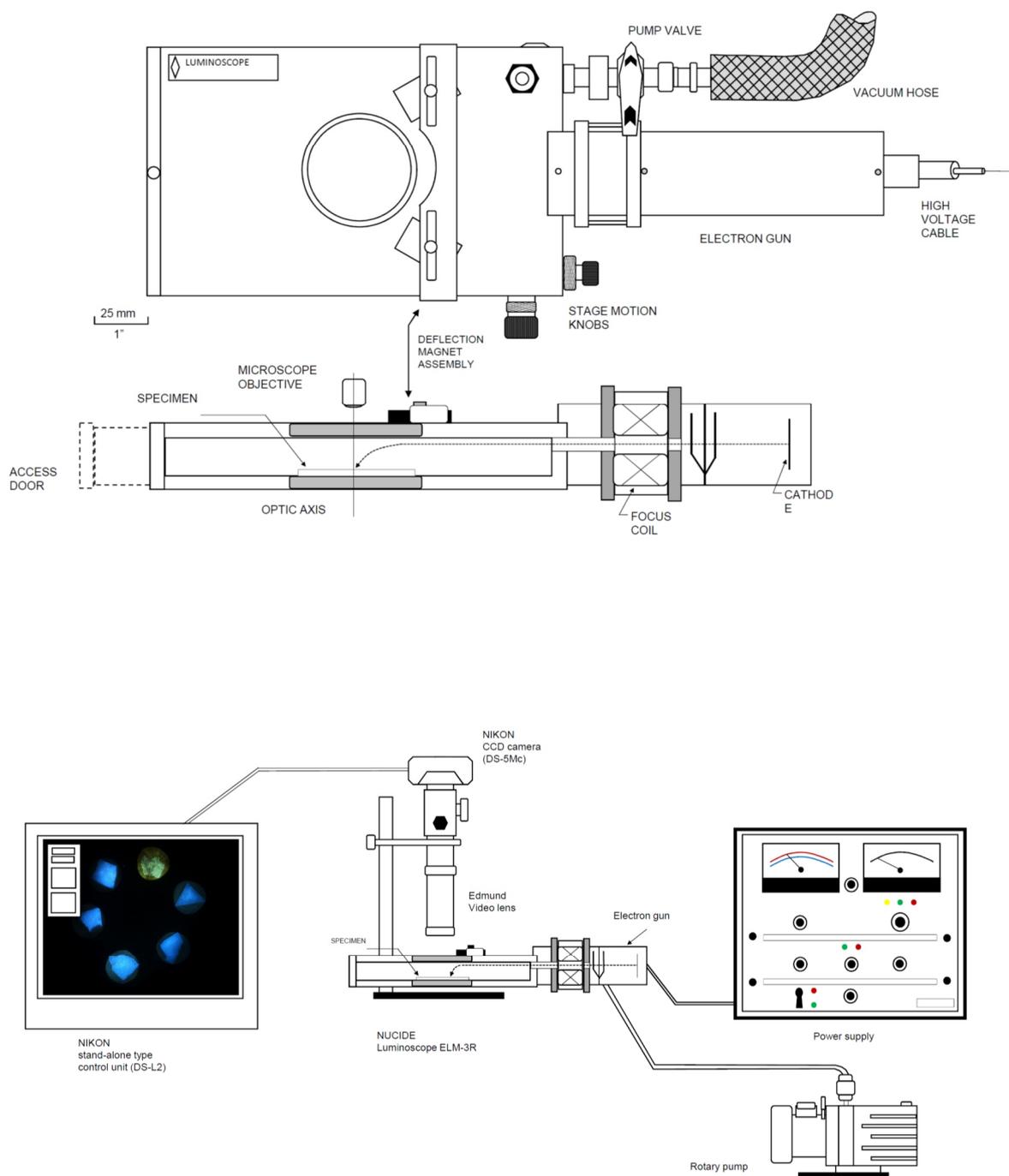


Figure. 1-7 Schematic diagram of cathodoluminescence microscope (Luminoscope ELM-3R) system.

1. 5. 2. 熱陰極型 CL 装置

熱陰極型 CL 装置は、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM) や電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyser: EPMA) の電子線を照射線源とし、分光装置や光電子増倍管を装着することにより、CL 像観察や分光スペクトル測定を行う装置である。熱陰極型 CL 装置は、電子顕微鏡を用いていることから、微小部領域からの CL 観察が可能であり、 μm 単位の点分析をすることが可能である。また、スペクトル分析も行える上で、CL 像と二次電子像や反射電子像との対比が同時に可能であるなど多くの利点をもつ。しかし、広い視野範囲を走査できない。また光電子増倍管を用いて得られる CL 像は白黒濃淡画像としての記録しかできない。

本研究には、岡山理科大学総合機器センターに設置されている熱陰極型 CL 装置 : SEM-CL を使用した。この CL 装置は、走査型電子顕微鏡 (日本電子社製 JSM-5410) に回折格子分光器 (Oxford Instruments 社製 Mono CL2) を組み込んだものである (Figs. 1-8 and 1-9)。以下、この装置を SEM-CL と称すこととする。この SEM-CL は、試料室へ他のデバイスを容易に装着できる構造を有し、大型の試料台も取り付けられている。また、電子光学系部と試料室を作動排気することにより低真空下での無蒸着試料の観察も可能にしている。

電子線照射により試料表面から発せられる CL は、放物面鏡で集光しファイバーなどを介さず直接分光器に導かれる。この放物面鏡ユニットの上面には、 1.2 mm の電子線照射孔を有し、ポールピースとの間隔は 1 mm であり、光学的焦点位置でのユニットの下面と試料表面とは 1 mm の作動距離になるように設置されている。鏡面はアルミニウム蒸着が施されており、集光効率は 75% 以上である。結果、得られる CL をほとんど損失なく集光することができる。このため、高感度・高分解能の分析を行うことが可能である。また、分光器は

焦点距離 0.3 mm、F 値 4.2、分解能 0.5 nm を有する 1200 grooves/mm (可視領域) と 600 grooves/mm (赤外領域) の 2 つの回折格子が用いられ、分光波長範囲は 300 nm ~ 800 nm と広い。分光された CL は、光電子増倍管 (photomultiplier tube: PMT) を用いたフォトンカンティングによりデジタルデータとして取得される。

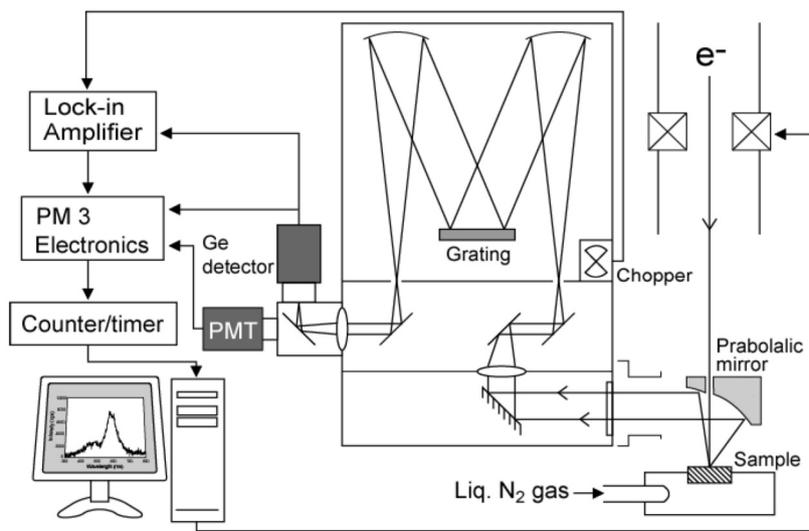


Figure. 1-8 Photograph (a) and schema (b) of SEM-CL instruments at Okayama University of Science.

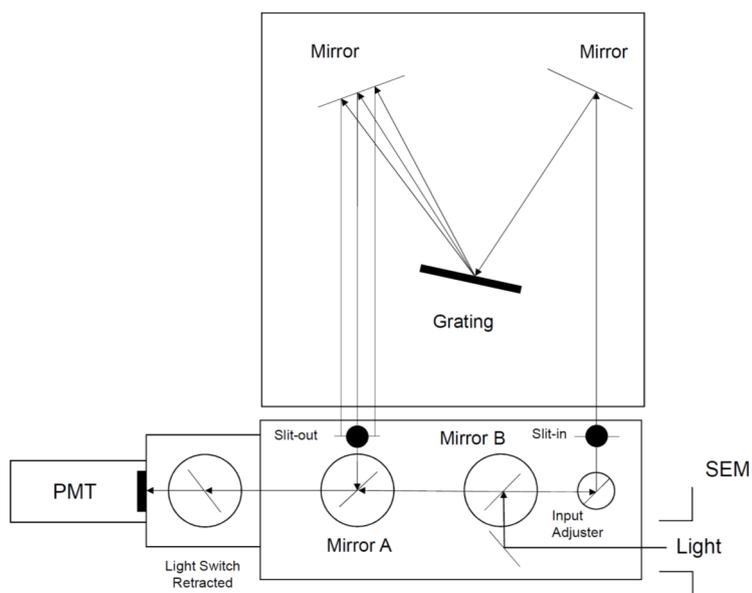


Figure. 1-9 Schema of monochromator (Oxford instruments: Mono CL2).

1. 5. 3. スペクトル感度補正(校正)

分光された CL の検出には、一般に可視領域では PMT を用いる。この PMT には、短波長側に入射窓材質、長波長側に光電面材料によって様々なタイプのものがある。現在、岡山理科大学総合機器センターの SEM-CL に使用している PMT は、浜松ホトニクス社製のヘッドオン型光電子増倍管(Hamamatsu R2228) である。検出可能な波長範囲は 300 nm ~ 900 nm である(池永ほか, 2000)。PMT の光電面は入射光を光電子に変換するが、その交換効率はすべての波長領域において一定ではない。そのため、標準光源を用いた感度補正が必要となる。

SEM-CL により得られた CL スペクトルにおいて、発光バンドの強度や形状は光電子増倍管、分光器ならびに検出器装置の性能に大きく依存する(e.g., Barbarand and Pagel, 2001)。スペクトル補正は、定性および定量的に CL を評価する上で必要不可欠である。特に、他の研究室等で得られた結果との比較を行う上でも重要である。例えば、半導体材料である硫化亜鉛(ZnS) の場合、補正後の SA (self-activated) 発光バンドのピーク位置は補正前と比較して長波長側へ 25 nm もシフトすることが知られている(Yacobi and Holt, 1990)。

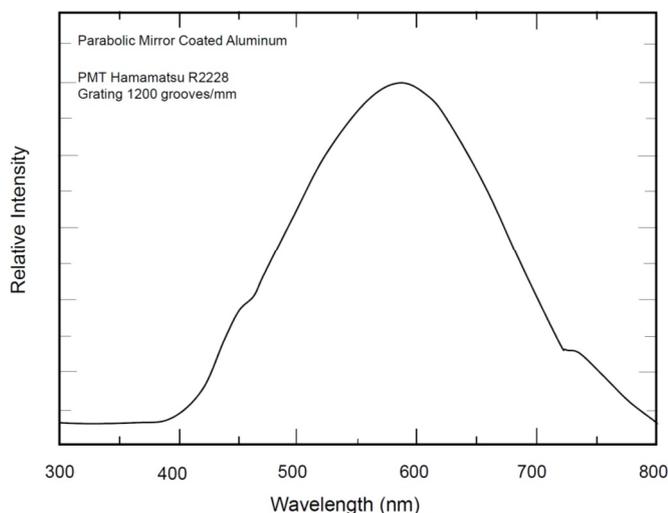


Figure. 1-10 Instrument response curve for the CL measurement system (SEM-CL).

SEM-CL のスペクトル感度は、Eppley Laboratory 社製の Quartz Halogen Lamp を用いて決定した。最高感度は 550 nm 付近に有しており、400 nm 以下の可視域と紫外域の境界付近、また赤外領域の 800 nm 付近ではその感度が 1/10

程度に減少する。これは、光電子増倍管（Hamamatsu R2228 PMT）の性能を直接反映したものである。440 nm ~ 450 nm および 720 nm ~ 730 nm には、“Wood’s anomalies”と呼ばれるステップが認められる（Fig. 1-10）。これは、回折格子に起因するもので、補正を行わない場合においてこのステップのために単一のバンドスペクトルがダブルレットなピークとして誤認されることがある（e.g., 奥村, 2006; Okumura et al., 2006）。本研究においては、得られた全ての CL スペクトルデータを回折格子および PMT の感度補正を行った。

第 2 章 ギルコンの CL

2. 1. ジルコンの CL

ジルコンのルミネッセンス研究は、励起源を異にした方法 (PL, CL, Ionluminescence : IL など) を用いて行われてきた (e.g., Nasdala et al., 2002; Finch et al., 2004; Gaft et al., 2005)。これらの研究は、発光成分およびその分布などの有用な情報を提供してくれ、また、ESR および二次イオン質量分析 (secondary ion mass spectrometry : SIMS) により不純物元素の検出ならびに濃度について情報が得られる (e.g., 糟谷ほか, 1990; Laruhin et al., 2002; Nasdala et al., 2003; Finch et al., 2004)。しかしながら、ジルコンのルミネッセンスに関する、報告は数少ない。特に、発光中心の帰属については合成ジルコンを用いてなされているものの、不明な点が多い。大きな理由として、ジルコンのルミネッセンス発光は、種々の発光中心が多く存在しまた競合することから、発現のメカニズムは大変複雑になっていることが挙げられる。

前述したように、ルミネッセンスに影響を及ぼす要因として最も重要なものは、結晶に内存する構造欠陥、結晶に含まれる不純物および試料温度である。ここでは、ジルコンの CL におよぼす要因を述べるとともに、これまでの研究において得られた発光中心の帰属について概説する。

2. 1. 1. 不純物元素

結晶に含まれる不純物元素、主に遷移金属元素および希土類元素などは、発光成分やキラー中心となり、そのルミネッセンスは“extrinsic luminescence”と呼ばれる。特に、本研究の対象であるジルコンにおいて、これらの働きは極めて著しく、不純物元素は、発光への関与の仕方から、吸収エネルギーをルミネッセンスとして発光するアクチベータ (activator)、吸収エネルギーをアクチベータに伝達するセンシタイザー (sensitizer)、吸収エネルギーを主に熱エネ

ルギーとして放出するクエンチャー (quencher) に区分される (Fig. 2-1) (e.g., Marshall, 1988; 池永ほか, 2000)。

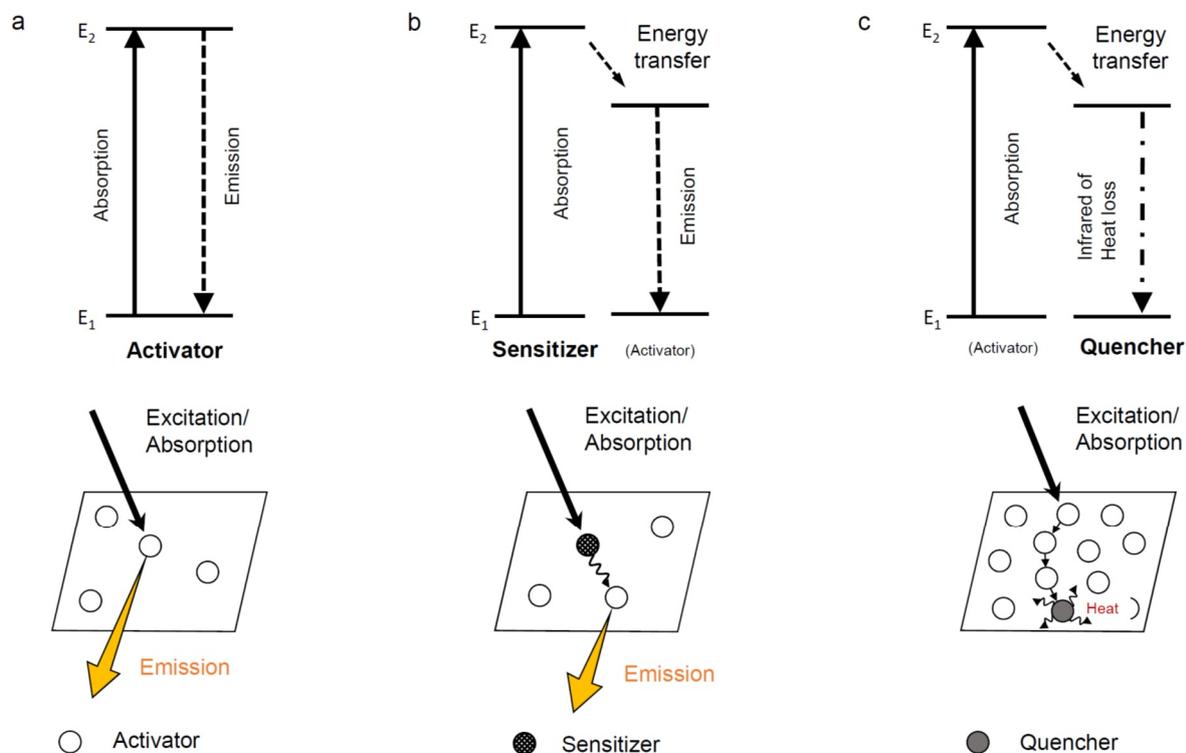


Figure. 2-1 Schematics of the models of activator, sensitizer and quencher. (a) activator changes absorbed energy into CL emission, (b) sensitizer transfers a part of absorbed energy into activator, and (c) quencher converts absorbed energy into heat of infrared emission (modified after Machel et al., 1991; Ikenaga et al., 2000).

これらの不純物元素の発光過程は、結晶の主成分、結晶構造および元素の種類などにより大きく異なり、また、ルミネッセンスの発現と発光強度は、一般的に、このような働きをする元素の種類と濃度によって大部分が決定される。ルミネッセンスの発光強度は、通常発光中心の濃度が増加するにつれて大きくなり、一定濃度以上になると急激に発光強度の減少する現象が認められる。これは濃度消光 (concentration quenching) と呼ばれ、エネルギー伝達や交差緩和が原因と考えられている。アクチベータ、センシタイザーおよびクエンチャーの

濃度がルミネッセンスに大きな影響を与えており、特にアクチベータに関してはその種類と濃度がルミネッセンスに大きく関与しているといえる。天然のジルコンにおいて、CL 発現に寄与する希土類元素（特に Dy^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} および Er^{3+} ）は、多く認められる（e.g., Yang et al., 1992; Nasdala et al., 2003; Gaft et al., 2005）。

2. 1. 1. 1. 希土類元素による発光中心

ジルコンの結晶化学的特徴の一つに、様々な希土類元素を含有することが挙げられる。多くの希土類元素は、イオン半径が類似する Zr^{4+} を置換し、ジルコン中において三価の陽イオンとして存在する。これらの含有量が少ない場合は、電荷補償のため P^{5+} を伴う（ $\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+} + \text{REE}^{3+}$ ）。一方、希土類元素の含有量が多い場合には、 Nd^{5+} および Ta^{5+} を伴うことが多い（ $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow (\text{Nd}, \text{Ta})^{5+} + \text{REE}^{3+}$ ）。希土類元素における発光の帰属は、合成ジルコン結晶中に希土類元素をドーブした、様々なルミネッセンスによりその中心波長が報告される（Table 2）（e.g., Cesbron et al., 1995; Rémond et al., 1995; Blanc et al., 2000; Finch et al., 2004; Gaft et al., 2005）。

なかでも Dy^{3+} は、すべての天然ジルコンにおいてアクチベータとして顕著な発光を示す。また、他の希土類元素、例えば Gd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} および Er^{3+} も、天然ジルコンのアクチベータとして比較的頻繁にみられる（e.g., Gaft et al., 2001; Nasdala et al., 2003）。しかしながら、ジルコンは Dy 以外にも希土類元素（特に重希土類元素, HREEs）を含有するにも関わらず、その発光はあまりみられない。アクチベータとして機能しうる他の希土類元素（例えば Gd^{3+} , Tb^{3+} など）は、優先的にエネルギーを Dy^{3+} に伝達しそのイオンの付活活性を高めると推察されている（Finch et al., 2004）。したがって、エネルギー伝達過程により、他の希土類元素の発光はみられなくなる。

Table 2 Positions (λ in nm) of the CL emission peaks for the different REEs in synthetic zircon. Values in bold characters correspond to major peaks; values in italic characters correspond to very weak peaks; values separated by a dash indicate that the peaks contain incompletely resolved features (modified after Cesbron et al., 1995).

Pr ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺
595	610 – 620	560	315	385	485	550	760	290
620	575	620 – 635	630	415	580	660 – 670	325	345 – 360
	655 – 670	710		440	665		405	380
	725			490	755		480	455 – 480
	595			550	840		530	510 – 520
				590			550 – 560	580
				625			620	650 – 665
				675				700
				765				730
				835				755
								790 – 800

鹿山, (2006)および MacRae and Wilson, (2008)を参考に、ジルコン CL の発光中心の帰属について概説する。

2. 1. 2. 結晶に内存する構造欠陥

結晶に内存する構造欠陥は、非化学量論組成、不完全構造および不純物元素 (non-activators) などからなる。これらの構造欠陥によ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や電子が局所的に過剰もしくは不足を生じている状態である (例えば、酸素欠損や酸素過剰欠陥などがこれにあたる)。一般に、酸素原子比の高い結晶、例え

ば珪酸鋇物、珪酸塩鋇物ならびに炭酸塩鋇物などでは、これらの欠陥によって紫外～青色領域のルミネッセンスを生じさせることが知られている。不完全構造は、 α 線や γ 線などの放射線による損傷、結晶成長に伴う周辺環境の変化による格子欠陥、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に伴う。前述したように、ジルコンはUやThなどの放射性元素を含有するため、放射線損傷に伴う構造欠陥が認められる。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。多くの場合、このような欠陥中心は、石英や長石、その他の珪酸塩鋇物において、青色領域のルミネッセンスを発生させることが知られている (Marshall, 1988; Götze et al., 2000)。

2.1.2.1 構造欠陥による発光中心

構造欠陥に起因する発光は、その発光領域の違いから三つに分けられる。(1)UV 領域のバンドスペクトル (2)青色領域のバンドスペクトル (3)黄色領域のバンドスペクトル。各発光バンドスペクトルとも非常にブロードなスペクトルパターンを示し、intrinsic 発光の特徴を示す。しかしながら、発光領域ごとに発光原因は異なる (例えば、結晶化度、放射線損傷ならびに含有する不純物元素など)。

(1) UV 領域のバンドスペクトル

UV 領域に認められるバンドスペクトルは、複数のスペクトルピークから構成されているため、非常にブロードであり長波長側にテイリングを伴う (e.g., Cesbron et al., 1995; Pagel et al., 2000)。合成ジルコンの CL スペクトル測定結果から、これらは五つのスペクトルピークに分離される (Cesbron et al., 1995)。

ピーク波長は、 a_1 :230nm, a_2 :290nm, a_3 :310nm, a_4 :330nm, a_5 :355nm であり、これらが重なり合い UV 領域に認められる非常にブロードなバンドスペクトルを形成する。また、このバンドスペクトルは、CL のみならず TL, X-ray luminescence および PL においても認められる (Iaconi and Caruba, 1980; Votyakov et al., 1985; Gaft et al., 2005)。特に、合成ジルコンにおいて希土類元素の有無に関わらず強い発光を示すことから、外的な要素など、例えば不純物や放射線、結晶過程により生成した構造欠陥ではなく、ジルコンの結晶化により形成した固有の構造欠陥に起因する (Cesbron et al., 1995)。UV 領域におけるバンドスペクトルのピーク位置は発光中心の隣接する原子の原子間距離により変化が知られている (Table 3) (Hazen and Finger, 1979; Cesbron et al., 1995)。上記した a_1 :230nm, a_2 :290nm, a_3 :310nm, a_4 :330nm, a_5 :355nm は、それぞれ Si-O 結合, Zr-O 結合および O-O 結合に関係する構造欠陥に帰属された。また、不純物元素により影響を受ける。230 nm 付近の a_1 ピークは、不純物元素である P により強度の減少を示す。しかし、残りのピーク (a_2 ~ a_5) は、これとは逆に強度の増加を示す (Cesbron et al., 1995; Rémond et al., 1995)。さらに、UV 領域におけるバンドスペクトルならびに結晶構造の状態との関係を考える上で重要な要素は、U ならびに Th から輻射される放射線である。ジルコンは放射線損傷により結晶度は低下し、メタミクト化する。 10.6×10^{18} α events/g もの高い放射線によりメタミクト化したジルコン (N17) には、UV 領域のバンドスペクトルはみられない (Nasdala et al., 2002)。しかし、1100 °C まで加熱処理したジルコン (N17) の CL スペクトルは、微弱ながら 280 nm 付近にピーク波長を有するバンドスペクトルを示し、1400 °C まで加熱処理した同試料の CL スペクトルにおいては、これよりさらに発光強度の大きいバンドスペクトルが発現した。放射線損傷による結晶構造の破壊は、発光中心として機能しなくなり、UV

領域のバンドスペクトルの発光強度を減少させる (Gutzov, 1998; Nasdala et al., 2002; Hanchar and Hoskin, 2003)。加熱処理による再結晶化により発光中心は回復し、強度は増加する。また、熱水合成ジルコンの CL スペクトルは、熔融法で作製したものと比べ UV 領域におけるバンドスペクトルは微弱であり、一方、355 nm および 385 nm 付近をピーク波長とするバンドスペクトルは著しく強い発光を示す (Cesbron et al., 1995)。

Table 3 Relation between the energies of the “intrinsic band” peaks and the interatomic distances (Hazen and Finger, 1979) in a pure synthetic zircon (modified after Cesbron et al., 1995).

	λ (nm)	E (eV)	distance (nm)	nature and multiplicity of the bonds
a ₁	230	5.391	0.1623	Si – O [4]
a ₂	290	4.276	0.2128	Zr – O [4]
a ₃	310	4.000	0.2267	Zr – O [4]
	330	3.758	0.2430	O – O [2] ¹
a ₄	330	3.758	0.2471 ⁵	
	330	3.758	0.2491	O – O [4] ²
	355	3.493	0.2749	O – O [4] ³
a ₅	355	3.493	0.2810 ⁵	
	355	3.493	0.2840	O – O [8] ⁴
a ₆	380	3.263	0.3068	O – O [4] ⁴

¹Edge shared between a SiO₄ tetrahedron and a ZrO₆ dodecahedron.

²Edge shared between two dodecahedra.

³Unshared edge in a tetrahedron.

⁴Unshared edge in a dodecahedron.

⁵average of two distances.

熱水交代作用を受けた天然ジルコンも同様に、UV 領域におけるバンドスペクトルの発光強度の減少がみられる (Hanchar and Hoskin, 2003)。したがって、UV 領域に認められるバンドスペクトルは、ジルコンの結晶状態ならびに生成環境やその後の履歴 (主に熱) により変化する (Nasdala et al., 2002; 鹿山, 2006)。

(2) 青色領域のバンドスペクトル

青色領域に認められるバンドスペクトルは、ブロードであり長波長側にテイルリングを伴い、ピーク波長は 380 nm (a_6)にある。このバンドスペクトルは、UV 領域のそれとは異なり、天然および合成ジルコンとも単一のバンドスペクトルからなると推察されている (e.g., Cesbron et al., 1995; Götze et al., 1999; Poller et al., 2001; Nasdala et al., 2002)。また、このバンドスペクトルは、UV 領域同様にジルコンの結晶化に関連する固有の構造欠陥に起因し O-O 結合に関係する (Table 3)。合成ジルコンに認められるスペクトルピーク (a_6) の発光強度は、ジルコンの合成条件により変化する。さらに、TL, RL および PL でも同様なバンドスペクトルが認められる (e.g., Iacconi and Caruba, 1980; Votyakov et al., 1985; Gaft et al., 2005)。青色領域に認められるバンドスペクトルも、UV 領域のそれと同様に、発光強度ならびにピーク波長は、構造欠陥の種類とその性質だけでなく結晶度にも依存する。

a_6 のバンドスペクトルも、U および Th から輻射される放射線の影響を受ける。しかしながら、それに伴うバンドスペクトルの変化は、UV 領域における場合と異なる。青色領域のバンドスペクトルは、未加熱処理および 1100 °C まで加熱処理を行ったジルコン (N17) の双方において認められ、その発光強度の増加が認められる (Nasdala et al., 2002)。しかし、1400 °C まで加熱した同試料には、このバンドスペクトルはみられない。青色領域のバンドスペクトルは、加熱処理により変化することから、放射線やそれに伴う影響 (例えば、結晶度の低下) に関係があると考えられている (Nasdala et al., 2002; Hanchar and Hoskin, 2003)。さらに、1250 °C でこのジルコンは完全に再結晶化することから、青色領域に認められるバンドスペクトルは、結晶度が上がるにしたがい、強度の増加を示し、完全に結晶化することにより消失することが示唆される。同様な現

象は、高温変成作用などにおいても起こりうる (Hanchar and Hoskin, 2003)。変成作用のなかでも、熱水交代作用を受けたジルコンの発光強度は、結晶度の上昇と伴に増加する (Cesbron et al., 1995; Hanchar and Hoskin, 2003)。また、熱水合成したジルコンの CL スペクトルも同様な結果を示す (Cesbron et al., 1995)。上述したように、溶融合成したジルコンと比べ、熱水合成ジルコンにおける 355 nm および 380 nm 付近のバンドスペクトル強度は大きい。

(3) 黄色領域のバンドスペクトル

天然に産する多くのジルコンは、黄色領域に CL バンドスペクトルが認められる。このバンドスペクトルは、U および Th から放射される放射線と非常に密接な関係があり、ジルコンの CL を考える上において重要である (e.g., Gaft et al., 2005; 鹿山, 2006)。

黄色領域に認められるバンドスペクトルは、ブロードであり長波長側にテイリングを伴う (e.g., Nicholas, 1967; Rémond et al., 1992; Götze et al., 1999)。発光強度は、他の構造欠陥によるバンドスペクトル (UV および青色領域) と比べ微弱であり、また CL のみならず PL, RL ならびに IL においても認められる (e.g., Nicholas, 1967; Finch et al., 2004; Gaft et al., 2005)。ピーク波長は試料ごと異なり 480 nm から 650 nm の広い範囲の値をとる。これは希土類元素、例えば Pr, Sm, Gd, Eu, Ho, Er, Tb などとスペクトルが重複することにより、黄色領域に認められるバンドスペクトルの見かけのピーク波長や形状が変化したことによる。また、このバンドスペクトルは、複数のピークが重複しているとも考えられ、そのためピークの形状はブロードになる。

黄色領域に認められるバンドスペクトルの発光中心に関して、多くの議論がある。初め、微量の U および Th から放射される放射線に起因する欠陥中心

で帰属された (Nicholas, 1967)。また、U および Th をドーブした合成ジルコンの CL スペクトルからも 580 nm 付近にピーク波長をもつバンドスペクトルが認められる (Rémond et al., 1992)。同様な発光は、石英においても報告されており、石英ではこの発光を SiO_4 四面体における酸素欠損による欠陥中心によるものと推定された (Krbetschek et al., 1998)。最近、Götze et al. (2015) は、石英の黄色発光を酸素欠損および石英中の局所的な構造の無秩序性によるものと非架橋酸素正孔中心 (nonbridging oxygen hole center: NBOHC) に帰属した。一方、PL を用いてこのジルコンにおける構造欠陥の成因は詳しく検討されている (Gaft et al., 2005)。黄色領域に認められるバンドスペクトルは、中性子線および α 線を照射したジルコンのみに認められ、X 線、 β 線ならびに γ 線照射ではみられない。また、ESR 測定から、 α 線および中性子線により生成された構造欠陥のうち、地質年代を通じ熱力学的に安定なものは SiO_m^{n-} 系列による欠陥中心のみである。黄色領域に認められるバンドスペクトルの発光中心は、これに起因する可能性も示された。しかし、 SiO_m^{n-} 系列による欠陥中心とバンドスペクトルの発光強度に相関がないこと、また、 SiO_m^{n-} 系列による欠陥中心は X 線の照射で容易に増加するにも関わらず、バンドスペクトルの強度は増加しないことから、 SiO_m^{n-} 系列による欠陥中心を単にこのバンドスペクトルの原因と考えることはできない (Gaft et al., 2005)。天然に産するジルコンにおいて、上述された構造欠陥はすべて放射線に起因すると報告された (Götze et al., 1999)。しかしながら、U および Th の含有量と、黄色領域に認められるバンドスペクトルはよい相関を示さない。これは、黄色領域に認められるバンドスペクトルは、一つの発光中心のみではなく複数の発光中心で構成されていることが挙げられる (Götze et al., 1999)。このバンドスペクトルは、放射線による不純物元素の電荷に変化を生じさせ、その際に生成される欠陥中心が黄色領域の

バンドスペクトルに原因をもたらしているとの指摘もある (Hanchar and Hosukin, 2003)。以上のように、黄色領域のバンドスペクトルは、構造欠陥によるものなのか、あるいは不純物元素の電荷変化によるものなのか定かではないが、上述した黄色発光の要因は、全て U および Th による α 線の放射線誘起に関係する。

2.2. ジルコンの CL を用いた地球科学への応用

ジルコンは、他の鉱物と比べて著しいルミネッセンス発光を示す。ジルコンは普遍的に副成分鉱物として見出され、結晶形態の外形は非常に変化に富んでいる。また、放射性元素を含有することから、多くの研究者によって注目されてきた。特に、ジルコンは生成過程やその後の変成履歴の情報を保持することが多く、地質年代測定の対象鉱物である。年代測定において、成長ドメインなどの分域構造を確認する必要性から CL は光学的観察として必要不可欠な分析とし利用されている。これは CL を用いることにより、結晶成長過程時および変成過程による不純物元素の侵入や放射線損傷に伴う構造欠陥に起因する累帯構造が視認化できるためである。特にジルコンの CL には、放射線量および放射性元素量により形成する黄色領域の構造欠陥が存在する。前述したように、ジルコンのルミネッセンスに認められる黄色発光は放射線損傷に起因する構造欠陥と示唆されている。しかし、Götze et al. (1999) は碎屑性ジルコンの U 含有量と黄色 CL 強度において単純な相関を示さず、また、MacRae et al. (2013) は高いウランを含有するジルコンは低い CL 強度傾向を示した。いずれにせよ、ジルコンの発光特性は放射性核種からの放射線や変成過程に密接に関係することから、TL や OSL と同様に、CL を用いた年代測定への応用として期待されてきた。しかしながら、放射線損傷におけるジルコンの CL は、結晶中の不純物元素の種類や外部からの影響（例えば、熱など）によって変化するため（e.g., Nasdala et al., 2002）、放射線損傷誘起による構造欠陥を定量化することは困難である。したがって、この方法による年代測定の試みはなされていない。

一方で、CL は極微量な不純物元素および放射線損傷に起因する構造欠陥を高分解能で検出可能なことから、地球科学への応用がなされてきた。天然に

産するジルコンの多くは、希土類元素の含有による発光として、なかでも Dy, Tb, Gd および Er による発光ピークは頻繁に認められる。これらの希土類元素による CL 発光は数 ppm オーダーでも認められる(Hanchar and Hoskin, 2003)。また、SEM-CL は高空間分解能を有し、数 μm の極小領域から CL 発光を検出可能であることから、希土類元素の同定ならびに二次分布の観察に利用されている。しかし、これら希土類元素の CL 強度は、その含有量と単純に相関を示さない。一般に、天然のジルコンには様々な希土類元素が含有されている。しかしながら、実際にジルコンをスペクトル測定した際、その全ての元素が発光ピークとして検出されることはない。その原因の一つは、希土類元素による遷移エネルギーの共鳴伝達にある。その効果は、Dy³⁺イオンへのエネルギー伝達が顕著である。さらに、放射線損傷による影響がある。したがって、CL の発現は、非常に複雑となる。多くの場合、放射線損傷により希土類元素の発光ピーク強度は減少を示す。これは、エネルギーの伝達等の抑制および発光効率の低下を起こすためである (Nasdala et al., 2002; Finch et al., 2004)。一般に、CL を用いて希土類元素の含有量を定量するのは非常に難しく、成長分域における希土類元素の同定や存在量の定性的な見積もりに限られている。

また、Götze et al. (1999)は、堆積岩中のジルコンを用いた生成起源および後背地推定を試みている。これは、後背地の異なる石英砂中のジルコンに対して CL 像観察結果を基に、ジルコンのゾーニングタイプを四つに分類し、タイプごとに、発光色は異なることから、それぞれ違う生成環境を持つと推定した (Götze et al., 1999)。さらに、加熱処理を施したジルコンにおける CL スペクトル測定の結果は、処理温度の上昇にともなって CL 強度は増加を示した (Nasdala et al., 2002)。また、同時にラマンスペクトル測定および XRD 測定の結果から、加熱温度を高くすることでジルコンの結晶度の増加が認められ、

結晶の再結晶化により放射線損傷による構造欠陥は解消されることにより、CL 強度の増加をみた。したがって、メタミクト状態が進むにつれジルコンの CL 強度は低くなり、アニーリングすることにより CL 強度は回復する。そのため、ジルコンの CL を用いることにより、生成起源や変成作用ならびに生成年代を異にするジルコンを識別可能とした (Nasdala et al., 2002)。しかしながら、熱水交代作用では、これとは逆に CL 強度の低下をまねく (Cesbron et al., 1995)。熱水合成したジルコンは、熔融法により合成したジルコンと比べ、その発光強度は弱い。このように、ジルコンの CL は、生成環境および変成作用により大きく変化を示す。したがって、構造欠陥に起因するバンドスペクトルは、変成作用や生成時の結晶化過程における温度等条件によって、異なる CL 特性を示すため、ジルコンの CL を指標として用いることにより、生成起源ならびに変成過程の推定などへの応用の可能性も期待できる (鹿山, 2006)。

第 3 章 測定試料および測定方法

3. 1. 測定試料

今回、測定に供した試料は、産地および生成年代を異にする天然ジルコン 4 試料および合成したジルコン 1 試料である (Table 4)。天然試料として、Mt. Malosa, Southern Malawi の白亜紀アルカリ花崗岩ペグマタイトに産する、明るい茶色の自形ジルコン単結晶 (約 40 × 40 × 35 mm, 略称 MZ) を用いた (Fig. 3-1)。母岩中のジルコン U-Pb 年代値は、Soman et al. (2010)により 118 ~ 119 Ma の値が求められている。また、 γ 線スペクトル分析から MZ 試料の U および Th の濃度は各々 241 ppm ならびに 177 ppm であった。

新生代新第三紀中新世の屋久島花崗岩 (略称 YZ)、新生代第四紀更新世の滝谷花崗閃緑岩 (略称 TZ) および黒部川花崗岩 (略称 KZ) からジルコン粒子を抽出した。抽出したジルコン結晶 (200 ~ 50 μ m) からハンドピックし CL 測定試料を選んだ。安間, (2012)は、屋久島花崗岩中のジルコンからは 14.8 Ma の U-Pb 年代値を報告している (但し、白亜紀やそれより古い年代を示すジルコンのコアも存在)。また、滝谷花崗閃緑岩および黒部川花崗岩から抽出されたジルコンは、各々 1.36 Ma および ~ 0.8 Ma と世界的にみて非常に若い U-Pb 年代値が得られている (Sano et al., 2002; Ito et al., 2013)。

Table 4 Samples for CL measurements of natural zircon.

Locality		Mode of occurrence
Mt. Malosa, Southern Malawi	⋯(MZ)	Single crystals of zircon from the Cretaceous granite (~120 Ma)
Miyanoura, Kagoshima pref., Japan	⋯(YZ)	Zircon grain in granite (~15 Ma)
Shinhotaka, Gifu pref., Japan	⋯(TZ)	Zircon grain in Quaternary granodiorite (~1 Ma)
Kurobe, Toyama pref., Japan	⋯(KZ)	Zircon grain in Quaternary granite (~1 Ma)

合成ジルコンは、Hanchar et al. (2001)の方法を参考に、Li-Mo をフラックスとし不純物元素を何もドーブせずに溶融合成した。合成にはガス置換マッフル炉（アズワン）にサイリスター温度調整器（横河電機）を組み込んだものを使用し、空気雰囲気下で行った。以下に手順を示す。

1. Li-Mo 系フラックス粉末溶剤と ZrO_2 および $LiSiO_3$ 粉末を混合し Pt ルツボに入れ蓋をする。この際、ルツボは溶接などをせず開放系で行った。

2. マッフル炉に入れて、加熱処理を行う。室温から 18 時間かけて 1250 °C まで加熱した。その後 10 時間かけて 1250 °C を保持し、500 時間かけて 1000 °C まで冷却させた。10 時間かけて室温に戻し取出した。

3. 回収試料を沸騰した希塩酸（5%）にてフラックスを溶解し、蒸留水でデカンテーションした後、アンモニア水で洗浄し蒸留水ですすぎ乾燥させた。

使用した合成ジルコンの単結晶（略称 SZ）は、神戸大鹿山雅裕氏から提供を受けた（Fig. 3-2）。回収した合成ジルコンは、SEM および放射光 XRD により Li-Mo 酸化物が無いことを確認し、またラマン分光および放射光 XRD によりジルコン単結晶のみが精製したことを確認した。



Figure. 3-1 Single crystal of zircon from the Cretaceous granitic alkaline pegmatite in Mt. Malosa, Southern Malawi.



Figure. 3-2 Synthetic zircon formed by flux-fusion method courtesy of Kayama, Kobe University.

3.2. 試料処理

3.2.1. ジルコン結晶の抽出

ジルコン結晶抽出作業の行程を Figure. 3-3 に示す。採取した岩石試料をジョークラッシャーなど用いて粉碎し、ふるい分けを行い#32: 目開き 0.50 mm を通過した試料を用いた。その後、椀かけを行い粘土鉱物および軽岩片などを取り除いた。椀かけの終了した試料は大型ポリビーカーに移し、ドラフト内で46~55%のフッ酸（HF）を用いて試料中の珪酸塩類を溶解させた。この際、試料に満遍なく HF が行き届くようによく攪拌した。24 時間処理を行い、HF 処理後は大量の水で洗浄し、試料に付着したフッ酸を完全に洗い落とした。再度椀かけを行い、必要のない軽鉱物（残留石英、長石）およびそれらのフッ素化物などを除去した。集められた重鉱物をろ過し、保存した。抽出された重鉱物を実態顕微鏡下でジルコン結晶をハンドピッキングし、CL 測定に供した。

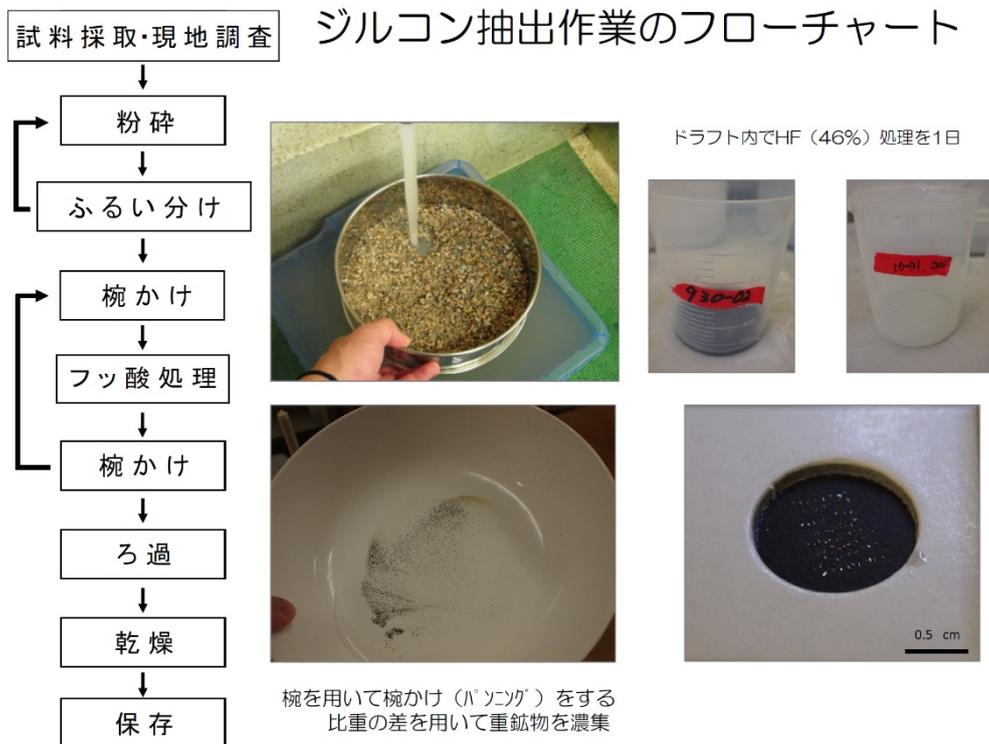


Figure. 3-3 Flow chart of zircon extraction operation from granitoid rocks.

3. 2. 2. 試料作製

MZ 試料は、大きな単結晶からなる (Fig. 3-1)。偏光効果確認のために特定の a 軸 $\langle 100 \rangle$ 方向および c 軸 $\langle 001 \rangle$ 方向の長柱状の結晶 (約 $15 \times 5 \times 5$ mm) を切り出した。これを厚さ 1.0 mm の四角板状 (約 5×5 mm) のチップに切り分けた (Fig. 3-4)。試料の固定にはエポキシ樹脂を用いた。エポキシ樹脂には、CL 発光がほとんど無く、また低粘性で光透過性に優れた ITW インダストリー社製 Devcon ET を使用した。切り出したチップは試料台にエポキシ樹脂で接着した。樹脂の固結には気泡の混入や残存をさけ、試料と試料台との密着性をよくするため硬化温度を比較的低温の $50 \sim 55$ に保つようにした。試料表面は、エメリーペーパーおよびアルミナ研磨剤を用い #6000 番まで湿式研磨した。仕上げの鏡面研磨には、粒度 $1.0 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いた。研磨後の試料台は水洗いした後、エタノールを用いて試料面の研磨剤と付着有機物を完全に除去した。一方で、花崗岩類から抽出したジルコン結晶 (YZ, TZ, KZ) は、 c 軸 $\langle 001 \rangle$ 方向を電子線照射と同じになるように結晶形を基に試料台へ固定した。また、合成ジルコンにおいては、 c 軸 $\langle 001 \rangle$ 方向が測定面に向くように真鍮ディスクに封入し、鏡面研磨した。一方、 He^+ イオン照射する試料は、研磨をせずそのまま試料台に固定した。

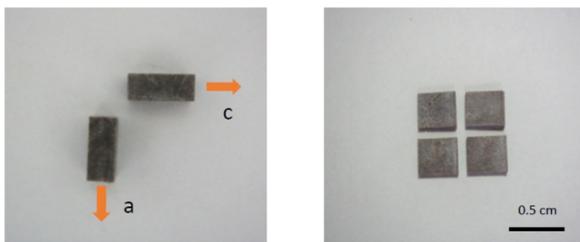


Figure. 3-4 Zircon (MZ) cut vertically against a - and c -axis. Sliced disks of zircon crystal from Malawi.



Figure. 3-5 Disk samples in an electric furnace annealed at 200 to 1200 .

試料のチャージアップによる入射電子線の減少および不安定性を防ぐため、カーボン蒸着を施した。蒸着面の厚さは、真鍮上に積層したカーボン膜の干渉色を目視により判定し、約 20 nm になるようにした。

3. 2. 3. He⁺イオン照射

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用いて行った。²³⁸U系列の壊変によるα線を模擬した約 4.0 MeVのHe⁺イオンを試料に照射した。ビーム条件は、4 cm²あたり 4 MeV、300 nA、 1.87×10^{-12} ions/s とし、He⁺イオン照射量は 2.14×10^{-3} C/cm²とした。

3. 2. 4. 加熱処理

加熱実験には大気圧下のもと電気炉(マッフル炉およびスーパーマッフル炉)を用いた(Fig. 3-5)。加熱温度は、1時間かけて対象温度まで加熱し、その後12時間その温度を保持した。冷却には自然温度降下により、対象温度から室温下まで戻した。マッフル炉(アズワン)には加熱温度を200 から100 までの1200 までとし、加熱処理した。それより高温は岡山セラミックセンターのスーパーマックス炉(丸善電器)を使用し1400 までの加熱処理を行った。

3.3. 測定方法

3.3.1. CL 像観察

CL 像観察は、Luminoscope ELM-3R を用いて、基本的に以下の条件のもと撮影した。加速電圧 7.5 kV、照射電流 0.5 mA、露光時間 0.5 s に設定した。通常、観察は以下の条件で行った。測定試料は、100-80 Torr 程度の減圧下のチャンバー内に保持し、加速電圧 7.5 kV で側方から放射された電子線(電子密度約 0.5 mA)を磁石により試料表面で約 10 mm² に均一に照射されるように調整し照射した。CL 像撮影には、Edmund 社製の開口数の大きなビデオレンズ(倍率 0.75 ~ 3.0 倍)を装着した Nikon 社製微弱光用冷却 CCD 撮影システム(DS-5Mc)を使用した。また、像観察を行う際に真空チャンバー内は低真空条件であるため、試料表面に電子線照射に伴うチャージアップを防ぐための炭素蒸着などを施す必要はない。

3.3.2. CL スペクトル測定

CL スペクトル測定は、SEM-CL により行った。CL 測定は、室温において加速電圧 15 kV、照射電流 0.1 nA、スリットサイズ 4 mm、倍率 1000 倍の電子線効果影響を考慮したスキャンモード(220 × 185 μm)分析に設定し、300 nm ~ 800 nm の波長範囲を 1 nm のステップで光電子増倍管によりフォトンカウンティングした。測定によって得られたスペクトルは、標準光源により得られた SEM-CL システムの感度曲線を用いて感度補正を施した。

3.3.3. 電子線照射実験

電子線照射には、天然の試料(MZ, YZ, TZ, KZ)を用いた。また、SEM-CL を用いて電子線の照射電流値は 2.0 nA に設定し、照射時間を 300 s から 300 s

ごとの 1200 s まで変えた。また、CL 強度に対する経時変化は、分光器を 555 nm に固定し、照射電流を 0.5 nA に設定し、スキャンモード (63 × 47 μm: 3500 倍) およびスポットモード (~数 μm) において計測した。

3.3.4. ラマン分光分析

ラマン分光分析には AlmegaXR (ThermoFisher Scientific 社製) を用いた。20 mW の Nd: YAG レーザーを使用し 532 nm 励起光を試料表面に径 ~ 1 μm にフォーカスさせ照射した。ラマンスペクトルは、150 cm⁻¹ ~ 1500 cm⁻¹ の測定範囲を 1 cm⁻¹ ステップ、露光時間 10 s、積算回数 5 回の条件のもと記録し同一試料内において 10 箇所測定した。測定して得られたスペクトルデータは、フォークト関数曲線を用いてピークフィッティングを行い、ピークの波数、強度および半値幅 (FWHM) を求めた。この際、石英の O-Si-O 結合振動 (464 cm⁻¹) を用いて波数の校正を施した。

3.3.5. XRD 分析

粉末試料 XRD 分析には、RINT-2500V (理学電機) を用いた。40 kV および 160 mA の条件で発生させた X 線をグラファイトにより単色化した Cu-Kα 線を用い回折 X 線を計測した。15° ~ 40° の測定範囲を 0.02° ステップおよび 4°/min の走査速度の条件で行った。

3.3.6. β 線イメージング

β 線イメージングは、イメージングプレート (IP) BAS-1800 II (富士フイルム社製) を用いた。環境放射線の影響を避けるため、四周を鉛のブロック (20 × 10 × 5 cm) により囲った遮蔽室内にプレートを設置し、その上にジルコン試

料を密着させ 3 日放置し、IP に β 線を記録させた。また、同時にスタンダード試料として KCl も計測した。ただし、 β 線の影響を防ぐため、スタンダード試料には銅の蓋を被せた。放射線露光された IP に、He-Ne レーザー (633 nm) を光走査することにより、生じる輝尽発光(PSL)を光電子増倍管で計測した。

3.3.7. γ 線スペクトル測定

γ スペクトル分析には、高純度ゲルマニウム半導体検出器 (Canberra 社) を用いた。これらはスタンダード試料 JG-3 をもとに校正されている。 γ 線量は、U : 26.90 Gy および Th : 8.48 Gy である (Guerin et al., 2011)。

第 4 章 ギルコンの CL における電子線照射影響

4. 1. はじめに

CL 分析により、物質の格子欠陥、微量元素の存在や分布といった重要な情報を得ることが可能であり、一般にこれらを他の分析手段により取得することは大変困難である。多くの場合、ジルコンの CL は、年代測定法における成長ドメイン領域の把握や外来起源を核とする累帯構造の視認化など CL 像観察に広く活用されてきた。すなわち、ジルコンの CL は、ルミネッセンスを利用した成長ドメインの識別などの定性的観察あるいは岩石学的記載にとどまるが多かった。これは、メタミクト状態による CL 発光効率低下、放射線損傷誘起の構造欠陥による発光ならびに偏光効果に起因する結晶方位に依存する発光強度の相違などから、ジルコンにおける発光中心の帰属、発光メカニズムの解析および発光成分に定量化（例えば、希土類元素含有量の評価など）が困難なことに因る（e.g., Hanchar and Marshall, 1995; Götze et al., 1999; Nasdala et al., 2002）。その一つの要因として、電子線照射の影響（CL 測定中の強度変化）が挙げられる。例えば、石英の CL は電子線照射の影響を大きく受け、幾つかの発光成分（3.0 eV および 2.45 eV）は大きく強度減衰することが報告されている（Götze et al., 2002）。一般に、物理化学的な変質に強いとされるジルコンにおいても、その CL は電子線照射の影響を受ける（Yang et al., 1992）。Yang et al. (1992)は、天然のジルコンにおける CL に対する電子線照射効果は、青色領域の発光バンド（385 nm）および Dy^{3+} アクチベータに起因する発光（485nm および 575 nm）に認められ、いずれも減衰がみられた。しかしながら、ジルコンの CL に特徴的な黄色領域の発光バンドに関しては、CL 測定中の強度変化への影響が全く議論されていない。

本研究では、ジルコンの CL に対する電子線照射効果を検証するため、生成年代を異にする複数の試料（MZ, YZ, TZ, および KZ）を対象に CL 分光分析

を試みた。特に、黄色領域の発光バンドに注目し、電流密度を考慮したスキャンモードおよびスポットモードの測定方法を選定した。電子線照射実験では長時間露光（0～1200 s、300 sごと）したCLスペクトルの黄色発光が増感および減衰した挙動のもと、ジルコンの放射線損傷の推定および結晶化学的なキャラクタリゼーションを試みた。

4.2. 電子線照射

放射線と物質の相互作用により最初に起こる現象には、電離作用や励起作用などがある。電離作用とは、軌道電子を軌道外へ出し原子は電子を失い陽イオンになること、また、励起作用とは、軌道電子を高エネルギー準位の軌道に移すことである。有機物質とは異なり、無機物質は高いエネルギーの放射線照射により、原子をはじきだし結晶内に欠陥を生成することもある。

β 線は原子核の β 崩壊によって放出された電子であり、～数 MeV のエネルギーをもつ。SEM では照射される電子線は、一般には X 線や加速電子の照射によりエネルギーを受けて物質から飛び出した電子をからなり、～数 10 kV のエネルギーをもつ。本質的に、電子線は、 β 線と発生源およびエネルギーを異にするものの、同じ電子による電離作用をもつ。ここでは、電子照射することによってルミネッセンスに及ぼす傾向をみた。

4.3. ジルコンにおけるルミネッセンスの偏光

一般に、ジルコン結晶は偏光効果を示し、結晶学的方位によりルミネッセンスの発光効率が異なることが知られている（Cesbron et al., 1995; Kempe et al., 2010）。偏光効果を検証するために、MZ 試料を a 軸[100]および c 軸[001]方向から電子線を照射し CL スペクトル挙動を測った。

4. 4. CL スペクトル測定

4. 4. 1. ジルコンの偏光

MZ 試料の CL スペクトルは、いずれも同一条件下のもと測定した。その結果、電子線照射の方位を異にする両者は、互いにほぼ同様の CL スペクトルを示した (Fig. 4-1)。一方で、 c 軸[001]方向から得られた黄色領域 500 nm ~ 650 nm におけるブロードなバンドスペクトルは、 a 軸[100]方向より強い。この結果は、Kempe et al. (2010)による天然ジルコンの Time-resolved laser-induced Photoluminescence (TRL)測定結果と同じ傾向を示し、天然ジルコンにおける CL の偏光効果が裏付けられた。したがって、以降の CL スペクトル測定では、より強度が得られる、[001]方向から電子線を照射した試料を用いた。

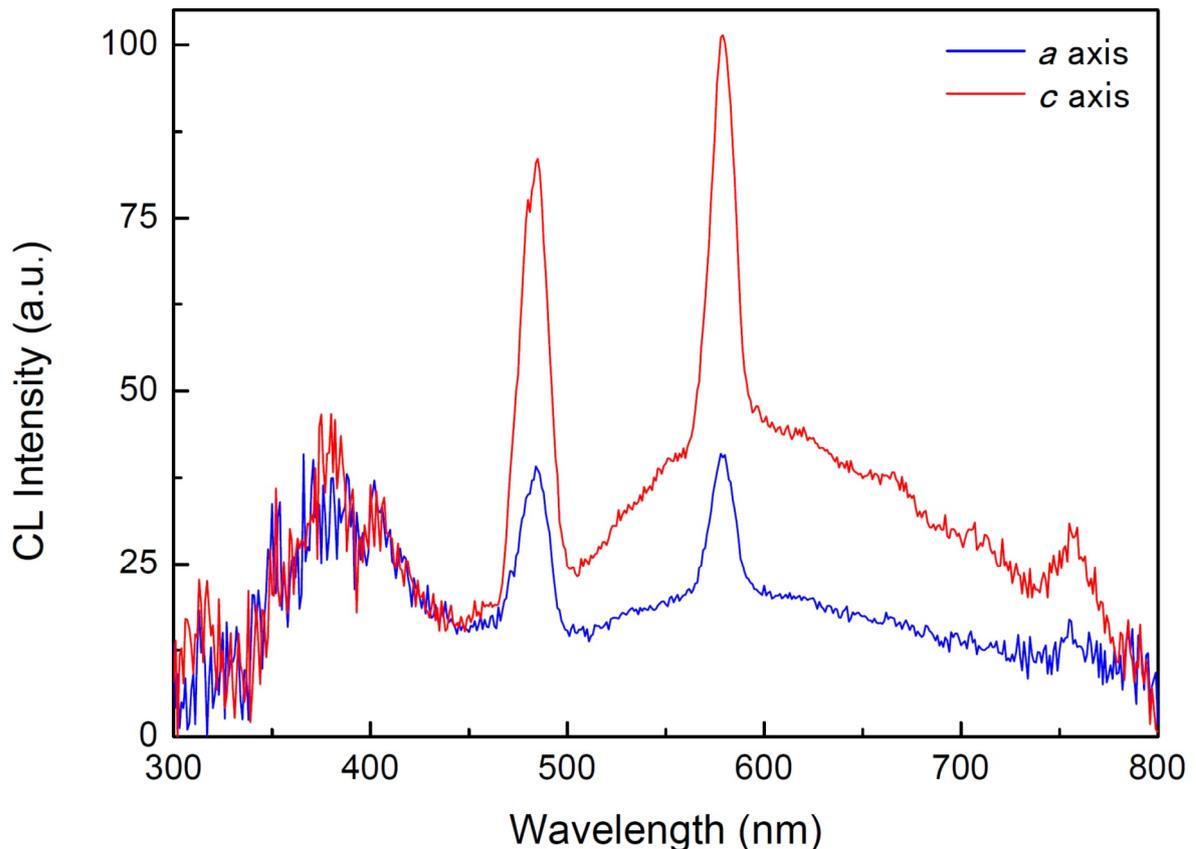


Figure. 4-1 CL spectra of zircon (MZ) with specified surfaces orientated perpendicular to c - and a -axes.

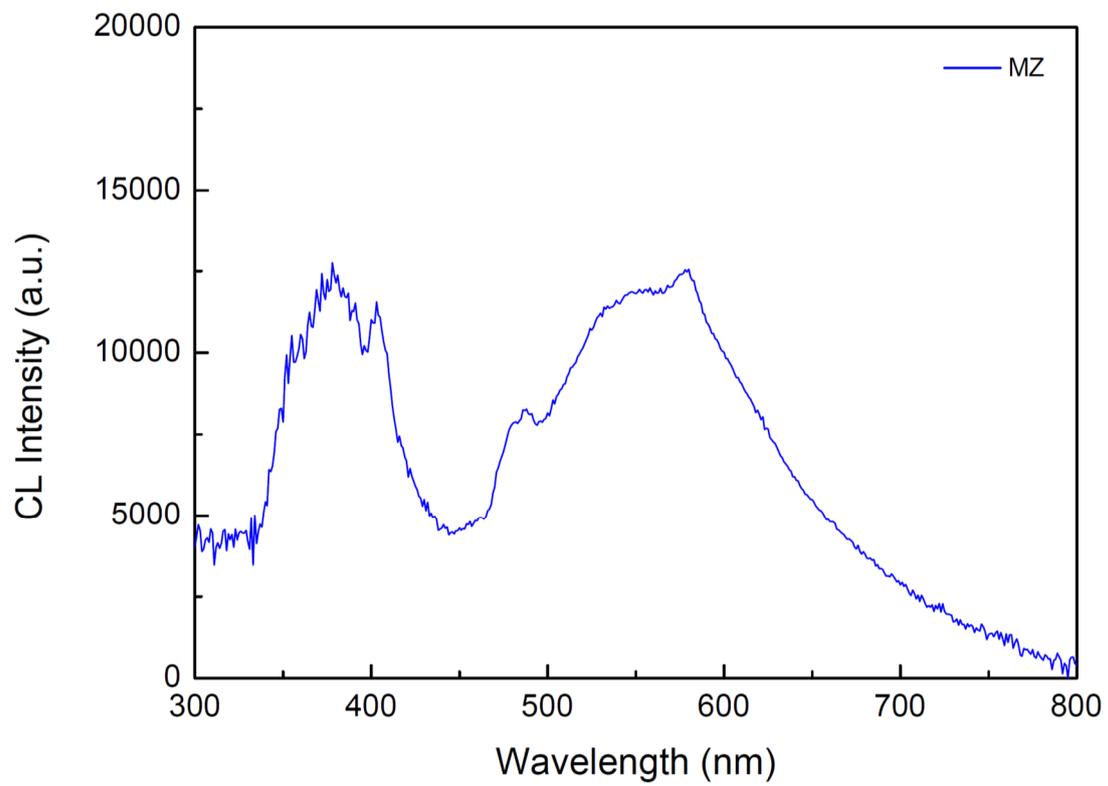
4.4.2. ジルコンの CL における電子線照射影響

年代を異にする天然のジルコン (MZ, YZ, TZ, および KZ) を測定に用いた (Table 4)。それらの CL スペクトルは、特に黄色発光の存在によって比較的年代の古い MZ, YZ および新しい TZ, KZ の二つに区分できる (Figs. 4-2a ~ 4-2d)。MZ 試料の CL スペクトルは、UV-青色領域 300 nm ~ 420 nm ならびに黄色領域 500 nm ~ 650 nm においてブロードなバンドスペクトルを有し、前者より後者の方がスペクトル強度の和は大きい (Fig. 4-2a)。UV-青色領域にあるブロードバンドは、intrinsic 発光中心に帰属され、それは不純物元素をドーブしていない合成ジルコンから既に報告されている (Cesbron et al., 1995)。Götze et al. (1999), Nasdala et al. (2002) および Gaft et al. (2005)によれば、500 nm ~ 650 nm における黄色発光は、メタミクト化現象に付随して起こる放射線誘起中心 (欠陥中心) と推定されている。さらに 480 nm および 575 nm において比較的鋭いスペクトルピークが特徴的に検出された。これらは、 Dy^{3+} をドーブしたジルコンおよび天然のジルコンにおいてもよく認められている (e.g., Yang et al., 1992; Cesbron et al., 1995; Rémond et al., 1995; Götze et al., 1999; Blanck et al., 2000; Gaft et al., 2005)。したがって、 Dy^{3+} イオンのアクチベータ発光に帰属できる。また、YZ 試料においても MZ 試料と同様な UV-青色発光、黄色発光および Dy^{3+} の発光によるスペクトルがみられる (Fig. 4-2b)。一方、TZ 試料における CL スペクトルは、MZ や YZ 試料と同様に UV-青色発光および Dy^{3+} の発光によるスペクトルが認められた (Fig. 4-2c) もの、TZ 試料には黄色領域の発光バンドはみられなかった。KZ 試料は TZ 試料と同様な発光スペクトルパターンを示した (Fig. 4-2d)。

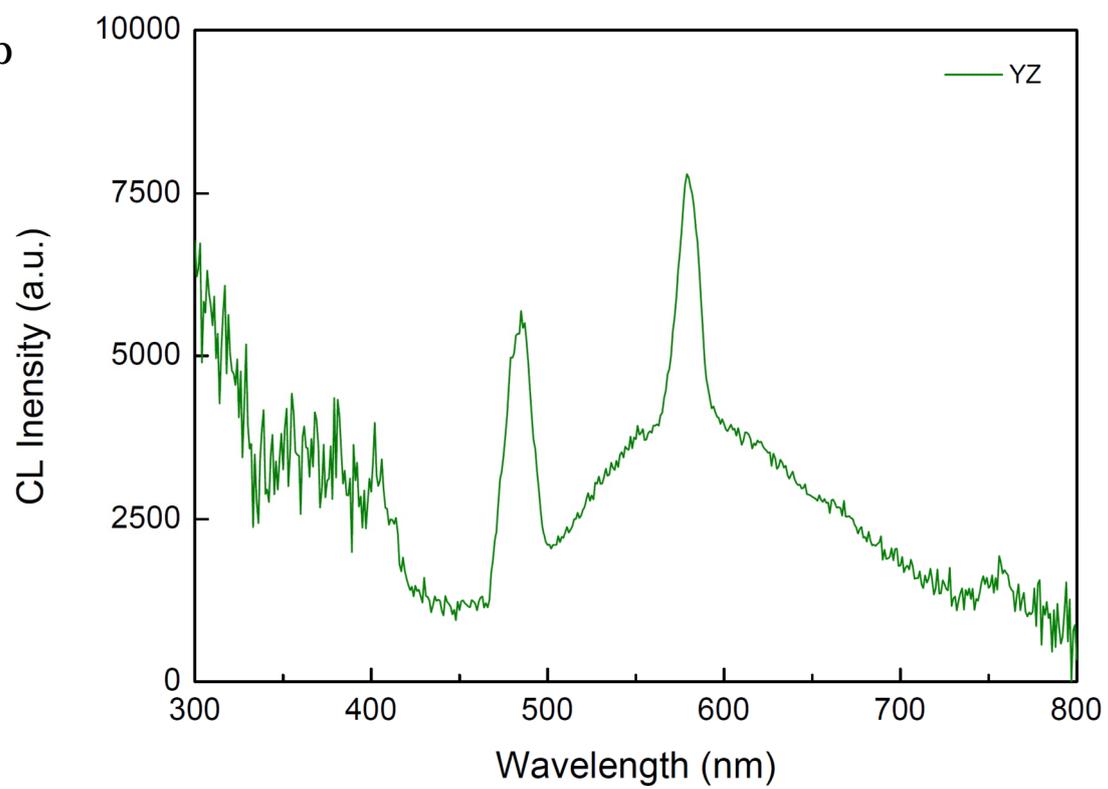
Figure. 4-2

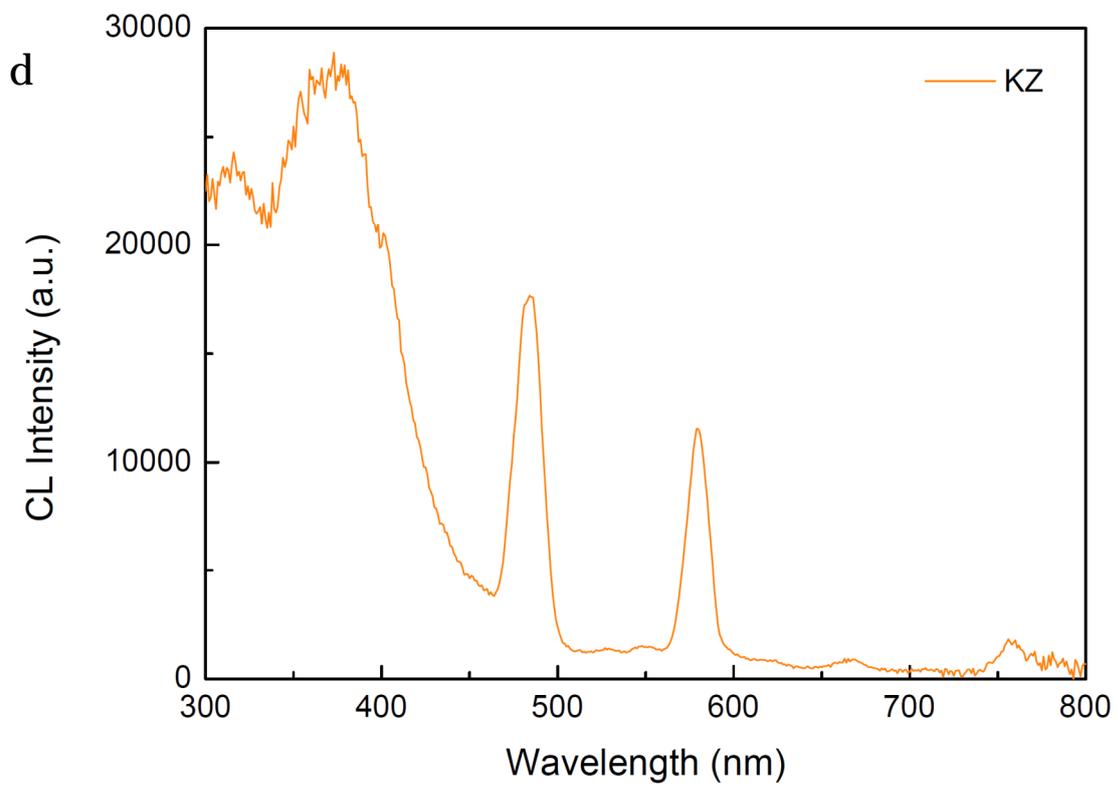
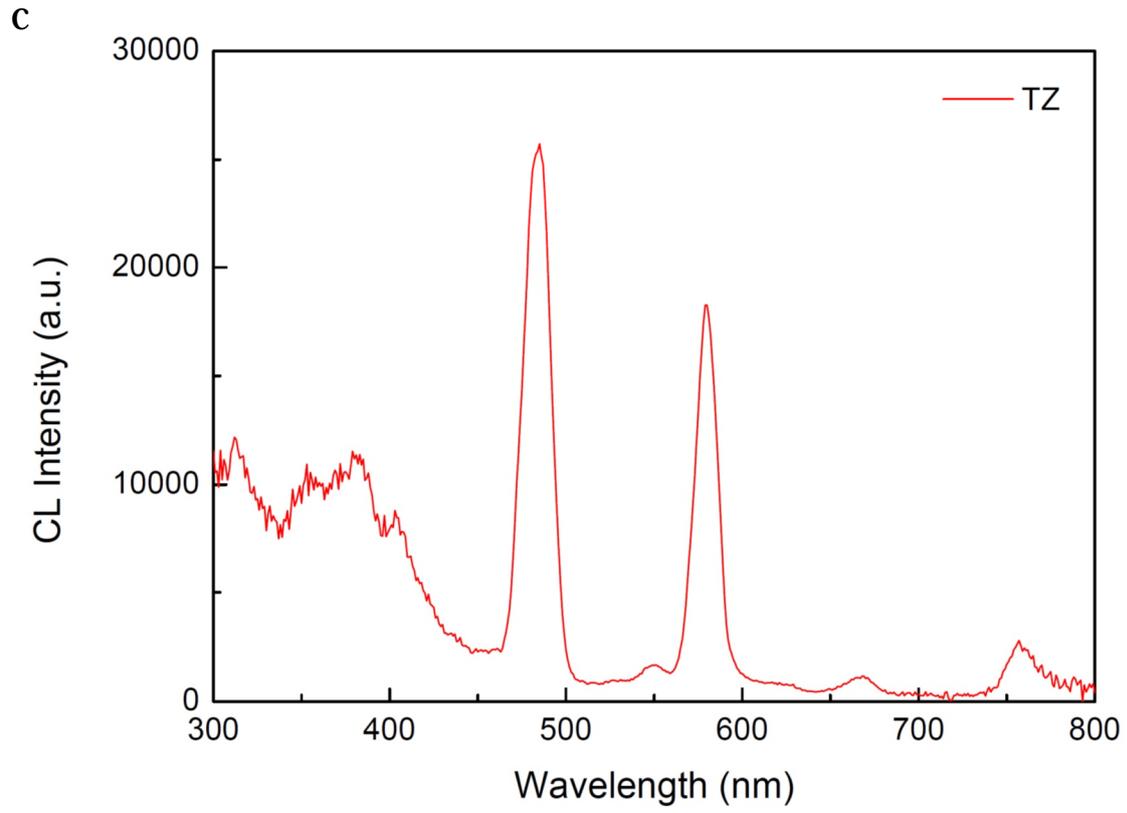
CL spectra of zircon (MZ:a, YZ:b, TZ:c, and KZ:d) corrected for 300 nm to 800 nm response.

a



b





池永ほか, (2000)は、スキャンモードによって得られる CL の発光効率は 1000 倍 ~ 2000 倍による計測が最も高い効率であることを示した。一方、ジルコンの CL 像に頻繁に認められるゾーニング (例えば、オシラトリーやセクターなど) を識別してスペクトル分析には、スポットモードによらなければならない。したがって、電流密度の違いから電子線照射実験には二つの異なる方法、スポットおよびスキャンモードを考慮し実施した。Figure 4-3 に、電子線照射時間を変えてスキャンモード計測した MZ 試料の CL スペクトルを示した。長時間の電子線照射は、UV-青色領域のスペクトル強度減衰および Dy^{3+} アクチベータ発光によるスペクトルピークの強度は、減衰をもたらした。しかしながら、黄色領域のスペクトル強度上昇を示した。この長時間にわたる電子線照射は、UV-青色領域および黄色領域で認められた発光成分の発光メカニズムが、異なることを意味する。一方、同条件のもとスポットモードによる電子線照射は、MZ 試料の UV-青色領域および黄色領域のスペクトル強度を減衰させた。Figure 4-4 に、未照射および同一箇所を 600 s 照射時間後に測定したスペクトルを示す。これから、UV 領域の強度減少が著しいことが分かる。しかしながら、スキャンモード測定において長時間電子線照射は、TZ 試料のスペクトル強度を減衰させる (Fig. 4-5a)。

Cesbron et al. (1995)は、ドーピングしていない純粋な合成ジルコン中の UV-青色領域を intrinsic 発光中心として特徴づけた。また、得られた 6 つの発光バンド ($a_1 \sim a_6$) は、ジルコンの結晶格子を構成する Si-O, Zr-O および O-O 結合の歪みによって発現する。これは、ジルコンの結晶化により形成する固有の格子欠陥に起因する (Table 3)。UV-青色領域におけるスペクトルバンドのピーク位置は、原子の格子距離により変化し、Zr, Si, O の各原子結合距離と負の相関を示す (Hazen and Finger, 1979; Cesbron et al., 1995)。これらによれば、MZ, YZ,

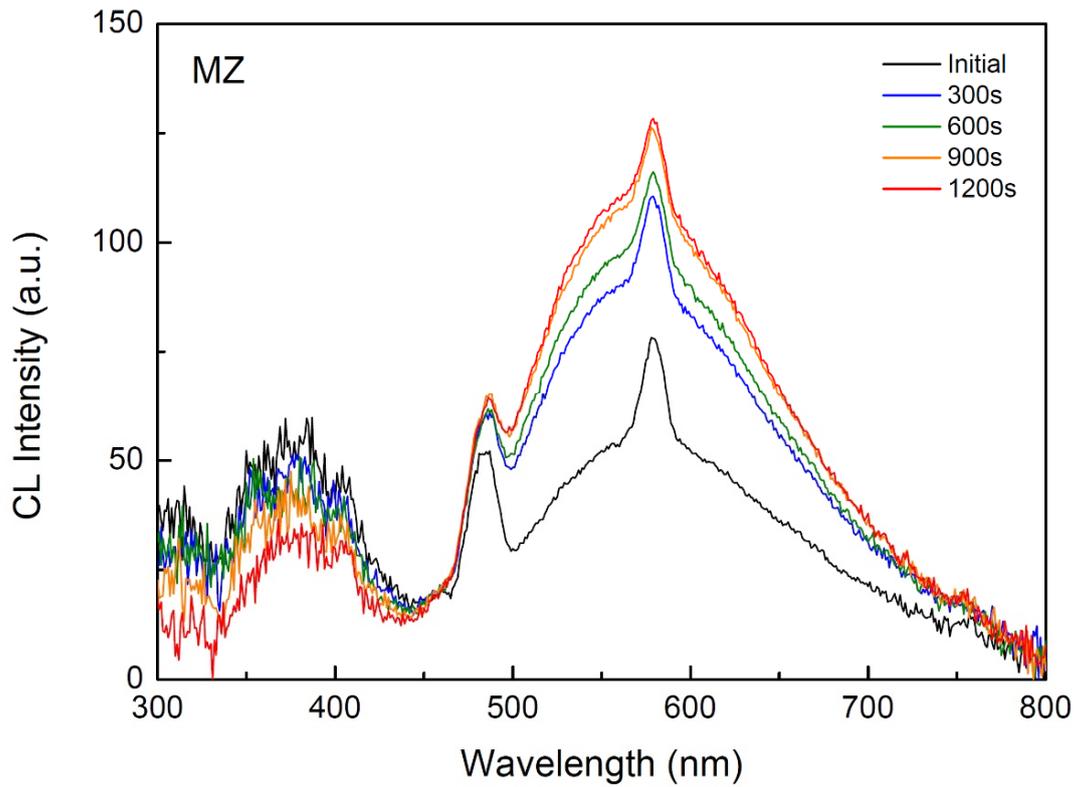


Figure. 4-3 CL spectra of zircon (MZ) immediately after initial electron irradiation and after 300 s to 1200 s of continuous electron irradiation at scanning mode ($\times 3500$).

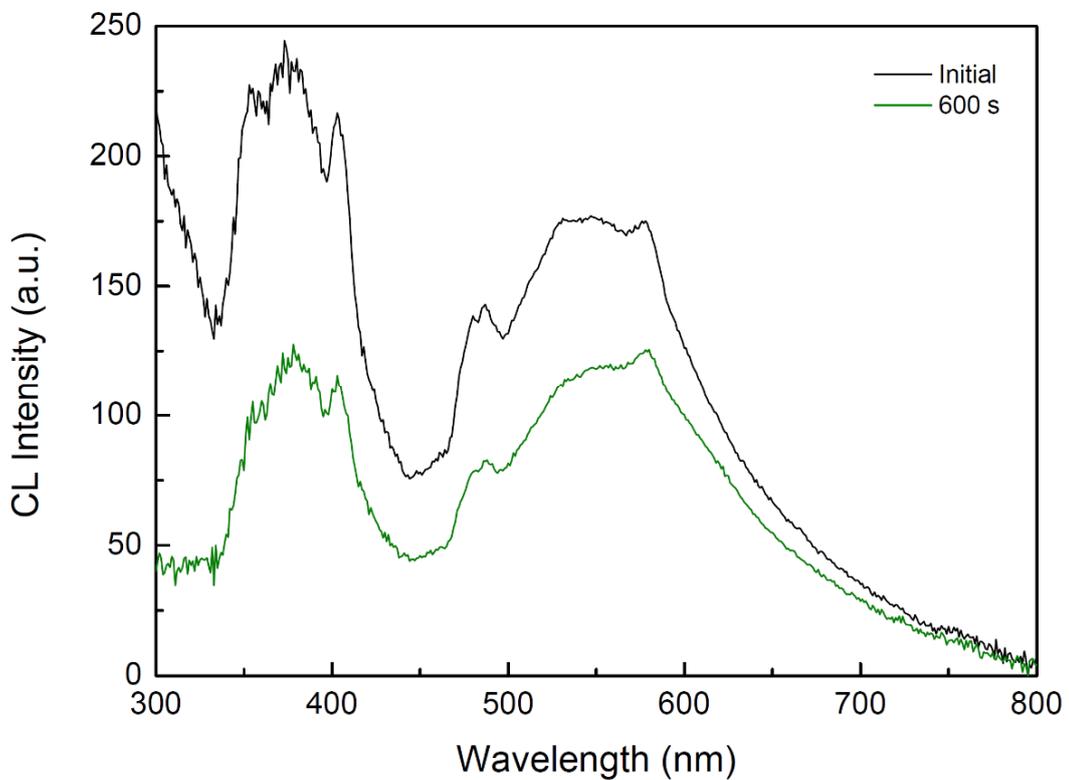


Figure. 4-4 CL spectra of zircon (MZ) immediately after initial electron irradiation and after 600 s of continuous electron irradiation at spot mode (\sim few μm).

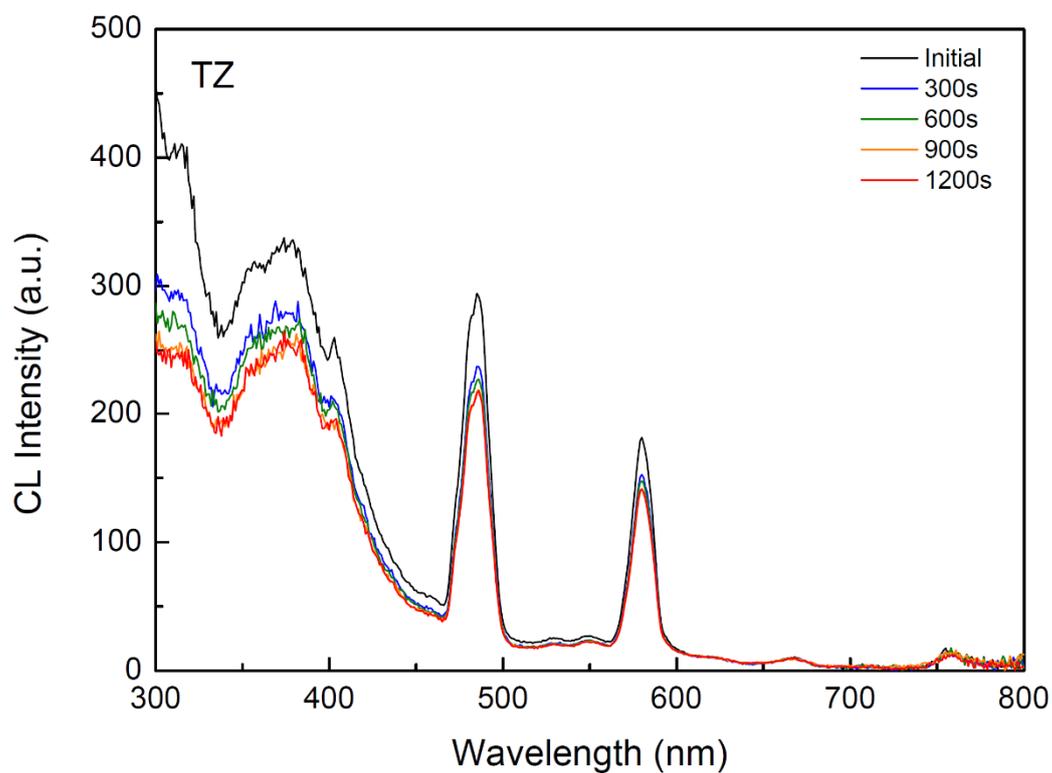


Figure. 4-5a CL spectra of zircon (TZ) immediately after initial electron irradiation and after 300 s to 1200 s of continuous electron irradiation at scanning mode ($\times 3500$).

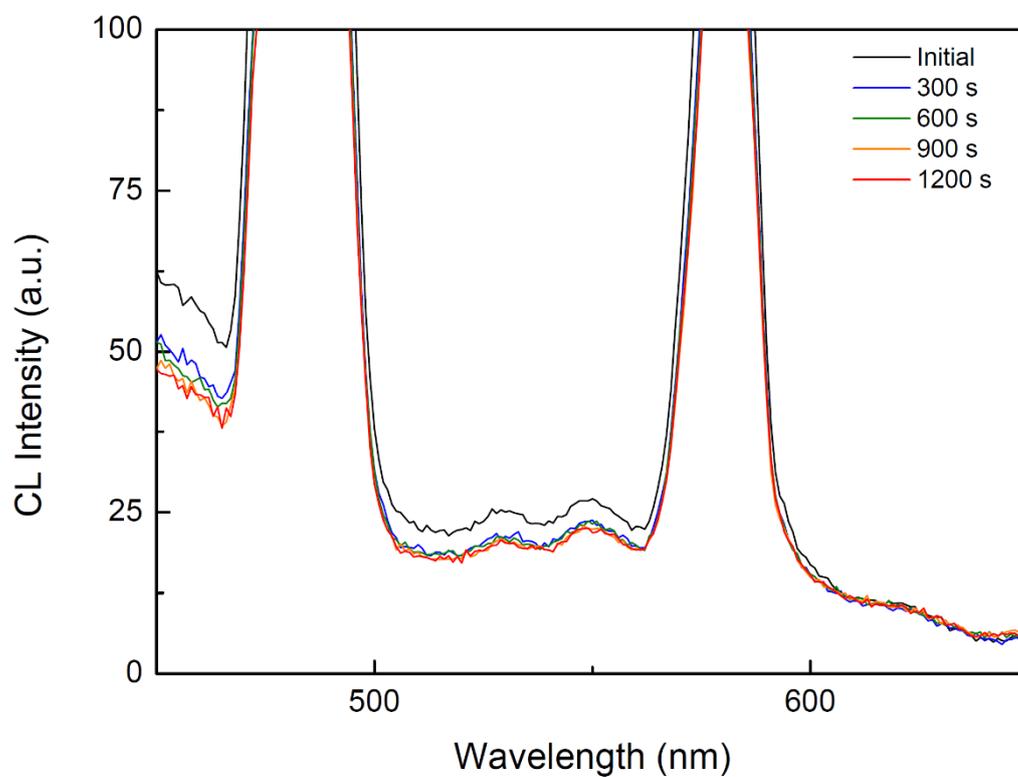


Figure. 4-5b CL spectra of zircon (TZ) immediately after initial electron irradiation and after 300 s to 1200 s of continuous electron irradiation at scanning mode ($\times 3500$).

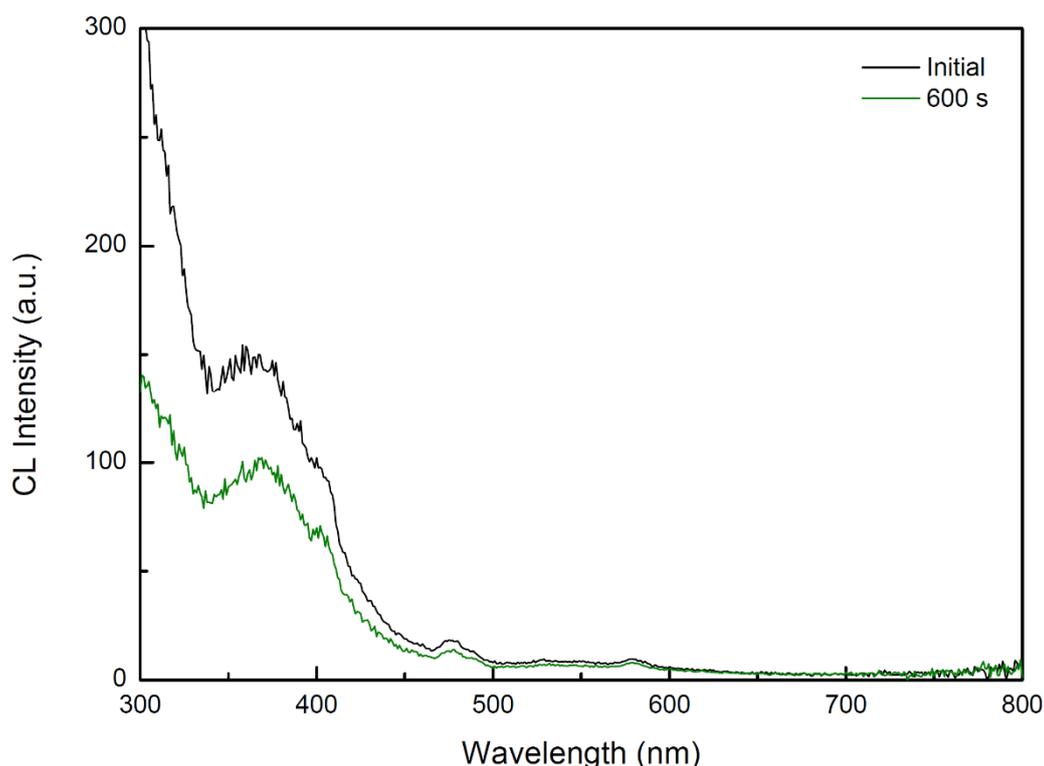


Figure. 4-6 CL spectra of zircon (TZ) immediately after initial electron irradiation and after 600 s of continuous electron irradiation at spot mode (\sim few μm).

TZ および KZ 試料で認められた UV-青色領域の発光は、Zr-O 結合および O-O 結合に固有な intrinsic 発光中心 ($a_3 \sim a_6$) に帰属される。したがって、長時間にわたる電子線照射は、UV-青色領域における発光に関与する結合の部分的な破壊ならびに発光効率の減衰を引き起こしている可能性がある。Yang et al. (1992)は、天然ジルコンに電子線照射 (0 ~ 3600 s) することにより、青色領域 (385 nm) の CL 強度は指数関数的に減衰し、また、 Dy^{3+} による 485 nm および 575 nm の CL 強度も低下することを報告した。本研究で得られた 1200 s までの電子線照射結果は、Yang et al. (1992)の結果と調和的である (Figs. 4-3 and 4-5)。しかしながら、電子線照射による黄色領域の CL 強度変化は、MZ および TZ 試料において異なる傾向を示した。MZ 試料における黄色領域のブロードバンド強度は上昇するのに対し、TZ 試料の黄色領域では明確な発光を示さ

ない。また、TZ 試料における黄色領域の CL 強度は上昇せず減衰した (Figs. 4-3, 4-5a and 4-5b)。 Gaft et al. (2005)によれば、ジルコンの PL において、黄色領域のバンド発光は、 α 粒子や中性子照射した試料のみ認められる。しかしながら、X 線、 β 線ならびに γ 線の照射されたジルコンから黄色発光は認められない。つまり、放射性核種の α 壊変によりメタミクト化が進行し、これにより黄色発光が発現するとされる (Gaft et al., 2005)。しかしながら、MZ 試料は、スキャンモードによる電子線照射実験において黄色発光の強度増感を示した。一方で、スポットモードによる電子線照射実験では、MZ 試料は黄色発光の強度減衰がみられる。これらより、 β 線および電子線により黄色発光が形成するとすれば、TZ 試料においても同様な黄色発光の上昇が認められるだろう。しかしながら、TZ 試料においては両測定方法ともに黄色発光の減衰を示した。したがって、これらの結果より電子線照射による黄色発光の強度増感は、新たな構造欠陥の形成およびメタミクト化が進行したことによるものではないと推察された。

Figures 4-2c および 4-5a の示す通り、TZ 試料の CL スペクトルは放射線誘起の構造欠陥とされる黄色発光バンドが明確にみられない。一方、MZ 試料は黄色発光バンドの存在が認められる (Fig. 4-2a)。TZ 試料の場合、ジルコン結晶構造中に検出可能なレベルのメタミクトを生じていないと推察される。なぜなら MZ 試料は古い生成年代 (U-Pb 年代 $\sim 120\text{Ma}$) (Soman et al., 2010) を示すのに対し、TZ 試料は大変若い年代値 (U-Pb 年代 $\sim 1.36\text{Ma}$) (Sano et al., 2002) をもつ。すなわち、MZ 試料ではメタミクト化により放射線損傷に關与する構造欠陥が形成され、その構造欠陥に捕獲された、電子と正孔の再結合によって黄色発光による強度は上昇したと推察できる。したがって、黄色領域における電子線照射により CL 発光の減衰が認められた TZ 試料は、メタミクトを生じ

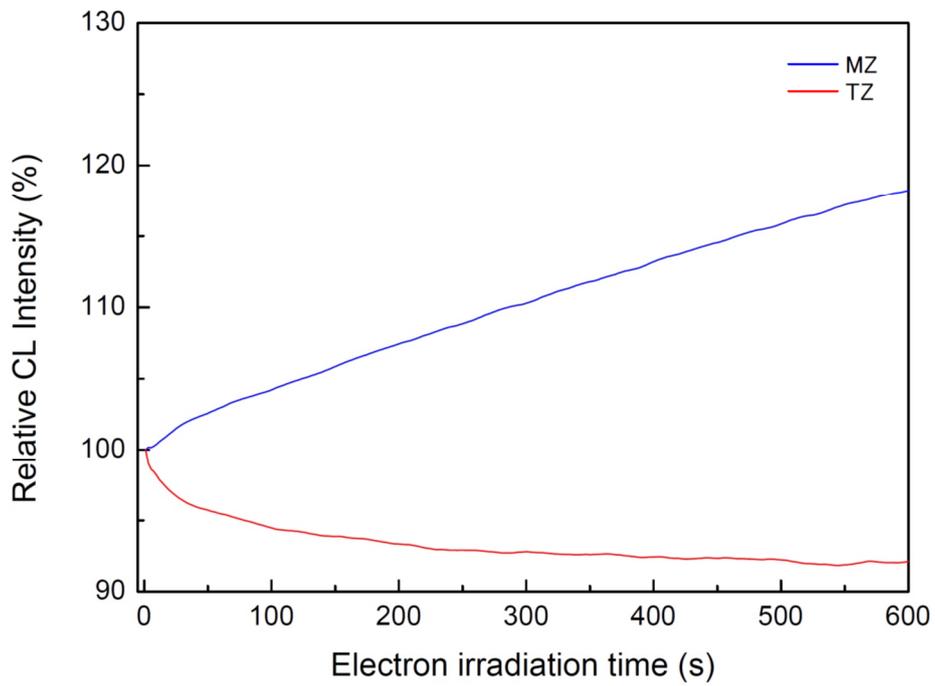


Figure. 4-7 CL intensities of zircon (MZ and TZ) at 555 nm in the yellow region after electron irradiation up to 600 s at 0.5 nA in scanning mode ($\times 3500$).

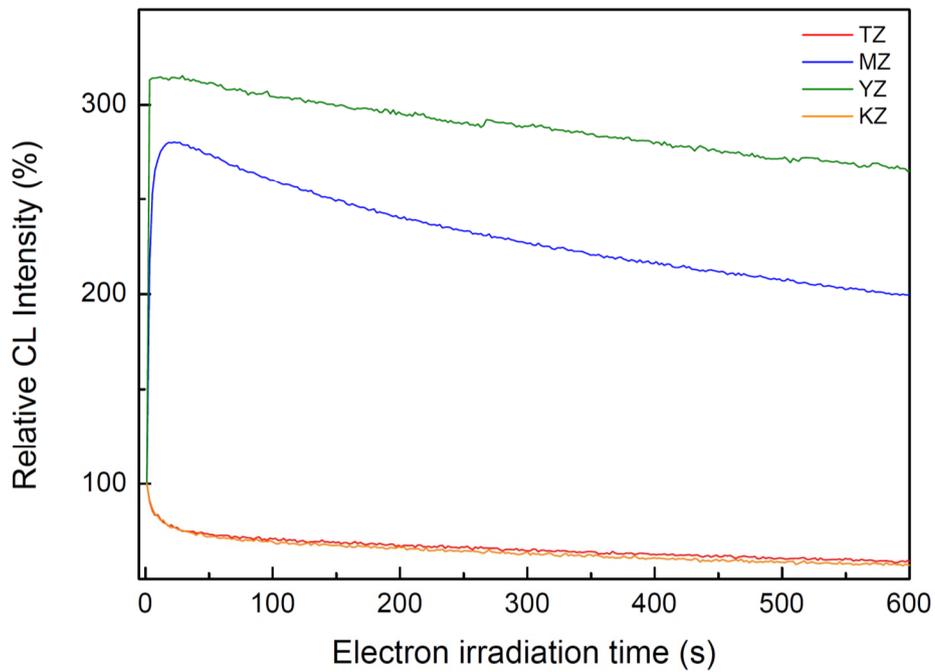


Figure. 4-8 CL intensities of zircon (MZ, YZ, TZ, and KZ) at 555 nm in the yellow region after electron irradiation up to 600 s at 0.5 nA in a spot mode (\sim few μm).

ていないと推察できる。さらに、照射電流 0.5 nA 条件のもと電子線照射時間を変化させ 555 nm の発光強度をスキャンモード (MZ ならびに TZ 試料) およびスポットモード (MZ, YZ, TZ ならびに KZ 試料) により計測した。スキャンモードにおいて MZ 試料は強度の緩やかな上昇を示し、また TZ 試料の強度は減衰傾向を示した (Fig. 4-7)。さらに、スポットモード測定では MZ および YZ 試料とも、電子線照射後に強度の急激な上昇を示した。一方、TZ および KZ 試料は、TZ 試料のスキャンモードの減衰に比べ急激な強度低下を示した (Figs. 4-7 and 4-8)。スポットモードにおける MZ および YZ 試料における強度の急激な上昇は、スキャンモードと比べ電流密度が格段に大きいことによる。メタミクト化に伴い空孔に電子と正孔がトラップされ、それらが再結合し黄色発光の強度上昇を引き起こした。つまりスポットモードの場合、瞬間的に多く再結合したことにより CL 発光強度の急激な上昇に至ったと推察する。その後の指数関数的な発光強度の減衰は、希土類元素の発光でも認められた発光効率の低下および捕獲された電子の放出 (安定な状態へ戻るため) によるものであろう。

したがって、電子線照射による CL 強度変化は放射線損傷の形成およびメタミクト化の進行よりはむしろ、放射線損傷の存在 (メタミクト状態の程度) によって電子線照射効果の傾向が異なったためであろう。

4.5. まとめ

MZ および TZ 試料ともに、電子線照射により UV-青色領域および希土類元素に關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異なる傾向を示した。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)によって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、一般的に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分かった。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。

第 5 章 He^+ イオン照射した合成ジルコンの CL 特性

5. 1. はじめに

天然に産するジルコンにおいて、希土類元素や構造欠陥などに起因する発光中心は、複数同時に存在する。またジルコンのほとんどに黄色領域の発光を有し、それらは $(\text{UO}_2)^{2+}$ 発光中心および放射線誘起による構造欠陥に帰属されてきた (e.g., Götze et al., 1999; Nasdala et al., 2003; Gaft et al., 2005)。放射線損傷の主な原因は放射性核種である U や Th からの α 線である (e.g., Weber et al., 1981)。そのため、ジルコンのルミネッセンスは、希土類元素アクチベータおよび intrinsic に起因する発光、さらに放射線損傷による発光が加わることにより大変複雑なものとなる。

近年、放射線損傷を受けた天然や合成鉱物のルミネッセンスを対象とした研究には、例えば石英、長石およびジルコンの放射線(α 粒子, β 粒子)による影響 (e.g., Finch et al., 2004; Okumura et al., 2008; Kayama et al., 2014)、また α 放射線により生成した放射線ハロおよび放射線損傷の視覚化 (Komuro et al., 2002; Nasdala et al., 2011)、そして放射線量の評価 (King et al., 2011; Kayama et al., 2014) などが挙げられる。

しかしながら、未だジルコンのルミネッセンスについては、放射線損傷による発光中心の詳細な帰属および線量応答などの定量的な扱いはされていない。本研究では、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を対象とした、 α 線の模擬した He^+ イオンを照射することにより放射線損傷を形成させた。これら照射試料を用い 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。

5.2. イオン照射

本研究に用いたイオン照射とは、軽・重元素イオンを試料に打ち込み、模擬的にメタミクトを形成させることである。この方法によりジルコンのメタミクト化現象の過程および機構などが明らかにされてきた(e.g., Weber and Ewing, 1994; Lian et al., 2003; Ewing et al., 2003)。同様な方法により、ジルコンのルミネッセンスにおける放射線損傷効果を取り扱った研究もある(e.g., Finch et al., 2004; Nasdala et al., 2011)。放射線損傷効果(メタミクト化)を定量的に扱うには、被曝線量が既知の試料が必要となる。そのため、放射線のエネルギーと核種を模擬した各種イオンの照射実験が試みられる(村上, 1993)。

5.3. CL測定

5.3.1. 合成ジルコンのCL

ルミノスコープを用いたカラーCL像を Figure 5-1 に示す。未照射のカラーCLは、鮮やかな青い発光を示した。また、SEM-CLを用いたスペクトル測定より未照射のジルコンは、UVおよび青色領域の発光強度が強くカラーCL観察と調和的である(Fig. 5-2)。このスペクトル結果は、Figures 4-2(c, d)で示した天然ジルコン(TZおよびKZ)のCLスペクトルパターンとよく一致する。また、合成したジルコンのスペクトルには、わずかながら黄色領域に発光バンドが認められた。Rémond et al. (1995) は、何もドーピングしていない合成ジルコンのカラーCLに黄色の発光を認めている。また、Gaft et al. (1998) は、この黄色発光を intrinsic 発光に帰属している。ジルコンのCLについては、UやThからの放射線、さらには生成および変成過程で生じた物理化学的要因により、その発光挙動は大きな影響を受けることが知られている(e.g., Cesbron et al., 1995; Nasdala et al., 2002; 鹿山, 2006)。したがって、これら発光特性を異にす

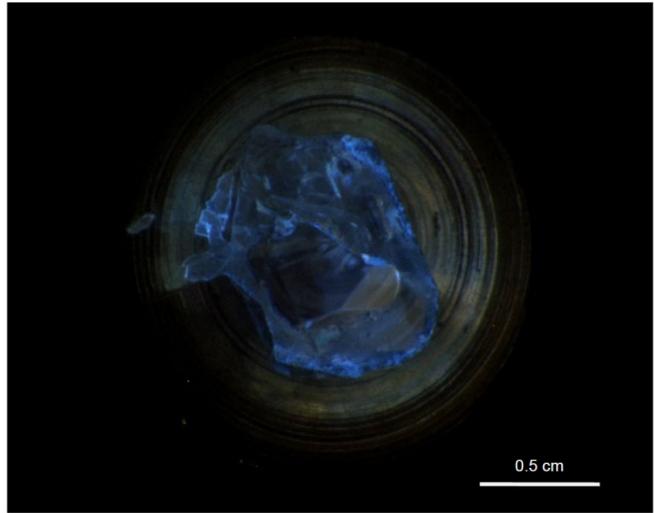


Figure. 5-1 Color CL image of synthetic zircon.

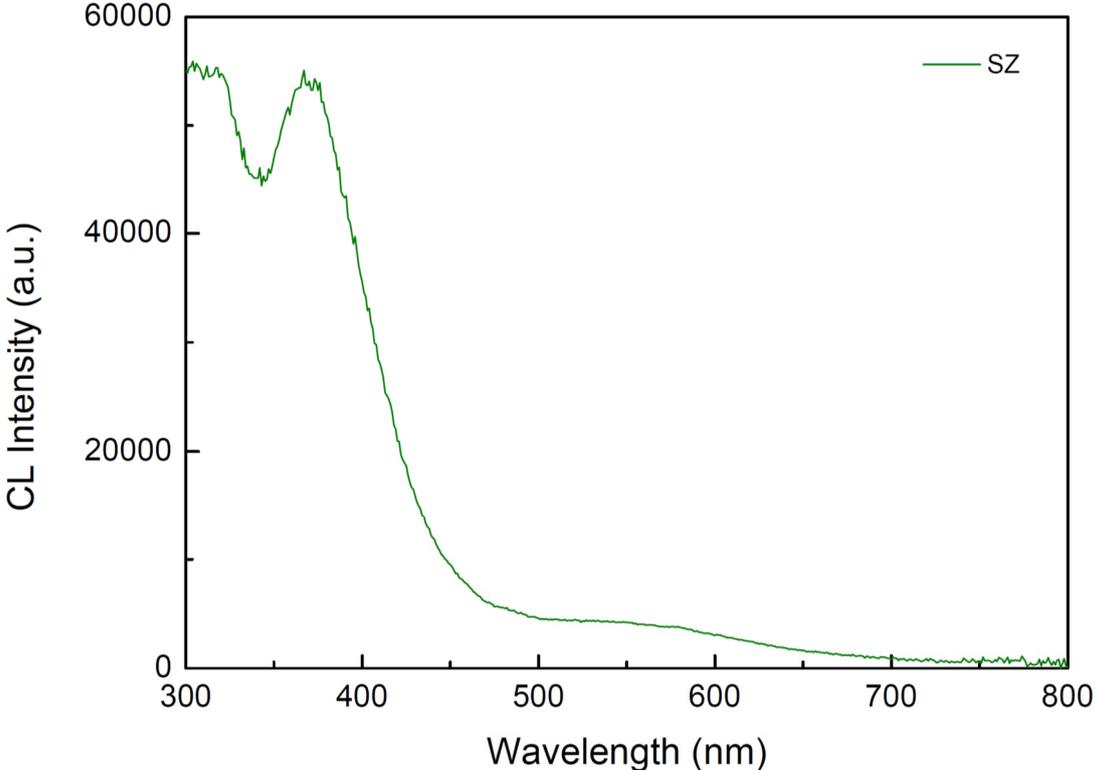


Figure. 5-2 CL spectra of synthetic zircon at E_c , 0.1 nA in scanning mode ($\times 1000$).

る発光成分を分離し特定する必要がある。未照射の合成ジルコンから得られた CL スペクトルを、Yacobi and Holt, (1990), Stevens-Kalceff et al. (2000)および Kayama et al. (2010)らによって提唱された波形分離法により、ガウス関数曲線を用いてピークフィッティングし、各発光成分と特定し発光中心を帰属した。一般に、天然鉱物の CL は、多くの発光成分から構成されている。量子光学理論から、エネルギー単位で表した発光成分はガウス型あるいはローレンツ型のスペクトルピークをなす(節田, 1991)。つまり、一つの発光中心から放出される発光スペクトルは対称性をもつピークをなす。したがって、非対称なスペクトルピークは、複数の発光成分によることが判別できる。また、構造欠陥などに起因する発光スペクトルは電子格子相互作用が強く、石英の場合では Huang-Rhys factor (S) > 10 となり欠陥中心に起因する CL 発光ピークはガウス曲線により近似できることが示されている(Stevens-Kalceff et al. 2000; Stevens-Kalceff, 2009)。合成ジルコンから検出された青色および黄色境域のバンドスペクトルは、構造欠陥によることが予想されることから、波形分離の近似にはガウス関数を適用した。なお、複数の成分をガウス関数で近似する場合、最適な数はカイ二乗検定により決定できる(Stevens-Kalceff, 2009)。本研究では、スペクトル解析ソフトウェア Origin Pro. 8.1 に組み込まれているフィッティングプログラムを使用した。また、分光スペクトルデータは、通常波長に対する発光エネルギー(強度)として得られる。定量的な考察を行う上で、エネルギーに対する発光エネルギーに変換する必要がある。その変換過程は、分光スペクトル測定により得られたデータ(波長に対する発光強度)を標準光源によって得られた光電子増倍管の感度曲線を用いて感度補正し、その後波長(λ)とエネルギー(eV)の関係式

$$E = 1239.8 / \lambda$$

を用いてエネルギーに対する強度に変換する。(e.g., Yacobi and Holt, 1990; Blasse and Grabmeier, 1994; Stevens Kalceff and Phillips, 1995)。

ガウス関数曲線を用い波形分離した結果、UV-青色の成分は、Cesbron et al. (1995)により示唆された $a_3 \sim a_6$ の発光中心に帰属できた。その中心エネルギーは各々 4.16 eV, 3.82 eV, 3.40 eV, 3.27 eV であった。なお、分光器の測定限界から、エネルギーの高い a_1 および a_2 の発光成分は計測できなかった。また、黄色領域の発光バンドから、2.16 eV (573.98 nm) を中心エネルギーとする発光成分が検出された (Fig. 5-3)。この波形分離結果より、何もドーピングしていない合成ジルコンから黄色領域における発光が認められた。合成ジルコンは、放射性核種を含有しないため、基本的に放射線損傷を有しない。放射線損傷は、通常物質が受けた放射線の被曝総量に比例し、放射線を受けた時間が長いほどその程度が大きくなる。したがって、Figures 4-2(c, d)で示した天然ジルコン (TZ, KZ 試料) は、生成年代が若く放射線損傷が少ないため、黄色領域の発光バンドを有しない。Gaft et al. (1998) は、放射線損傷により形成される黄色発光を intrinsic 発光とし、 SiO_m^{n-} 系列による欠陥中心と帰属した。また、希土類元素をドーピングした合成ジルコンおよび天然ジルコンを対象としたイオン照射 (H^+ , N^+ , He^+) 実験の IL 結果から、発現した黄色領域の発光を Frenkel 型欠陥および SiO_m^{n-} 系列による欠陥中心と帰属した (Finch et al., 2004)。同様の黄色発光は、石英においても報告されており、石英では SiO_4 四面体に生じた酸素欠損による欠陥中心によるものと推定された (Krbetschek et al., 1998)。最近、Götze et al. (2015) は石英の黄色発光を波形分離解析し、その一つの発光成分は、酸素欠損および石英中の局所的な構造の無秩序性によるものとした。

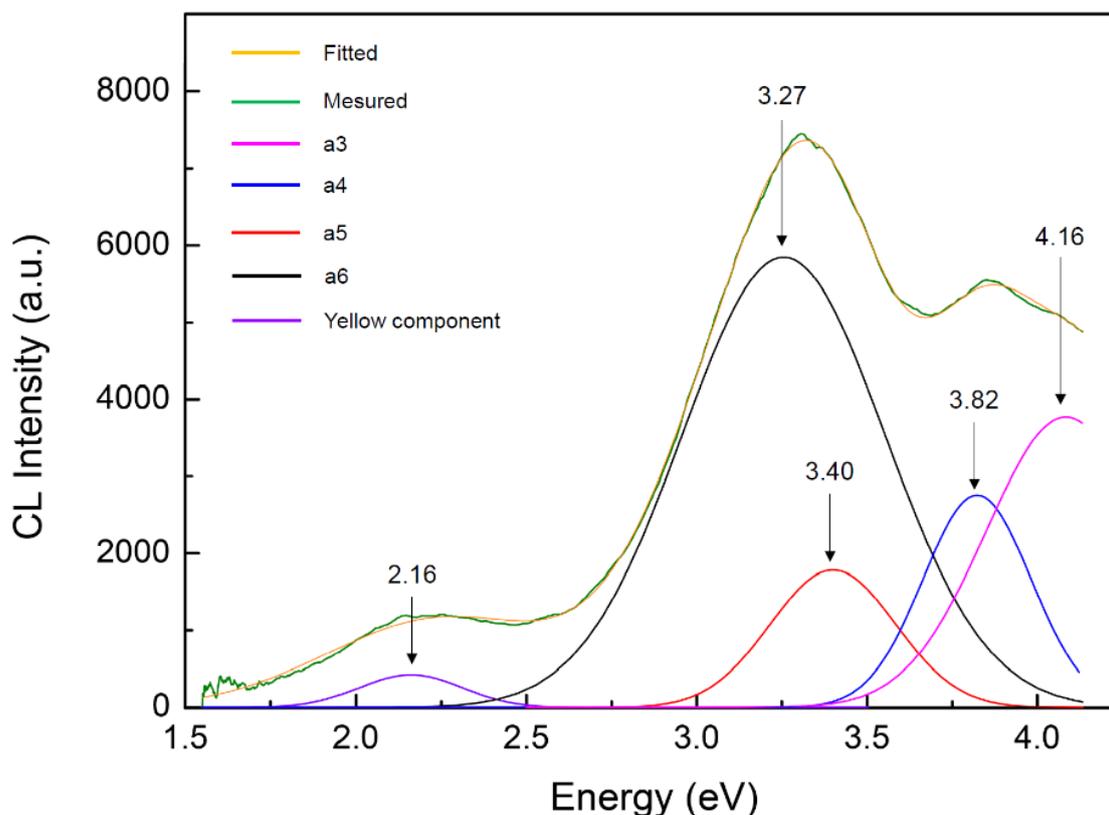


Figure. 5-3 Deconvolution of CL spectra in energy units obtained from SZ by using a Gaussian curve fitting.

このように、放射線損傷は酸素欠損を生成する。したがって、本合成ジルコンの黄色発光は、構造欠陥の形成過程は異なるにしる、合成時に生じた酸素欠陥（欠損および過剰）もしくはジルコン構造中の局所的な無秩序性によると推察された。

5. 3. 2. He⁺イオン照射した合成ジルコンの CL

合成した未照射および He⁺イオン照射($2.14 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$)した試料のカラー-CL 像を Figure 5-4 に示す。未照射試料は、鮮やかな青い CL 発光を示した。一方、He⁺イオンを照射した試料は、黄色に発光した。これらの CL 発光の違い

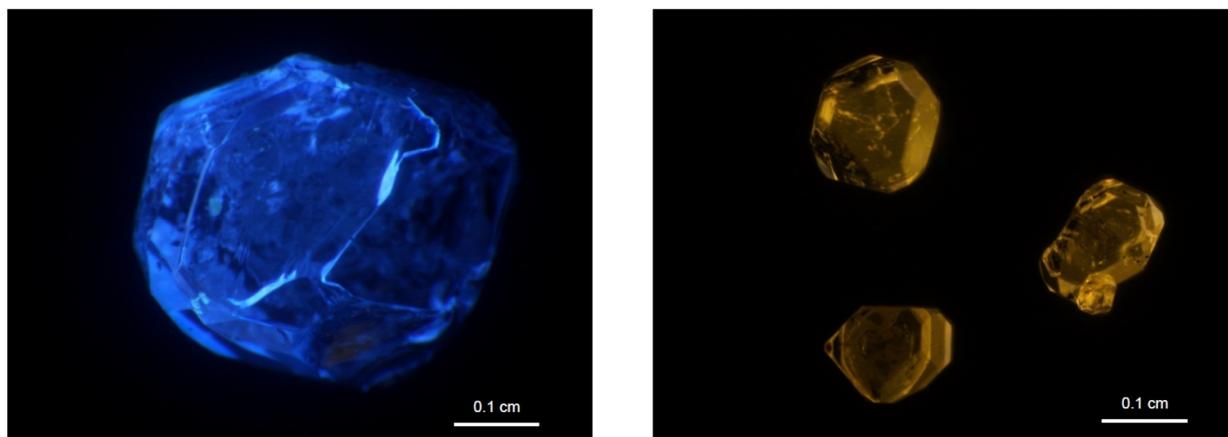


Figure. 5-4 Color CL images of unimplanted (left) and He⁺ ion implanted (right) SZ samples.

は、合成ジルコンおよび天然のジルコンに対しての同様な模擬実験（8.8 MeV, ⁴He²⁺ ions の照射）を行った Nasdala et al. (2011)の結果とよく一致する。したがって、He⁺イオン照射したジルコンにみられる黄色領域の発光は、放射性核種の壊変による α 粒子により形成した放射線損傷と同等の発光中心に起因すると推察された。また、UV-青色領域の intrinsic 発光は、He⁺イオン照射した試料において認められなくなる。これは、放射線損傷による結晶構造の歪みおよび結合の破壊によって intrinsic 発光の発光効率が低下したことを意味する。合成ジルコンの未照射（SZ）および He⁺イオン照射試料（SZ01～SZ06）の CL スペクトルを Figure 5-5 に示す。He⁺イオン照射試料のスペクトルは、UV-青色発光が未処理と比べ格段に低い。特に、UV 領域の発光はほとんど認められない。上述したように、UV-青色発光は intrinsic 発光に帰属され、Si-O、Zr-O および O-O 結合の歪みによって発現することが知られている（Cesbron et al., 1995）。スリランカ産の高メタミクト状態のジルコン（N17）は、UV 領域の発光が認められない（Nasdala et al., 2002）。また、高メタミクト状態のジルコン（N17）はアニーリング（800 ～ 1400 ）することにより、結晶化度の向上

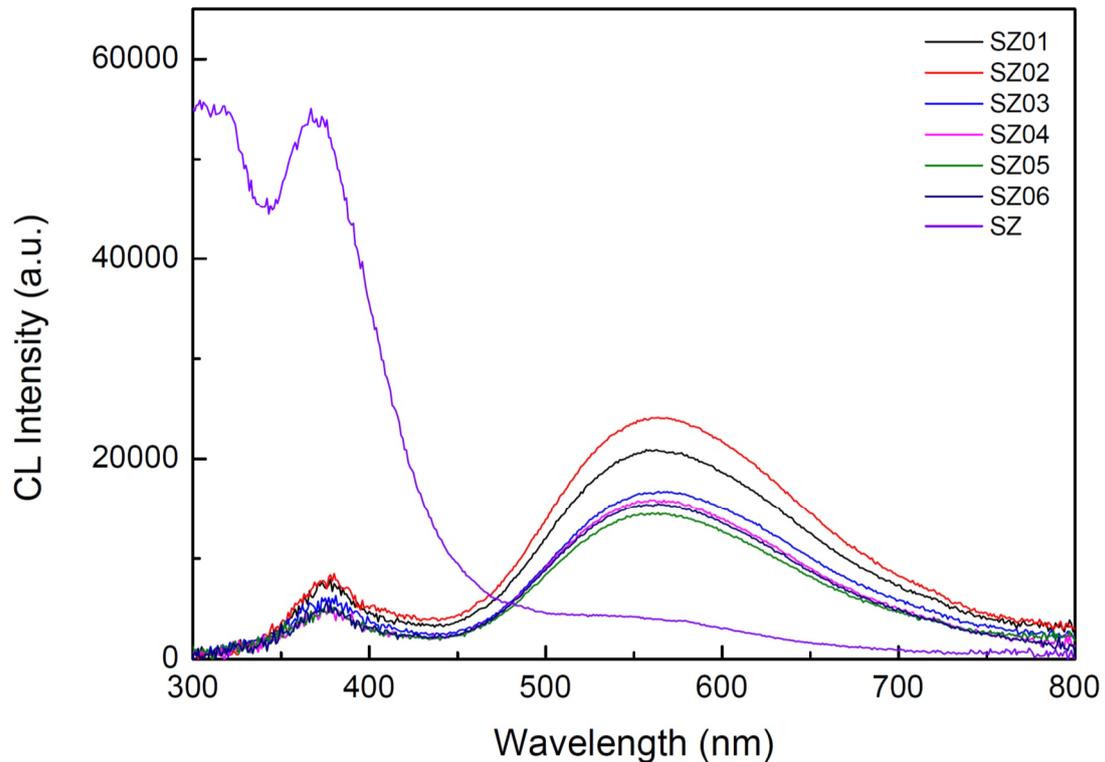
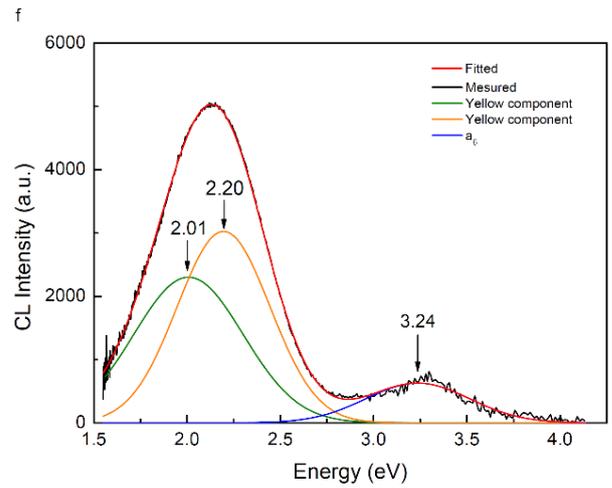
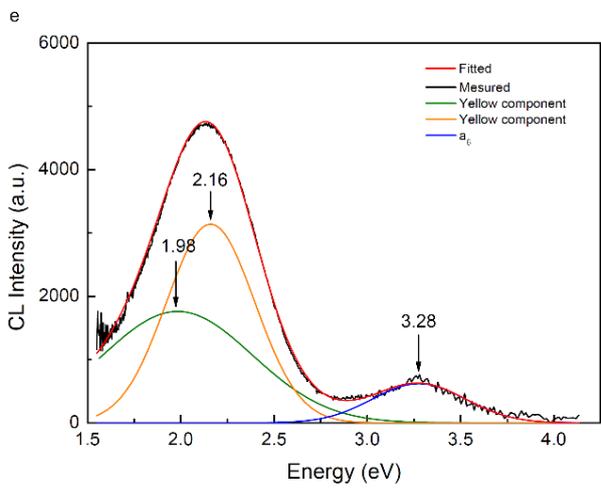
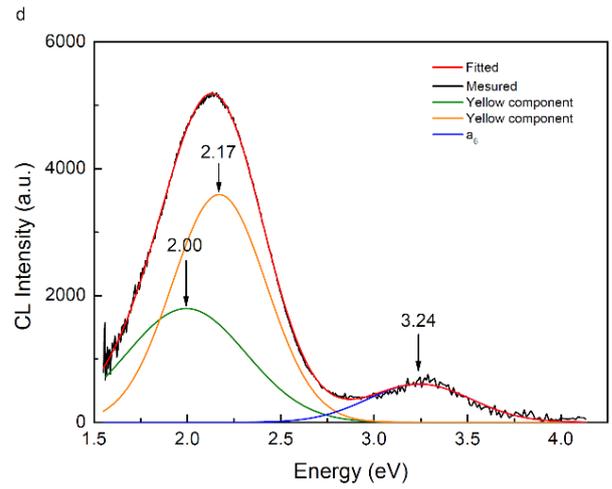
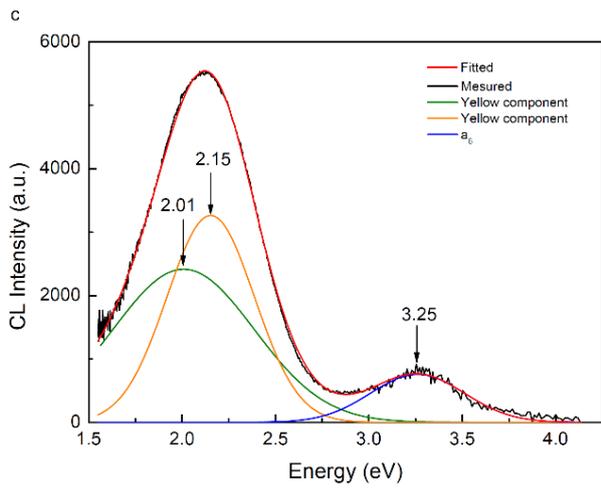
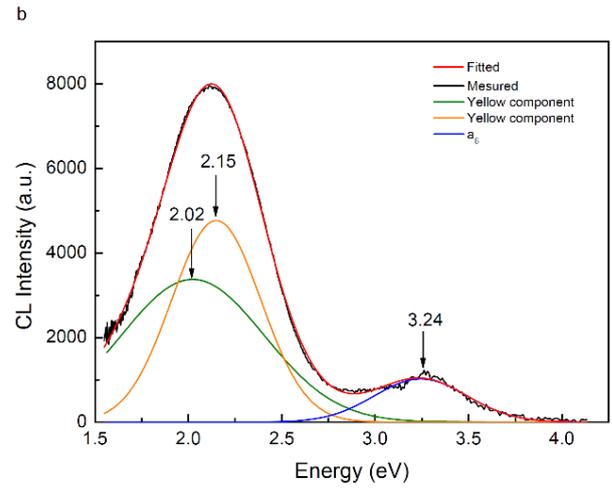
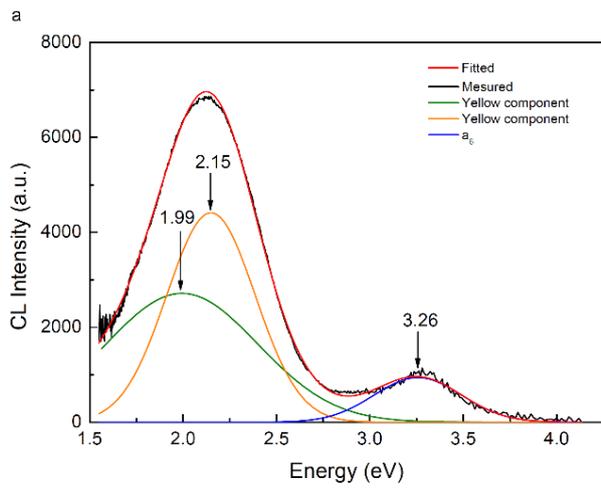


Figure. 5-5 CL spectra obtained from SZ (unimplanted) and SZ01 to SZ06 (He^+ ion implanted at $2.14 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$) spectra in wavelength unit.

がみられ、メタミクト状態が解消することも示された。ジルコンの結晶化度の向上に伴い、UV-青色領域の CL 強度は増加し、これが intrinsic 発光の回復をもたらせた。一方、黄色領域の発光は強度を増し、この変化はカラー-CL 像の結果と調和的である。また、希土類元素をドーブした合成および天然ジルコンを対象としたイオン照射 (H^+ , N^+ , He^+) 実験の IL 結果においても、黄色発光強度の増大が示されている (Finch et al., 2004)。本研究の He^+ イオン照射試料について、CL スペクトルを波形分離解析した。その結果を Figures 5-6(a~f) に示す。黄色領域に 2.16 eV (573.98 nm) および 2.00 eV (619.9 nm) に中心エネルギーをもつ二つの成分を検出できた。また、UV-青色領域からは 3.25 eV (381.47 nm) に中心エネルギーを有する成分が認められた。したがって、 He^+

イオン照射により黄色領域から新たに 2.00 eV の発光成分を検出した。これは、放射線損傷に関係する構造欠陥中心であると帰属できる。上述したように、Gaft et al. (1998) は、放射線損傷により形成される黄色発光を SiO_m^{n-} 系列による欠陥中心と帰属している。また、Finch et al. (2004) もイオン照射 (H^+ , N^+ , He^+) 実験結果から、黄色領域の発光を Frenkel 型欠陥および SiO_m^{n-} 系列による欠陥中心と帰属した。これらの結果は本研究で得られた実験結果と、よく一致する。同様の黄色発光は、石英においても報告されている。Götze et al. (2015) は黄色発光を波形分離解析し、黄色発光の発光成分は酸素欠損、石英中の局所的な構造の無秩序性によるもの (2.17 eV) および非架橋酸素正孔中心 (NBOHC) (1.91 eV) に帰属した。これらの結果と He^+ イオン照射した合成ジルコンの波形分離解析により得られた結果 (2.00 eV および 2.16 eV) は、かなり近い値を示す。いずれにせよ、酸素が関与する構造欠陥であることは確かである。したがって、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_m^{n-} 系列の欠陥) と推察した。一方で、 He^+ イオン照射および照射線量を増やすと 2.16 eV の発光成分の強度は増大を示した。前節で 2.16 eV の発光成分は酸素欠陥 (欠損および過剰) もしくはジルコン構造中の局所的な無秩序性であると推定した。多くの場合、放射線損傷は酸素欠陥を形成し、また、その生成密度は被曝した放射線量に比例する。構造欠陥の成因に違いはあるにしろ、同じ酸素欠陥に関係する構造欠陥であるため、2.16 eV の発光成分は He^+ イオン照射により発光強度が増加したと推察された。

Figure. 5-6 Deconvolution of CL spectra in energy units obtained from after He^+ ion implanted SZ (a~f: SZ01 ~ SZ06) by using a Gaussian curve fitting



したがって、 α 線を多く被曝したジルコンは、結晶構造が破壊され intrinsic 発光の減衰を示し、より多くの放射線損傷を形成し欠陥中心による CL 発光の増加をみた。このように、黄色発光は放射線により形成された構造欠陥をよく反映する。したがって、放射線によりジルコンに生じた損傷の程度を CL スペクトルの波形分離解析により定量評価できれば、ジルコン CL を用いた地質線量計への応用さらには生成年代推定の可能性も推察される。

5.4. まとめ

He⁺イオン照射は、合成ジルコンの CL に黄色発光の発現および UV-青色発光の減少を起こす。メタミクト化は、ジルコン CL の発光効率の低下および放射線損傷に起因する欠陥中心を生成し、ジルコン結晶構造の歪み、結合の破壊および酸素欠陥の形成を引き起こすことが分かった。また、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を特定し、二つの発光成分（2.00 eV, 2.16 eV）からなることを示した。特に、2.16 eV の発光成分は、合成ジルコンにも見出される酸素欠損欠陥にもかかわらず、He⁺イオン照射によりこの黄色発光は増感することから、照射線量（また被曝線量）と酸素欠損には相関がみられる。したがって、これらは酸素欠陥もしくはジルコン中の局所的な構造の無秩序性による、Frenkel 型欠陥および SiO_mⁿ⁻系列に属する欠陥であろう。

今後、He⁺イオン照射線量を変えた合成ジルコン試料の黄色 CL を構成する発光成分を定量評価し、発光成分に対する線量応答が得られれば、ジルコン CL を用いた地層線量計開発の途が抜けるであろう。

第 6 章 ギルコンの CL におけるアニーリング効果

6.1. はじめに

ジルコンにおいて α 線、 γ 線およびフィッションに関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る再結晶化により、メタミクトが解消し回復することが知られている (e.g., Pabst, 1952; Murakami et al., 1991; Nasdala et al., 2002)。特に、ジルコンに発現する CL は、地質学的な生成環境および変成過程によっても様々に変化する。例えば、熔融法および水熱法により合成したジルコンは、青色領域のバンドスペクトル強度に差が認められ CL スペクトル波形が異なる。また、熱水交代作用を受けたジルコンは、受けていないジルコンと比べ CL 強度の低下が顕著である (e.g., Cesbron et al., 1995; Hanchar and Hoskin, 2003)。ジルコンのアニーリング効果を CL により検討した例は少ないが、Nasdala et al. (2002) は、アニーリング温度の上昇と共に 200 nm ~ 900 nm における CL 強度の増加、特に UV-青色発光の増感を示した。さらに XRD やラマン分光分析により、高メタミクト状態のジルコン (N17) をアニーリング (800 ~ 1400) することにより、ジルコンの結晶性は向上し、メタミクト状態の解消が認められた (Nasdala et al., 2002)。また、Götze et al. (1999) は、砕屑性ジルコンの U 含有量 (97 ppm ~ 903 ppm) と CL 強度は、単純な相関を示さないことを報告した。一方で、MacRae et al. (2013) は、U を高濃度含有するジルコンの CL 強度が低いことを示した。いずれにせよ、ジルコンの CL は、放射性核種の含有量、地質時代における総被爆線量、メタミクト化の程度および変成過程での熱履歴などにより大きな影響を受ける。特に、放射性核種の含有量が低いジルコンについては、アニーリングによるメタミクトの回復に伴う結晶構造の変化があまりに小さいことから、特にルミネッセンスの挙動については全く研究がなされていない。

したがって、本研究では、U および Th 濃度の低いジルコン (MZ: 231 ppm,

177 ppm) を対象に、それらのアニーリングした試料の CL スペクトルを波形分離解析法により発光成分の特定を行った。得られた結果を基に、メタミクト状態からの再結晶化過程における CL 挙動(発光中心、発光効率など)を定量的に評価するとともにジルコンにおけるメタミクトの解消過程を結晶化学的に考察した。

6. 2. 鉱物の放射線損傷

U や Th などの放射性核種を含有する鉱物に変色することは古くから知られている(e.g., Gentry, 1974)。一般に濃く変色するほど放射線損傷は大きいと判断される。前述したように(1. 2. 放射線損傷)、天然鉱物における放射線の影響はジルコンについてよく研究され、比重、光学的性質、硬度ならびに溶解性などさまざまな性質に及び(e.g., Ewing et al., 1987; Murakami et al., 1991; 村上, 1993; Hanchar and Hoskin, 2003)。また、放射性核種は周囲の鉱物にまで放射線損傷を与えることがある。放射線損傷は包含する鉱物の結晶構造を壊すだけでなく、飛程の範囲内であれば近接する異種鉱物まで影響を及ぼす。例えば、ジルコン、フェグソン石およびモナザイトなど放射性核種を有する鉱物と接する石英には、放射線損傷領域が CL として認められる(e.g., Smith and Stenstrom, 1965; Ramseyer et al., 1988; Owen et al., 1988; Götze et al., 2001)。こゝらは、一般に CL 八口(halo)と呼ばれる。先駆的な研究として Owen et al. (1988) は、火成岩および変成岩中の石英に見られる CL 八口が、黒雲母にみられる多色性八口と同様 α 粒子により形成されることを明らかにし、さらに CL 八口の範囲が ^{238}U と ^{232}Th 系列からの α 粒子の理論飛程とよく対応することを示した。

6.3. アニーリング

アニーリングとは加熱による焼き鈍しのことを意味する。一般に、メタミクト化し非晶質化した鋳物をアニーリング処理することにより再結晶化させ、X線により鋳物種の同定に利用されている。放射線損傷に起因する構造欠陥は、メタミクト鋳物を一定条件でアニーリングすることにより、解消することが知られている (e.g., Pabst, 1982; Murakami et al., 1991; Nasdala et al., 2002)。アニーリングは、結晶性を高め、物理的また化学的な安定性を向上させ結晶内部の歪みや構造欠陥を取り除く効果がある。

6.4. CL による放射線損傷評価

6.4.1. アニーリング実験

XRD分析結果から未処理およびアニーリング(400 , 600 , 800 , 1200)した MZ 試料からは、ジルコンの結晶相 (回折指数 : 101, 200, 211, 112, 220)のみが認められた (Fig. 6-1a)。Nasdala et al. (2002)は、高メタミクト状態のジルコン (N17) 試料を 150 時間アニーリング (800 ~ 1400) することにより、正方晶系および単斜晶系のバデレアイト (ZrO_2) の形成ならびに非晶質状態から中間相を経て結晶性の高いジルコン構造へ移行することを示した。本研究においてラマン分光分析から未処理およびアニーリングした MZ 試料は、比較的鋭いスペクトルピーク (210 cm^{-1} , 356 cm^{-1} , 439 cm^{-1} , 974 cm^{-1} , 1008 cm^{-1}) を有す。XRD およびラマン分析結果より、結晶度が高いと示された(Fig. 6-1b)。また、ラマンピーク 439 cm^{-1} , 974 cm^{-1} , 1008 cm^{-1} は、それぞれ symmetric bending ν_1 , symmetric bending ν_2 および antisymmetric stretching ν_3 に対応し、特に $\sim 1008\text{ cm}^{-1}$ のラマンピークは、アニール温度上昇により強度の増加(background 強度の低下)、ピークの先鋭化および長波数側へのピークシフトが認められた

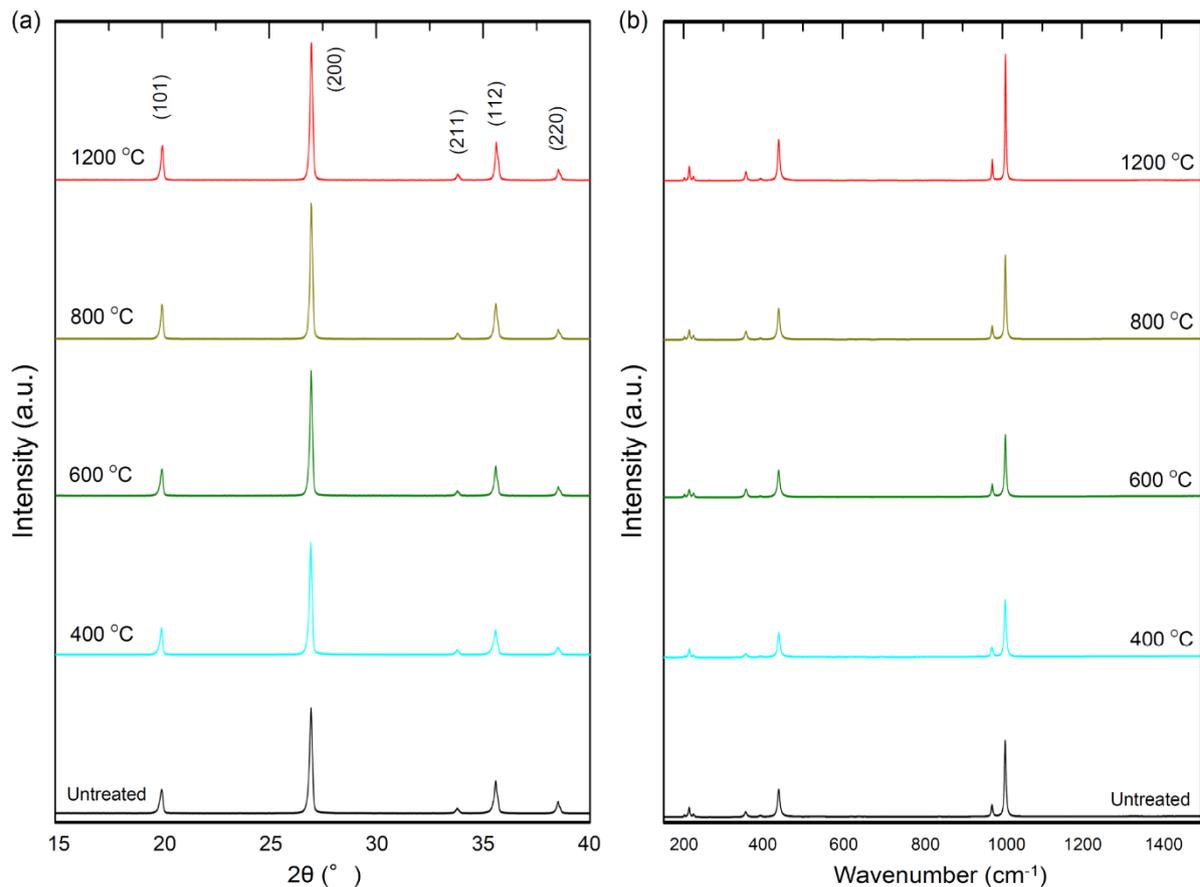


Figure. 6-1 (a) X-ray powder diffraction patterns and (b) Raman spectra of untreated and annealed MZ samples (400, 600, 800, and 1200 °C).

(Figs. 6-1b and 6-2)。MZ 試料における $\sim 1008 \text{ cm}^{-1}$ ピークの FWHM は、未処理の試料で 4.2 cm^{-1} および 1200 °C のアニーリング試料で 3.6 cm^{-1} を示すことから、Nasdala et al. (1995)の基準により”well crystallized”ジルコンに分類される。このことから、MZ 試料におけるメタミクトの程度は低いと判断される。同一試料内で得られた未処理およびアニーリング試料の FWHM、ピーク強度および波数ピーク位置の標準偏差は、アニール温度の上昇に伴い減少する (Fig. 6-2)。前述したように、ラマンスペクトルの $\sim 1008 \text{ cm}^{-1}$ ピークにおける FWHM はメタミクト状態の程度を反映する (Nasdala et al., 1995, 2002 and 2003)。試料ごとの FWHM における標準偏差の大きさは、放射線損傷の不均一性を意味し

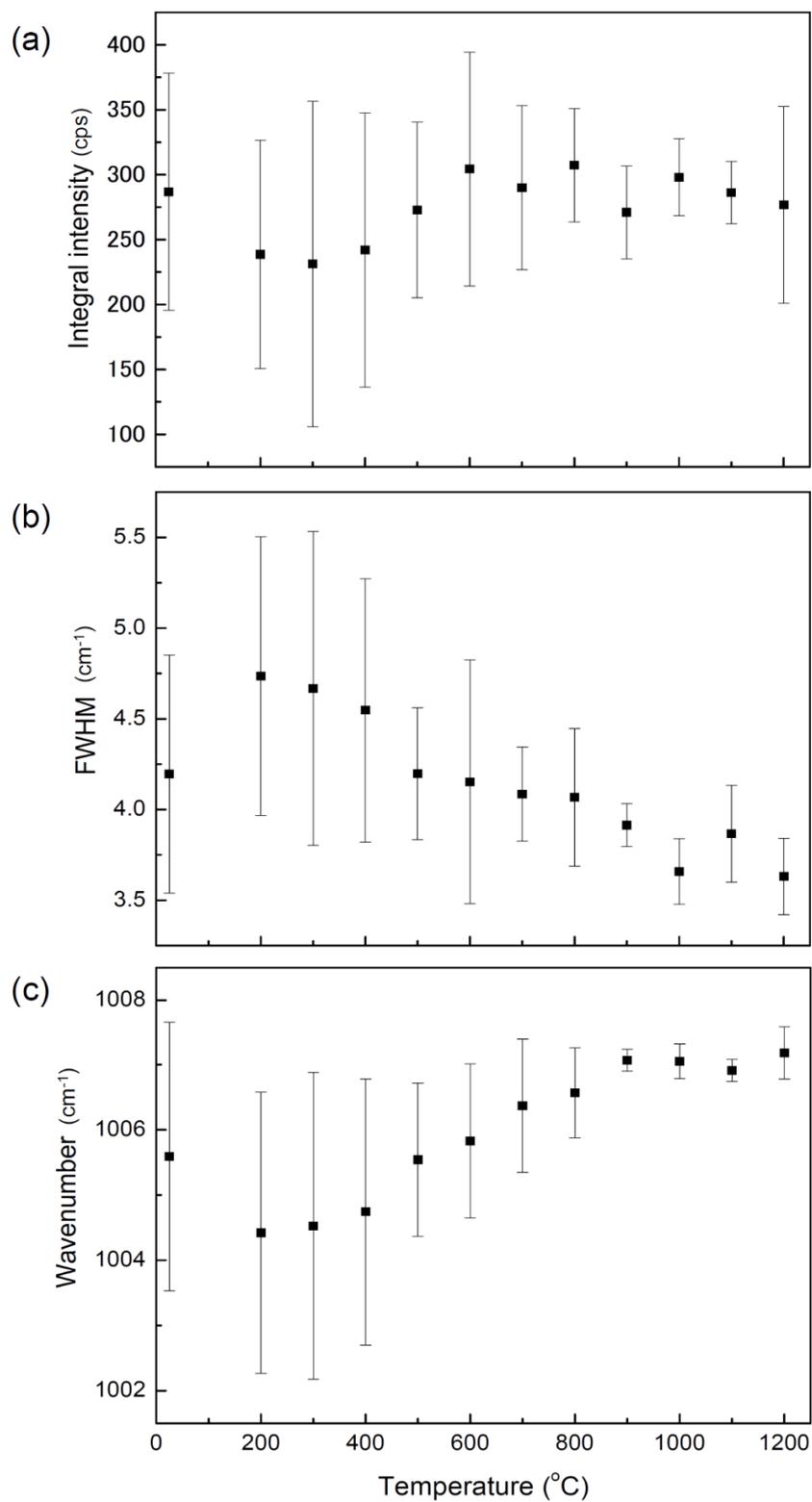


Figure. 6-2 Raman spectroscopic data for MZ sample plotted against heating temperatures (untreated and 200 to 1200 °C in an increment of 100 °C). (a) Integral intensity, (b) Full Width at Half Maximum (FWHM) and (c) Wavenumber of the main Raman peaks found around 1008

ている。低温から高温にかけてアニーリングした試料における FWHM、ピーク強度および波数ピーク位置の標準偏差は小さくなる。したがって、well crystallized ジルコンに分類される MZ は、高温によりアニーリングした試料は、再結晶化が進んでいることから低メタミクト状態のジルコンであると示唆される。また、アニーリング時間（12 時間および 150 時間）を変えて測定した MZ 試料のラマンスペクトルに、大きな相違は認められなかった。MZ 試料に含有される放射性核種(U: 231 ppm, Th: 177 ppm)は低濃度のため、Si-O 四面体と Zr-O 十二面体との結合は破断がほとんどなく、バデレアイトの晶出はない。したがって、本研究で用いた MZ 試料のアニーリング温度時間は 12 時間とした。

6.4.2. カラーCL 像観察

未処理およびアニーリング処理した MZ の 12 試料について得られたカラーCL 像を Figure 6-3 に示す。未処理カラーCL 像は、明るさの濃淡をもつ斑状の黄色発光が分散し認められ、また、黄色発光の間隙には不均一な暗茶色の発光がみられた。同様な CL 発光は、200 および 300 でアニーリングした試料においても認められた。また、300 までの温度の上昇に伴い、黄色発光は強度を増加させた。400 , 500 および 600 でアニーリングした試料においては、淡い黄色発光が優勢ながら、一方で青色発光も全体的に認められる。400 から淡い青色が認識でき、500 および 600 と青色発光は強くなる。前述の淡い黄色発光領域は、700 および 800 において僅かとなり、淡い青色発光が顕著になってくる。900 以上では均一な青色発光を示す。これらの発光の相違は、光学顕微鏡観察および電子顕微鏡（SEM, BSE）測定において検出できない。

ジルコン中の U および Th から放出される β 線の線量を二次元分布としてモニターしたイメージングプレート (IP) 測定結果を Figure 6-4 に示す。IP 像およびカラー-CL 像を比較すると、800 までのアニーリング試料において、 β 線量の高いエリアはカラー-CL 像の不明瞭な暗茶色発光および淡い青色発光のエリアと一致し、黄色発光領域には該当しない。一方、900 以上のアニーリング試料では、青色発光領域は均一化する傾向を示し、IP による β 線量の濃淡分布と一致しない。つまり、未処理から 800 でアニーリングした試料において IP 像の高線量領域と CL 像は、淡い青色領域もしくは暗い茶色発光領域とほぼ一致する。この結果は、カラー-CL 像と相関が認められた (Figs. 6-3 and 6-4)。ジルコンの黄色発光は、中性子および α 線を照射したジルコンにおいて認められ、X-, β -ならびに γ 線を照射したジルコンには認められていない (Gaft et al., 2005)。本研究 (4 章, 5 章) において、電流密度の異なるスポットおよびスキャンモードの電子線照射 (1200 s) 測定した結果、黄色領域の発光成分は生成されず、 α 線を模擬した He^+ イオン照射により SZ 試料は黄色発光の発現を示した。したがって、IP 像により β 放射能の高い領域は、淡い青色領域もしくは暗い発光領域と一致し、Gaft et al. (2005) の X-, β -ならびに γ 線を照射したジルコンには黄色発光が認められていない結果と矛盾しない。ここで、カラー-CL 像および IP 像の比較に加え、ラマン分光分析の結果もあわせて考察する。上記したように、ジルコンの結晶化度は $\sim 1008 \text{ cm}^{-1}$ ピークにおける FWHM を用いることにより推定できる。そこで、カラー-CL 像の発光の有無およびその色、IP 像における線量の二次元分布およびラマンピーク (FWHM) による結晶化度を比較した。まず、未処理の試料における高放射能を示す領域は、その CL 発光は弱い傾向がある。しかし、高放射能を示すにも関わらず黄色発光を示す領域もみられた。ラマンピーク (FWHM) と IP 像を比較すると、高放射能を

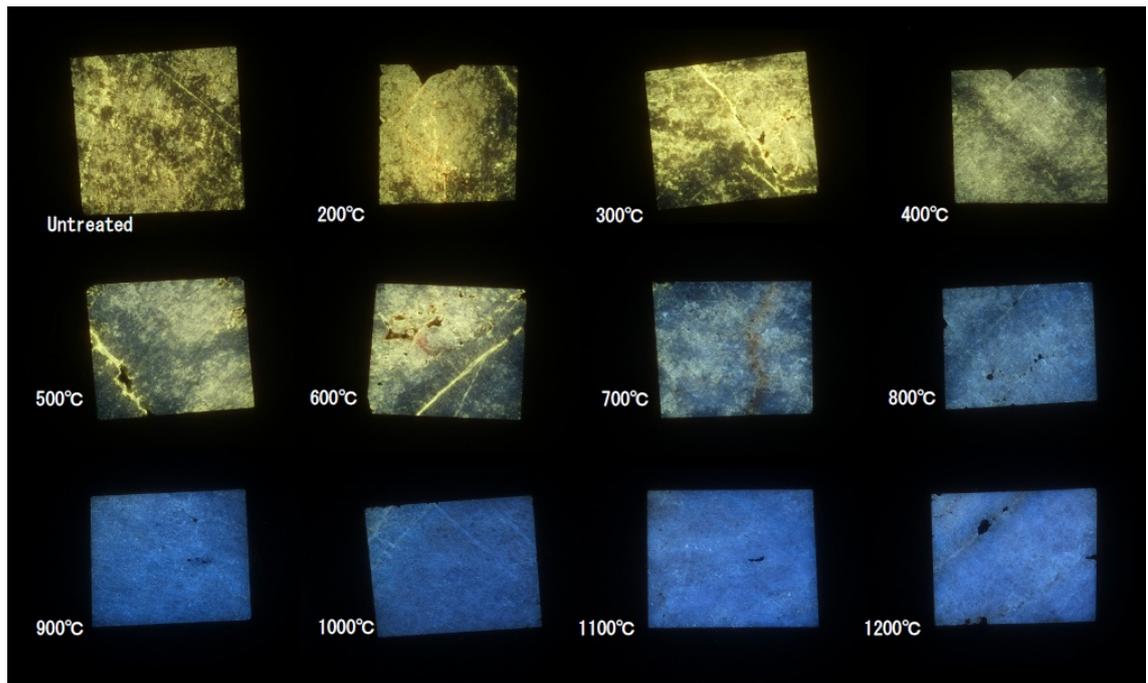


Figure. 6-3 Color CL images of untreated and annealed MZ samples at 200 to 1200 °C corresponding to the samples in Figure 6-4.

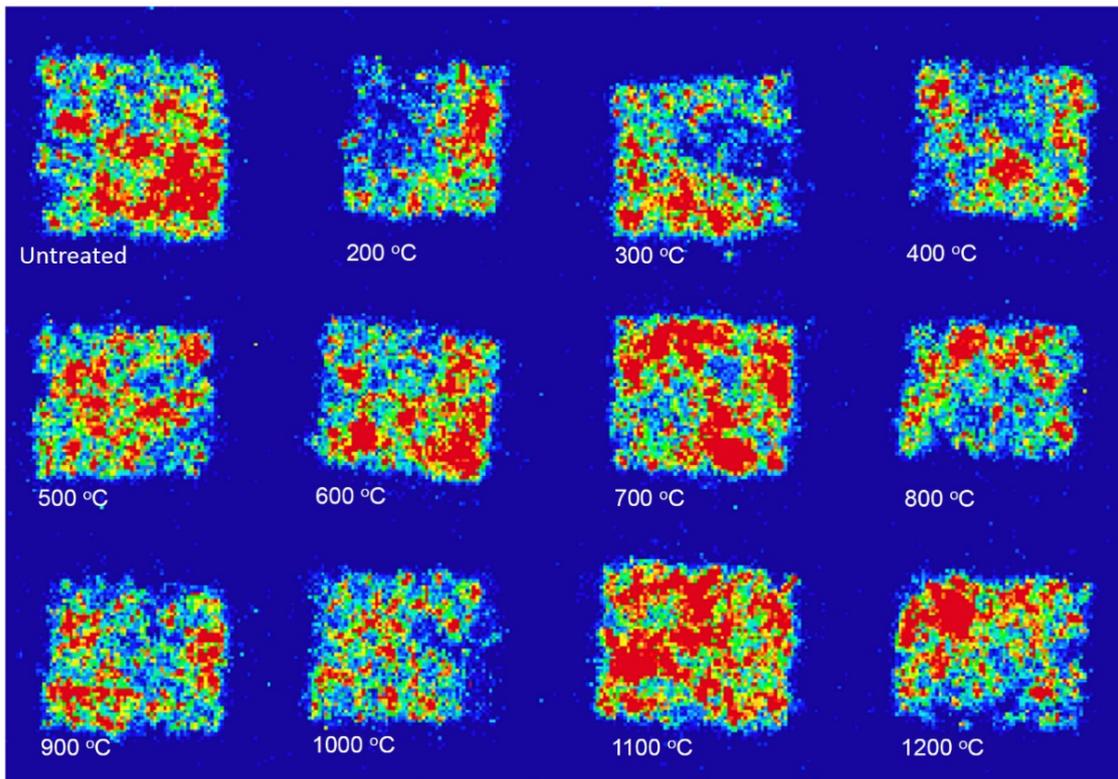


Figure. 6-4 Imaging-plate image of untreated and annealed MZ samples at 200 to 1200 °C indicating high beta-ray radiation dose for red tone and low radiation dose for bluish tone.

示す領域ほど FWHM の値は大きくなる傾向がみられた。しかし、カラー-CL 像と同様にラマンピーク (FWHM) と IP 像は完全な一致はしない。一方で、200 ~ 700 , 800 でアニーリングした試料の IP 像による高放射能を示す領域、ラマンピーク (FWHM) の大きい値を示す領域および暗い (また淡い青色) CL 発光を示す領域は一致する。また、900 以上でアニーリングした試料は、再結晶化に伴いラマンピーク (FWHM) の値および偏差が全体的に小さくなり、CL 発光も均一な青色を示す。これらの結果を基に、弱い黄色および暗茶色発光を示す領域かつ放射能が強く表示された領域は、放射線損傷が他の領域と比べ進み CL 発現できないと推察した。しかし、本研究で使用した MZ 試料の放射性核種は U: 231 ppm, Th: 177 ppm と含有量も少なく、また、ラマンピーク (FWHM) からみてもメタミクトの程度が低いジルコンである。つまり、黄色発光すら発現不可能というのは不自然であり、他に別の要因があると推測する。

6.4.3. CL スペクトル分析

未処理およびアニール試料の CL スペクトルは、ブロードな発光バンドおよび比較的鋭い発光ピークが複数重なり合い構成されている。ルミネッセンスの発光領域およびスペクトルピークの形状からジルコンの CL を以下の三つに分ける (Fig. 6-5)。(1) UV-青色領域の ~310 nm および ~380 nm を中心とする発光バンド、(2) 緑~黄色領域に顕著なピーク 475 nm および 580 nm、赤-IR 領域に 760 nm を有し、また 315 nm, 405 nm, 455 nm と 655 nm に弱い発光ピーク、(3) 黄色領域の 500 nm ~ 650 nm にブロードな発光バンドである。これらジルコンのスペクトルは、様々なタイプの発光中心 (欠陥中心や不純物中心など) の特徴を示しており、ジルコンのルミネッセンスに関する先行研究 (例えば、不純物元素をドーピングしていない合成ジルコンおよび希土類元素をドーピング

た合成ジルコンから得たスペクトル形状や発光中心の位置，（ H^+ ， N^+ ， He^+ ）イオン照射実験により生成した構造欠陥に起因する黄色発光の特徴化ならびにアニーリングしたジルコンの各発光中心における CL 挙動の解明など）の結果と対応する。（e.g., Götze et al., 1999; Gaft et al., 2002; Nasdala et al., 2002; Finch et al., 2004）。

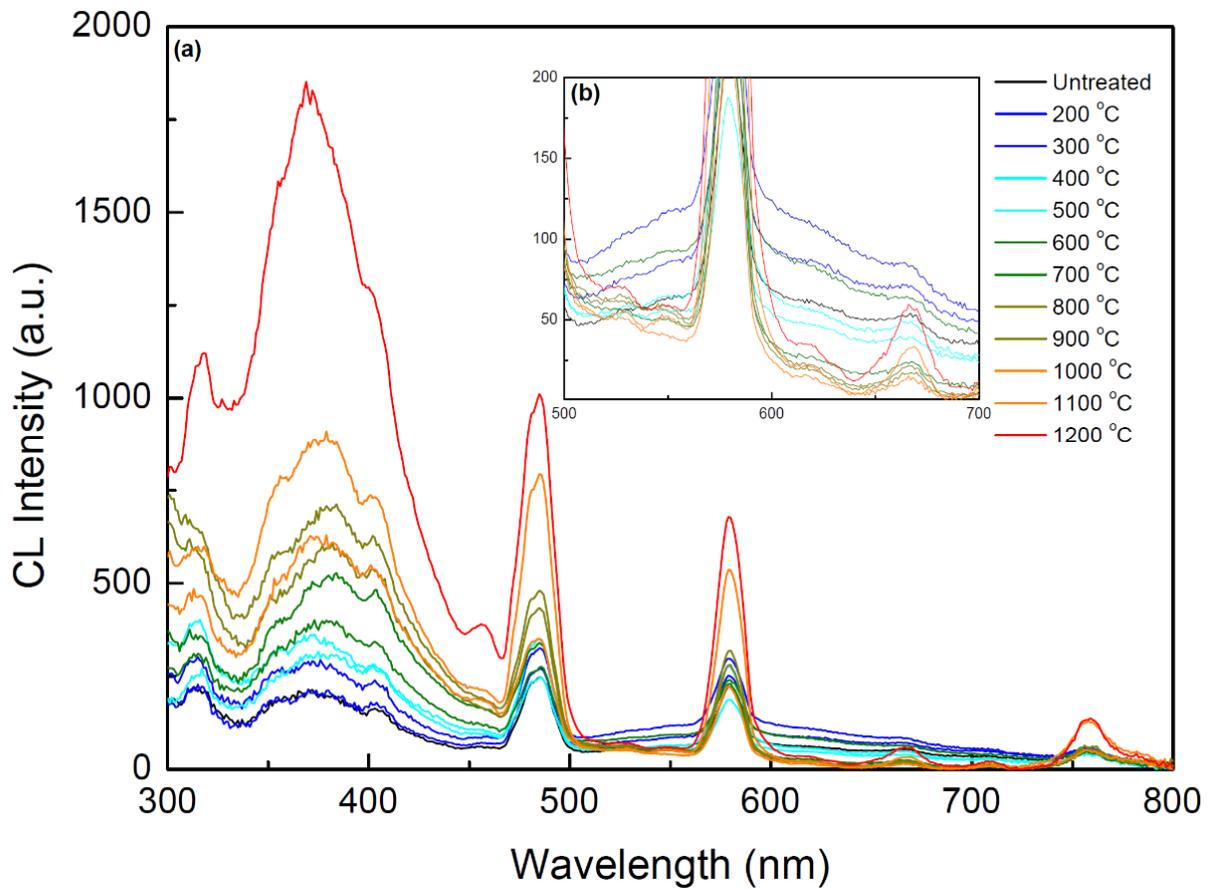


Figure. 6-5 CL spectra of untreated and annealed MZ samples after annealing 200 to 1200 °C, where the spectra from 500 to 700 nm are figured in a separated frame.

未処理の MZ 試料における CL スペクトルは、多くの発光中心（複数の鋭いピークおよびブロードなバンド）から構成されており、そのほとんどは互いに重複する（Fig. 6-6）。UV-青色領域における発光は ~310 nm および ~380 nm を中心とするブロードバンドからなる。緑~黄色領域には、475 nm および 580 nm に鋭いピークを示し、赤-IR 領域の 760 nm にもピークをもつ。弱いピークとして 315 nm、405 nm、455 nm および 665 nm も認められ、また 500 nm ~ 650 nm における黄色領域には相対的に強度の低い発光バンドがみられる。一方、200 から 1200 までアニーリングした試料は、同様な UV-青色領域に発光バンドをもち、また、多くの鋭い発光ピークも示した。それらはアニーリング温度の上昇に伴い CL 強度の増加をみた（Fig. 6-5）。黄色領域（500 nm ~ 650 nm）の発光は、200 ~ 600 のアニーリング試料において確認できる。しかし、700 以上のアニーリング試料からは認められない（Figs. 6-3 and 6-5b）。以下に、CL の特徴を詳述する。

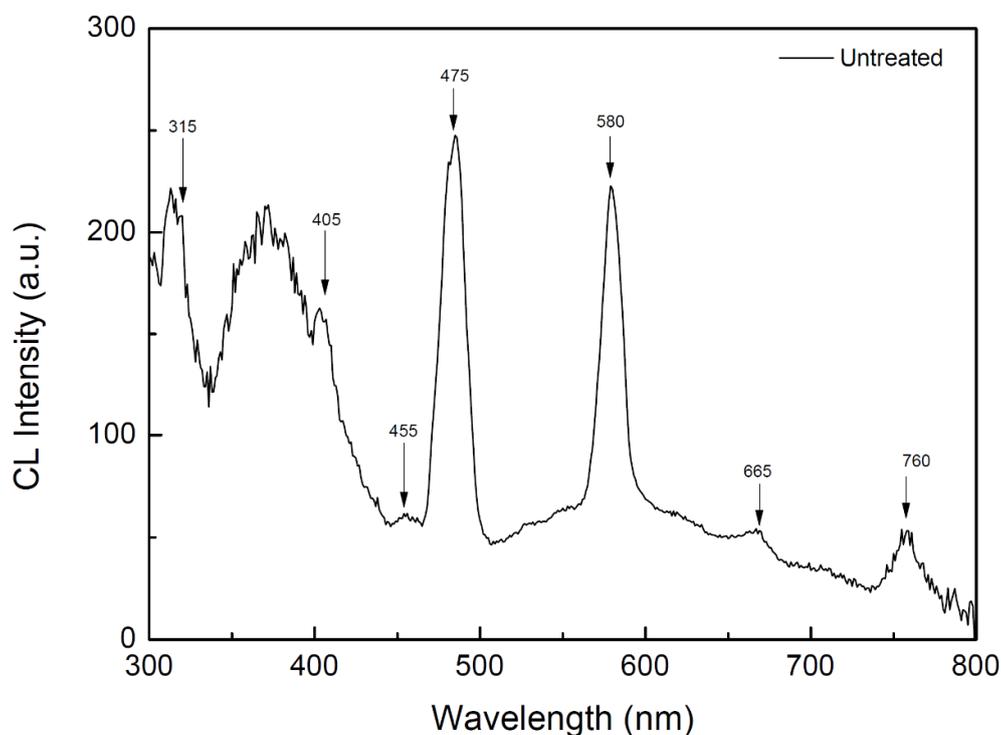


Figure. 6-6 CL spectrum of untreated MZ samples obtained in the range from 300 to 800 nm.

6.4.3.1. UV-青色領域の発光スペクトルバンド

未処理およびアニーリング試料の全てにおいて CL スペクトルは、~310 nm および ~380 nm を中心とする発光バンドをもつ (Figs. 6-5a and 6-6)。それらのスペクトルパターンから UV-青色領域に複数の発光ピークが重なり合っただけでなく、ブロードバンドを形成していると推測できる。Stevens-Kalceff. (2009) および Kayama et al. (2010) によって提唱された波形分離解析法により、UV-青色領域の CL スペクトルから各発光成分の特定を試みた。その結果、未処理およびアニーリング試料から 3.91 eV, 3.75 eV, 3.55 eV および 3.27 eV (それぞれ 317 nm, 330 nm, 349 nm および 379 nm) に中心エネルギーをもつ発光成分が求められた (Fig. 6-7)。これらの各発光中心における測定誤差は 5% 以内である。ドーブされていない合成ジルコンから求められた値 (Cesbron et al., 1995) と本研究で得られた値はよく一致する。Cesbron et al. (1995) は、UV-青色領域に 230 nm, 290 nm, 310 nm, 330 nm, 355 nm および 380 nm を中心波長とする発光成分を報告した。この発光成分は、原子結合距離の歪みに関与する $a_1 \sim a_6$ の "intrinsic 発光中心" に帰属され、Si-O, Zr-O および O-O 結合の歪みによって発現する。これは、ドーブした不純物の有無に関わらず、顕著な発光強度を示す。また、P をドーブした合成ジルコンでは、Si-O 結合に起因する格子欠陥 (a_1) の発光強度は減衰するのに対し、他の Zr-O 結合 (a_2, a_3) および O-O 結合 ($a_4 \sim a_6$) に起因する格子欠陥の発光強度は増感を示す。UV-青色領域におけるバンドスペクトルのピーク位置は、隣接する原子の原子間距離により変化することが知られている (Hazen and Finger, 1979; Cesbron et al., 1995)。 a_1 の intrinsic 発光中心は、Si-O 結合の歪みと密接に関与する。同様に a_2 および a_3 は Zr-O 結合の歪みに関与する。 a_4 は SiO_4 四面体と ZrO_8 十二面体のエッジ共有や二つの ZrO_8 十二面体に関係する O-O 結合、 a_5 は SiO_4 四面体と ZrO_8 十二面体がエッジ共有

していない O-O 結合、 a_6 は ZrO_8 十二面体中のエッジ共有していない O-O 結合の歪みに関与する格子欠陥である (Hazen and Finger, 1979) (Table 3; Figs. 1-1, 1-2)。したがって、これらの発光中心 ($a_1 \sim a_6$) は、ジルコンの晶出時に形成される固有の格子欠陥に起因する (Cesbron et al., 1995)。Nasdala et al. (2002) は、高メタミクト状態のジルコンを 1100 ~ 1400 でアニーリングすることにより、UV-青色領域に intrinsic 発光中心に帰属される発光バンドの存在を認め、その発光強度は未処理のジルコンよりも著しく高いと報告した。MZ 試料も同様に、200 ~ 1200 のアニーリング温度の上昇に伴い青色領域における発光強度の増加をみた (Fig. 6-5a)。したがって、前述した通り MZ 試料にみられる発光成分 3.91 eV, 3.75 eV, 3.55 eV および 3.27 eV は、intrinsic 発光中心の $a_3 \sim a_6$ に帰属される。

$a_3 \sim a_6$ 発光成分の強度とアニーリング温度との関係を Figure 6-8 に示した。すべての発光成分は、アニーリング温度の上昇に伴って強度の増加をみた。このアニーリング温度に対する UV-青色領域の CL 発光成分の強度増加は、intrinsic 発光中心に帰属した $a_3 \sim a_6$ の発光成分に依存する。アニーリング温度上昇に伴い、 a_5 および a_6 に帰属した O-O 結合に関係する発光成分は、アニーリング温度 1000 まで段階的に強度を増し、さらに 1100 ~ 1200 において急激な増加を示した。一方、Zr-O および O-O 結合に帰属された a_3 および a_4 の発光成分は、CL 強度の大きな変化を示すことなく漸次的に増加を示した。Nasdala et al. (2002) によれば、高メタミクト状態のジルコンは ~ 800 でバデレアイト相を晶出し、1250 以上でジルコロンが完全に再結晶化し 1400 ではバデレアイト相は検出されなくなった。これらはラマンスペクトルおよび XRD 分析から示された。しかしながら、本研究で用いた MZ 試料は低メタミクト状態のジルコロンであり、バデレアイト相を形成することなく再結晶したため 800 ~

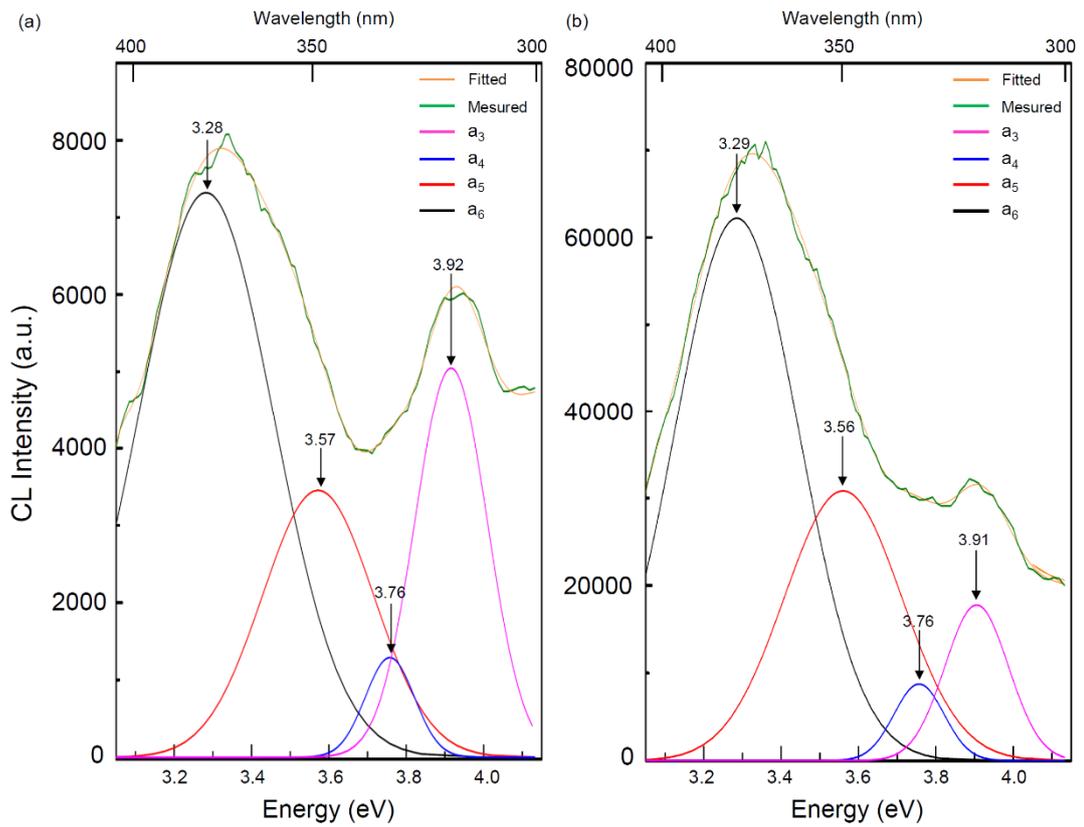


Figure. 6-7 Deconvolution of CL spectra in energy units obtained from (a) untreated and (b) annealed MZ samples at 1200 °C by using a Gaussian curve fitting.

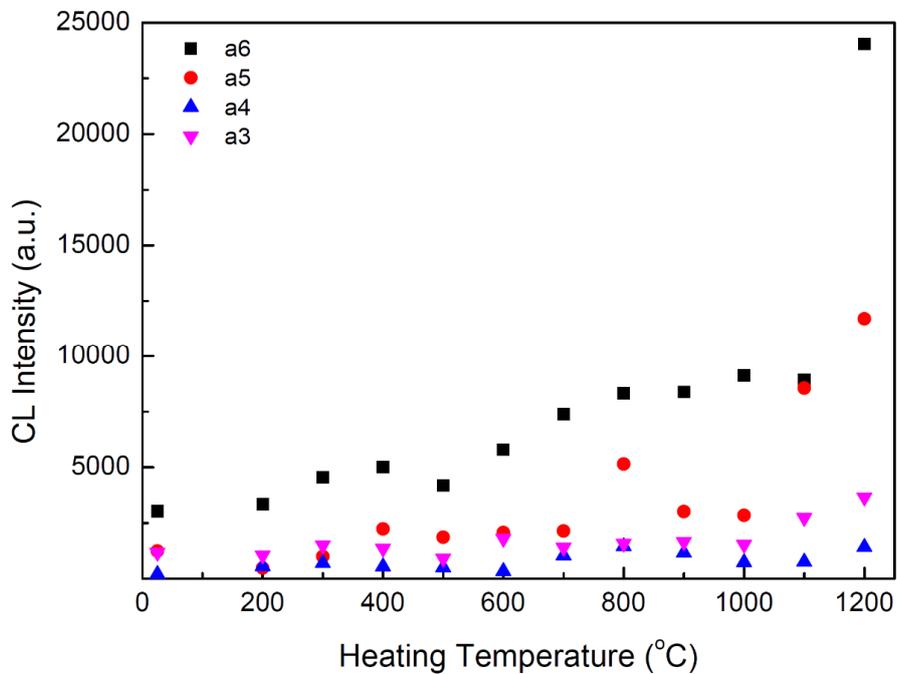


Figure. 6-8 A plot of integral intensities of emission components assigned to the intrinsic centers of a3, a4, a5, and a6 against heating temperature, where the integral intensities were obtained from spectral deconvolution of untreated and annealed MZ samples as described in Figure 6-7.

1000 および 1100 のアニーリングにおいて CL スペクトルに大きな変化を示さなかったと推察される。また、ジルコンを構成する構造ユニット (SiO_4 四面体および ZrO_8 十二面体) は存在し、新たにバデレイトを晶出しない程度にしか放射線損傷を受けていない。したがって、特に a_4 の O-O 共有結合 (SiO_4 四面体および ZrO_8 十二面体、二つの ZrO_8 十二面体) は、CL 発光成分の著しい変化を示さなかったであろう。このように UV-青色領域の発光バンドは、ジルコンの結晶性に大きく関与することが示唆された。また、上述した発光成分のピーク位置は、ジルコンの光学的バンドギャップ ($\sim 6.0 \text{ eV}$ [Kasap and Capper, 2007]) より小さい。したがって、ジルコンの UV-青色領域の CL は、価電子帯から伝導帯への電子の直接的な遷移よりもむしろ構造の歪みおよび転位の存在による局所的な変化に起因していると推察した。UV-青色発光は、メタミクト化により格子間の原子結合が切断されると発光できなくなり、アニーリングによって結晶構造が回復し発光強度が増した。いずれにせよ、intrinsic 発光中心は、 SiO_4 四面体および ZrO_8 十二面体中の O-O, Zr-O と Si-O の原子結合距離と密接に関係しているため、メタミクト化により結合の切断および結晶の歪みが起き CL 発光効率の低下をまねいた (Figs. 6-2, 6-3 and 6-5)。

6.4.3.2. 希土類元素による CL 発光

未処理およびアニール試料の全てにおいて、緑~黄色領域の 475 nm と 580 nm および赤-IR 領域の 760 nm に顕著な発光ピークを確認した (Figs. 6-5 and 6-6)。それらは、ルミネッセンスにおける先行研究によって報告された値とよく一致する (e.g., Nasdala et al., 2002)。高メタミクト状態のジルコンを 1400 でアニーリングした試料から、鋭い発光ピーク ($\sim 475 \text{ nm}$ および $\sim 580 \text{ nm}$) の検出および発光強度の上昇が示されている。また、前者のピークは 470 nm, 475

nm および 480 nm の 3 つから、また後者は 2 つのピーク 580 nm および 585 nm から構成されており、それら全ては Dy^{3+} 不純物中心に帰属された。同様に、緑~赤-IR 領域における複数の発光ピーク (665 nm, 755 nm, 840 nm) は、 Dy^{3+} をドープした合成ジルコンからも確認されている (Cesbron et al., 1995; Rémond et al., 1995; Blanc et al., 2000)。さらに、 Dy^{3+} をアクチベータとする発光は、CL のみならず IL、PL や TL においても検出されている (e.g., Karali et al., 2000; Finch et al., 2004; Gaft et al., 2005)。ジルコンにおいて、480 nm に認められる発光ピークは ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ への遷移、580 nm は ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ へ遷移、また 760 nm は ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ への遷移による (Dieke and Crosswhite, 1963; Karali et al., 2000)。これら先行研究の結果を基に、MZ 試料にみられた弱い発光ピーク 315 nm, 405 nm, 455 nm および 665 nm は、それぞれ Gd^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} および Dy^{3+} 不純物中心に帰属できた (Yang et al., 1992; Cesbron et al., 1995; Rémond et al., 1995; Karali et al., 2000; Nasdala et al., 2002; Hanchar and Hoskin, 2003; Finch et al., 2004; Gaft et al., 2005)。

これら発光ピークの強度は、アニーリング温度の上昇と共に増加を示した (Fig. 6-5)。同じ現象は、高いメタミクトジルコンのアニーリング実験においても観察されている (Nasdala et al., 2002)。また、Kayama et al. (2013) は、長石に He^+ イオン照射し不純物中心に起因する CL 発光強度が、結晶性の低下により減少することを実証した。これは、ルミネッセンスの消光、また発光効率の低下などを引き起こし、隣接チャンネル間の移動に伴う活性化エネルギーの変化に起因する (Curie 1963; Brooks et al., 2001; King et al., 2011)。同様な発光効率の減衰は、石英の CL においても確認されている (King et al., 2011)。したがって、これらのルミネッセンスの消光および発光効率の低下は、ジルコンのメタミクト化においても誘発したと推察でき、アニーリングにより配位子である

酸素と再結合し発光ピークの発光強度が増加した (Fig. 6-9)。これは前章で行った波形分離解析を用いて、希土類元素発光の波形分離した。この際、希土類元素の発光成分の分離にはローレンツ関数曲線を用いた。希土類元素がアクチベータとして作用する場合、CL は通常鋭いスペクトルピークを示し、極低温下においては線スペクトルとなる。また、希土類元素イオンの f 電子系は、固体中でも孤立原子と同様に原子位置に局在しており、幅の狭い f→f 遷移や強い f→d 遷移が観察される。これは配位座標モデルにより説明できる。希土類元素では、その配位座標モデルにおける基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線はほぼ平行に位置する。そのため、基底状態と励起状態での電子が安定に存在できる最底エネルギー位置の差は 0 に近い値をもつ。この場合、電子がいかなる励起状態のエネルギー準位から遷移しようと、励起状態から基底状態へ遷移する際のエネルギー差の値はほとんど変わらない。したがって、ローレンツ関数曲線を用い波形分離した。これは、希土類元素がアクチベータとして発光する場合、その Huang-Rhys factor (S)は大変小さい (~0) ためスペクトルピークの形状はローレンツ型になるためである。本実験結果と同様に様々なジルコンの Dy³⁺不純物中心は、475 nm および 580 nm に卓越した CL 発光ピークをもつ。スリランカ産の N17 のジルコン (Nasdala et al., 2002) やドイツの白亜紀、Weferlingen の石英砂中の碎屑性ジルコン (Götze et al., 1999) などの事例がある。しかしながら、ジルコンはアクチベータとして働く Dy³⁺以外にも他の希土類元素 (特に、重希土類元素 : HREEs) を含有しているにもかかわらず、他の希土類元素による発光はあまり認められない。Finch et al. (2004) は、アクチベータとして機能する他の希土類元素 Sm³⁺、Tb³⁺と Gd³⁺などは、優先的に Dy³⁺にエネルギーを伝達し Dy³⁺イオンの付活活性を高めることを報告している。したがって、このエネルギー伝達プロセスにより、Dy³⁺不純物中

心に帰属された 475 nm および 580 nm の発光成分が累加されたと推察される。

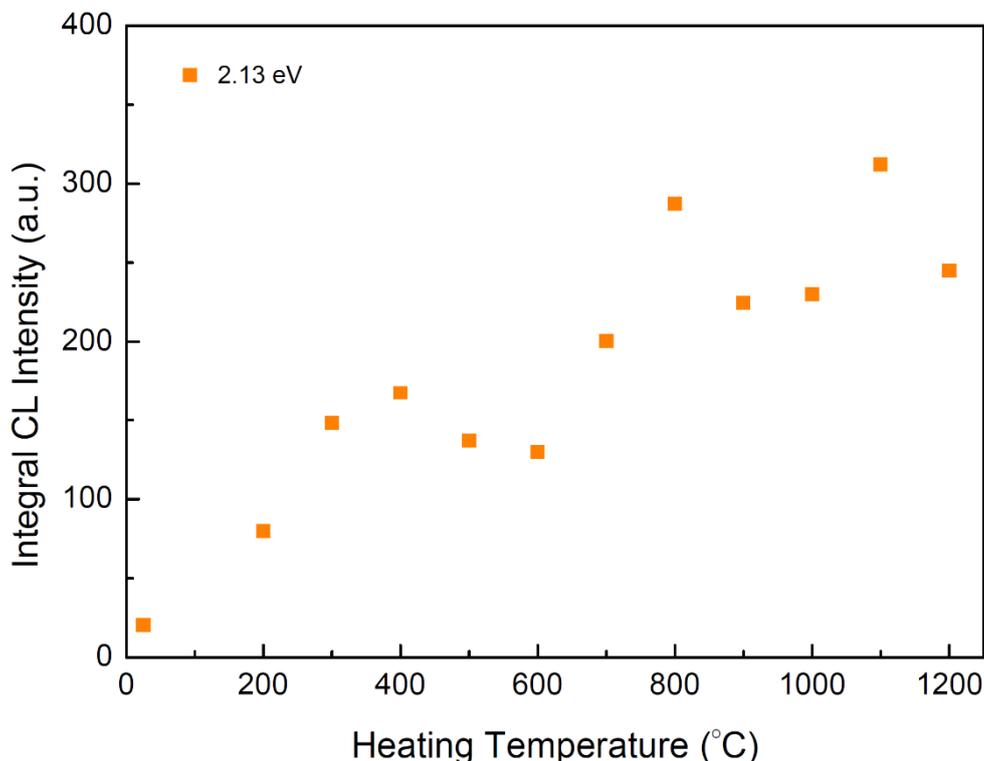


Figure. 6-9 A plot of integral intensities of emission components assigned to Dy^{3+} (2.13 eV: ~ 580 nm) against heating temperature, where the integral intensities were obtained from spectral deconvolution of untreated and annealed MZ samples.

6. 4. 3. 3. 黄色領域の発光スペクトルバンド

黄色発光バンドは、未処理および低い温度（200 ~ 600）でのアニーリング試料において確認できる（Figs. 6-5b and 6-6）。また、黄色領域の発光強度は、Figure 6-3 のカラーCL 像における黄色発光の強度とよい相関がみられる。さらに、MZ 試料のカラーCL 像は、600 ~ 800 のアニーリング温度において黄色から青色に変化した。したがって、このアニーリング結果は、ジルコンの CL に対して重要な影響を与える。つまり、アニーリングによりメタミクト状態からジルコン結晶構造が再結晶化し、放射線損傷誘起する黄色領域の CL 発光は 600 ~ 800 で消失したと推察できる。このように、アニーリングによりメタミクト状態から再結晶化する一連の過程(黄色発光から青色発光)

を CL 像として明示した例はない。また、 He^+ イオン照射した合成ジルコンと比較 (Fig. 5-4) すると、青色の CL 発光を示した SZ は、 α 線を模擬した He^+ イオン照射実験により黄色発光に変化した。それに対し、本章は放射線損傷誘起による黄色発光を示す天然のジルコンをアニーリングにより一様な青色発光を示した。

今回アニーリング処理により得られた MZ 試料の CL スペクトルについて、波形分離解析法により黄色領域の発光中心を特定した (Fig. 6-10)。この際、 Dy^{3+} による発光ピーク (~ 580 nm) をローレンツ関数で近似して除去し、残りの黄色発光領域の CL スペクトル成分からガウス関数により発光成分を求めた。その結果、未処理から 600 のアニーリング試料から、1.97 eV および 2.18 eV (それぞれ 629 nm, 569 nm) の発光成分を検出できた。これらの発光成分は、 He^+ イオン照射した合成ジルコンの結果 (2.00 eV, 2.16 eV) に近い中心エネルギー値を示した。

同様な CL の黄色発光は、天然ジルコンから報告されているものの (e.g., Götze et al., 1999; Nasdala et al., 2002)、詳しい発光中心の帰属はなされていない。また、スリランカ産 (無色, 青色) およびブラジル産の天然ジルコンならびにイオン照射された合成ジルコンの IL においても、同様の黄色発光が確認されている (Finch et al., 2004)。その IL における黄色発光は、照射したイオンの質量および照射線量に大きく依存する。また、天然および合成ジルコンの PL 発光は、 α 線および中性子線照射時間によりその黄色発光強度が増加する (Gaft et al., 2005)。それら PL および IL 発光は、 SiO_m^{n-} 系列による格子欠陥の形成に起因するとされている。Finch et al. (2004)は、先行研究の ESR 結果をもとに IL 結果を解析し、黄色発光を Frenkel 型欠陥および SiO_m^{n-} 系列に生じた格子欠陥と帰属した。なぜなら、PL および IL の黄色発光および ESR 信号による SiO_m^{n-}

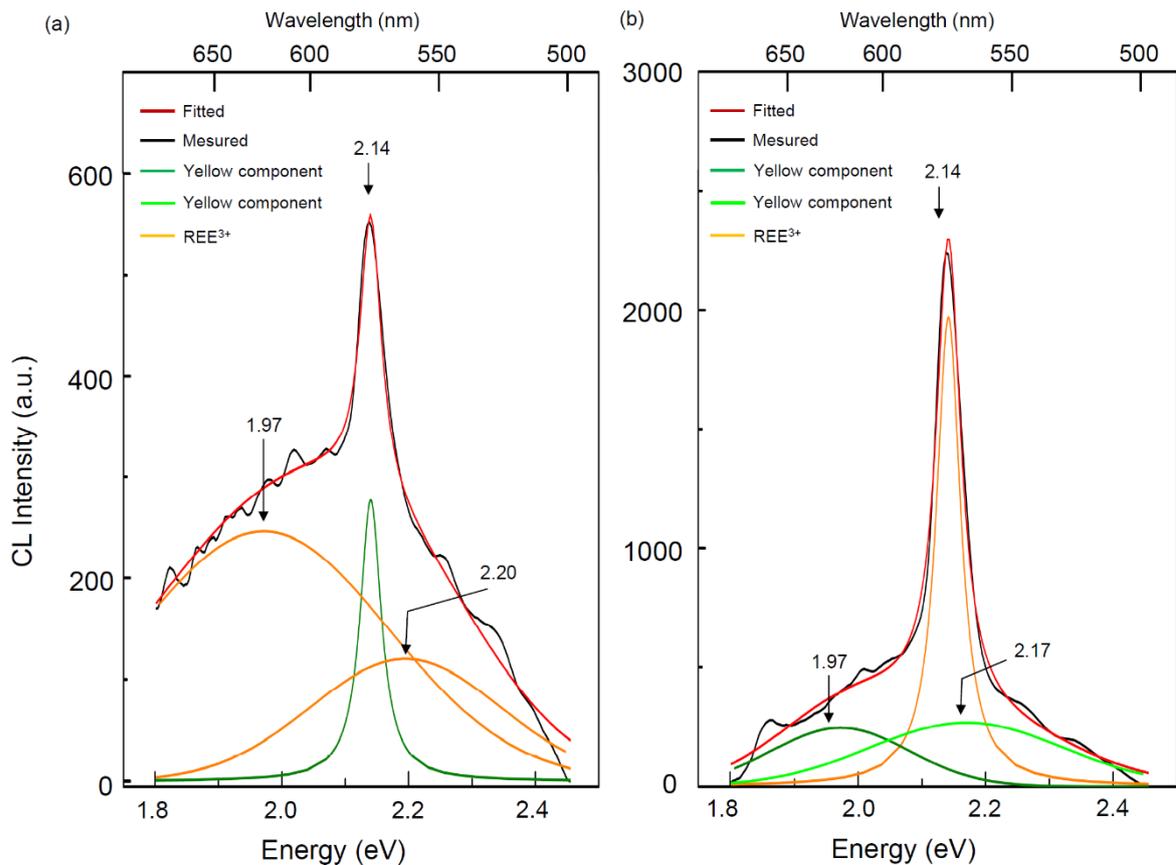


Figure. 6-10 Deconvolution of CL spectra in energy units obtained from (a) untreated and (b) annealed MZ samples at 600 °C by using a Gaussian curve fitting.

系列に属する格子欠陥ピークは、放射線量の増加に対して伴に増加を示した。また、放射線により生成された構造欠陥のうち、地質年代を通じて熱力学的に安定なものは SiO_m^{n-} 系列に属する格子欠陥のみである。Gaft et al. (2005)は、アニーリング実験において加熱温度の上昇は SiO_m^{n-} 系列に属する格子欠陥の ESR 信号を減少させ、約 900 において完全に消失させることを示した。しかしながら、対照的に $(\text{UO}_2)^{2+}$ の発光は 700 ~ 1000 のアニーリングにおいて増加をみた。さらに、黄色発光は 700 以上で急激な減少が起こり、800 で消失した。この挙動は、Figures 6-3 および 6-5 が示すように、MZ 試料においても認められる。黄色領域における発光強度の変化は密接にアニーリング温度と関連している。したがって、 SiO_m^{n-} 系列に属する格子欠陥に關与する ESR 信

号のアニーリングによる消滅は、これらの黄色発光バンドにおける~ 700 で消滅する変化と調和的である。Laruhin et al. (2002)は、 SiO_m^{n-} 系列 (e.g., SiO_2^{3-} , SiO_4^{5-}) の熱不安定に伴う格子欠陥は 120 以上で容易に消滅することを示した。それ以上の温度では、より安定な $\text{SiO}_2^{3-}(\text{II})$ 欠陥へ変化し、不安定なサイトから捕獲したホールが供給されることを ESR 信号から実証した。したがって、アニーリングは、一時的な加熱により不安定な欠陥にトラップされた正孔の一部を、黄色発光に関係する安定的な格子欠陥 (Laruhin et al., 2002) または希土類元素などの不純物 (Klinger et al., 2012) への移動を促進させた。つまり、Frenkel 型欠陥および SiO_m^{n-} 系列に生じた格子欠陥は、今回の結果において 300 までの温度上昇に伴う黄色発光の増加をもたらしたと推察できる。Frenkel 型欠陥および SiO_m^{n-} 系列に属する格子欠陥は、12 時間のアニーリング (400 ~ 600) により段階的に取り除かれ、700 以上のアニーリングでほぼ解消された (Fig. 6-11)。以上の結果より、300 までの温度上昇と共に黄色発光の増加をもたらした発光中心は、1.97 eV および 2.18 eV の発光成分による効果が大きく、この発光中心は SiO_m^{n-} 系列に属する格子欠陥と推定された。しかし、400 ~ 600 でアニーリングした試料の両発光成分は (Fig. 6-11)、発光強度の増加を示した。これについては、波形分離解析が行えなかった希土類元素による発光中心が原因だと推察できる。前述した通り CL スペクトルピークから帰属できた希土類元素による発光中心は、 Gd^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} および Dy^{3+} による。さらに、これらは互いに他の希土類元素とピークは重なり合う。天然ジルコンにおいて希土類元素の発光ピークを全て把握し分離することは、現状では困難である。今回測定した MZ 試料には、黄色領域にピークとして検出できなかった希土類元素の発光が存在する。したがって、ピークとして検出、分離できなかった希土類元素による発光は、アニーリングにより発光効率を回復し、

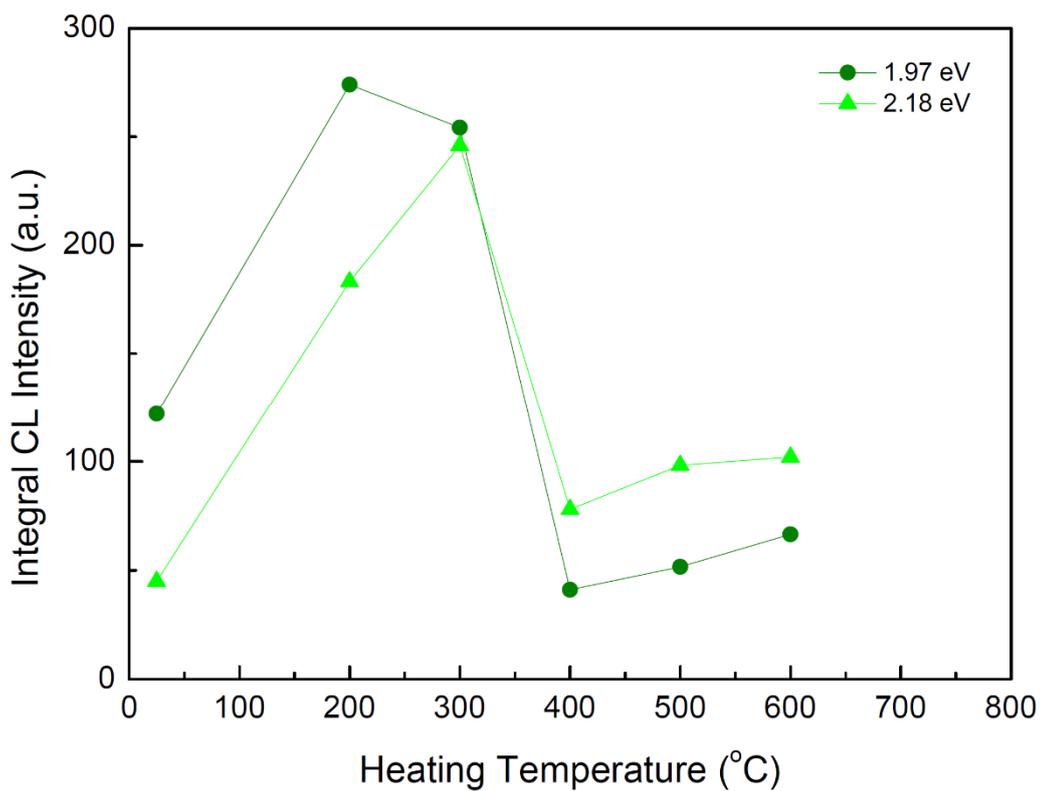


Figure. 6-11 A plot of integral intensities of emission components assigned to 1.97 eV and 2.18 eV against heating temperature, where the integral intensities were obtained from spectral deconvolution of untreated and annealed MZ samples as described in Figure 6-10.

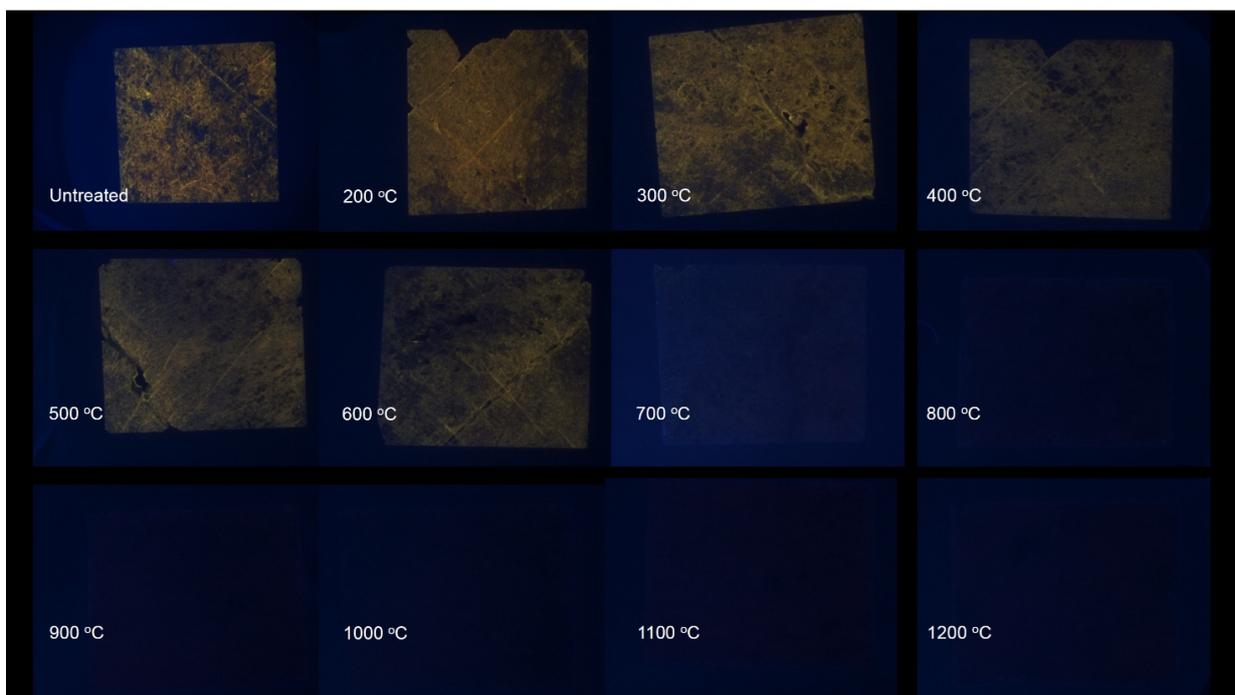


Figure. 6-12 Color PL images of untreated and annealed MZ samples at 200 to 1200 °C.

発光強度を増加させたことにより黄色発光の増加をもたらしたと推察した。

一方で、 $(\text{UO}_2)^{2+}$ は 700 以上のアニーリングによりアクチベータ活性となるとされ (Gaft et al., 2005)、メタミクト状態からアニーリングにより回復したジルコンにおいて、ルミネッセンスのアクチベータとして重要な役割を果たすであろう。しかし、U含有量の低い MZ 試料は、700 以上のアニーリングにおいて黄色 CL 発光はほとんど認められない (Figs. 6-3 and 6-5b)。PL 像を観察した結果を Figure 6-12 に示す。CL と同様に、PL においても目立つ黄色発光を 700 以上のアニールした試料からは認められない。

以上のことから、CL 像観察における未処理 ~ 700 の黄色から淡い黄色 (Fig. 6-3) への変化は、Frenkel 型欠陥および SiO_m^{n-} 系列に属する格子欠陥に帰属される。しかし、400 ~ 800 の淡い青色から青色への変化は、UV-青色発光バンドが優勢であり、僅かながら黄色発光を有する。いずれの場合においても、ジルコンの CL スペクトルから得られた UV-青色発光および黄色発光の強度は、Frenkel 型欠陥および SiO_m^{n-} 系列に属する格子欠陥の密度に応じたメタミクト状態に支配される。CL スペクトルは、波形分離解析法によりアニーリング温度ごとの CL 発光成分における定量的な評価ができた。特に、本研究において、天然のジルコンの黄色発光成分の検出、特定が初めてでき、アニーリングによる再結晶化過程と各発光中心の挙動が調和的であることから、地質年代測定だけでなく地質線量計のためにジルコンのメタミクト化状態を評価することは十分に可能であると推察した。

6.5. まとめ

アニーリングによりジルコンがメタミクト状態から再結晶化する一連の過程（黄色発光から青色発光）をカラー-CL 像観察から明らかにした。この試みは他に例を示さず、ジルコンを用いた地質年代測定において変成を伴うなど熱履歴を把握する上で、カラー-CL 像観察は重要な指標になりうるであろう。

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。ジルコンは、アニーリングによるメタミクト状態からの再結晶化により放射線誘起発光中心の CL 発光効率の減少を示した。UV-青色発光は、波形分離解析より $a_3 \sim a_6$ の intrinsic 発光中心に帰属された。また、今回使用した低メタミクト状態のジルコンのように、CL は他の分析方法よりも鋭敏に放射線損傷の情報（二次元分布、密度など）を得ることができるため、メタミクト状態の評価に用いることが可能であると示唆する。

本研究では、天然ジルコンにおける黄色発光成分の分離および帰属が初めてできた。ジルコンの黄色 CL 発光は、Frenkel 型欠陥および SiO_m^{n-} 系列に属した格子欠陥に帰属され 1.97 eV および 2.18 eV の発光成分からなる。したがって、アニーリングによる再結晶化過程と各発光中心の挙動が調和的であり、黄色発光はメタミクト状態の程度および総被曝線量と相関関係があることから、UV-青色発光および黄色発光に対する波形分離解析を用い指標とすれば、ジルコンのメタミクトに対して定量的な CL 評価が可能と推察した。よって、地質線量計のためにジルコンのメタミクト状態を定量的に評価することは十分に可能性である。

第 7 章 総括

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。通常の条件で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關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^{-3} 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_m^{n-} 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 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 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 ~ 600 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 では黄色発光は僅にとなり、900 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）の分離および特定に初めて成功した。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。

謝辞

本研究を進めるにあたって、ご指導と激励を頂きました岡山理科大学生物地球学部生物地球学科 西戸裕嗣教授に心から感謝の意を表します。岡山理科大学理学部応用物理学科 蜷川清隆教授ならびに豊田新教授には研究に関して多大なるご指導を頂きました。また岡山理科大学自然科学研究所 板谷徹丸教授、同大学生物地球学部生物学科 能美洋介教授、金沢大学自然科学研究科 長谷部徳子准教授には多くの有益な助言およびご指摘を頂きました。ここに深く感謝致します。

神戸大学大学院理学研究科惑星学専攻 鹿山雅裕特任助教授には、合成ジルコンを提供して頂くとともに、ジルコンのカソードルミネッセンスおよびラマン分光分析等において多大なるご指導を頂きました。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

岡山理科大学生物地球学部地球学科 西戸研究室の博士課程 草野展弘さん 修士課程 能美草太さんおよび能美研究室修士課程 池田咲子さんには、日頃より研究において多くのご協力とご支援、そして励ましの言葉を頂きました。ここに感謝致します。

最後に、これまでの自分を理解し応援またご支援して下さった両親ならびに二人の弟には、心から感謝を致します。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 安間了 (2012) ジルコン結晶形とU-Pb年代. フィッション・トラック ニュース
レター, 25, 11–16.
- Barbarand, J. and Pagel, M. (2001) Cathodoluminescence study of apatite crystals.
American Mineralogist, 86, 473–484.
- Blanc, P., Baumer, A., Cesbron, F., Ohnenstetter, D., Panczer, G. & Remond, G.
(2000) Systematic cathodoluminescence spectral analysis of synthetic doped
minerals: Anhydrite, apatite, calcite, fluorite, scheelite and zircon. In
Cathodoluminescence in Geosciences, Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P. &
Ohnenstetter, D. (Eds.), pp. 127–160. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- Blasse, G. and Grabmeier, B.C. (1994) *Luminescent materials*. Springer-Verlag, pp.
232.
- Boggs, S. Jr. and Krinslery, D. (2006) *Application of Cathodoluminescence Imaging
to the Study of Sedimentary Rocks*. Cambridge University Press, pp. 165.
- Brooks, R.J., Ramachandran, V., Hole, D.E. and Townsend, P.D. (2001) Dose rate
effects in ion beam luminescence. *Radiation Effects and Defects in Solids:
Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, 155, 177–181.
- Cesbron, F., Blance, P., Ohnenstetter, D. and Rémond, G. (1995)
Cathodoluminescence of rare earth doped zircons. I. Their possible use as
reference materials. *Scanning Microscopy Supplement*, 9, 35–56.
- Curie, D. (1963) Thermal and optical activation of trapped electrons: Quenching
effects. In *Luminescence in Crystals*, chapter 7 (Curie, D. Ed.). Methuen, London,
202–208.

- Dieke, G.H. and Crosswhite, H.M. (1963) The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied optics*, 675–686.
- Ewing, R.C., Chakoumakos, B.C., Lumpkin, G.R. and Murakami, T. (1987) The metamict state. *Materials Research Society Bulletin*, 12, 58–66.
- Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, L.M., Waber, W.J. and Corrales, L.R. (2003) Radiation Effects in Zircon (Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O. Eds.). pp. 500, *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 53, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 387–425.
- Finch, A.A., Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. and Burns P.C. (2001) Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution. *American Mineralogist*, 86, 681–689.
- Finch, R.J. and Hanchar, J.M. (2003) Structure Chemistry of Zircon and Zircon–Group Minerals. In *Zircon* (Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O. Eds.). pp. 500, *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 53, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1–25.
- Finch, A.A., Garcia-Guinea, J., Hole, D.E., Townsend, P.D. and Hanchar, J.M. (2004) Ionoluminescence of zircon: rare earth emissions and radiation damage. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, 2795–2803.
- Gaft, M., Reisfeld, R., Panczer, G., Blank, P. and Boulon, G. (1998) Laser-induced time-resolved luminescence of minerals. *Spectrochim Acta Part A*, 54, 2163–2175.
- Gaft, M., Panczer, G., Reisfeld, R. and Uspensky, E. (2001) Laser-induced time-resolved luminescence as a tool for rare-earth element identification in minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 347–363.

- Gaft, M., shinno, I., Panczer, G. and Reinfeld, R. (2002) Laser-induced time-resolved spectroscopy of visible broad luminescence bands in zircon. *Mineralogy and Petrology*, 76, 235–246.
- Gaft, M., Reinfeld, R. and Panczer, G. (2005) *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. pp. 356, Springer-Verlag, Berlin.
- Gentry, R.V. (1974) Radiation in a radiochronological and cosmological perspective. *Science*, 184, 62–66.
- Götze, J., Kempe, U., Habermann, D., Nasdala, L., Neuser, R.D. and Richer, D.K. (1999) High-resolution cathodoluminescence combined with SHRIMP ion probe measurements of detrital zircon. *Mineralogical Magazine*, 63, 179–187.
- Götze, J. (2000) Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in applied mineralogy. *Freiberger Forschungshefte C485*, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- Götze, J., Plötze, M. and Habermann, D. (2001) Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz – a review. *Mineralogy and Petrology*, 71, 225–250.
- Götze, J. (2002) Potential of cathodoluminescence (CL) microscopy and spectroscopy for the analysis of minerals and materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374, 703–708.
- Götze, J., Pan, Y., Stevens-Kalceff, M., Kempe, U. and Müller, A. (2015) Origin and significance of the yellow cathodoluminescence (CL) of quartz. *American Mineralogist*, 100, 1469–1482.
- Guérin, G., Mercier, N. and Adamiec, G. (2011) Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*, 29, 5–8.

- Gutzov, S., Bredol, M. and Wasgestian, F. (1998) Cathodoluminescence study of europium-doped zirconia and cassiterite powders. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59, 69–74.
- Hanchar, J.M. and Marshall, D.J. (1995) Multi-laboratory results for the cathodoluminescence emission spectrum from a synthetic zircon standard. *Scanning Microscopy supplement*, 9, 269–276.
- Hanchar, J.M., Finch, R.J., Hoskin, P.W.O., Watoso, E.B., Cherniak, D.J. and Mariano, A.N. (2001) Rare earth elements in synthetic zircon: Part 1. Synthesis and rare earth element and phosphorus doping. *American Mineralogist*, 86, 667–680.
- Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O. (2003) Zircon. pp. 500, *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 53, Mineralogical Society of America, Geochemical society.
- Hazen, R.M. and Finger, L.W. (1979) Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure. *American Mineralogist*, 64, 196–201.
- Hoskin, P.W.O. and Schaltegger, U. (2003) The composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. In *Zircon* (Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O. Eds.). pp. 500, *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 53, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 27–62.
- 廣井美邦 (2002) 最近の走査電顕カソード・ルミネッセンス像観察事情, *地質ニュース*, 573, 35–41.
- Iacconi, P. and Caruba, R. (1984) Trapping and emission centers in X-irradiated natural zircon. Characterization by thermoluminescence, *Physics and Chemistry of Minerals*, 11, 195–203.
- 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,

26, 61–75.

Ito, H., Yamada, R., Tamura, A., Arai, S., Horie, K. and Hokada T. (2013) Earth's youngest exposed granite and its tectonic implications: the 10–0.8 Ma Kurobegawa Granite. *Scientific Report*, 3, 1306.

Karali, T., Can, N., Townsend, P.D., Rowlands, A.P. and Hanchar, J.M. (2000) Radioluminescence and thermoluminescence of rare earth element and phosphorus-doped zircon. *American Mineralogist*, 85, 668–681.

Kasap, S., and Capper, P. (2007) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. 644–645.

糟谷正雄, 古沢昌宏, 池谷元伺 (1990) ジルコンの放射線損傷とESRイメージング. *月刊地球*, 12, 8–13.

鹿山雅裕 (2006) ジルコンのカソードルミネッセンスおよびその地球科学への応用. *岡山理科大学自然科学研究所研究報告*, 32, 51–70.

Kayama, M., Nakano, S. and Nishido, H. (2010) Characteristics of emission centers in alkali feldspar: A new approach by using cathodoluminescence spectral deconvolution. *American Mineralogist*, 95, 1783–1795.

Kayama, M., Nishido, H., Toyoda, S., Komuro, K., Finch, A.A., Lee, M.R. and Ninagawa, K. (2013) Response of cathodoluminescence of alkali feldspar to He⁺ ion implantation and electron irradiation, *Geochronometria*, 40, 244–249.

Kayama, M., Nishido, H., Toyoda, S., Komuro, K., Finch, A.A., Lee, M.R. and Ninagawa, K. (2014) Cathodoluminescence of alkali feldspars and radiation effects on the luminescent properties. *American Mineralogist*, 99, 65–75.

Kempe, U., Thomas, S-M., Geipel, G., Thomas, R., Plötze, M., Böttcher, R. Grambole, G., Hoentsch, J. and Trinkler, M. (2010) Optical absorption, luminescence, and

- electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy of crystalline to metamict zircon: Evidence for formation of uranyl, manganese, and other optically active centers. *American Mineralogist*, 95, 335–347.
- King, G.E., Finch, A.A., Robinson, R.A.J. and Hole, D.E. (2011) The problem of dating quartz 1: Spectroscopic ionoluminescence of dose dependence. *Radiation Measurements*, 46, 1–9.
- Klinger, M., Kempe, U., Pöpl, A., Böttcher, R. and Trinkler, M. (2012) Paramagnetic hole centres in natural zircon and zircon colouration. *European Journal of Mineralogy*, 24, 1005–1016.
- Komuro, K., Horikawa, Y. and Toyoda, S. (2002) Development of radiation-damage halos in low-quartz: Cathodoluminescence measurement after He⁺ ion implantation. *Mineralogy and Petrology*, 76, 261–266.
- Krbetscheck, M.R., Götze, J., Dietrich, A. and Trautmann, T. (1998) Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. *Radiation Measurements*, 27, 695–748.
- Laruhin, M.A., van Es, H.J., Bulka, G.R., Vainshtein, D.I. and den Hartog, H.W. (2002) EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon (ZrSiO₄). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 3813–3831.
- Lian, J., Ríos, S., Boatner, L.A., Wang, L.M. and Ewing, R.C. (2003) Microstructural evolution and nanocrystal formation in Pb⁺-implanted ZrSiO₄ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 94, 5695–5703.
- MacRae, C.M. and Wilson, N.C. (2008) Luminescence Database I—Minerals and Materials. *Microscopy and Microanalysis*, 14, 184–204.
- MacRae, C.M., Wilson, N.C., Torpy, A., Pownceby, M.I., Davidson, C. and Hugo, V.

- (2013) Zircon zonation and metamictisation revealed by cathodoluminescence and chemical imaging and analysis. Conference on Raman and Luminescence Spectroscopy in the Earth Sciences, Abstract Program, 75–76.
- Marfunin, A.S. (1979) Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Springer, Berlin, pp. 352.
- Marshall, D.J. (1988) Cathodoluminescence of Geological Materials, pp. 146, Hyman, Boston.
- 村上隆 (1993) 鉱物のメタミクト化現象. 鉱物学雑誌, 22, 3–20.
- Murakami, T., Chakoumakos, B.C., Ewing, R.C., Lumpkin, G.R. and Weber, W.J. (1991) Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist*, 76, 1510–1532.
- Nasdala, L., Irmer, G. and Wolf, D. (1995) The degree of metamictization in zircons: a Raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy*, 7, 471–478.
- Nasdala, L., Lengauer, C.L., Hanchar, J.M., Kronz, A., Wirth, R., Blanc, P., Kennedy, A.K. and Seydoux-Guikkaume, A.M. (2002) Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence. *Chemical Geology*, 191, 121–140.
- Nasdala, L., Zhang, M., Kempe, U., Panczer, G., Gaft, M., Andrut, M. and Plötze, M. (2003) Spectroscopic methods applied to zircon. In *Zircon* (Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O. Eds.). pp. 500, *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, 53, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 427–467.
- Nasdala, L., Grambole, D., Gotze, J., Kempe, U. and Vaczi Tamas. (2011) Helium irradiation study on zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161, 777–789.
- Nicholas, J.V. (1967) Origin of the luminescence in natural zircon. *Nature*, 215, 1476.

- 奥村輔 (2005) 石英のカソードルミネッセンスおよびその地球科学への応用.
岡山理科大学自然科学研究所研究報告, 31, 27–41.
- 奥村輔, 西戸裕嗣, 蜷川清隆, 坂本尚史 (2006) 粘土鉱物の低温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, 32, 41–50.
- Okumura, T., Nishido, H., Ninagawa, K. and Sakamoto, T. (2006) Cathodoluminescence and thermoluminescence studies of clay minerals. *Clay Science*, 13, 59–68.
- Okumura, T., Nishido, H., Toyoda, S., Kaneko, T., Kosugi, S. and Sawada, Y. (2008) Evaluation of radiation-damage halos in quartz by cathodoluminescence as a geochronological tool. *Quaternary Geochronology*, 3, 342–345.
- Owen, M.R. and Anders, M.H. (1988) Evidence from cathodoluminescence for non-volcanic origin of shocked quartz at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature*, 334, 145–147.
- Pabst, A. (1952) The metamict state. *American Mineralogist*, 64, 3–33.
- Pagel, M., V., Blanc, P. and Ohnenstetter, D. (2000) Cathodoluminescence in geoscience. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp. 514.
- Poller, U., Huth, J., Hoppe, P. and Williams, I. (1985) REE, U, Th, and Hf distribution in zircon from Wwern Carpathian granitoids: A combined cathodoluminescence and ion microprobe study, *American Journal of Science*, 301, 858–876.
- Pupin, J.P. (1980) Zircon and granite petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73, 207–220.
- Ramseyer, K., Baumann, J., Matter, A. and Müllis, J. (1988) Cathodoluminescence colours of alpha-quartz. *Mineralogical Magazine*, 52, 669–677.
- Rémond, G., Cesbron, F., Chapoulié, R., Ohnenstetter, D., Roques-Carmes, C. and

- Schvoerer, M. (1992) Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation. *Scanning microscopy*, 6, 23–68.
- Rémond, G., Blanc, P., Cesbron, F., Ohnenstetter, D. and Rouer, O. (1995) Cathodoluminescence of rare earth doped zircons. II. Relationship between the distribution of the doping elements and the contrasts of images. *Scanning Microscopy Supplement*, 9, 57–76.
- Ríos, S., Malcherek, T., Salje, E.K.H. and Domeneghetti, C. (2000) Localized defects in radiation –damaged zircon. *Acta Crystallographica section B*, 56, 947–952.
- Sano, Y., Tsutsumi, Y., Terada, K. and Kaneoka, I. (2002) Ion microprobe U-Pb dating of Quaternary zircon: implication for magma cooling and residence time/ *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 117, 285–296.
- Smith, J.V. and Stenstrom, R.C. (1965) Electron –excited luminescence as a petrologic tool. *Journal of Geology*, 73, 627–635.
- Soman, A., Geisler, T., Tomaschek, K., Grange, M. and Berndt, J. (2010) Alteration of crystalline zircon solid solutions: a case study on zircon from an alkaline pegmatite from Zomba-Malosa, Malawi. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 160, 909–930.
- Stevens-Kalceff, M.A. (2009) Cathodoluminescence microcharacterization of point defect in α -quartz. *Mineralogical Magazine*, 73, 585–605.
- Stevens-Kalceff, M.A. and Phillips, M.R. (1995) Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz. *Physical Review B*, 52(5), 3122–3134.
- Tsuchiya, Y., Kayama, M., Nishido, H. and Noumi, Y. (2014) Electron irradiation

- effects on cathodoluminescence in zircon. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 109, 18–22.
- 塚本 育 (1994) ルミネッセンス顕微鏡・分光分析を利用した岩石・鉱物の研究. *地質ニュース*, 474, 46–56.
- Votyakov, S.L., Ivanov, I.P. and Krasnobaev, A.A. (1985) Zircon recombination luminescence. *Journal of Applied Spectroscopy*, 42, 633–638.
- Weber, W.J. (1981) Ingrowth of lattice defects in alpha irradiated UO_2 single crystals. *Journal of Nuclear Materials*, 98, 206–215.
- Waber, W.J., Ewing, R.C. and Wang, L.M. (1994) The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon. *Journal of Materials Research*, 9, 668–698.
- Yacobi, B. and Holt, D. (1990) *Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids*. Plenum Press, New York, pp. 308.
- Yang, B., Luff, B.J. and Townsend, P.D. (1992) Cathodoluminescence of natural zircons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4, 5617–5624.

研究業績
(2016年2月)

岡山理科大学大学院
理学研究科
材質理学専攻

土屋 裕太

研究業績

A. 発表論文（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. 学会発表（国際会議）

- 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.
- 6) Y. Tsuchiya, H. Nishido and Y. Noumi : Cathodoluminescence characterization of zircon with low-dose radiation. 34rd international Geological Congress (IGU) Queensland, Australia, Aug. 2012.
- 7) Y. Tsuchiya, M. Kayama, H. Nishido and Y. Noumi : Radiation and annealing effects on cathodoluminescence of zircon. 3rd Asia-Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating including non-dating applications, Okayama, Japan, Nov. 2012.
- 8) Y. Tsuchiya, H. Nishido and Y. Noumi : Annealing effects on cathodoluminescence of zircon. American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting, San Francisco, USA, Dec. 2011.

C 学会発表（国内会議）

- 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ー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）。

- 5) 土屋裕太, 鹿山雅裕, 西戸裕嗣, 能美洋介 (2012) ジルコンのカソードルミネッセンスと年代測定への応用. 日本地質学会, 第 119 年学術大会（大阪大会）。
- 6) 土屋裕太, 能美洋介, 西戸裕嗣 (2011) カソードルミネッセンスを用いたジルコンの結晶成長観察. 日本地質学会, 第 118 年学術大会（水戸大会）。
- 7) 土屋裕太, 西戸裕嗣, 能美洋介 (2011) カソードルミネッセンスを用いたジルコンのアニーリング評価. 日本鉱物科学会（水戸大会）。
- 8) 土屋裕太, 能美洋介, 鹿山雅裕, 西戸裕嗣 (2010) ジルコンのカソードルミネッセンスを用いた花崗岩質マグマにおける生成過程の解明. 日本地質学会, 第 117 年学術大会（富山大会）。
- 9) 土屋裕太, 能美洋介, 鹿山雅裕, 西戸裕嗣 (2010) 岡山県有漢-賀陽地域の花崗岩類におけるジルコンの結晶形態と CL 解析. 日本地質学会, 西日本支部会, (福岡)。