

氏名・(本籍)	大郷 周平 (岡山県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲第理114号
学位授与の日付	平成31年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当(課程博士)
学位論文題目	マグネシウム珪酸塩鉱物のカソードルミネッセンス特性
論文審査委員	主査 教授 西戸 裕嗣 副査 教授 豊田 新 准教授 今山 武志 准教授 青木 一勝 教授 辻森 樹 (東北大学大学院理学研究科)

論文内容の要旨

申請者氏名 大郷 周平

論文題目 マグネシウム珪酸塩鉱物のカソードルミネッセンス特性

カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) は、物質中の電子が加速電子のエネルギーを吸収して基底状態から励起状態へ遷移し、再び基底状態に戻る際のエネルギー差を光として放出する現象である。発光の生じる過程は、結晶内に内在する不純物や構造欠陥を鋭敏に反映することから、他の光学的手法では得られない不純物および構造欠陥の検出ならびに物性の空間分布解析への利用が図られてきた。近年、地球科学分野において、マグネシウムケイ酸塩鉱物、特に enstatite (エンスタタイト: MgSiO_3) および forsterite (フォルステライト: Mg_2SiO_4) の CL が注目されている。これらの鉱物は、地球のみならず惑星間物質においても普遍的に存在する主要な造岩鉱物であり、その CL は生成時の温度、圧力、化学的環境さらには生成後の変成過程や宇宙線被曝線量に大きく依存する可能性がある。これまでマグネシウムケイ酸塩鉱物の CL については、発光色の観察など定性的研究に限られ、CL 発現メカニズムや発光中心の帰属、CL 特性の解析など定量的な議論はほとんどなされていない。そのため、学位論文では (1) 波形分離解析法による enstatite の CL 特性の解明、(2) enstatite コンドライト隕石を構成する enstatite の CL 特性および隕石の熱履歴推定、(3) 放射線がマグネシウムケイ酸塩鉱物の CL に及ぼす効果についての三つの課題に取り組んだ。これらの概略を以下に記す。

CL を発現する地球試料の enstatite はこれまで報告されていなかったが、本研究により明瞭な CL を示す地球試料の enstatite を初めて見出した。これらの enstatite は、赤色、マゼンタ、ラベンダー色および青色の CL を呈した。一方、enstatite コンドライト (E-コンドライト) 隕石を構成する enstatite からは、赤色、マゼンタおよび青色の CL を認めた。これら試料の CL スペクトル測定から、すべての enstatite は青色領域の 400 nm 付近および赤色領域の 650–670 nm 付近に発光バンドを有していた。CL を示す enstatite の組成分析および CL 発光強度に注目すると、青色 CL を示す enstatite は Al_2O_3 含有量が高く、また赤色 CL を示す enstatite は Mn 含有量が高い傾向がみられた。これらの CL スペクトルデータをエネルギーの単位に変換し、ガウス関数を用いて波形分離解析することにより、発光成分の特定を試みた。その結果、地球試料および隕石試料の enstatite から 4 つの発光成分を検出した。1.70 eV (729 nm) は Cr^{3+} イオンに起因する不純物中心、1.85–1.90 eV (653–670 nm) は Mn^{2+} イオンに起因する不純物中心、2.72 eV (456 nm) は結晶成長する過程で形成された ‘intrinsic defect’ 中心、3.10–3.18 eV (390–400 nm) は SiO_4 四面体の Si を Al により置換することで生じた結晶構造の歪みに起因する欠陥中心に帰属できた。また、 Mn^{2+} イオンに起因する発光成分の中心エネルギーは、隕石試料ならびに地球試料の Oen (ortho-enstatite) では 1.85 eV にあるが、隕石試料の Cen (clino-enstatite) では 1.90 eV と異なる値を示した。遷移金属元素である Mn がアクチベーターとして作用する場合、結晶場の強さ (Dq) の影響を強く受け、特に配位子間距離の効果が大きい。enstatite の場合、Oen における Mn の配位子間

距離 (Mn-O) は Cen における Mn との配位子間距離よりも大きい。その結果から、Oen における Mn 励起のスペクトルピーク波長は Cen よりも長波長側に位置することを説明できた。したがって、CL を用いて Mn²⁺イオン発光成分のエネルギーの違いから、enstatite の結晶相が Oen または Cen であるか判別できることを示した。

南極大陸から回収された特異な E-コンドライトに産する enstatite の CL 特性から、この隕石が経験した熱履歴の推定を試みた。E-コンドライトに分類される Yamato 86004 隕石 (Y-86004) は、直径約 4.5 mm の球形をなす。この中心断面のカラーCL 像観察から特異な累帯構造が明らかとなった。Y-86004 は、中心から外側に向かって青色・水色・赤色・無発光の 4 つの CL 領域 (Zone1-4) からなるほぼ同心円状の明瞭な CL 累帯構造を呈した。このような CL 累帯構造を示す隕石は E-コンドライトならびに他の隕石においても報告されていない。CL スペクトル測定から、Y-86004 を構成する各 Zone の enstatite は青色領域の 400 nm 付近および赤色領域の 650-670 nm 付近に発光バンドを有していた。得られた CL スペクトルデータをエネルギーの単位に変換し、ガウス関数を用いて波形分離解析した。その結果、Zone1、Zone2 および Zone3 の enstatite から 3 つの発光成分を検出した。1.86-1.91 eV (649-667 nm) は Mn²⁺イオンに起因する不純物中心、2.73 eV (454 nm) は結晶成長する過程で形成された 'intrinsic defect' 中心、3.13-3.15 eV (394-396 nm) は SiO₄ 四面体の Si を Al により置換することで生じた結晶構造の歪みに起因する欠陥中心に帰属できた。Y-86004 は金属鉄含有量が高く、メルトした痕跡が残っているため、EH melt rock に分類されている。Y-86004 はかつてその母天体と別の天体の大規模衝突によりメルトし、メルトした状態で母天体から脱出したと考えられる。また、Y-86004 からはシリカ鉱物の高温型多形 tridymite が認められることから、Y-86004 はメルトからの急冷を経験している。先行研究により、一般に、EH コンドライトは高い熱変成を受けるほど隕石内に青色 CL を示す enstatite の存在量が増加する。Zone1 および Zone2 には青色および水色 CL を示す enstatite が産出すること、また、隕石の有する岩石組織は fusion crust 領域を除いて同様であることから、大気圏突入前までは Zone1 の青色 CL を示す enstatite が隕石全体を占めていたと推察できる。したがって、Zone1 はメルトからの急冷により青色 CL を示す enstatite が結晶化したことで形成された領域と考えられる。隕石が地球の大気圏に突入すると、隕石表面は地表に到達するまでの短時間 (数 10 秒間) に大気との摩擦で急激に温度上昇する。Zone4 は隕石が地球の大気圏に突入した際のアブレーションにより形成された fusion crust 領域に相当し、enstatite の融点を超す 1800 K 以上の温度に達していたと考えられる。Zone3 は大気圏突入時に生じたアブレーションの熱により隕石表面付近にあった基質が部分熔融し、基質内の Mn が移動し Zone3 の enstatite に取り込まれ、Mn アクチベーター濃度が高まり赤色 CL を示すに至ったと推定される。さらに、Zone3 の enstatite は、Mn²⁺イオンの発光成分から Cen で構成されていることが明らかとなり、元の青色 CL を示す Oen が enstatite の高温型多形に一度相転移し、地表へ落下後 Cen に急冷により相転移したと推察できる。Zone2 は大気圏突入時に生じたアブレーションの熱により結晶構造が歪み、地表での急冷により歪みが保存されたため水色 CL を示したと考えられる。あるいは、大気圏突入時にアブレーションの熱により基質が部分熔融し、液相が enstatite 結晶と反応し、Fe が結晶の外へ溶脱することで Fe²⁺イオンのクエンチング効果が弱まり、この効果も水色 CL を呈するようになった一因であろう。アブレーションを考慮した熱伝導方程式を用いて隕石表面からの熱拡散についてシミュレーションした。この結果から、隕石が大気圏に突入した際に、隕石表面はほぼ enstatite の熔融温度を保持しつつ 1 mm/s の速度でアブレーションされることにより、本研究で見出した CL 累帯構造が形成されると推察された。

放射線がマグネシウムケイ酸塩鉱物の CL 特性に及ぼす影響を明らかにするべく、天然放射性核種

^{238}U ならびに ^{232}Th の崩壊により生成された α 線粒子を模擬した He^+ イオンを enstatite および forsterite に照射し、照射試料断面の CL を光学的観察ならびに CL スペクトル分光法により解析した。なお、 He^+ イオン照射は量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のタンデム加速器を用い、加速エネルギー 4 MeV および照射線量 3.02×10^{-5} から $1.60 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ の条件で実施した。 He^+ イオン照射したすべての enstatite の SEM-CL 像には照射表面から幅 12–14 μm のクエンチングした消光ゾーン (CL halo) を認めた。CL halo の幅は、 ^{238}U および ^{232}Th の崩壊により放出される α 線粒子の飛程に相当することが飛程計算シミュレーションソフトにより算出した理論飛程の値から評価された。これは荷電粒子の注入に伴う比電離のエネルギー損失過程を反映している。 He^+ イオン未照射および照射試料の enstatite の CL スペクトルを比較すると、両試料とも青色領域の 400 nm 付近および赤色領域の 670 nm 付近に発光バンドを有していた。しかし、本研究の計測範囲において、 He^+ イオン照射による放射線損傷に起因する発光中心 (radiation-induced defect center) を検出できなかった。一方、 He^+ イオン照射したすべての forsterite の SEM-CL 像には照射表面から幅 12–14 μm のセンシタイジングした発光ゾーン (CL halo) を認めた。最大線量 He^+ イオンを照射した forsterite には CL halo 上に幅 2–3 μm の線状をなす消光を認めた。さらに、線状の消光から深部に幅 2–4 μm のセンシタイジングした発光ゾーンを検出した。照射表面から線状をなす消光までの CL halo の幅は、 ^{238}U および ^{232}Th の崩壊により放出される α 線粒子の理論飛程値から推認された。しかし、線状をなす消光以深に認めたセンシタイジングした発光ゾーンについては、 He^+ イオンの注入に伴う比電離のエネルギー損失過程では説明できない。 He^+ イオン照射による forsterite の放射化をシミュレーションした結果、注入された He^+ イオンが相互作用によりエネルギー損 (ストップングパワー: stopping power) 極大値約 12 μm で停止した際に、 ^{30}Si の放射化により放射性核種 ^{32}P を生じることが明らかとなった。 ^{32}P は比較的高エネルギーの β 線を放出するため、新たに物質との相互作用により電離作用をもつ δ 線を発生させ、これにより新たな CL 発光領域が生じたことによると推察された。放射線照射実験により、CL を用いて鉱物内に δ 線の効果を検出できることを初めて見出した。 He^+ イオン未照射および照射試料の forsterite の CL スペクトルを比較すると、すべての forsterite 試料は青色領域の 380 nm 付近および赤色領域の 640 nm 付近に発光バンドを有していた。これらの発光バンドに加え、 He^+ イオンを照射した天然および合成 forsterite は、黄色領域の 550 nm 付近に特徴ある発光バンドも有していた。黄色領域の 550 nm 付近の発光強度は He^+ イオンの照射線量の増加に伴い増感した。 He^+ イオンを照射した天然および合成 forsterite から放射線線量に依存する 2.23–2.25 eV (551–556 nm) の発光成分を検出できた。forsterite に見出されたこの発光成分の強度は照射線量に対し広いダイナミックレンジで線量応答を示すことから、forsterite の CL を指とした放射線量計への応用が期待される。

発表論文：

- (1) 学術雑誌等 (紀要・論文集・報告書等も含む) に発表した論文、著書 (査読有り)
 - 1) S. Ohgo, M. Mishima, M. Endo, K. Ninagawa and H. Nishido (2017) Cathodoluminescence color zonation in the Antarctic meteorite (enstatite chondrite) of Yamato 86004. *Geochronometria*, Vol. 44, 136–141.
 - 2) K. Nagashima, H. Nishido, M. Kayama, Y. Kurosaki, S. Ohgo and H. Hasegawa (2017) Composition of Asian dust from cathodoluminescence spectral analysis of single quartz grains. *Geology*, Vol. 45, No. 10, 879–882.

- 3) S. Maki, S. Ohgo and H. Nishido (2016) Cathodoluminescence characterization of feldspar minerals from granite-syenite rocks in Iwagijima Island, Ehime Prefecture, Japan. *Naturalistae*, Vol. 20, 13–18.
- 4) S. Ohgo, H. Nishido and K. Ninagawa (2015) Cathodoluminescence characterization of enstatite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, Vol. 110, No.5, 241–246.

(査読無し)

- 1) 澤田順弘, 大郷周平, 古川寛子, 徳岡隆夫, ト部吉博 (2017) 国宝松江城天守附鎮物の「玉石」の岩石とその原産地推定. 松江城調査研究集録, 4, 13–44.
- 2) 大郷周平, 西戸裕嗣, 蛭川清隆 (2015) 地球試料ならびに隕石試料におけるエンスタタイトのカソードルミネッセンス. 岡山理科大学自然科学研究所報告, No.41, 61–68.
- 3) 大郷周平, 近藤誠一郎, 西戸裕嗣 (2014) 高温石英のカソードルミネッセンス特性. 岡山理科大学自然科学研究所報告, No.40, 45–52.

(2) 国際会議における発表

- 1) S. Ohgo, M. Mishima, M. Endo, K. Ninagawa and H. Nishido (2017) Cathodoluminescence color-zoning in the enstatite chondrite of Yamato 86004. The Eighth Symposium on Polar Science, Tachikawa, Tokyo, Dec.
- 2) S. Ohgo and H. Nishido (2017) Temperature effects on cathodoluminescence of enstatite. 2017 Fall Meeting, AGU, New Orleans, U.S.A., Dec.
- 3) S. Ohgo, M. Mishima, K. Ninagawa and H. Nishido (2015) Cathodoluminescence zoning in the meteorite of Yamato 86004. 4th Asia Pacific Luminescence and Electron Spin Resonance Dating Conference, Adelaide, Australia, Nov.
- 4) R. Kanemaru, S. Ohgo and H. Nishido (2015) Identification of silica minerals in meteorite using cathodoluminescence. 4th Asia Pacific Luminescence and Electron Spin Resonance Dating Conference, Adelaide, Australia, Nov.
- 5) S. Ohgo, M. Mishima, H. Nishido and K. Ninagawa (2014) Cathodoluminescence of enstatite in E-chondrite. 77th Annual Meeting of the Meteoritical Society, Casablanca, Morocco, Sep.

(他 2 件)

(3) 国内学会・シンポジウム等における発表

(ポスター発表 査読無し)

- 1) 大郷周平, 豊田新, 西戸裕嗣 (2017) Cathodoluminescence and electron spin resonance characterization of synthetic quartz. 日本地球惑星科学連合 2017 年大会.

(他 8 件)

(4) 受賞その他研究活動

なし

審査結果の要旨

研究対象のマグネシウム珪酸塩鉱物である enstatite($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)と forsterite(Mg_2SiO_4)は、地球物質のみならず惑星物質においても主要構成鉱物をなし、生成時の地質環境や変成履歴をよく記録している重要な指標鉱物でもある。カソードルミネッセンス(CL)は、物質に含まれる微量不純物元素や構造欠陥を鋭敏に反映することから、これを用いることによりマグネシウム珪酸塩鉱物から新たな結晶化学的情報を取得できると期待される。しかし、地球に産するこれら鉱物から CL の発現は知られておらず、わずかに隕石構成鉱物から発光色など定性的な報告があるに過ぎない。そのため、学位論文では (1) 波形分離解析法による enstatite の CL 特性の解明、(2) enstatite コンドライト隕石を構成する enstatite の CL 特性および隕石の熱履歴推定、(3) CL を用いたマグネシウムケイ酸塩鉱物の放射線誘起構造欠陥中心ならびに CL halo の特定と評価についての三つの課題に取り組んだ。

(1) CL を発現する地球試料の enstatite はこれまで報告されていなかったが、本研究において明瞭な CL を示す enstatite を地球試料から初めて見出した。これら試料および隕石中の enstatite の CL スペクトルを解析することにより、2つの不純物中心および2つの欠陥中心を特定し、初めて発光成分の帰属を行った。さらに、 Mn^{2+} イオンに起因する CL 発光成分のエネルギーを用いて Oen (orthoenstatite) と Cen (clinoenstatite) の結晶相を識別できることを示した。(2) 南極大陸から回収された E・コンドライト隕石

(Y-86004) の断面から同心円状のカラー CL zoning を見出した。これらの発光色の違いは、含有される enstatite の発光成分が異なることに起因すると推断した。また、CL スペクトル成分の定量評価により enstatite が異なる温度履歴を持つこと明らかにした。これらの結果を基に、隕石が大気圏へ突入時のアブレーションによる加熱により enstatite がどのような CL を発現するか数値シミュレーションを行い、アブレーション速度 (1 mm/s) を推定した。(3) 天然放射性核種 ^{238}U ならびに ^{232}Th の α 線粒子を模擬した He^+ イオンを enstatite および forsterite に照射し、CL を用いて放射線損傷効果を定量評価した。

enstatite からはクエンチングした、また forsterite からはセンシタイジングした CL halo を初めて見出した。CL halo の幅は荷電粒子の注入に伴う比電離のエネルギー損失過程を反映し、理論飛程に近い値を示した。forsterite については、明らかに理論飛程を超して CL 発光が認められ、 He^+ イオン照射により生成した2次的な電子線 (δ 線) による効果と推察した。また、forsterite からは、放射線誘起構造欠陥中心が確認され、その CL 発光強度は照射量に依存していて、放射線量計への応用が期待できる。

いずれも独創的な研究内容であり既に国際学会などで発表するとともに学会誌に公表している。これらの点を踏まえ審査の結果、博士 (理学) の学位を授与するのにふさわしい論文であると判定した。