

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

2019

岡山理科大学大学院  
理学研究科  
材質理学専攻

大郷 周平

## Abstract

Cathodoluminescence (CL) is an emission of visible light when a material is irradiated by an electron beam. It has been widely applied in earth and planetary sciences. CL has a high advantage to reveal growth textures in the crystals of silicate such as domain and zonation, most of which are difficult to be identified by conventional optical examinations. Recently, CL of magnesian silicates, especially enstatite and forsterite, have gained an attention from many researchers to characterize meteoritic minerals for the investigation of their thermal history due to high detection sensitivities for structural defects and activator elements with high spatial resolution. CL features of minerals such as enstatite and forsterite depend on several factors such as concentrations of activator and quencher ions involved as an impurity, type of structural defects and sample temperature, which are closely related to their geophysical and geochemical conditions and metamorphic history during or after formation. CL of magnesian silicates has been commonly observed in various types of meteorites, whereas little progress has been reported for terrestrial materials. However, previous CL examinations of these minerals have focused on CL colors and features of the materials for petrographical studies with CL optical micro-scope. The extensive applications of the CL for enstatite and forsterite require precise examinations of the CL spectral data for the assignment of emission centers and quantitative evaluation of emission components. In this study, I have conducted to clarify the characteristic CL features of enstatite and forsterite for the studies of (1) assignments of emission centers in terrestrial enstatite, (2) estimation of thermal history of the meteorite when entering the atmosphere, and (3) radiation effects on the CL of  $\text{He}^+$  ion implanted enstatite and forsterite.

CL emission in terrestrial enstatite has been confirmed in this study as well as various CL emissions in meteorites. The CL spectra of these enstatite exhibit two broad emission bands at around 400 nm in a blue region and at around 670 nm in a red region. The emission components obtained by a spectral deconvolution can be assigned to two defect centers (2.72 and 3.10–3.18 eV) and two impurity centers of  $\text{Cr}^{3+}$  (1.70–1.75 eV) and  $\text{Mn}^{2+}$  (1.85–1.90 eV), respectively. The emission

component at 3.10–3.18 eV might be associated to the defect center derived from structural distortion by the substitution of Al for Si in a tetrahedral site.

Enstatite in Yamato 86004 classified as EH melt rock shows CL zonation as arranged in a concentric pattern from within outward blue (Zone 1), light-blue (Zone 2), red (Zone 3) and non-CL areas (fusion crust, Zone 4). The zonation observed in the meteorite results from different distribution ratio of the enstatite with various CL colors. CL spectra of the enstatite have two broad emission bands at around 400 nm in a blue region and at around 670 nm in a red region. The emission components obtained by a spectral deconvolution can be assigned to three defect centers (2.73 and 3.13–3.15) and to impurity centers of  $\text{Cr}^{3+}$  ion (1.71 eV) and  $\text{Mn}^{2+}$  ion (1.86–1.91 eV), respectively. According to the CL related to structural defects in the enstatite, blue CL enstatite might be originally formed during melt event by a quenching from the melt on the surface of parent body. The enstatite with light-blue and red CL might be thermally altered from blue CL enstatite with phase transitions during a flash heating when the meteorite was passing through the atmosphere. The critical condition of heated temperatures estimated from the CL zonation derives an ablation rate of 1 mm/s during passing in the atmosphere. Therefore, the color CL zonation reflects a thermal history recorded in the meteorite.

Color CL imaging of cross-sections of  $\text{He}^+$  ion implanted enstatite reveals that the intensity of the CL at implanted area is lower than that of unimplanted area with dull red to dull purple emission. This lower intensity areas only observed in  $\text{He}^+$  ion implanted enstatite. Its panchromatic CL image exhibits a quenching zone with the width of  $\sim 13 \mu\text{m}$  extended from the implanted surface on high-intense background. The width well agrees with the theoretical range calculated using a specific computational software. Therefore, the quenched zone can be identified as a CL halo corresponding to a radiation-induced visible feature. However, there are no CL emission related to radiation-induced center for  $\text{He}^+$  ion implanted enstatite. The CL intensities at around 400 nm and 670 nm decrease with an increase in radiation dose of  $\text{He}^+$  ion implantation. CL line analyses of  $\text{He}^+$  ion implanted enstatite indicate that the width of CL halo coincides with the theoretical range of 4.0 MeV  $\text{He}^+$  ion

implantation also supported by the result of Raman line analyses. Furthermore, these results suggest that the quenching behavior of the CL is consistent with the Bragg's curve simulated by the interactions of  $\alpha$  particle with the materials. Color CL of  $\text{He}^+$  ion implanted natural forsterite as well as synthetic forsterite varies in color and intensity depending on the radiation dose. Panchromatic CL images of the implanted forsterite show sensitizing zone with the width of  $\sim 13 \mu\text{m}$  extended from the implanted surface associated with a dark line of  $\sim 1 \mu\text{m}$  width. The width of the sensitizing band almost corresponds to the calculated theoretical value of  $11.4 \mu\text{m}$ , suggesting a CL halo. The extended luminescent area beyond the range of stopping power of  $\text{He}^+$  ion might be attributed to the radiation effect on the CL by the  $\delta$ -ray derived from the penetration of  $\text{He}^+$  ion. These phenomena have been first recognized in the CL among minerals. The CL intensity at around  $550 \text{ nm}$  ( $2.23\text{--}2.25 \text{ eV}$ ) corresponding to the radiation-induced defect center increases with an increase in radiation dose of  $\text{He}^+$  ion implantation on natural forsterite. This emission component might be expected to be used as an indicator for geodosimetry, which probably provides progressive applications in geoscience and planetary sciences.

## 目次

1. はじめに	1
2. マグネシウム珪酸塩鉱物の結晶化学的性質	4
2.1. Enstatite の結晶化学的性質	4
2.2. Forsterite の結晶化学的性質	5
3. ルミネッセンス	12
3.1. ルミネッセンスのメカニズム	12
3.2. カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL)	13
3.2.1. CL に影響を与える要因	14
3.2.2. CL 測定装置	15
3.2.2.1. CL 顕微鏡 (冷陰極型 CL 装置)	15
3.2.2.2. CL 分光装置 (熱陰極型 CL 装置)	16
3.2.2.3. CL スペクトル感度補正	18
3.2.3. Enstatite の CL 特性	19
3.2.4. Forsterite の CL 特性	20
4. 研究方法	27
4.1. Raman 分光分析	27
4.2. EPMA による化学組成分析	28
4.3. LA-ICP-MS による微量元素分析	28

5. Enstatite のカソードルミネッセンス特性	30
5.1. はじめに	30
5.2. 試料	31
5.3. 結果	31
5.3.1. カラーCL 像観察	31
5.3.2. Raman スペクトル測定	32
5.3.3. CL スペクトル測定	32
5.3.4. 化学組成分析	32
5.4. 考察	40
5.4.1. CL 発光色に係わる不純物元素	40
5.4.2. CL スペクトル波形分離解析および発光中心の帰属	42
5.4.3. CL による enstatite の相同定への応用	44
5.5. まとめ	46
6. Enstatite の CL を用いたヤマト隕石 (Yamato 86004) の熱履歴推定	52
6.1. はじめに	52
6.2. 試料	53
6.2.1. 試料情報	53
6.2.2. 岩石学的記載	54
6.3. 結果	58
6.3.1. カラーCL 像観察	58
6.3.2. Raman スペクトル測定	59
6.3.3. CL スペクトル測定	59
6.3.4. 化学組成分析	60

6.4. 考察	66
6.4.1. CL スペクトル波形分離解析	66
6.4.2. CL 累帯構造の形成	66
6.4.3. 大気圏突入時の熱履歴推定	72
6.5. まとめ	75
7. CL によるマグネシウム珪酸塩鉱物中の放射線損傷の評価	79
7.1. はじめに	79
7.2. 試料	80
7.3. 結果	84
7.3.1. Enstatite	84
7.3.1.1. カラーCL 像観察	84
7.3.1.2. SEM-CL 像観察	84
7.3.1.3. CL スペクトル	85
7.3.1.4. CL 線分析	85
7.3.1.5. Raman スペクトルおよび Raman 線分析	85
7.3.2. Forsterite	86
7.3.2.1. カラーCL 像観察	86
7.3.2.2. SEM-CL 像観察	87
7.3.2.3. CL スペクトル	87
7.3.2.4. CL 線分析	88
7.3.2.5. Raman スペクトルおよび Raman 線分析	88

7.4. 考察	102
7.4.1. Enstatite CL の He <sup>+</sup> イオン照射効果	102
7.4.1.1. Enstatite のクエンチング CL ゾーン	102
7.4.1.2. 波形分離解析による CL スペクトル発光中心の帰属	104
7.4.1.3. Enstatite CL の線量応答	105
7.4.2. Forsterite CL の He <sup>+</sup> イオン照射効果	106
7.4.2.1. Forsterite の CL halo	106
7.4.2.2. 波形分離解析による CL スペクトル発光中心の帰属	110
7.4.2.3. Forsterite CL の線量応答	112
7.5. まとめ	114
8. 総括	122
9. 謝辞	127
10. 引用文献	128



## 1. はじめに

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。発光が生じる過程は、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物質のもつ本質的な情報を提供してくれる。これまでは、走査型電子顕微鏡カソードルミネッセンス (Scanning Electron Microscopy Cathodoluminescence: SEM-CL) および電子プローブマイクロアナライザーカソードルミネッセンス (Electron Probe Microanalyzer Cathodoluminescence: EPMA-CL) は、半導体中の欠陥検出、光デバイスの機能評価、合成結晶における不純物および構造欠陥の検出への利用が図られてきた (e.g. 関口・山本 1998)。

一方、地球科学分野における CL の応用は、quartz・feldspar を用いた後背地推定 (e.g. 塚本 1994; Boggs and Krinsley 2006)、quartz・炭酸塩鉱物の CL 像観察による堆積岩の続成過程の研究 (e.g. Marshall 1988; Walker and Burley 1991)、quartz 内の  $Ti^{4+}$  濃度を利用した地質温度計 (e.g. Wark and Watson 2006)、zircon の微小部年代測定のための CL 成長組織の観察 (e.g. Pagel et al. 2000)、放射性鉱物による放射線損傷の評価 (e.g. Owen 1988)、隕石構成鉱物のキャラクタリゼーション (e.g. Weisberg et al. 1994) など多岐にわたる。近年、CL は隕石中に産するシリカ鉱物などの高压型多形の相同定にも活用され、従来にない新しい研究手段として注目されている (e.g. Aoudjehane et al. 2005; Kayama et al. 2009)。これらの応用例のほとんどは、冷陰極型 CL 装置と光学顕微鏡を組み合わせ、岩石薄片などを観察して得られる CL 画像を基に、発光色および発光強度から鉱物組織のドメインや累帯構造の判別あるいは発光に寄与する不純物濃度の推定など、定性的な取扱いに限られる場合が多い。その理由の 1 つは、産地および産状を異にする天然の鉱物は、多種多様な不純物元素を含有し、さらに地質時代を通して蓄積された自然放射線による構造欠陥など、鉱物の CL 発現に関与する要素があまりにも多く複雑であることが挙げられる。また、測定に使用する装置によりスペクトル特性に違いが生じ、それを校正する CL の標準試料がないなど、得

られた CL データを定量的に評価する際にも多くの問題がある。マグネシウム珪酸塩鉱物に属する enstatite [MgSiO<sub>3</sub>] および forsterite [Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>] は地球型惑星の地殻を構成する主要な造岩鉱物である。地球上の火成岩、堆積岩および変成岩に広く産出するとともに、惑星間物質にも普遍的に見出される。これら鉱物に記録された生成環境や衝撃変成組織などの情報は従来の光学的手法では検出や評価は難しい。一方、CL を用いれば、これら鉱物に記録されたより詳細な結晶化学的知見を得られる可能性があり、生成環境や温度・圧力履歴を反映した新たな情報の活用が期待される。

マグネシウム珪酸塩鉱物の CL を用いた研究には、ほとんどの場合、冷陰極型 CL 装置が使用されてきた。研究事例として、隕石構成鉱物の CL を用いたキャラクターゼーション (e.g. Leitch and Smith 1979; Steele et al. 1985)、微量成分と発光色の相関関係の解明 (Leitch and Smith 1979)、隕石の被った熱変成の程度と CL との相関 (Zhang et al. 1996) などが挙げられる。例えば、Weisberg et al. (1994) は様々な岩石学タイプの EH および EL コンドライトを CL により観察し、E-コンドライトに産する CL enstatite は赤色 CL、青色 CL、無発光の 3 種類あることを示した。赤色 CL enstatite は微量成分として MnO および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多く含有するが、青色 CL enstatite は微量成分をほとんど含有しない。無発光 enstatite は赤色 CL および青色 CL enstatite よりも FeO 含有量が高いことを明らかにした。また、Zhang et al. (1996) は、岩石学的タイプ 3 から 6 に分類される EH コンドライトを CL により観察し、高温の熱変成 (type 5-6) を受けた隕石は隕石全体が青色 CL を示す enstatite の存在量が増加することを体系的に示した。この傾向は Akridge et al. (2004) により追認されている。また、Gucsik et al. (2013) は炭素質コンドライト隕石 (CV3) に産する forsterite の CL を用い被った熱水変質温度を推定した。CL により検出された構造欠陥中心の解消過程から熱水変質作用の最高温度を 250 °C 未満と求めた。これらの研究は隕石に産するマグネシウム珪酸塩鉱物の CL からその生成環境および熱履歴の推定に利用されてきた。しかし、これらの研究は CL を利用した定性的な観察および岩石学的記載にとどまり、CL スペクトルを解析するなど定量的な検討はほとんどなされてこなかった。これは、CL を発現するマ

マグネシウム珪酸塩鉱物は隕石構成鉱物に限られてしまうこと、また、CL 発光中心の帰属が不明確であること、電子線照射ダメージにより CL 発光強度の経時変化が大きいことなどに因る (e.g. Steele 1988).

本研究ではマグネシウム珪酸塩鉱物の主要な構成鉱物である enstatite および forsterite の CL を対象とする。それらの CL 特性の詳細なキャラクターゼーションならびに CL スペクトルを定量的に評価することにより、CL に関与する発光中心を帰属した。鉱物に発現する 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放射線被曝線量に大きく依存する可能性がある。このため、得られた発光成分の解析結果を基に、地球試料および隕石試料に産する enstatite および forsterite の生成環境、熱履歴、放射線照射効果の解明を試みた。

## 2. マグネシウム珪酸塩鉱物の結晶化学的性質

### 2.1. Enstatite の結晶化学的性質

輝石は主要な造岩鉱物の一つであり、一般に化学組成を  $M2M1T_2O_6$  と表される。  $M2$ ,  $M1$  および  $T$  は陽イオンが占める席を表している。  $M2$  には  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  が,  $M1$  には  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  が,  $T$  には  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  が占める。  $M1$  席および  $M2$  席は 6 個の酸素原子に配位され,  $M1$  席は比較的対称性のよい八面体配位をとる。一方,  $M2$  席は  $M1$  席よりも大きく歪んだ八面体配位からなる。輝石はイノ珪酸塩鉱物に属し, 結晶構造中に 1 または 2 種類の単鎖を有する。現在, 輝石は Morimoto (1989) の示した輝石の命名規約に基づき 20 種類に分類されている。これらの輝石は, 輝石の化学組成から Mg-Fe 輝石, Ca-Na 輝石および Na 輝石, その他の輝石に区別し, Q-J ダイアグラムを用いて鉱物種まで一義的に定義できることを示した (図 2.1)。図 2.1 の各領域はそれぞれ Ca-Mg-Fe 輝石 (Quad), Ca-Na 輝石, Na 輝石, その他に分けられる。50%則の採用により, enstatite-ferrosilite 系列において, 従来使用されていた bronzite, hypersthene は enstatite に, ferrohypersthene, eulite は ferrosilite に統合された。輝石には結晶構造の異なる斜方輝石と単斜輝石があり, 単斜輝石のほとんどは単斜晶系に属する。近年, 輝石の相平衡図は Ohi et al. (2008) などにより再検討されている。これは分析技術の発展により輝石の高圧相発見や高温高圧下での輝石の挙動が徐々に明らかになってきたためである。こうした研究は, 例えば隕石に記録された衝撃変成に関する情報をより多く提供し, 惑星の進化過程および地球内部の構造の解明につながるだろう。

Enstatite は化学組成  $Mg_2Si_2O_6$  を有し,  $M2$  席および  $M1$  席ともに Mg が占める。Enstatite は化学組成  $Fe_2Si_2O_6$  を有する ferrosilite と連続固溶体をなす。(Q-J ダイアグラムの Quad, 図 2.1)。斜方 enstatite および単斜 enstatite の固溶体関係を図 2.2 および図 2.3 に示す。Enstatite は結晶内に 1 種類の単鎖を有しており, 単鎖同士を金属イオン ( $M2$  および  $M1$ ) によりつないでいる (図 2.4)。  $M2$  席は  $M1$  席に比べて大きく, 正八面体からの著しい歪みを有する

ため、イオン半径の大きな  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Na}^{+}$  などの陽イオンが占めうる。一方、 $M1$  席は小さく正八面体的に酸素原子により配位されるため、イオン半径の小さな  $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Fe}^{2+}$  などの陽イオンが占める。室温下では結晶構造の異なる orthoenstatite (Oen) および clinoenstatite (Cen) が存在している。なお、Cen の  $\beta$  は  $108.335^\circ$  をとる (cf. 図 2.4)。Enstatite の結晶構造の描画には Momma and Izumi (2011) の VESTA を使用した。

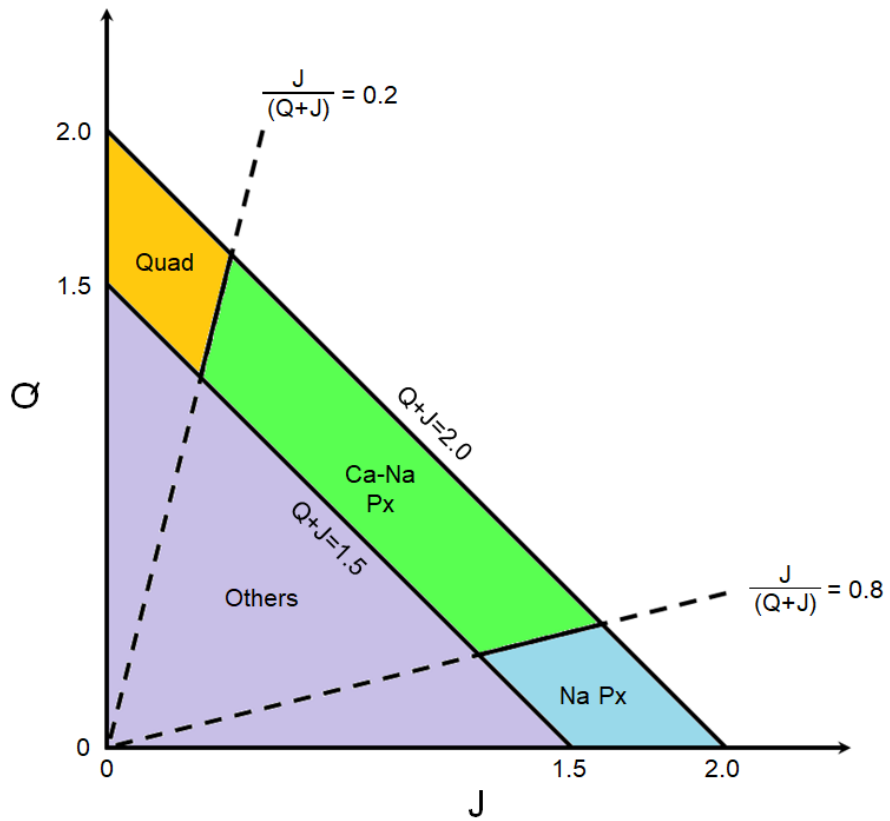
一般に、enstatite は 3 つの異なる空間群を有する。Oen :  $Pbca$ , Cen :  $P2_1/c$ , protoenstatite :  $Pbcn$  である。先行研究 (Gasparik 1990; 富岡・木村 2011) で得られた  $\text{MgSiO}_3$  の相平衡図を (図 2.5) に示す。Cen の結晶構造は温度・圧力により低温型 Cen (LT-Cen), 高温型 Cen (HT-Cen), 高压型 Cen (HP-Cen; 空間群  $C2/c$ ) に変化する。より高温・高压になると、akimotoite, bridgemanite といった多形鉱物も出現する。その過程で olivine の多形鉱物である wadsleyite および ringwoodite, garnet 相の majorite も出現する。Oen は室温下で安定であるが、Oen は  $1000^\circ\text{C}$  近くになると、高温下で安定な protoenstatite (Pen) に相転移にする。Pen は急冷されるとその結晶構造を維持できなくなり、Cen に変化すると考えられている (森本 1989)。室温での Oen の加熱処理による Pen の出現は粒径依存性を有する。Smyth (1974) は出発物質に単結晶を用いた結果、常温で Cen のみ出現した。それに対し、Lee and Heuer (1987) は粉末を用いた結果、常温で Pen と Cen が共に出現している。また、Mielcarek et al. (2004) は、粒径によっては本来の相転移温度よりもはるかに低温で、Pen から Cen への相転移が開始されると報告しており、粒径が Pen の相転移に影響を与える可能性が示唆されている。

## 2.2. Forsterite の結晶化学的性質

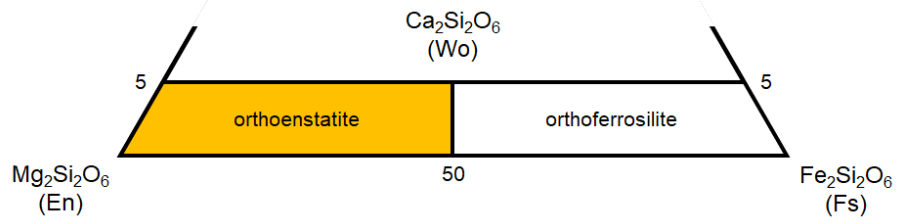
Olivine は主要な造岩鉱物の 1 つであり、一般に化学組成を  $M1M2\text{SiO}_4$  と表される。 $M1$  および  $M2$  は陽イオンが占める席を表している。 $M1$  席および  $M2$  席には、 $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mn}^{2+}$  イオンが占める。両席とも 6 個の酸素原子に配位され、 $M1$  席は比較的対称性のよい八面体配位をとる。一方、 $M2$  席は  $M1$  席よりも大きく歪んだ八面体配位からなる。

一般に, olivine は  $\text{Mg}^{2+}$  イオンと  $\text{Fe}^{2+}$  イオンからなる  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  を指すことが多い. Olivine グループには他に陽イオンの入る席を  $\text{Mn}^{2+}$  イオンが占めた tephroite,  $\text{Ca}^{2+}$  イオンと  $\text{Mg}^{2+}$  イオンが占めた monticellite,  $\text{Ca}^{2+}$  イオンと  $\text{Fe}^{2+}$  イオンが占めた kirschsteinite が属する. Olivine のうち, Mg 端成分は forsterite, Fe 端成分は fayalite と呼ばれる. Forsterite と fayalite は連続固溶体の関係にある. これは,  $\text{Mg}^{2+}$  イオン ( $0.72 \text{ \AA}$ ) と  $\text{Fe}^{2+}$  イオン ( $0.78 \text{ \AA}$ ) のイオン半径が非常に近く, イオン置換の際に制約をほとんど受けないためである. Forsterite の化学組成は  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  と表され, 主要な造岩鉱物の 1 つになっている. 地球の火成岩, 下部地殻およびマン托ルの主要構成鉱物であり, 隕石にも普遍的に産出する. Forsterite は, ネソ珪酸塩鉱物に属し, 結晶構造中に共有結合をしていない単体の  $\text{SiO}_4$  四面体を有する (図 2.6). Forsterite は室温下で安定な鉱物である. なお, forsterite の結晶構造の描画には Momma and Izumi (2011) の VESTA を使用した.

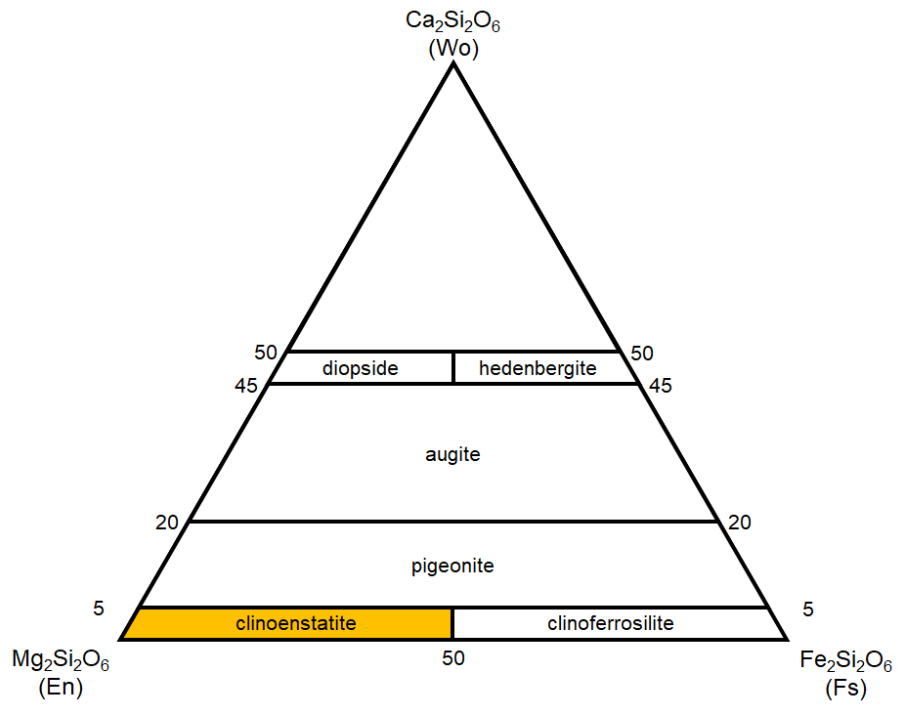
Forsterite は 4 つの異なる空間群を有する.  $\alpha$  相の forsterite ( $Pbnm$ ),  $\beta$  相の wadsleyite ( $Imma$ ),  $\gamma$  相の ringwoodite ( $Fd\bar{3}m$ ) および  $\epsilon$  相 ( $Pmma$ ) である. Wadsleyite, ringwoodite および  $\epsilon$  相は, 隕石中の衝撃溶融脈から発見されている (例えば Binns et al. 1969; Putnis and Price, 1979; Tomioka and Okuchi 2017).



☒ 2.1 Q-J diagram for classification of pyroxene (after Morimoto et al. 1989).



☒ 2.2 Composition ranges of orthopyroxenes with accepted names (after Morimoto 1989).



☒ 2.3 Composition ranges of the Ca-Mg-Fe clinopyroxenes with accepted names (after Morimoto et al. 1989).



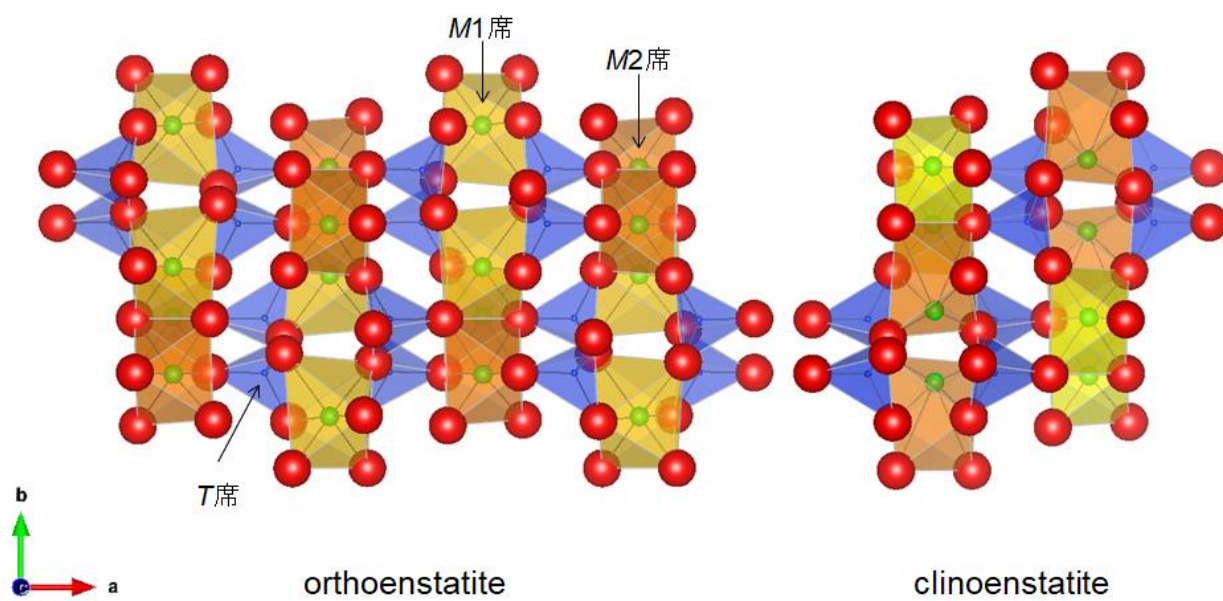


图 2.4 Crystal structures of Oen (left) and Cen (right). Lattice data refer to Ohashi (1984).

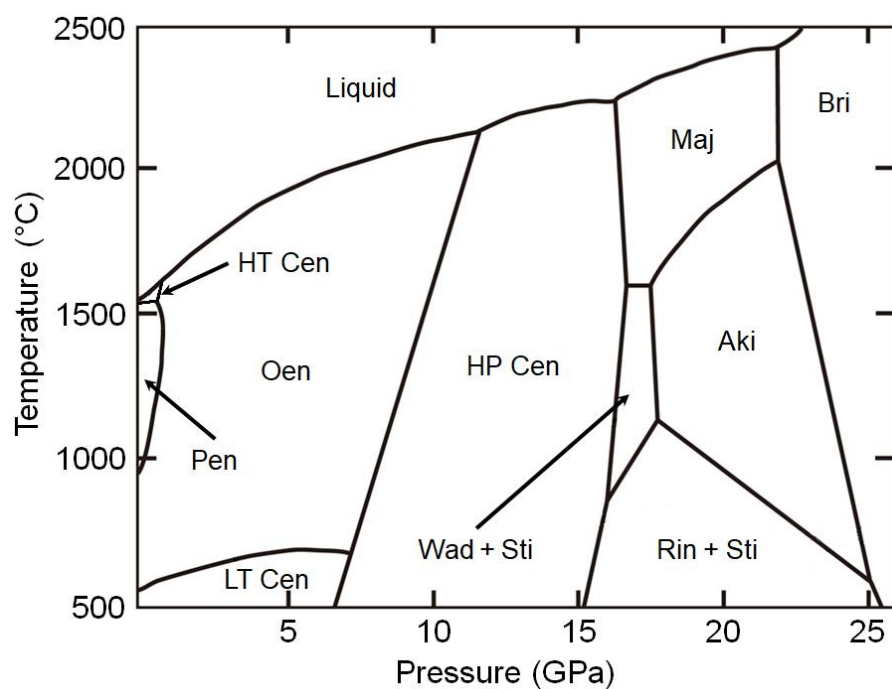


図 2.5 Phase diagram of MgSiO<sub>3</sub> (modified after Gasprík 1990; 富岡・木村 2011). LT Cen: low temperature clinoenstatite, Oen: orthoenstatite, Pen: protoenstatite, HT Cen: high temperature clinoenstatite, HP Cen: high pressure clinoenstatite, Maj: majorite, Aki: akimotoite, Wad: wadsleyite, Sti: stishovite, Rin: ringwoodite, Bri: bridgmanite.

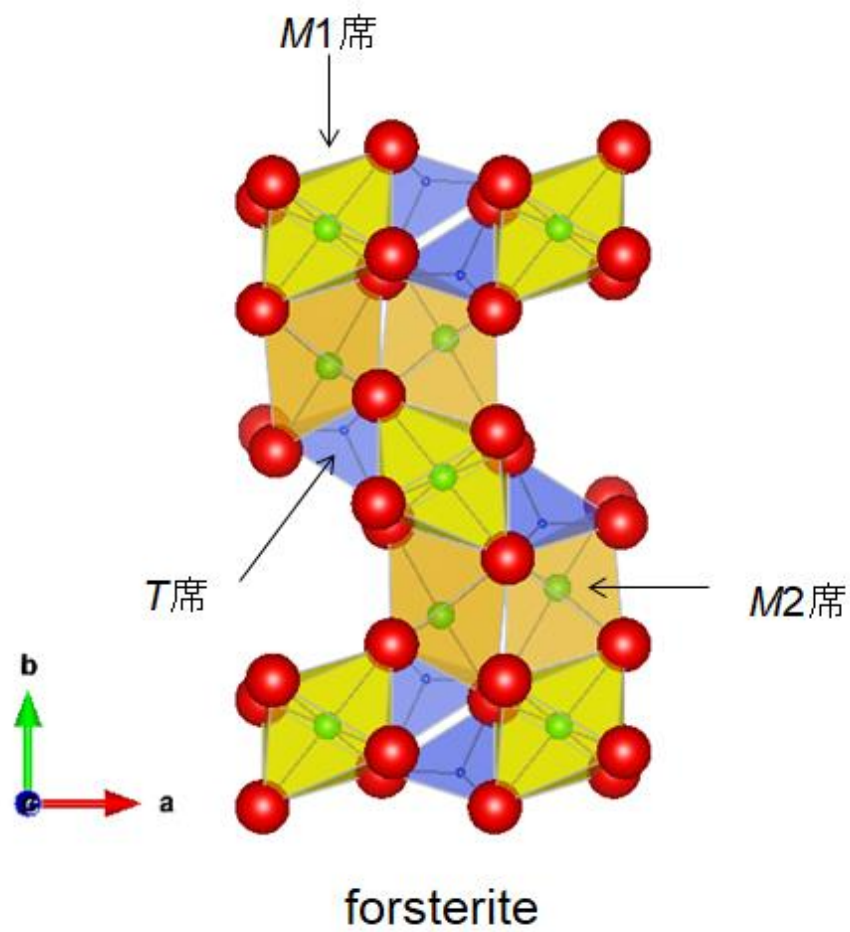


图 2.6 Crystal structure of forsterite. Lattice data refer to Smyth and Hazen (1973).

### 3. ルミネッセンス

#### 3.1. ルミネッセンスのメカニズム

ルミネッセンスとは、物質中の電子が外部からのエネルギー（光、放射線、熱など）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。ルミネッセンスは、その励起源の種類により分類される。例えば、可視光線を励起源とする光刺激ルミネッセンス（optically stimulated luminescence: OSL）、X線や $\alpha$ 線などのような放射エネルギーを励起源とする放射線ルミネッセンス（radioluminescence: RL）、熱を励起源とする熱ルミネッセンス（thermoluminescence: TL）、紫外線および可視光を励起源とするフォトルミネッセンス（photoluminescence: PL）などがある。本研究で利用するカソードルミネッセンス（cathodoluminescence: CL）は、電子線を励起源とするものである。

各原子には一つの基底状態と複数の励起状態が存在する。電子は外部からエネルギーを与えられない限り基底状態にとどまっている。しかし、外部からエネルギーが与えられると電子はそのエネルギーを吸収して励起状態に遷移する。励起された電子は安定化のため基底状態を含むより低いエネルギー状態へ下方遷移する。その過程で輻射遷移が起きた時、それらのエネルギー準位に相当するエネルギーを有する波長の光が放出される。これがルミネッセンスである。

固体物質の場合、ルミネッセンスは自由電子や自由イオンの場合よりも複雑である。それは、周囲の原子やイオンからの影響が関係するためである。実際の結晶には数多くの構造欠陥（例えば不純物原子、空格子および格子間原子）が存在し、それらはたいていルミネッセンスの原因になっている。ルミネッセンスの発現に寄与する構造欠陥は発光中心と呼ばれる。

完全に純粋な結晶はエネルギーの量子化により禁制帯にエネルギー準位を持たない。しかし、そのような理想的な結晶は存在せず、実際の結晶には必ず構造欠陥が存在する。そのため、禁制帯中に局所的なエネルギー準位ができる。ルミネッセンスはこのような格子

欠陥に関係したエネルギー準位間の遷移に関係している。電子遷移には複数の過程が存在する（図 3.1）。電子が直接価電子帯から伝導帯に励起した場合、伝導帯には自由電子が、価電子帯には自由正孔ができる。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る。この 2 つが再結合するとそのエネルギー差に相当する波長の光が放出される。この過程により生じるルミネッセンスは“intrinsic luminescence”と呼ばれ、外部因子に依存しない物質固有の発光である。電子が伝導帯に励起された際に生じた自由正孔が価電子帯中を移動する過程で発光中心に捕縛される場合がある。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際、そのエネルギー差に相当する波長の光が放出される。また、電子が発光中心の基底状態から直接伝導帯に遷移し、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も存在する。伝導帯中の電子は伝導帯の底からごく浅い準位にある電子状態に一度捕縛され、外部からエネルギー（例えば熱エネルギー）を吸収すると再び伝導帯に遷移し、再結合する過程も存在する。このような遷移で生じるルミネッセンスは“extrinsic luminescence”と呼ばれ、格子欠陥や不純物元素の存在などの外部因子に依存する。尚、ルミネッセンスの詳細な発光メカニズムについては池永ほか（2000）によって報告されている。

### 3.2. カソードルミネッセンス（Cathodoluminescence: CL）

ルミネッセンスとは物質中の電子が光、放射線、熱などの外部から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。カソードルミネッセンス（Cathodoluminescence: CL）は、電子線を励起源とする発光をいう。各原子には 1 つの基底状態と複数の励起状態が存在する。電子は外部からエネルギーを与えられない限り基底状態にとどまっているが、外部からのエネルギーを得ると電子はそのエネルギーを吸収して励起状態に遷移する。励起された電子は安定化のため基底状態を含むより低いエネルギー状態へ下方遷移する。その過程で輻射遷移が起きたとき、それらのエネルギー準位に相当するエネルギーをもつ波長の光が放出される。

天然界の結晶には必ず構造欠陥が存在するため、禁制帯中に局所的なエネルギー準位が形成される。ルミネッセンスは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対応した発光である。

### 3.2.1. CL に影響を与える要因

CL に影響を与える要因は、結晶内に含まれる不純物元素、結晶内に内在する構造欠陥、試料温度がある (e.g. 塚本 1994)。不純物元素は、発光に寄与する遷移金属元素や希土類元素などが発光中心やキラー中心として働き、このような外部因子に依存したルミネッセンスは “extrinsic luminescence” と呼ばれる。また、不純物元素は発光に対する寄与の仕方から、アクチベーター (activator)、センシタイザー (sensitizer) およびクエンチャー (quencher) の 3 つに区別される (図 3.2)。アクチベーターは吸収エネルギーをルミネッセンスとして発光し、センシタイザーは吸収エネルギーをアクチベーターに伝達する。クエンチャーは吸収エネルギーを主に熱エネルギーとして放出する。一般に、ルミネッセンスの発現と強度は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。Enstatite の場合、 $Mn^{2+}$  イオンおよび  $Cr^{3+}$  イオンがアクチベーターとして CL 発現に関与している (e.g. Steele 1989)。結晶に内在する構造欠陥は、非化学量論組成、不完全構造および不純物元素などが知られていて、欠陥中心と呼ばれる。非化学量論組成は、結晶を構成する原子の局所的な過剰または不足によるものであり、酸素過剰欠損や酸素欠陥などが該当する。不完全構造は、 $\alpha$  線や  $\gamma$  線などの放射線による損傷、結晶成長に伴う転移による結晶構造の歪みおよび衝撃による結晶構造の破壊など、結晶構造の変化を伴う。結晶内に含まれる不純物元素は、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の違いにより結晶格子に歪みを生じさせる。また、試料温度は一般に、試料温度の増加に伴い発光強度が低下する現象 (温度消光) が認められる。例えば、quartz は室温下において微弱な CL を示すが、液体窒素温度下では室温の数 100 倍以上に増感する (Hanusiak and White 1975; Luff and Townsend 1990)。また、ルミネッセンスを伴わない遷移 (非輻射遷移) が起こる確

率は温度に依存するため、発光強度の評価は慎重に行う必要がある。したがって、CLには多くの発光要因があり、CLの定量的な評価には試料の詳細なキャラクタリゼーションのみならずCLの計測にも細心の注意を必要とする。詳細は池永ほか(2000)が報告している。

### 3.2.2. CL測定装置

鉱物のCL特性は、発光中心の多様性、不純物濃度、欠陥密度、化学組成、結晶格子に依存する。そのため、CL顕微鏡法およびCL分光法は、鉱物のルミネッセンスメカニズム解明、格子欠陥および不純物の分布解析などに利用されてきた。CL顕微鏡法およびCL分光法は偏光顕微鏡などの従来の光学的手法では得難い鉱物の結晶化学に関する本質的な情報を得ることができる。現在、CL顕微鏡法およびCL分光法は物理学のみならず地球科学および惑星科学にも利用されている。

CL装置には、電子線の発生源である電子銃が冷陰極型か熱陰極型かの2タイプある。また、CLの検出が光学的か、分光器を組み込んだ走査型電子顕微鏡(SEM)による分光学的かにより異なるタイプの装置がある(e.g. Marshall 1988; 塚本 1994; Boggs and Krinsley 2006)。ここでは、本研究に使用したCL装置の一般的な特徴および測定条件について説明する。

#### 3.2.2.1. CL顕微鏡(冷陰極型CL装置)

冷陰極型CL装置には、Luminoscope(Nuclide社)、Technosyn(CITL社)およびReliotron(Relion Industries社)がある。本研究で使用したReliotronは、光学顕微鏡(偏光顕微鏡や実体顕微鏡など)、可動式X-Yステージ、真空チャンバー、電子銃、観察用の窓により構成される。光学顕微鏡は長焦点タイプの対物レンズにすることで、試料マウント部への真空チャンバーおよび電子銃の設置を可能にしている。真空チャンバーに取り付けられたロータリーポンプにより真空チャンバー内は低真空状態(<50 mTorr)に保持される。電子銃

から生じた電子ビームは、磁石により曲げられ試料表面へ照射される。試料に照射された電子ビームの電荷は真空チャンバー内のイオン化したガスの移動により放電される。

冷陰極型 CL 装置の利点は、操作が簡便であり、光学顕微鏡像とカラーCL 像の広域対比が可能であることである。一方、欠点は、電子ビームの密度を一定にすることが困難であることから発現する CL の強度にむらが生じることである。この欠点は、照射する電子ビームの安定性が真空チャンバー内の真空度に左右されることに起因する。

本研究では、光学顕微鏡、電子銃、冷却チャージカップリングデバイス (CCD) カメラ (Nicon 社) からなる Nuclide 社製の CL 装置 Luminoscope ELM-3R および光学顕微鏡、電子銃、Edmund 社製のビデオレンズ (倍率 0.75 倍から 20 倍) を装着した Wraymer 社製冷却 CCD 撮影システム (WRAYCAM-ALASKA) からなる Relion Industries 社製 CL 装置 Reliotron を使用した (図 3.3a および図 3.3b)。本研究では以下の条件で観察した。試料は、50 mTorr 未満の減圧下のチャンバー内に保持した。電子ビームは加速電圧 7.5 kV、ビーム電流 0.5 mA で制御した。露光時間は 5 秒から 30 秒間の条件でカラーCL 像を撮影した。

#### 3.2.2.2. CL 分光装置 (熱陰極型 CL 装置)

CL 分光装置 (熱陰極型 CL 装置) は、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) を電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyser: EPMA) に回折格子を組み合わせた装置であり、SEM-CL あるいは EPMA-CL と呼ばれる。これらは、

(1) 試料中の電子を励起させるための入射電子ビーム源、(2) 試料から生じた CL を分光する回折格子、(3) 光子信号を電気的信号に変換する検出器により構成される。SEM-CL において、入射電子ビームは加熱されたフィラメントによって“熱陰極”として生成される。真空ステージに取り付けられた試料は、加熱されたフィラメントから生じた入射電子ビームにより励起される。試料から生じた CL はミラーにより集光され、分光器内部へ導かれ、CL は回折格子により分光される。CL 信号は光子数を光電子増倍管 (PhotoMultiplier Tube: PMT) により計測する。SEM-CL ならびに EPMA-CL は、冷陰極型 CL 装置よりも入



射電子ビームの安定性が安定しており、電子ビームのサイズをより小さく（1  $\mu\text{m}$  以下）絞ることが可能である。SEM-CL ならびに EPMA-CL は、微小な発光物質の高倍率での CL 像を観察でき、二次電子像（SEM 像）および後方散乱電子像（BSE 像）との比較を可能にする。SEM-CL ならびに EPMA-CL は、200 nm から 900 nm までの範囲の各波長に対して数 nm のステップで物質の CL スペクトルを得ることができる。

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 SEM-CL を使用した。これは、走査型電子顕微鏡（日本電子社製 JSM-5410LV）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（図 3.4a および図 3.4b）。試料から生じた CL は、Al でコーティングされた格納可能な放物面鏡（収集効率 75%以上）により直接集光した。この放物面鏡ユニット上面には、1.2 mm 径の電子ビーム照射孔を有し、ポールピースとの間隔は 1 mm に設置されている。また、光学的焦点位置おける放物面鏡ユニット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。集光された CL は、1200 grooves/mm、焦点距離 0.3 m、F 値 4.2、解像限界 0.5 nm、入口および出口でのスリット幅 4 mm の回折格子分光器により分光した。CL 信号は PMT（Hamamatsu : R2228）を用いてフォトンカウンティング法により収集し、デジタルデータに変換した。CL スペクトルは加速電圧 15 kV、照射電流 1.0 nA の条件で、300 nm から 800 nm の波長範囲を 1 nm ステップで測定した。

さらに、SEM-CL は、Gatan 社製の Mini-CL イメージング・システムにより高分解能の SEM-CL 像を取得できる。Mini-CL イメージング・システムは特定波長の光を通すバンドパスフィルターを装着可能であり、特定波長の光の分布をグレースケールで撮影できる。Mini-CL イメージング・システムに使用されている PMT は、浜松ホトニクス社製のヘッドオン型 PMT（Hamamatsu R1463）であり、最高感度を 400 nm 付近に有している（図 3.5）（鹿山ほか 2005）。SEM-CL 像は加速電圧 15 kV、照射電流 1.0 nA の条件で撮影した。

### 3.2.2.3. CL スペクトル感度補正

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). 例えば、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のピーク位置よりも長波長側へ 25 nm シフトすることが知られている (Yacobi and Holt 1990). そのため、CL スペクトルの感度補正は必要である.

可視領域において、回折格子で分光された CL の検出には、PMT を用いるのが一般的である. 現在、入射窓および光電面材料の異なる様々なタイプの PMT が市販されている. PMT の光電面は入射光を光電子に変換するが、その変換効率はすべての波長領域において一定ではない. また、分光する回折格子次第では、回折格子の特性に起因する Wood's anomalies が認められる. 回折異常はスペクトル上でステップとして観測されることがあり、感度補正を施さない場合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. 奥村ほか 2006). 以上のことから、標準光源を用いた感度補正が必要である.

本研究で使用した SEM-CL には、浜松ホトニクス社製のヘッドオン型 PMT (Hamamatsu R2228) が組込まれており、検出可能な波長範囲は 300–900 nm である (池永ほか 2000). この PMT の感度は、最高感度を 580 nm 付近に有している. また、PMT の感度は 400 nm 以下の可視光領域、紫外線領域の境界付近および赤外領域の 800 nm 付近で最高感度の 1/10 程度に減少する. これは、PMT の性能を直接反映したものである. 感度曲線の 440–450 nm および 720–730 nm には、矢印で示した Wood's anomalies によるステップが認められる (図 3.5). 本研究では、Eppley Laboratory 社製の Quartz Halogen Lamp を用いて、PMT および回折格子を含めた全光路における感度補正を施した.

### 3.2.3. Enstatite の CL 特性

地球に産する enstatite は、一般にルミネッセンスを発現しない (Reid et al. 1964) . しかし、E-コンドライト隕石、オーブライイト隕石に産する enstatite および合成 enstatite は、青色、ラベンダー色、マゼンタ、赤色 CL を示す (e.g. Steele 1989) . それらの enstatite は 400 nm 付近の青色領域、670 nm 付近の赤色領域、750 nm 付近の赤色-近赤外領域に発光バンドを有する.

Enstatite の 400 nm 付近の青色領域の発光はこれまで E-コンドライト隕石、オーブライイト隕石、合成 enstatite から確認されている (e.g. Weisberg et al. 1994) . これらの enstatite に共通する点は、赤色 CL を示す enstatite よりも極めて少ない不純物含有量を有する点である (e.g. Weisberg et al. 1994) . Leitch and Smith (1979) は E-コンドライトに産する青色 CL を示す enstatite が赤色 CL を示す enstatite よりも  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$  に乏しく、 $\text{Na}_2\text{O}$  に富む傾向にあることを示した. しかし、青色 CL の原因はいまだ解明されていない. Leitch and Smith (1979) は enstatite 中に存在する  $\text{Al}^{3+}$  イオンまたは  $\text{Cr}^{3+}$  イオンのため  $\text{Na}^+$  イオンにより電荷補償をとり、さらに一部の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを  $\text{Fe}^{3+}$  イオンに換えて全体の電荷バランスを保ったと仮定したが、その検証はなされていない.

Enstatite の 670 nm 付近の赤色領域の発光はこれまで E-コンドライト隕石、オーブライイト隕石、合成 enstatite から確認されている (e.g. Steele 1989) . この発光は enstatite 中の  $\text{Mg}^{2+}$  を  $\text{Mn}^{2+}$  が置換したアクチベーターに起因し、 ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$  遷移に帰属されている. さらに、enstatite の 670 nm 付近の発光強度は  $\text{Mn}^{2+}$  の濃度と強い相関を示す (Reid et al., 1964; Catalano et al. 2014) .

Enstatite の 750 nm 付近の赤色-近赤外領域の発光はこれまで E-コンドライト隕石、オーブライイト隕石、合成 enstatite から確認されている (e.g. Steele 1989) . この発光は enstatite 中の  $\text{Mg}^{2+}$  を  $\text{Cr}^{3+}$  が置換したことに起因し、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンの  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  遷移に帰属される (Moncorgé et al. 1999) .

### 3.2.4. Forsterite の CL 特性

地球に産する一般的な forsterite はルミネッセンスを発現しない。しかし、炭素質コンドライト、非平衡普通コンドライト、E-コンドライト、オーブライトに産する forsterite および合成 forsterite は赤色および青色 CL を示す (e.g. Steele 1989)。それらの forsterite は 400 nm 付近の青色領域、640 nm 付近の赤色領域、700–800 nm 付近の赤色–近赤外領域に発光バンドを有する。

Forsterite の 400 nm 付近の青色領域の発光は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  濃度と強く相関し、これらが不純物中心 ( $\text{Ti}^{4+}$  イオン) あるいは構造欠陥に帰属される。これは、構造の歪みまたは、Si および Mg の Al および Ca による置換に関連する不対電子によって生じる可能性がある (Steele and Smith 1986; Benstock et al. 1997)。また、 $\text{Ti}^{3+}$  イオンの存在も考慮する必要がある (Pack et al. 2005; Simon et al. 2008)。Olivine は格子内に架橋のない孤立した四面体を持つネソ珪酸塩鉱物に属する。このため、 $\text{Si}^{4+}$  の  $\text{Al}^{3+}$  置換によって引き起こされる Al-O 中心 (Steele and Smith 1986) は、青色発光の原因の可能性はある。ほとんどの場合、forsterite の青色 CL は、Al によっても Ti (おそらく forsterite 中に  $\text{Ti}^{3+}$  として存在する) によっても支配される (Pack and Palme 2003)。

Forsterite 中の 640 nm 付近の発光バンドは、アクチベーターとしてはたらく  $\text{Mn}^{2+}$  イオンによる不純物中心に帰属される。Mn をドーピングした合成 forsterite から、このスペクトルピークは八面体配位の Mn に帰属された (Steele 1988; Benstock et al. 1997)。Forsterite の Mn が占有する席については、 $M2$  席を占有する場合 (McCormick et al. 1987) と、 $M1$  席と  $M2$  席に分配される場合がある (Gucsik et al. 2013)。Taftø and Spence (1982)、McCormick et al. (1987) および Buseck and Self (1992) は、ALCHEMI (atom location by channeling enhanced microanalysis) を使用して olivine 中の微量元素の席占有率を決定した。これによれば、 $\text{Mn}^{2+}$  イオンによる発光波長は、ゲスト Mn イオンに配位した酸素による結晶場の影響を受ける (Marfunin 1979; Götze et al. 1999)。

700–800 nm 付近の赤色–近赤外領域の CL 発光は、 $M2$  席の  $\text{Mn}^{2+}$  イオンおよび  $M1$  あるいは

は M2 席の  $\text{Cr}^{3+}$  イオンに起因するとされている (Green and Walker 1985; Steele and Smith 1986; Benstock et al. 1997).  $\text{Cr}^{3+}$  イオンに起因する赤色 CL は, Allende 隕石, Murchison 隕石,  $\text{Cr}^{3+}$  イオンとしてドーピングされた合成 forsterite に同じ波長を有し見出されている (Benstock et al. 1997). Moncorgé et al (1991) は 700 nm 付近のブロードな発光中心が温度依存性を示すことを見出した. このスペクトルピークは forsterite 構造中の M1 席または M2 席の八面体配位にある  $\text{Cr}^{3+}$  イオンに起因し, 室温下でブロードなピーク, 低温下で鋭い複数のスペクトルピークを示す (Benstock et al. 1997).

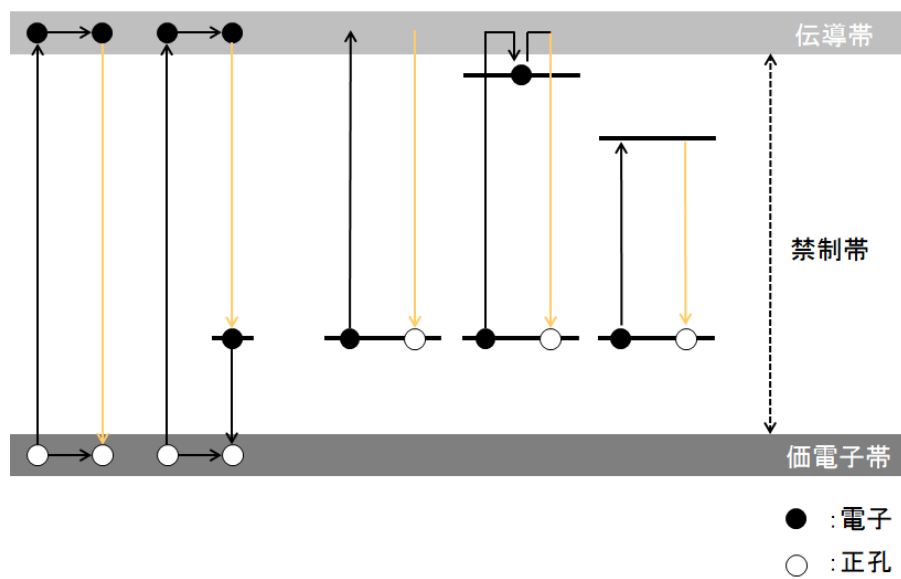


図 3.1 Schematics of the transitions of holes and electrons between energy levels in band model  
(改作 池永ほか 2000) .

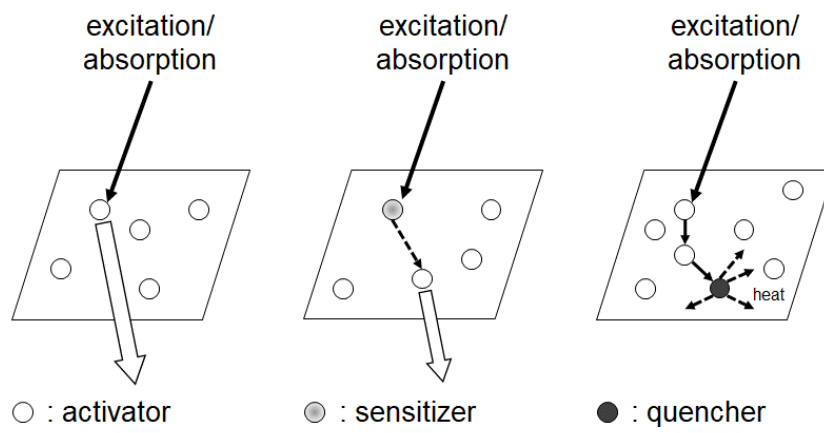
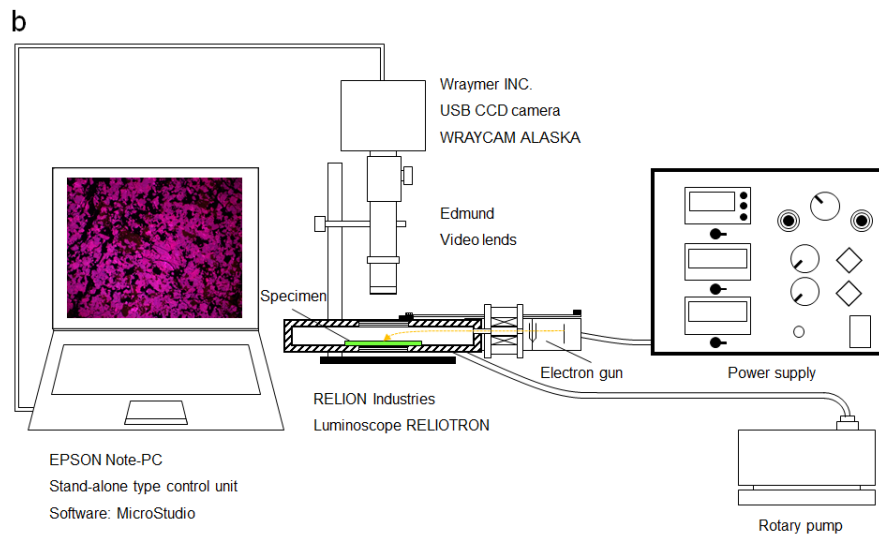
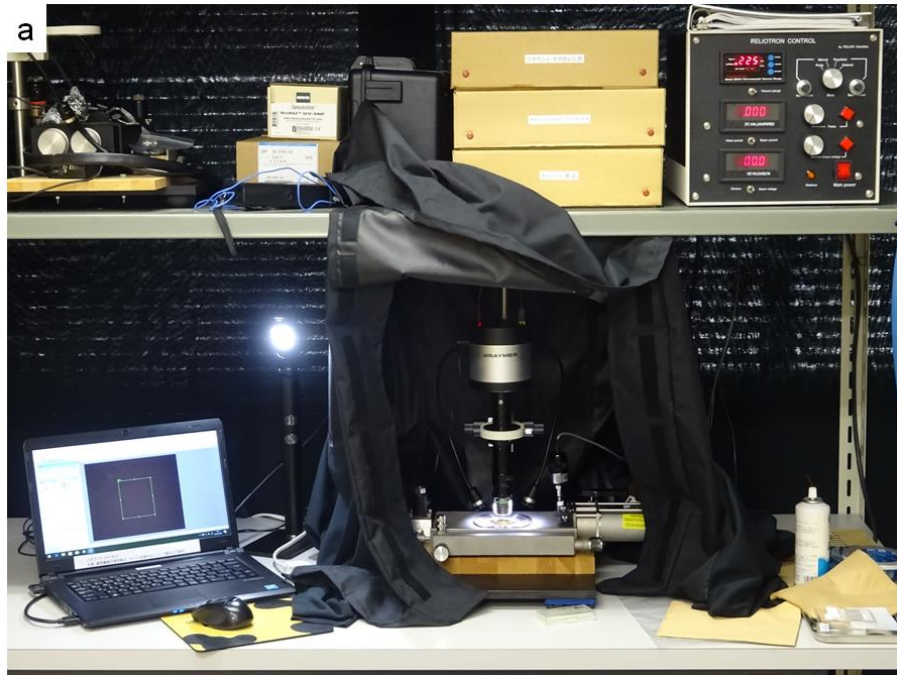
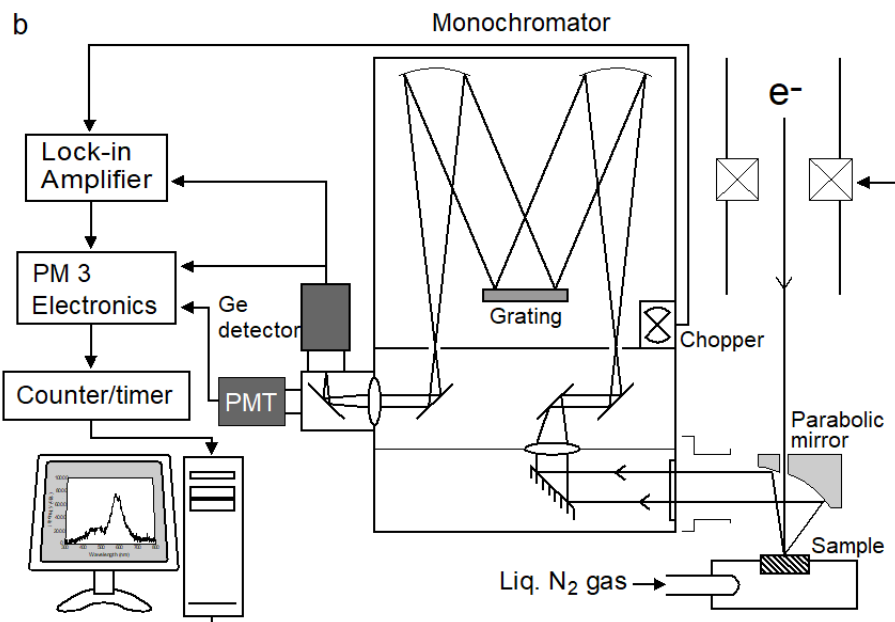


図 3.2 Schematics of the models of activator, sensitizer and quencher (改作 池永ほか 2000) .



☒ 3.3 Photograph (a) and schematics (b) of cathodoluminescence microscope (Reliotron) system.





☒ 3.4 Photograph (a) and schematics (b) of SEM-CL instruments.

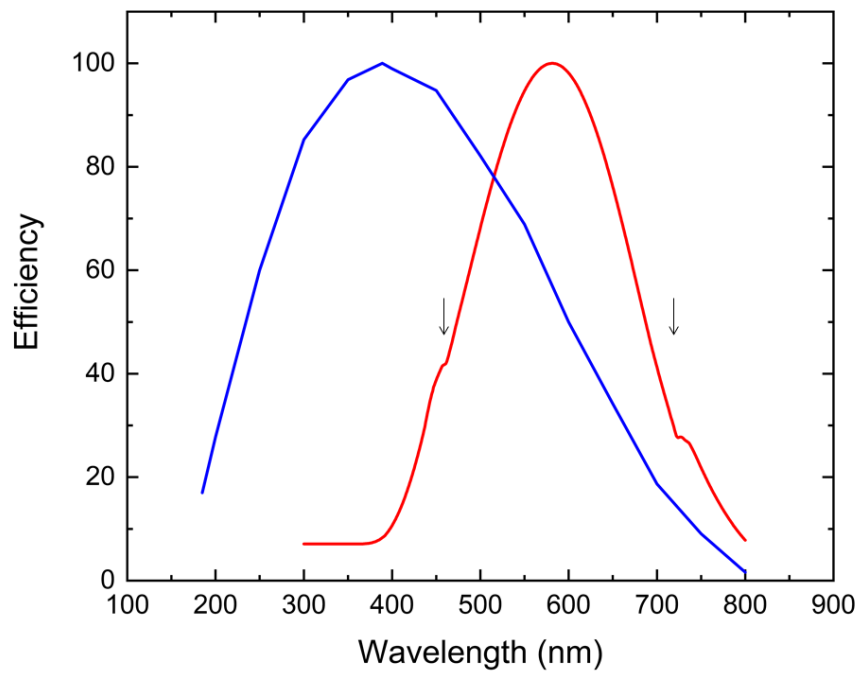


図 3.5 Calibration curve (red) of PMT attached with SEM-CL and sensitivity characteristic curve (blue) of Mini-CL PMT (改作 鹿山ほか 2005) .Arrows indicate Wood's anomalies.

## 4. 研究方法

### 4.1. Raman 分光分析

鉱物相の同定ならびに結晶構造の解析には顕微 Raman 分光分析装置 (Thermo Fisher Scientific 社製 Nicolet Almega XR) を使用した。Raman 分光法は、物質に単色光を照射し、散乱される光を分光器に通して観測し、得られたスペクトルにより物質の結合状態を解析する手法である。Raman 分光法は、この他に、物質の構造評価や不純物濃度の定量などを可能にする。Raman 散乱とは、試料に単一の振動数 ( $\nu_0$ ) の単色光を照射し、そこから散乱される光を指す。入射光のほとんどは、分子・原子に衝突した後も同じ大きさのエネルギーを有する。この光は、弾性的な散乱であり、レイリー散乱光という。一方、一部の光は、試料に衝突した際に分子・原子とエネルギーを受け渡し、入射光とは異なるエネルギーの光を散乱する。この光を Raman 散乱光という。この光は非弾性的に散乱される。Raman 散乱光のうち、レイリー散乱光よりもエネルギー(振動数)の小さい方をストークス散乱 ( $\nu_0 - \nu_i$ ) といい、エネルギーの大きい方をアンチストークス散乱 ( $\nu_0 + \nu_i$ ) という。通常は、散乱強度の大きいストークス散乱を観測する。さらに、顕微 Raman 分光法はレーザー光の高い指向性を活用するため、1  $\mu\text{m}$  以下の空間分解能を有し、顕微鏡下で 1  $\mu\text{m}$  程度の微小領域を測定可能にする。本研究では同じ化学組成を有する多形鉱物の鉱物相同定ならびに結晶度評価のために利用した。Enstatite 多形鉱物の鉱物相同定は、Ulmer and Stalder (2001) に示された測定条件で実施した。Ulmer and Stalder (2001) によれば、レーザー波長  $\lambda = 633 \text{ nm}$  の Raman 散乱を観察することにより、容易に相同定が可能と報告している。本研究の測定条件は、レーザー波長  $\lambda = 633 \text{ nm}$ 、レーザー強度 100%、アパーチャ 25  $\mu\text{m}$  ピンホール、露光回数 10 回、バックグラウンド測定 5 回、測定範囲は  $100 \text{ cm}^{-1}$  から  $1200 \text{ cm}^{-1}$  に設定した。また、シリカ鉱物の鉱物相同定は Kingma and Hemley (1994) に示された測定条件で実施した。Kingma and Hemley (1994) によれば、レーザー波長  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$  の Raman 散乱を観察することにより、容易に相同定が可能と報告している。よって、シリカ鉱物の鉱物相同定ならびに enstatite および forsterite の結晶評価の測定条件は、レーザー波

長 $\lambda = 532 \text{ nm}$ , レーザー強度 100%, アパーチャ  $25 \mu\text{m}$  ピンホール, 露光回数 10 回, バックグラウンド測定 5 回, 測定範囲は  $100 \text{ cm}^{-1}$  から  $1200 \text{ cm}^{-1}$  に設定した. 測定時の試料温度によるピークシフトは, 未知試料の測定前後に宮崎エプソン社製合成 quartz の O-Si-O 変角振動 ( $464 \text{ cm}^{-1}$ ) を測定することにより補正した.

#### 4.2. EPMA による化学組成分析

試料の組成分析には EPMA (JEOL: JXA-8230) を使用した. EPMA (Electron Probe Microanalyzer) は, 非常に細く収束された電子ビームを試料表面に照射し, その部分から発生する特性 X 線を測定することにより, 試料の構成元素の種類, 含有量および分布状態を多角的に分析する装置である. この装置は, 試料を構成する原子から放出された固有の X 線 (特性 X 線) をエネルギーで分析する EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) と, 波長で分析する WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) の二つの分析方法を有する. EDS の特徴として, 多元素の X 線を同時に収集可能, 微少照射電流で分析が可能, 分析時間の短さが挙げられる. 一方, WDS は定量分析の精度の高さ, 微量元素ならびに軽元素に対する検出感度の高さ, 近接する X 線を分離する能力 (分解能) の高さが特徴である. 本研究の測定条件は加速電圧 15 kV, 照射電流 20 nA, ビーム径最小 ( $< 1 \mu\text{m}$ ) にて測定した. 標準試料には高純度合成酸化物結晶 (純度 99.99% 以上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ) および天然鉱物結晶 (wollastonite, hematite, rutile, albite, orthoclase) を使用した. 測定精度は WDS 分析前に kaersutite を用い, チェックした. 分析値は ZAF 法により算出した.

#### 4.3. LA-ICP-MS による微量元素分析

本研究では, LA-ICP-MS を用いて enstatite 中の微量元素を定量した. LA (Laser Ablation) は固体試料にレーザーを照射することで試料を蒸発・微粒子化することを指す. また, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) はプラズマをイオン源として使用し, 発生したイオンを質量分析部で検出することを指す. LA-ICP-MS は微量成分を鋭敏に検出

でき、測定試料に前処理を必要としないことを特徴とする。誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) は Thermo Fisher Scientific 社製 iCAP-Q, レーザーアブレーション装置 (LA) は Teledyne Photon Machine 社製 Analyte G2 (193 nm Excimer laser) を用いた。エアロゾルは 1.5 L/min.の He に 0.6 L/min.の Ar を混合したガスを ICP-MS 内に導入した。分析条件は enstatite の場合 Jacquet et al. (2015) を, forsterite の場合 Søager et al. (2015) を参考にした。Enstatite の場合, 分析条件は Jacquet et al. (2015) を参考に, レーザースポット径 50  $\mu\text{m}$ , pulse frequency 10 Hz, fluence 12 J/cm<sup>2</sup>, shot count 300 に設定した。forsterite の場合, 分析条件は Søager et al. (2015) を参考に, レーザースポット径 50 $\mu\text{m}$ , pulse frequency 10 Hz, fluence 8.6 J/cm<sup>2</sup>, shot count 300 に設定した。ワーキングスタンダードには NIST610 ガラスおよび NIST612 ガラス (Pearce et al. 1997) の値を参照した。内部標準元素は Si を使用した。測定元素は enstatite の場合, <sup>49</sup>Ti, <sup>52</sup>Cr および <sup>55</sup>Mn を, forsterite の場合 <sup>27</sup>Al, <sup>49</sup>Ti, <sup>52</sup>Cr および <sup>55</sup>Mn を選択した。

## 5. Enstatite のカソードルミネッセンス特性

### 5.1. はじめに

マグネシウム珪酸塩鉱物に属する enstatite は主要な造岩鉱物の 1 つである。地殻では火成岩，堆積岩，変成岩のほか，普通コンドライトや月隕石などの様々なタイプの隕石に広く産出する。地球に産する一般的な enstatite は CL を示さないことが知られている (Reid et al. 1964)。しかし， enstatite chondrite (以下，E-コンドライト) 隕石および aubrite (以下，オーブライト) 隕石などに産する enstatite は多様な CL を示す (e.g. Derham et al. 1964; Reid et al. 1964)。E-コンドライトおよびオーブライトに産する主要な珪酸塩鉱物は，Mg 端成分に近い enstatite である。それらは赤色，マゼンタ，青紫色，青色の CL を呈する。しかし，先行研究において隕石中の enstatite は CL 発光色の観察など定性的な扱が多く，CL スペクトルデータに基づく定量的な議論はなされていない。また，enstatite の CL 発光中心の帰属はほとんどなされていない現状にある。さらに，E-コンドライトおよびオーブライトに産する enstatite は Oen および Cen の両相をもつことが報告されているものの，その CL は鉱物相を考慮せず議論されている。

本研究において，地球試料から多様な CL を発現する enstatite を見出した。鉱物に発現する 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放射線被曝線量に大きく依存する可能性がある。そのため，地球物質および惑星間物質に産する enstatite の CL 特性を明らかにできれば，その CL 特性を利用した生成後の変成過程の推定や隕石の被った熱履歴解明などへの応用が期待できる。E-コンドライトならびにオーブライト隕石には多様な CL を呈す enstatite が普遍的に産する。これら隕石が過去に被った変成の歴史を解明するためにも重要である。よって，本章では CL 顕微鏡法および CL 分光法により地球試料の enstatite の CL 特性を明らかにし，発光中心の帰属をすることを目的とする。

## 5.2. 試料

CL測定には Tanzania 産および Sri Lanka 産の enstatite を使用した。Tanzania 産の enstatite (TEen1) は Mbeya 地域の塩基性 olivine 玄武岩中に超苦鉄質包有物として産出したものである。Sri Lanka 産の enstatite (TEen2, TEen3, TEen4) は Sabaragamuwa 地域の Highland 高圧変成帯の変成堆積岩を起源とする漂砂鉱床 (Dissanayake et al. 2000) から採取された。また、隕石試料については、E-コンドライトに属する Sahara 97096 (MEen1), Sahara 97121 (MEen2) およびオーブライイトに属する Al Haggounia 001 (MEen3) を用いた。

地球試料の enstatite は低発光性エポキシ樹脂 (Devcon-ET) により直径 8 mm の真鍮製試料台に固定した。固定した地球試料は #400 の耐水性研削パッド, #1500, #3000, #6000 のカーボランダム研磨剤, 3  $\mu\text{m}$  および 1  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドペーストを用い研削・研磨した。一方、隕石試料は低発光性エポキシ樹脂により縦 28 mm 横 48 mm のスライドガラスに固定した。固定した隕石試料は #400 の耐水性研削パッド, #1500, #3000, #6000 のカーボランダム研磨剤, 3  $\mu\text{m}$  および 1  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドペーストを用い研削・研磨した。

## 5.3. 結果

### 5.3.1. カラーCL像観察

地球試料の enstatite からは赤色, マゼンタ, ラベンダー色, 青色の CL 発光が認められた (図 5.1a–図 5.1d)。TEen1 は赤色, TEen2 はマゼンタ, TEen3 はラベンダー色, TEen4 は青色の均一な CL を示した。CL による成長ドメインや累帯構造, 離溶ラメラなどの組織は地球試料の enstatite から確認できなかった。一方、隕石試料の enstatite からは赤色, マゼンタ, 青色の CL 発光が認められた (図 5.1e–図 5.1g)。MEen1 および MEen2 の enstatite は暗い赤色, 赤色, 青色の CL 発光を示した。MEen3 の enstatite はマゼンタ CL を示した。なお、MEen1 および MEen2 のカラーCL像において、黄色 CL を示す鉱物は oldhamite, 無発光物質は Fe-Ni 金属を含む不透明鉱物だった。また、MEen3 のカラーCL像において、赤茶色 CL を示す鉱物は plagioclase, 無発光物質は Fe-Ni 金属を含む不透明鉱物だった。

### 5.3.2. Raman スペクトル測定

地球試料の enstatite (TE<sub>n</sub>1–TE<sub>n</sub>4) はいずれも波数 344, 665, 687, 1013, 1034 cm<sup>-1</sup> に主要なピークを有していた (図 5.2a). 一方, 隕石試料の enstatite (ME<sub>n</sub>1–ME<sub>n</sub>3) はいずれも波数 344, 665, 687, 1013, 1034 cm<sup>-1</sup> に主要なピークを有していた (図 5.2b).

### 5.3.3. CL スペクトル測定

地球試料の enstatite (TE<sub>n</sub>1–TE<sub>n</sub>4) の CL スペクトルは, 青色領域の 400 nm 付近および赤色領域の 670 nm 付近にブロードな発光バンドを有していた (図 5.3 a). TE<sub>n</sub>3 は 400 nm 付近の発光強度が地球試料の enstatite の中で最も強く, TE<sub>n</sub>1 は 670 nm 付近の発光強度が地球試料の enstatite の中で最も強かった. 一方, 隕石試料の enstatite (ME<sub>n</sub>1–ME<sub>n</sub>3) は 400 nm 付近および 670 nm 付近にブロードな発光バンドをもつ場合と, 400 nm 付近および 650 nm 付近にブロードな発光バンドをもつ場合が認められた (図 5.3b).

### 5.3.4. 化学組成分析

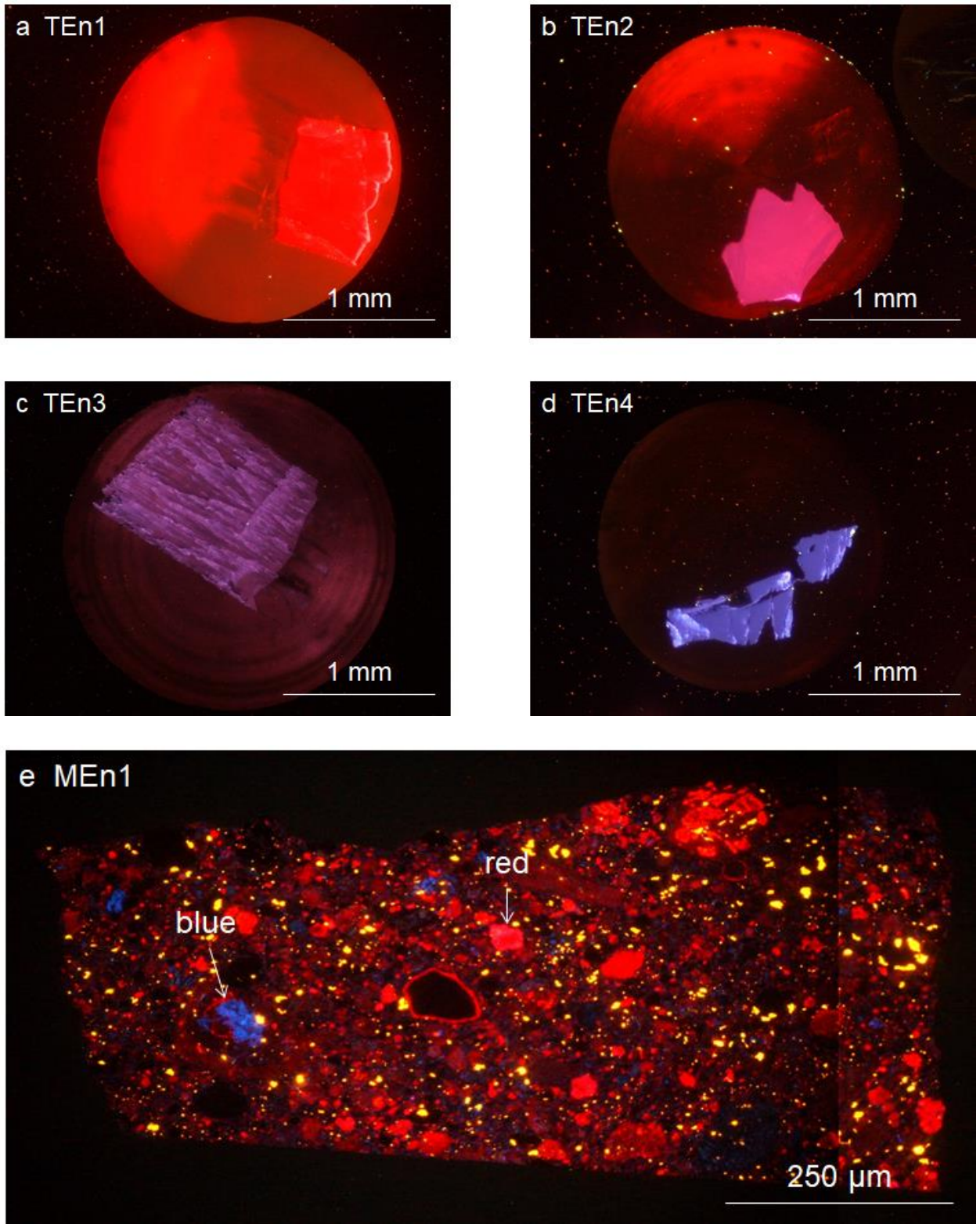
地球試料および隕石試料の enstatite の WDS による化学組成分析結果を表 5.1 および表 5.2 に示す. 分析値はすべて 5 点計測した平均をとり, レンジをカッコ内に併せて表している. 地球試料および隕石試料中のいずれの enstatite も Mg 端成分に近い組成をもつ. FeO 含有量は 1.0 wt.%未満だった. また, 微量成分ながら Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO の含有量に差がみられる. TE<sub>n</sub>1, TE<sub>n</sub>2, ME<sub>n</sub>1 red, ME<sub>n</sub>2 red, ME<sub>n</sub>3 の enstatite の MnO ならびに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量は, TE<sub>n</sub>3, TE<sub>n</sub>4, ME<sub>n</sub>1 blue, ME<sub>n</sub>2blue の enstatite よりも多かった. 一方, TE<sub>n</sub>3 および TE<sub>n</sub>4 の enstatite は他の enstatite よりも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が多かった. (表 5.1, 表 5.2).

地球試料の enstatite の LA-ICP-MS による微量成分分析結果を表 5.1 に示す. 分析値はすべて 5 点計測した平均である. TE<sub>n</sub>1 は Mn を多く含有し (512 ppm), TE<sub>n</sub>4 は Ti を多く含

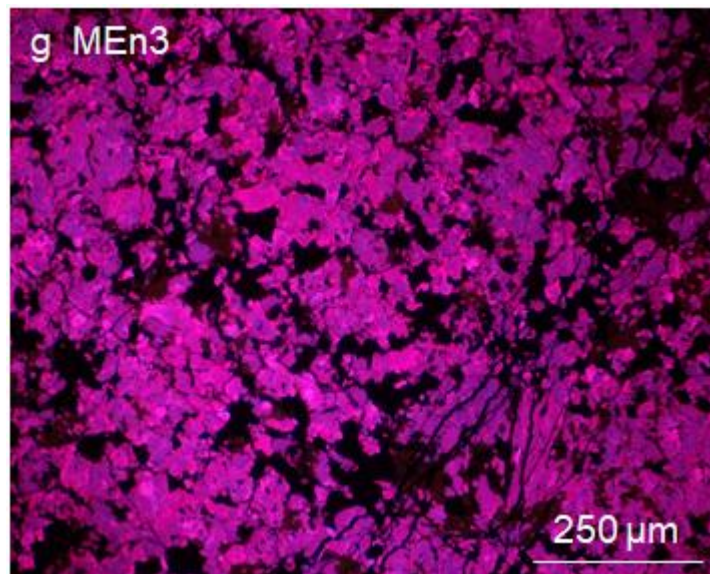
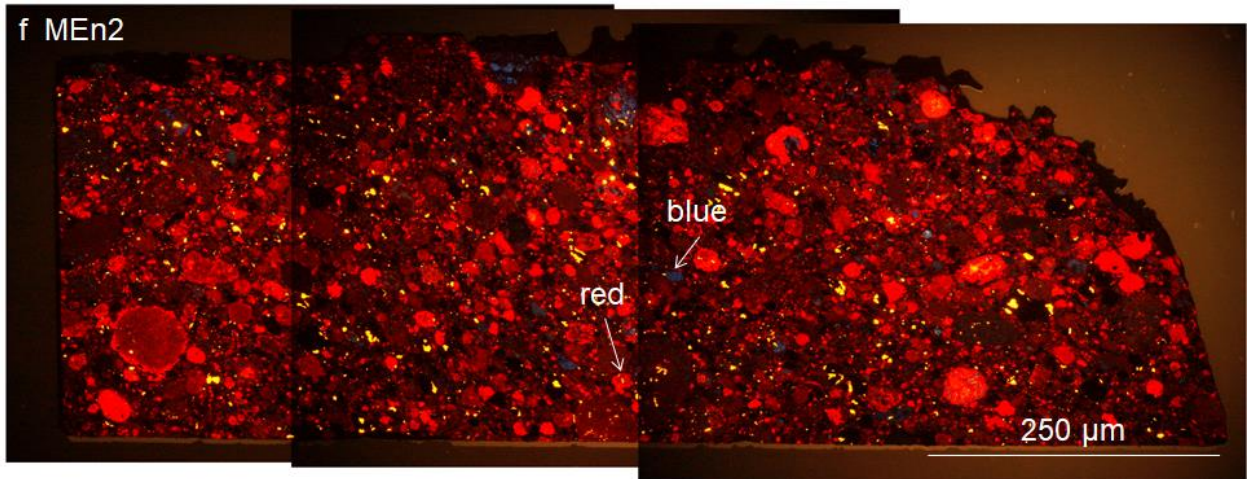


有していた (83 ppm). TEn1-4 の Cr 含有量には, 明瞭な差異は認められなかった.

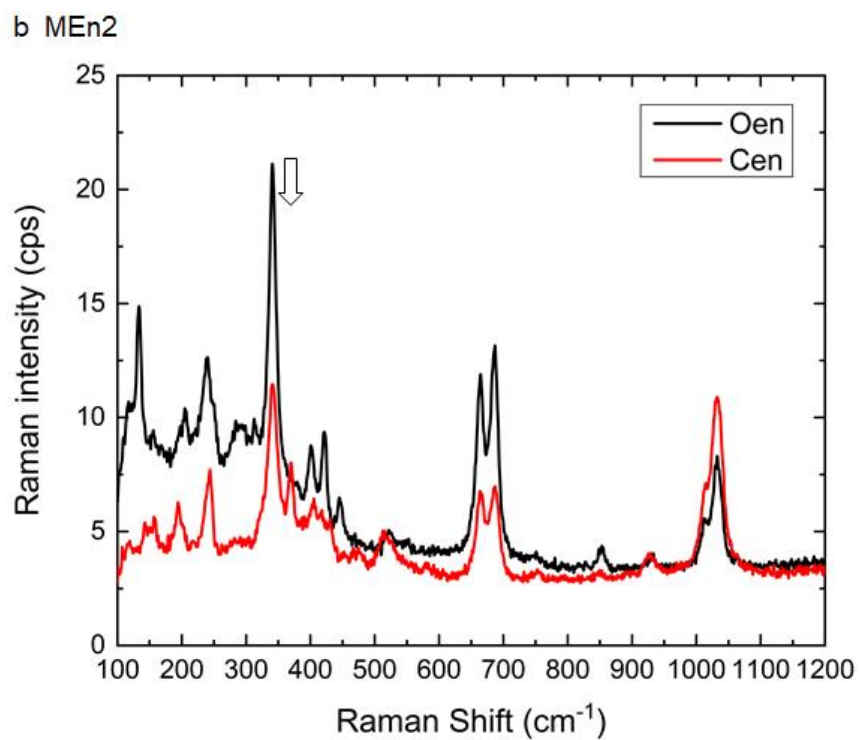
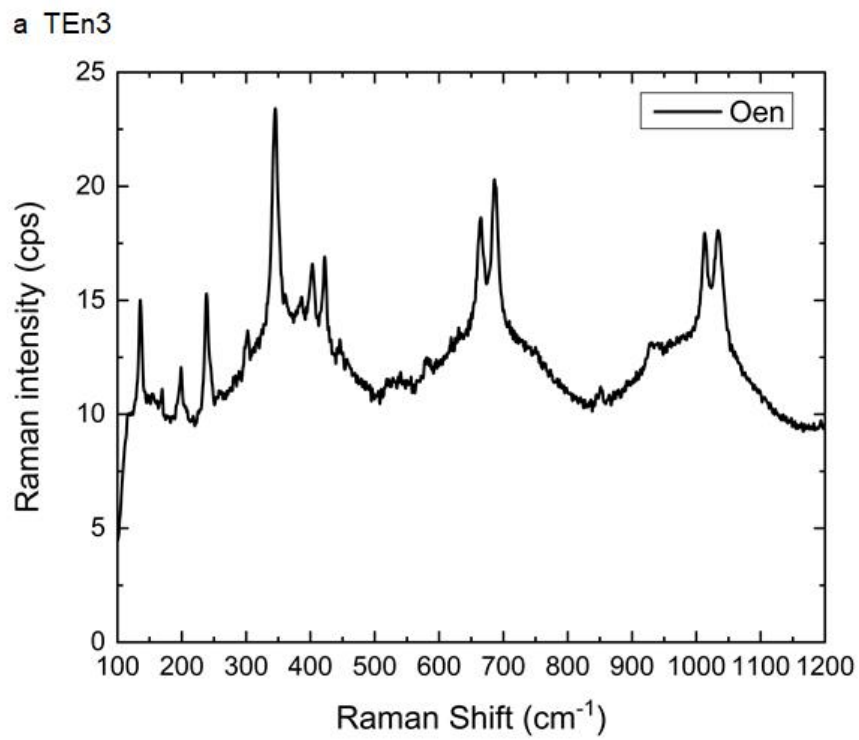
なお, LA-ICP-MS による隕石試料の微量元素分析を試みたが, enstatite 結晶粒子の大きさが小さいこと, enstatite 周辺に Fe-Ni 金属が多くアブレーション時にそれら Fe-Ni 金属元素をコンタミネーションとして検出してしまうため, 微量元素の定量分析は困難であった.



☒ 5.1 Color CL images of terrestrial and extraterrestrial samples; (a) TEn1, (b) TEn2, (c) TEn3, (d) TEn4, (e) MEn1, (f) MEn2 and (g) MEn3.



☒ 5.1 Continued.



☒ 5.2 Raman spectra of (a) TEn3 and (b) MEn2. Raman spectrum at  $369 \text{ cm}^{-1}$  (arrow) characterized by the Cen phase.

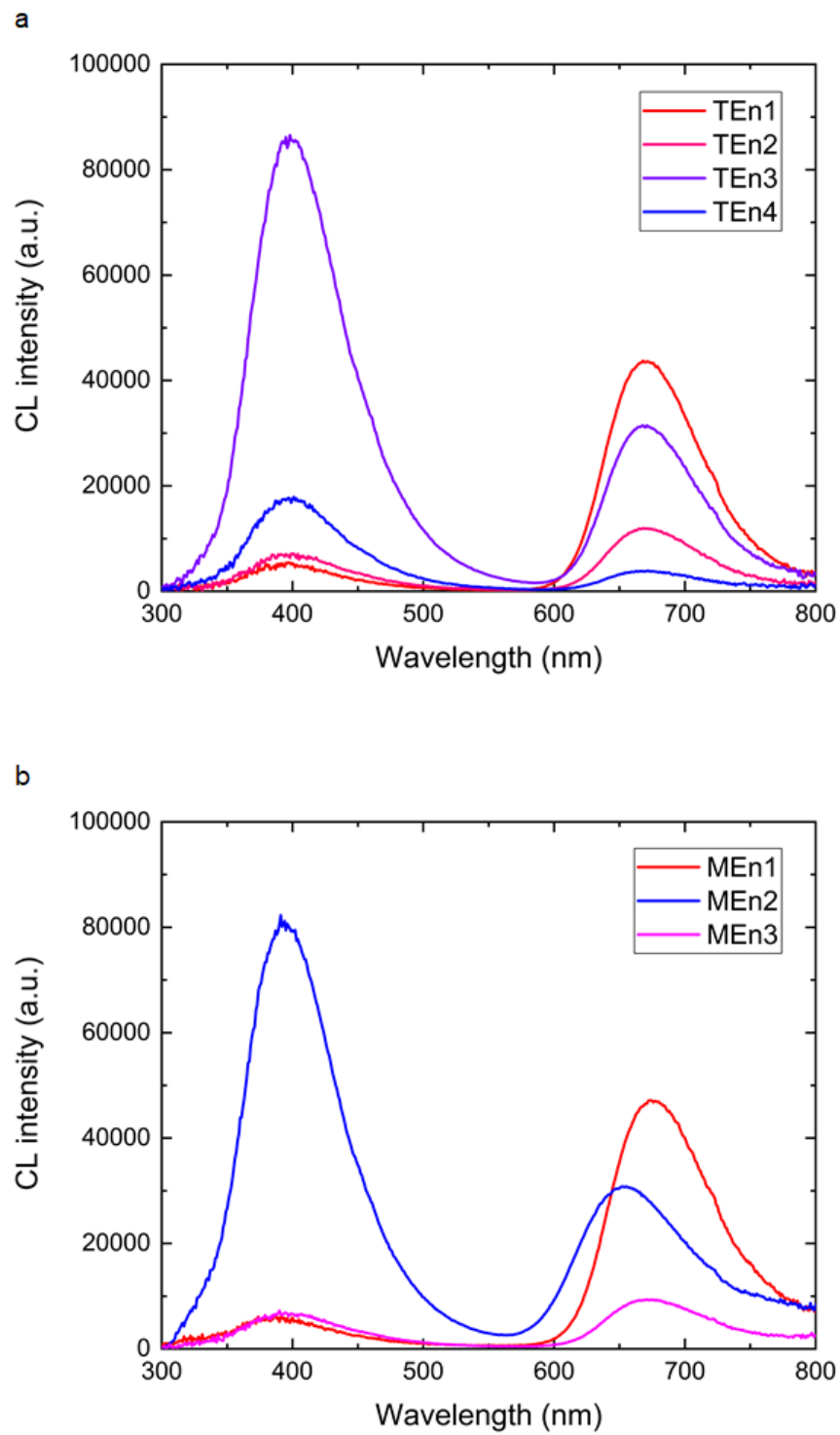


Figure 5.3 CL spectra of (a) terrestrial enstatite (TEn1– TEn4) and (b) extraterrestrial enstatite (MEn1– MEn3).

表 5.1 Chemical compositions with trace elements of terrestrial enstatite (TEn1–TEn4) as an average of five analyses. The values in parentheses are the range of the analyses. n.d.: not detected.

Sample No.	TEn1	TEn2	TEn3	TEn4	wt. %
SiO <sub>2</sub>	59.71 (0.38)	59.26 (0.34)	58.84 (0.67)	59.43 (0.45)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47 (0.03)	0.85 (0.05)	1.29 (0.11)	1.22 (0.09)	
FeO	0.68 (0.07)	0.69 (0.03)	0.27 (0.07)	0.45 (0.06)	
MgO	39.43 (0.59)	39.18 (0.48)	39.31 (1.13)	39.43 (0.59)	
CaO	0.18 (0.03)	0.04 (0.01)	0.13 (0.01)	0.05 (0.02)	
Total	100.5	100.0	99.84	100.6	
Ti	38	164	64	83	ppm
Cr	8	7	2	7	
Mn	512	151	30	18	

表 5.2 Chemical compositions with trace elements of extraterrestrial enstatite (MEn1–MEn3) as an average of five analyses. The values in parentheses are the range of the analyses. n.d.: not detected.

Sample No.	MEn1 Red	MEn1 Blue	MEn2 Red	MEn2 Blue	MEn3	wt. %
SiO <sub>2</sub>	58.60 (1.42)	59.16 (0.49)	59.48 (0.46)	59.78 (0.94)	58.76 (1.36)	
TiO <sub>2</sub>	0.03 (0.05)	0.05 (0.10)	n.d.	n.d.	0.01 (0.05)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31 (0.51)	0.30 (0.35)	0.09 (0.10)	0.08 (0.12)	0.20 (0.04)	
FeO	0.51 (0.46)	0.69 (0.47)	0.44 (0.37)	0.31 (0.32)	0.26 (0.32)	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12 (0.43)	0.24 (0.43)	0.02 (0.08)	n.d.	n.d.	
MnO	0.05 (0.13)	0.03 (0.07)	0.10 (0.11)	0.02 (0.06)	0.02 (0.12)	
MgO	38.99 (1.40)	39.49 (1.40)	39.48 (1.02)	38.85 (1.14)	39.32 (1.41)	
CaO	0.39 (0.52)	0.18 (0.19)	0.06 (0.04)	0.06 (0.06)	0.77 (0.05)	
Total	99.00	100.10	99.67	99.09	99.34	

## 5.4. 考察

### 5.4.1. CL 発光色に係わる不純物元素

CL を示す地球試料の enstatite はこれまで報告されていなかった (Reid et al. 1964). しかし, 本研究で扱った地球試料の enstatite (TEn1–TEn4) は, 赤色, マジェンタ, ラベンダー色, 青色の CL を示した (図 5.1a–図 5.1d). 隕石試料の enstatite (MEn1–MEn3) は, 赤色, マジェンタ色および青色の CL を呈した (図 5.1e–図 5.1g). 本研究で隕石試料の enstatite から確認した CL 発光色は, 従来 E-コンドライトおよびオーブライイトから報告されている CL と同様であった (e.g. Derham et al. 1964; Reid and Cohen 1967; Zhang et al. 1996). Enstatite の CL はこれまで隕石試料および合成試料からのみ報告されており, 赤色, マジェンタ色, 青色の CL を示すことが知られている (e.g. Garlick 1964; Reid and Cohen 1967). これらの enstatite において共通する点は FeO を 1.0 wt.%未満含有することである (表 5.1). 一般に, 鉱物に含まれる  $\text{Fe}^{2+}$  イオンはクエンチャーとして作用し, 構造欠陥による欠陥中心およびアクチベーターとして働く  $\text{Mn}^{2+}$  イオンなどの不純物中心の発光を抑制する. これは, 合成 enstatite において実験的に確認されている (Geake and Walker 1967; Görgler and Liener 1968). また, E-コンドライトおよびオーブライイトに見出される低 FeO (<5 wt.%) enstatite は,  $\text{Fe}^{2+}$  イオンのクエンチング効果を見逃すほど小さいため, 種々の発光中心に起因する CL を発現できるとされている (Keil 1968; Leitch and Smith 1982; McKinley et al. 1984; Weisberg et al. 1994; Zhang et al. 1996). FeO 含有量が多ければ,  $\text{Fe}^{2+}$  イオンによるクエンチング効果を増大させるため, CL を示さなくなる. そのため, FeO 含有量の少ない enstatite は CL を示すと考えられる. Enstatite に固溶する Fe 濃度は生成温度に依存するため, 地質温度計に利用されている (e.g. Blander 1972). 地球のマグマの温度は一般に 1000 °C 程度であるため, 地球に産するマグマ起源の enstatite は FeO を数 wt.%以上含有する (cf. Deer et al. 1997). したがって, これまで地球試料から CL を発現する enstatite が見出されていなかったと考えられる. しかし, 本研究では CL を示す地球試料の enstatite が見出された. 本研究で扱った地球試料の enstatite の FeO 含有量は 1.0 wt.%未満であり, 多様な CL を示した. このこ



とから、本研究の enstatite の CL は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンによるクエンチング効果をほとんど受けていないと推察される。よって、地球試料の enstatite は  $\text{Fe}^{2+}$  イオンによるクエンチング効果が小さいため CL を発現したと考えられる。本研究において CL を示す地球試料の enstatite を初めて見出すことができた。

隕石試料において、FeO 含有量 1.0 wt.%未満の enstatite は、主に E-コンドライト隕石およびオーブライト隕石から見出されている (e.g. Keil 1968)。一般に、E-コンドライトおよびオーブライトの enstatite は極めて高い還元環境におかれたと考えられている。このような環境下では enstatite 中の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンは金属鉄として析出し、Mg 端成分に近い enstatite が形成される (e.g. Weisberg et al. 1994)。一方、地球試料において、FeO 含有量 1.0 wt.%未満の enstatite は、熱水交代作用を受けた変成岩に由来するものおよびマグネシウムスカルンから見出されている (Dobrokhotova et al. 1967; Grew et al. 1994)。いずれの enstatite も低 Fe 環境下で形成されている。また、赤色や青色 CL を示す点においても共通している。よって、地球試料の enstatite は低 Fe 環境下で形成されたため、CL を発現したと考えられる。

Enstatite 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 付近に発光バンドが認められた (図 5.3)。Enstatite のカラーCL 像と CL スペクトルを比較すると、青色 CL を示す enstatite (TEn4) の 400 nm 付近の発光強度は最も強く、650–670 nm 付近の発光バンドは認められないあるいはわずかな発光しかない。一方、赤色 CL を示す enstatite (TEn1) の 650–670 nm 付近の発光強度は最も強く、400 nm 付近のピークは微弱であった。また、ラベンダー色 CL およびマジェンタ CL を示す enstatite は、400 nm 付近および 650–670 nm 付近の両方の発光バンドを有し、ラベンダー色 CL の enstatite は 400 nm 付近の発光強度が高く、またマジェンタ CL を示す enstatite は 650–670 nm 付近の発光がより強かった。したがって、カラーCL 像におけるマジェンタやラベンダー色などの色のトーンは、赤色領域と青色領域の発光成分の強度比に依存している。

#### 5.4.2. CL スペクトル波形分離解析および発光中心の帰属

得られた CL スペクトルデータの発光成分を特定するため、CL スペクトルの横軸を波長からエネルギーの単位に変換した。これにより、エネルギーの単位で示される 1 つの発光ピークは 1 つのガウス関数で近似可能になる (Yacobi and Holt 1990; Stevens-Kalceff et al. 2000; Stevens-Kalceff 2009; Kayama et al. 2010)。波形分離には Origin Pro 9.1 に付属するピークフィッティングソフトウェア (Peak Analyzer) を使用した。発光成分の数の妥当性は、Stevens-Kalceff (2009) により提唱された  $\chi^2$  検定を基に統計学的に決定した。一般に、近似する関数の数が増えるほど  $\chi^2$  値の合計は減少する。本研究では  $\chi^2$  値がほぼ下がりきった際の関数の数を、発光成分の数とした (図 5.4)。波形分離解析の結果を合わせて図 5.5 に示した。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 (図 5.5a–図 5.5g)。

Enstatite の CL スペクトルの赤色領域からは 1.70–1.75 eV (708–729 nm) および 1.85–1.90 eV (653–670 nm) の発光成分を検出した。1.70–1.75 eV (708–729 nm) の発光は、E-コンドライト隕石およびオーブライト隕石に産する enstatite, Cr をドーピングした合成 enstatite から報告されている (Steele 1988)。先行研究においてこの発光は 742–752 nm にスペクトルピークを示し、Cr<sup>3+</sup>イオンの不純物中心に帰属された。CL スペクトルにおいて、本研究で分析した地球試料および隕石試料の enstatite には Cr<sup>3+</sup>イオンによる不純物中心の明瞭なスペクトルピークは認められなかった。LA-ICP-MS の微量成分分析において、CL を示す地球試料の enstatite から Cr を検出した (表 5.1) ため、Cr<sup>3+</sup>イオンによる不純物中心の存在は否定できない。おそらく、より発光強度の高い 1.85–1.90 eV (653–670 nm) のスペクトルピークと重複したため、明瞭に検出できなかった可能性がある。波形分離解析で得られた発光中心のピーク位置は先行研究の値よりも短波長よりであるが、おおむね一致している。よって、1.70–1.75 eV (708–729 nm) の赤色領域の発光成分は Cr<sup>3+</sup>イオンによる不純物中心に帰属される。

Enstatite の CL スペクトルの赤色領域からは Cr<sup>3+</sup>イオンによる不純物中心の他に、1.85–

1.90 eV (653–670 nm) の発光成分を検出した。1.85–1.90 eV (653–670 nm) の発光は E-コンドライト隕石およびオーブライト隕石に産する enstatite, Mn をドーブした合成 enstatite から報告されている (e.g. Garlick 1964; Steele 1988; Catalano et al. 2014)。先行研究においてこの発光は 670 nm 付近にスペクトルピークを示し,  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの不純物中心に帰属された。合成 enstatite における 670 nm 付近の発光は, Mg を置換した  $\text{Mn}^{2+}$  イオンに由来する不純物中心に帰属され,  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$  の電子遷移によると考えられている (Catalano et al. 2014)。類似した電子遷移は forsterite や calcite にもみられ, 八面体に位置する Mn イオンは配位子酸素による結晶場の影響を受ける (Marfunin 1979; Götze et al. 1999)。よって, 1.85–1.90 eV (653–670 nm) の赤色領域の発光成分は,  $\text{Mn}^{2+}$  イオンによる不純物中心に帰属される。

Enstatite の CL スペクトルの青色領域からは 2.72 eV (456 nm) および 3.10–3.18 eV (390–400 nm) の発光成分を検出した。2.72 eV (456 nm) の発光成分は隕石試料において認められている (Reid et al. 1964; Derham et al. 1964)。アクチベーターイオンならびにクエンチャーイオンを一切含有しない合成 enstatite は青色発光を示す (e.g. Lofgren and Dehart 1992)。このような青色 CL を発現する事象は, アクチベーターを伴わない forsterite などの鉱物からも報告されている (e.g. Gucsik et al. 2012)。本研究の 2.72 eV (456 nm) の青色領域のピークはこれらに対応するものと考えられる。よって, 2.72 eV (456 nm) の青色領域の発光成分は, 結晶成長する過程で形成された “intrinsic defect” 中心 (本章では Intr. defect と呼称) であると考えられる。

Enstatite の CL スペクトルの青色領域からは Intr. defect のほかに, 3.10–3.18 eV (390–400 nm) の発光成分を検出した。3.10–3.18 eV (390–400 nm) の発光はマグネシウム珪酸塩鉱物に属する forsterite からも検出され, 約 400 nm (3.10 eV) 付近の青色領域にスペクトルピークを示す (e.g. Gucsik et al. 2012; 2013)。Steele et al. (1985) および Benstock et al. (1997) によれば, forsterite における青色の CL 発光は, Ca, Al, Ti といった難揮発性親石元素の濃度, また Al による Si の置換あるいは Ca や Ti イオンの侵入による T (Si, Al) –O 鎖の歪み

に起因するとされた。つまり，forsterite において，構造欠陥や不対電子を形成するような歪みは，Al や Ti による Si の置換や Ca による Mg の置換により生じる。EPMA 定量分析の結果から，青色 CL を示す地球試料の enstatite (TE<sub>n4</sub>) の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量は 1.22 wt.%，赤色 CL を示す地球試料の enstatite (TE<sub>n1</sub>) は 0.47 wt.% だった (表 5.1)。また，TE<sub>n1</sub>–TE<sub>n4</sub> は，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加に伴い，400 nm 付近の CL 発光強度が増加した (図 5.6)。Forsterite と同様に enstatite の 3.10–3.18 eV の発光強度は，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度増加に伴い増感した。よって，3.10–3.18 eV (390–400 nm) の発光成分は，SiO<sub>4</sub> 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 (本章では Al defect と呼称) の可能性が高い。

#### 5.4.3. CL による enstatite の相同定への応用

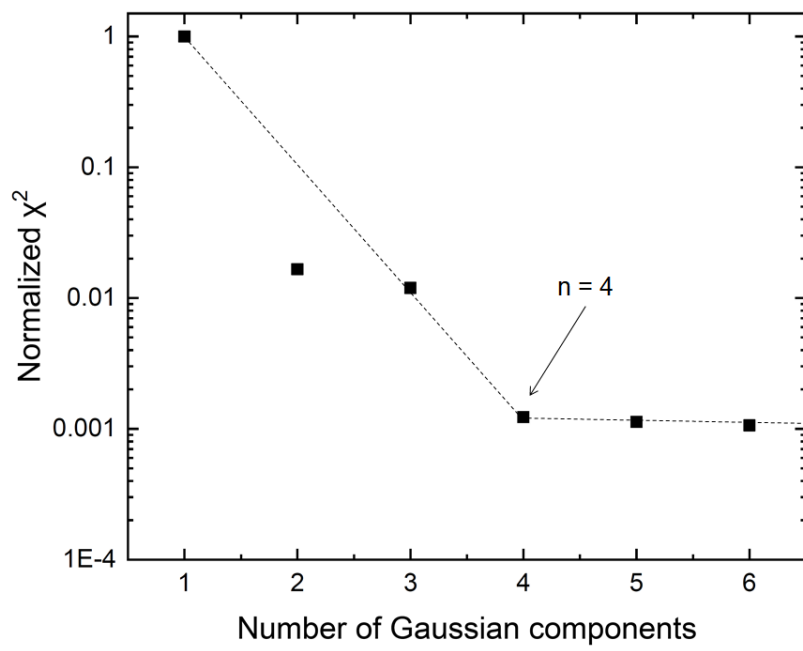
Ulmer and Stalder (2001) によれば，Raman スペクトルにおいて，波数 243 cm<sup>-1</sup> にピークを有し，且つ 369 cm<sup>-1</sup> および 431 cm<sup>-1</sup> にピークがない場合 Oen に，波数 236 cm<sup>-1</sup>，369 cm<sup>-1</sup>，431 cm<sup>-1</sup> にピークがある場合 Cen に相同定できる。Huang et al. (2000) による Raman スペクトルの帰属から，波数 236 cm<sup>-1</sup>，243 cm<sup>-1</sup> および 369 cm<sup>-1</sup> のピークは M-O 伸縮モード，431 cm<sup>-1</sup> のピークは Mg-O 伸縮モードと認められる。本研究で扱った TE<sub>n1</sub>–TE<sub>n4</sub> はすべて Oen だった。ME<sub>n3</sub> に産する enstatite もすべて Oen であった。また，ME<sub>n1</sub> の産する隕石および ME<sub>n2</sub> の産する隕石からは Oen および Cen の両相が見出された。隕石試料中の enstatite の CL スペクトルにおいて，Mn<sup>2+</sup> イオンによる赤色領域のスペクトルピーク波長は，Oen の場合 670 nm (1.85 eV) 付近にあるのに対し，Cen の場合 650 nm (1.91 eV) 付近にある。したがって，赤色領域のスペクトルピーク波長は，Oen と Cen の間で異なる (図 5.7a および図 5.7b)。CL スペクトル波形分離の結果から，Mn<sup>2+</sup> イオンに関する発光成分は，隕石試料ならびに地球試料の Oen では 1.85 eV にあるが，隕石試料の Cen では 1.90 eV にある。ほとんどの Mn<sup>2+</sup> は M2 席を占めることにより CL を発現する。先行研究から，配位子酸素と M2 席を占めるイオンとの最近接距離は Oen が 1.985 Å，Cen が 2.02 Å である (Koto 1967)。また，Mn のような遷移金属元素の結晶場の強さ (Dq) は，金属–配位子 (酸素)

の距離の 5 乗に反比例して増加する (Sommer 1972; Marfunin 1979). この場合, Mn イオンは八面体をなす酸素に囲まれた 6 配位をとる. 励起状態の  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの  ${}^4\text{T}_{1g}$  ( ${}^4\text{G}$ ) のエネルギー準位は,  $\text{Dq}$  の増加に伴い減少する (Marfunin 1979). そのため励起状態 ( ${}^4\text{T}_{1g}$ ) と基底状態 ( ${}^6\text{A}_{1g}$ ) の間のエネルギー差による発光は  $\text{Dq}$  の増加に伴い減衰する. Enstatite の場合, Oen における Mn の配位子間距離は Cen における Mn の配位子間距離よりも大きい. その結果, Oen における Mn 励起のスペクトルピーク波長は Cen よりも長波長側になる. したがって,  $\text{Mn}^{2+}$  イオンにより励起された発光成分のエネルギーに違いを生じ, これを用いることにより Oen と Cen の同定が可能である.

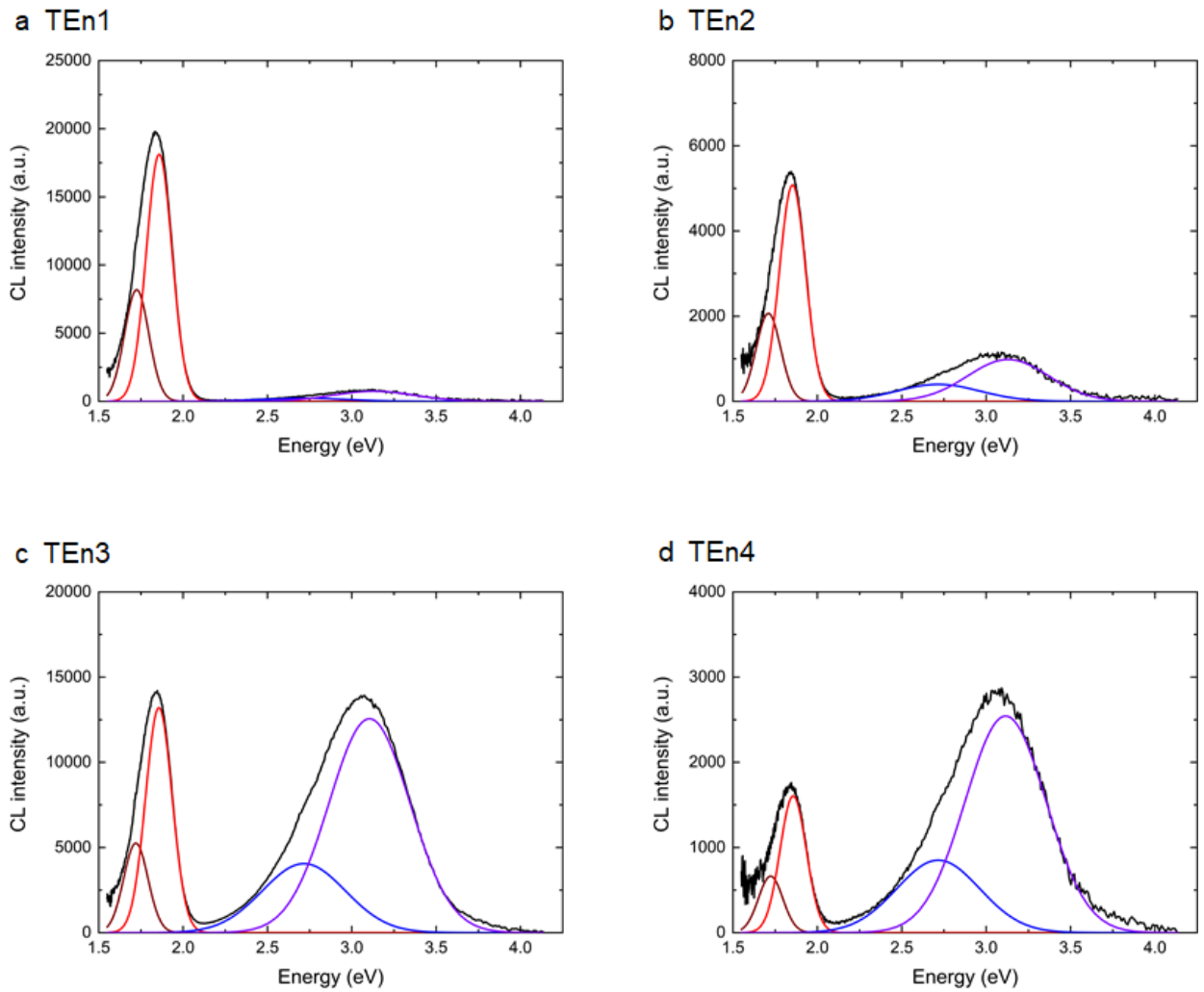
Enstatite の高温相である Pen の急冷実験において, 出発物質に粉末を用いた場合 (Lee and Heuer 1987), 常温で Pen と Cen が共に出現しているのに対し, 単結晶を用いた場合 (Smyth 1974), 常温で Cen のみが晶出した. また, Mielcarek et al. (2004) は, 粒径によっては本来の相転移温度よりもはるかに低温で, Pen から Cen への相転移が開始されると報告しており, 粒径が Pen の相転移に影響を与える可能性が示唆されている. こうした Pen の再現実験には FeO をほとんど含有しない合成 enstatite あるいは隕石試料の enstatite が使用された (e.g. Smyth 1974). Raman 分光分析は高い空間分解能を有し, ミクロンメートルサイズの enstatite の相同定できる. 一方, CL は Raman 分光分析の空間分解能に劣るものの, 広い範囲の両鉱物相を識別できる. 本研究により Oen および Cen の相同定は CL でも可能となり, enstatite の CL スペクトル解析から Pen の再現実験で生成された enstatite の相同定への応用も期待できる.

## 5.5. まとめ

地球上の岩石に産する enstatite はこれまで CL を示さないとされてきた。しかし、本研究において多様な CL を示す地球試料の enstatite を初めて見出した。本研究では地球試料ならびに隕石試料の enstatite について、スペクトルの波形分離解析により赤色 CL および青色 CL を発現する発光中心を帰属することができた。また、enstatite の赤色領域のスペクトルピーク波長は、Oen と Cen の間で異なるため、enstatite の CL を用いた Oen および Cen の相同定への応用を示すことができた。



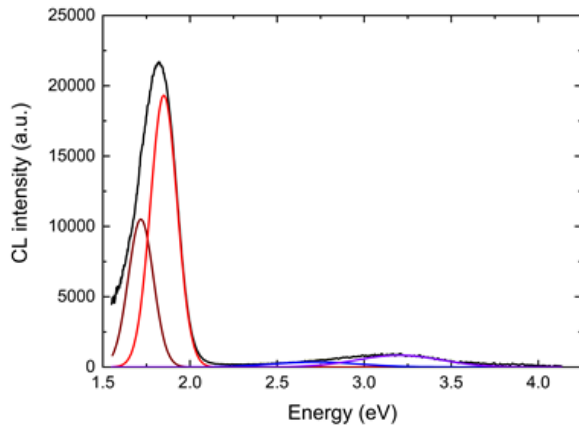
⊠ 5.4 Variation of  $\chi^2$  factor and number of Gaussian components.



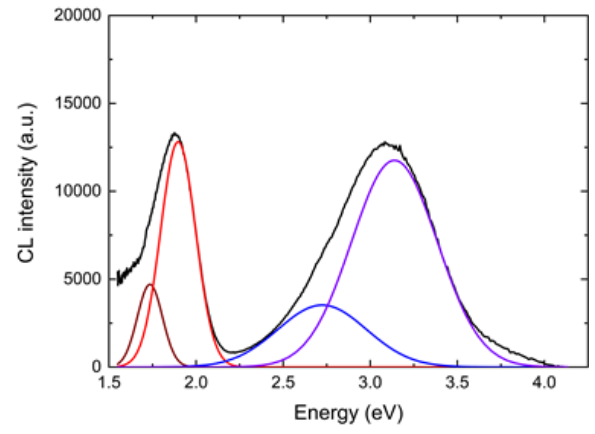
☒ 5.5 CL spectra in energy units of enstatite for (a) to (d) terrestrial enstatite (TEn1–TEn4) and (e) to (g) extraterrestrial enstatite (MEn1–MEn3) with their emission components deconvoluted by a Gaussian curve fitting.



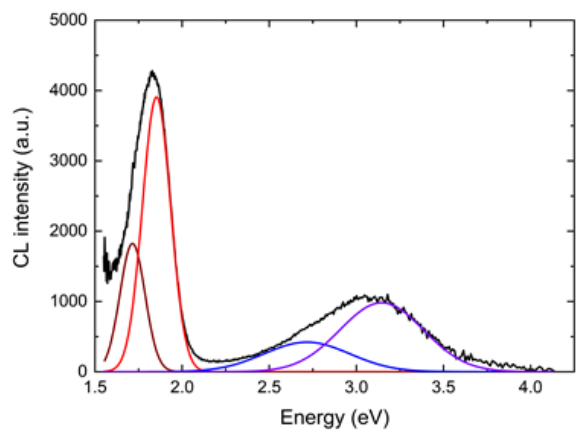
**e** MEn1



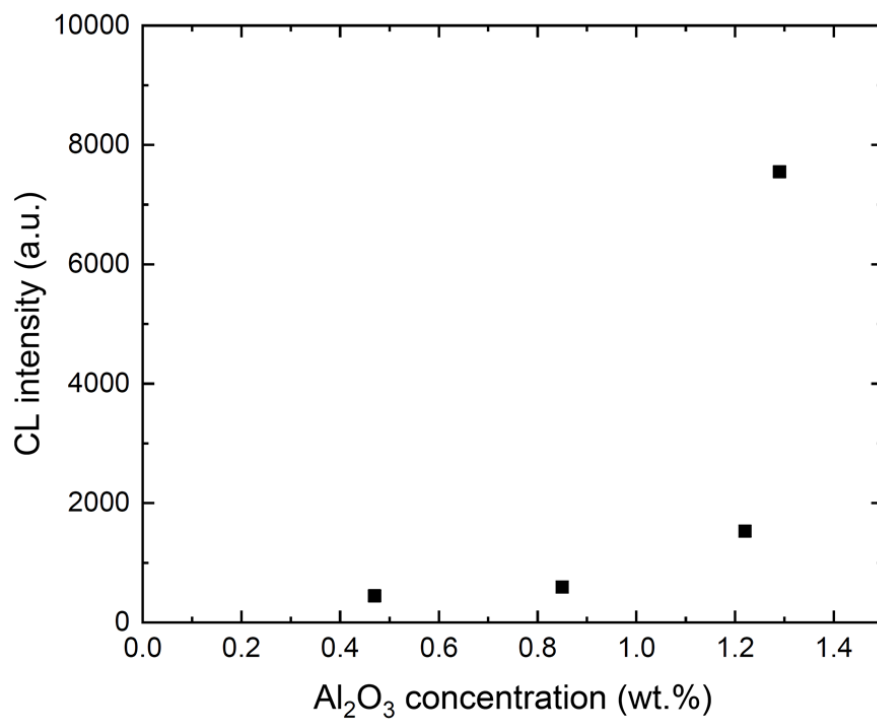
**f** MEn2



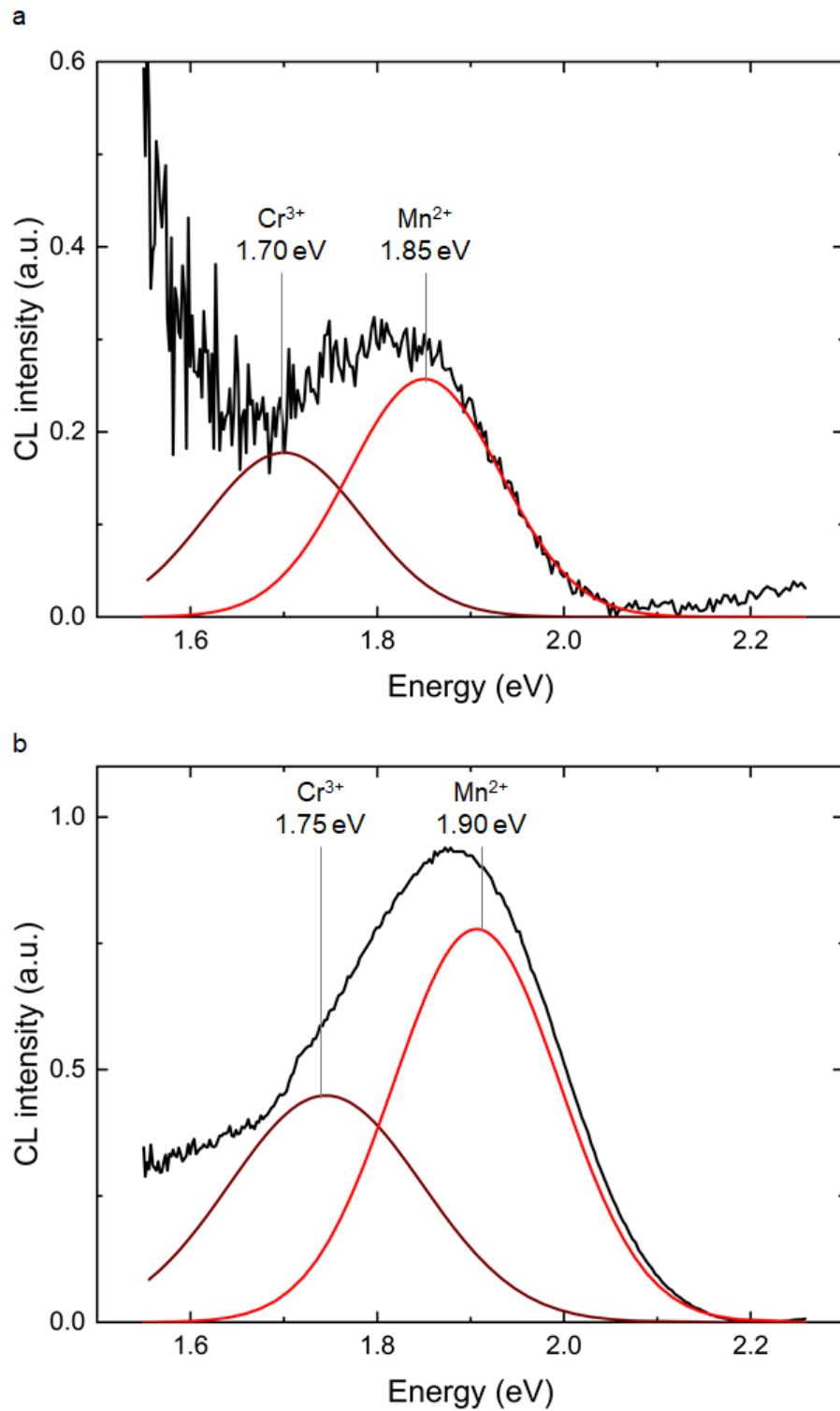
**g** MEn3



☒ 5.5 continued.



☒ 5.6 CL intensity at 3.10–3.18 eV v.s. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration.



☒ 5.7 CL spectra in energy units of enstatite for (a) Oen and (b) Cen with their emission components deconvoluted by a Gaussian curve fitting.

## 6. Enstatite の CL を用いたヤマト隕石 (Yamato 86004) の熱履歴推定

### 6.1. はじめに

Enstatite の CL は, E-コンドライト, オーブライトおよび合成試料において, 熱履歴の推定や合成時に混入した不純物の検出ならびに空間分布解析に利用されている (e.g. Weisberg et al. 1994; Zhang et al. 1996; Moncorgé et al. 1999). E-コンドライトおよびオーブライトは, 極めて高い化学的な還元環境において生成されたため, 主要構成鉱物が Mg 端成分に近い enstatite により構成される隕石である. E-コンドライトは Sears et al. (1982) の示した分類に基づき, 金属鉄含有量の高い EH コンドライトおよび金属鉄含有量の低い EL コンドライトに細分されている. E-コンドライトにおいて, 隕石の岩石学的タイプと CL の関係から, 隕石の熱履歴を推定する研究がなされている (Zhang et al 1996). Zhang et al. (1996) は, 岩石学的タイプ 3 から 6 に分類される EH コンドライトを CL により観察し, 高温の熱変成 (type 5-6) を受けた隕石は隕石全体が青色 CL を示す enstatite の存在量が増加することを体系的に示した. この傾向は Akridge et al. (2004) により追認されている. また, E-コンドライトに産する鉱物の鉱物組み合わせから EH5 および EH6 に分類される E-コンドライトは約 900°C の熱変成を被ったことが明らかにした. また, Weisberg et al. (1994) は様々な岩石学タイプの EH および EL コンドライトを CL により観察し, E-コンドライトに産する CL enstatite は赤色 CL, 青色 CL, 無発光の 3 種類あることを示した. 赤色 CL enstatite は微量成分として MnO および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多く含有するが, 青色 CL enstatite は微量成分をほとんど有さない. 無発光 enstatite は赤色 CL および青色 CL enstatite よりも FeO 含有量が高いことを明らかにした. また, E-コンドライトに産する enstatite は, FeO を含有する無発光のものが星雲内の還元環境下で金属 Fe として析出し, enstatite は多様な CL を示すと考察している. 他方, 最近では CL による隕石中に産するシリカ鉱物の相同定や alkali-feldspar の CL を利用した衝撃変成時の圧力推定などの研究もなされ (e.g. Aoudjehane et al. 2005; Kayama et al. 2012, 2018), 隕石を構成する主要鉱物である enstatite についても CL のさらなる活用が期待されている.

岡山理科大学の研究グループは、南極大陸から回収された球形の隕石（直径約 4.5 mm）の中心断面から同心円状の CL 累帯構造を見出した（Ninagawa et al. 2000）。一方、隕石構成鉱物（forsterite）およびコンドリュールにおいて、CL 観察により一部ながら累帯構造をしめすことが先行研究により報告されている（Gucsik et al. 2013; Matsunami et al. 1993）。これらは、鉱物結晶内における不純物元素（Mn イオン）の濃度差によるものと推定されている。Yamato 86004 隕石は E-コンドライトに分類される隕石の中でも、母天体付近においてほとんど熔融に至ったと考えられている特異な隕石である（Lin and Kimura 1998）。しかし、Yamato 86004 隕石は、隕石全体にわたり CL 累帯構造を示すものであり、このような例は未だ知られていない。Yamato 86004 隕石は、Zhang et al. (1996) が対象とした E-コンドライトおよびオーブライトとは異なる熱履歴を有すると考えられ、過去に熔融を経験した隕石に産する特殊な enstatite の CL 特性は明らかにされていない。この隕石に産する enstatite の CL 特性を解明できれば Yamato 86004 の CL 累帯構造の成因を解明できる可能性が高い。本研究では Yamato 86004 隕石の主要構成鉱物である enstatite を対象として、その CL 特性を明らかにし、Yamato 86004 隕石の示す特異な CL 累帯構造の成因を明らかにすることを目的とする。

## 6.2. 試料

### 6.2.1 試料情報

本試料は E-コンドライトに分類される Yamato 86004（以下、Y-86004）である。国立極地研究所（the National Institute of Polar Research: NIPR）より提供を受けた。隕石は球形試料の中央断面試料として提供され、直径は約 4.5 mm あり、エポキシ樹脂に包埋され、表面を鏡面研磨したディスク試料からなる。隕石表面には黒色の薄い熔融皮殻（fusion crust）を伴う。Lin and Kimura (1998) によれば、岩石組織、モード組成、鉱物の化学組成から、Y-86004 は Yamato 8404（Y-8404）および Yamato 8414（Y-8414）とペアリングをなす隕石である。これら 3 つの隕石を記載した先行研究（Yanai and Kojima 1995）では、Y-8404 を E5 コンド

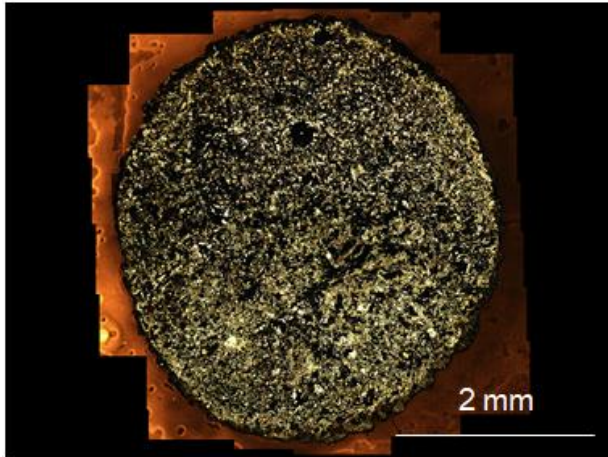
ライト, Y-8414 を E4 コンドライト, Y86004 を E6 コンドライトに分類した. しかし, 3 つの隕石が共通して有する均質な組織, 自形 enstatite の卓越, 隣接する Fe-Ni 金属あるいは troilite から突き出るように成長した自形 enstatite より, これら 3 つの隕石は EH melt rock に分類された.

## 6.2.2 岩石学的記載

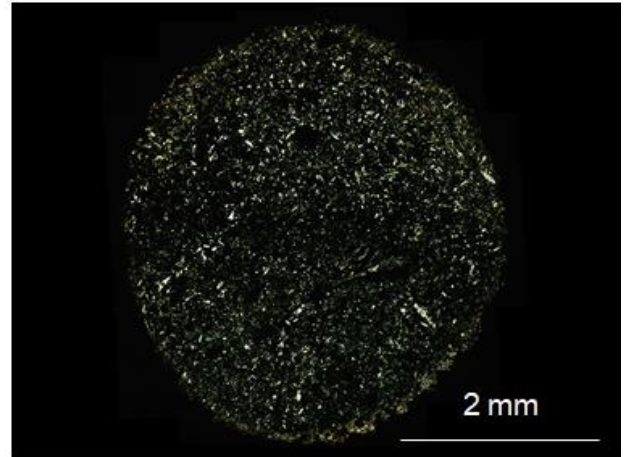
Y-86004 隕石の外周は完全に薄い fusion crust で覆われている (図 6.1a–図 6.1c). Fusion crust は主にガラス質物質からなり, わずかだが 20  $\mu\text{m}$  未満の enstatite および不透明鉱物を含む. Fusion crust 付近には直径 100  $\mu\text{m}$  未満の球形の空隙を複数確認した. 隕石内部の石基は微細な Oen, plagioclase およびシリカ鉱物からなり, 斑晶は 200  $\mu\text{m}$  未満の Oen, plagioclase およびシリカ鉱物で構成されている. Y-86004 の主要な隕石構成鉱物は Oen であり, 大きさ 20–200  $\mu\text{m}$  の自形を成していた. 自形の Oen は Fe-Ni 金属および troilite などの不透明鉱物に突き出るように成長し隣接している. 偏光顕微鏡観察下で Oen は均一な消光を示し, 結晶内に組成に起因する累帯構造や離溶ラメラは確認できなかった. 隕石内部の Oen および fusion crust 付近の Oen にも違いは認められなかった. Plagioclase およびシリカ鉱物も隕石の隕石内部に均一に分布し, 自形の Oen の隙間に大きさ 20–30  $\mu\text{m}$  の他形をなして充填している. 偏光顕微鏡観察下で plagioclase およびシリカ鉱物は均一な消光を示し, 結晶内に組成に起因する累帯構造は確認できなかった. 不透明鉱物には Fe-Ni 金属, troilite および niningerite を見出した. Y-86004 の構成鉱物は以上のほかに schreibersite, alabandite, sphalerite および石墨も産出する (Lin and Kimura 1998) との報告がなされているが, 本試料からは見出されなかった. 斑晶の隙間にはインターステイシャル組織が見られ, 少量のガラス質物質および金属鉱物で充填されていた (図 6.2d). Y-86004 は隕石全体が均質な組織からなっており, 角礫クラスト, コンドリュールおよびコンドリュールの破片, 脈状や局所的な熔融組織を含まなかった. 母天体で鉱物に記録された衝撃変成組織 (planar fractures, 長石の maskelynite 化, Deformation Oen-Cen ラメラ, モザイク構造など)

は検出できなかった。また，偏光顕微鏡観察および後方散乱電子像（backscattered electron image: BSE image）観察において隕石中に何ら累帯構造は認められなかった（図 6.2a–図 6.2c）。

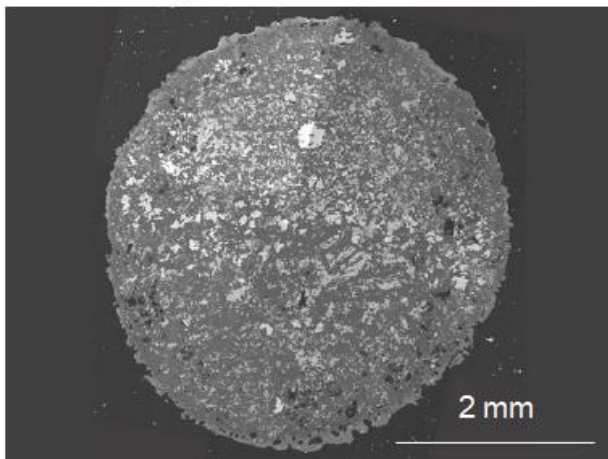
a Parallel-polar image



b Crossed-polar image



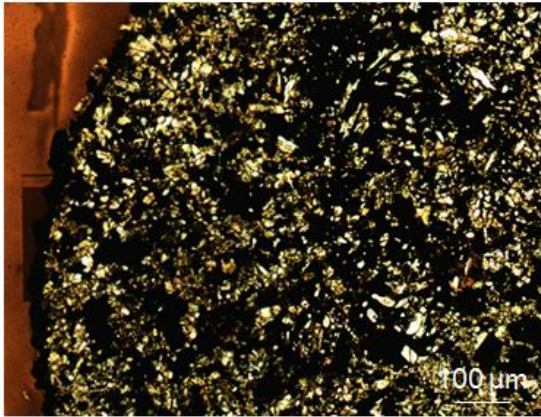
c BSE image



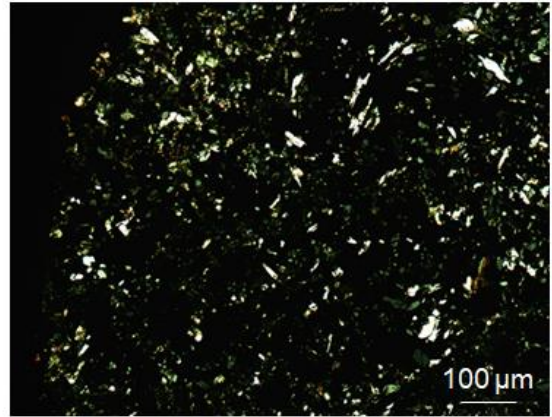
☒ 6.1 Polarization microscope images and BSE image of cross section of Y-86004. (a) parallel-polar image, (b) crossed-polar image and (c) BSE image.



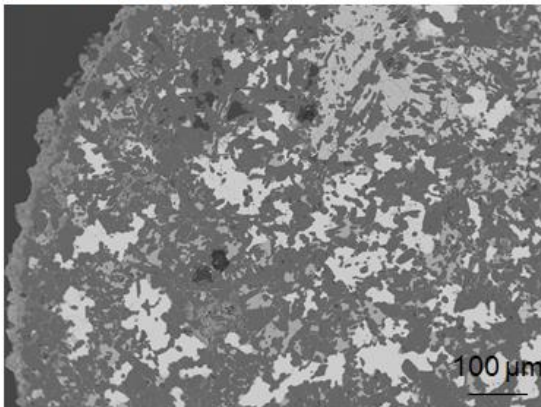
a Parallel-polar image



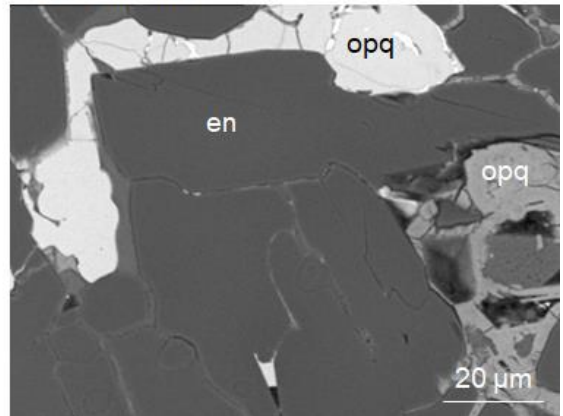
b Crossed-polar image



c BSE image



d BSE image



☒ 6.2 Polarization microscope images and BSE image of Y-86004. (a) parallel-polar image, (b) crossed-polar image, (c) BSE image and (d) BSE image at high magnification.

## 6.3. 結果

### 6.3.1. カラーCL 像観察

Y-86004 は、中心から外側に向かって青色・水色・赤色・無発光 (fusion crust) の4つのCL領域からなるCL累帯構造を示した(図 6.3a)。CL累帯構造の各領域を中心から外側へ向かって、Zone 1, Zone 2, Zone 3 および Zone4 と区別した(図 6.3b) 各領域の平均の厚さを測定すると、Zone 1 の青色発光領域は 1.50 mm , Zone 2 の水色発光領域は約 700  $\mu\text{m}$ , Zone 3 の赤色発光領域は約 100  $\mu\text{m}$ , Zone4 の fusion crust 領域は約 80  $\mu\text{m}$  であった。

Zone 1 は、青色および水色 CL を示す enstatite, 赤茶色 CL を示す plagioclase ( $\text{Ab}_{98}\text{An}_2$ ), 暗い青色 CL を示すシリカ鉱物, Fe-Ni 金属, 硫化物で構成されている(図 6.4a および図 6.4b)。Zone 1 は、青色 CL を示す enstatite が卓越していた。Enstatite は自形からなり、Fe-Ni 金属や硫化物から突き出るように成長していた。また、plagioclase およびシリカ鉱物は enstatite の隙間を充填するように分布するものもあった。Enstatite, plagioclase, シリカ鉱物は同程度の粒径を示し、150  $\mu\text{m}$  を超える大きなものも見つかった。

Zone 2 では、水色 CL を示す enstatite, 赤茶色 CL を示す plagioclase, 暗い青色 CL を示すシリカ鉱物, Fe-Ni 金属, 硫化物で構成されている(図 6.4a および図 6.4b)。Zone 2 は、水色 CL を示す enstatite が卓越していた。Zone 1 と同様に enstatite は自形を示しており、Fe-Ni 金属や硫化物から突き出るように成長していた。各鉱物の大きさは Zone 1 に産する鉱物よりも小さいものが多かった。さらに、シリカ鉱物の大きさは最大 150  $\mu\text{m}$  もある比較的大きなものが見つかった。

Zone 3 は、赤色 CL を示す enstatite, Fe-Ni 金属, 硫化物で構成されている(図 6.4a および図 6.4b)。Zone 3 の厚さは約 100  $\mu\text{m}$  ほどであるが、一部は 50  $\mu\text{m}$  ほどの非常に薄い箇所も見られた。Zone 3 を構成する enstatite 粒子の境界はどれも不明瞭であった。赤色発光を示す enstatite は自形をしているが、他の Zone の enstatite に比べ、大きさは約 30  $\mu\text{m}$  と小さかった。

Zone4 は、fusion crust に相当し主に CL 発光を示さないガラス質物質から構成されてい

る (図 6.4b および図 6.4c). Zone4 の組成像から, Zone4 はガラス質物質のほかに, 大きさ約 10  $\mu\text{m}$  の微細な硫化物が見出された (図 6.4c). また, Zone3 に比べ, 鉱物の境界は不明瞭だった. また, Zone4 では他の領域で見られない直径 100  $\mu\text{m}$  未満の発泡したような球形の空隙を複数確認できた. 各 Zone の構成鉱物の種類および組織に違いは認められなかった. しかし, 各 Zone を構成する enstatite の CL は明瞭に異なっていた. Y-86004 の CL 累帯構造の原因は CL 発光色を異にする enstatite にあると推察される.

### 6.3.2. Raman スペクトル測定

Raman スペクトル分析により, 隕石構成鉱物の鉱物相を同定した. Y-86004 の Zone1 および Zone2 に産する enstatite は, 波数 344, 665, 687, 1013, 1034  $\text{cm}^{-1}$  に主要なピークを有し, Raman 散乱強度の弱い 243  $\text{cm}^{-1}$  のピークを有していた. 一方, Zone3 の enstatite は, 波数 344, 665, 687, 1013, 1034  $\text{cm}^{-1}$  に主要なピークを有し, さらに Raman 散乱強度の弱い波数 236  $\text{cm}^{-1}$ , 369  $\text{cm}^{-1}$ , 431  $\text{cm}^{-1}$  にピークを伴っていた. また, Y-86004 の Zone1 および Zone2 に産するシリカ鉱物は, 波数 403  $\text{cm}^{-1}$ , 422  $\text{cm}^{-1}$ , 449  $\text{cm}^{-1}$  および 457  $\text{cm}^{-1}$  にピークを有していた (図 6.5).

### 6.3.3. CL スペクトル測定

Zone1, Zone2 および Zone3 を構成する enstatite の CL スペクトルを図 6.6b に示す. なお, 測定点は図 6.6a の CL カラー画像に表示した. いずれの enstatite も青色領域の 400 nm 付近および赤色領域の 650–670 nm 付近にブロードな発光バンドをもつ (図 6.6b). 水色, 青色および赤色 CL を示す enstatite の 400 nm 付近のスペクトルピークに注目すると, 赤色 CL を示す enstatite の発光強度は, 青色および水色 CL を示す enstatite の発光強度よりも低くなる傾向を示した. 一方, 650–670 nm 付近のスペクトルピークに注目すると, Zone3 の enstatite は 650 nm 付近を中心波長とするブロードな発光バンドを有していたが, Zone1 および Zone2 の CL を示す enstatite は 670 nm 付近にブロードな発光バンドを有していた.

また, 400 nm 付近の発光強度を比べると, 水色 CL を示す enstatite は青色 CL を示す enstatite よりも顕著に高い (図 6.6b). Zone 1, Zone 2 および Zone 3 の enstatite から検出された 400 nm 付近および 650–670 nm 付近の 2 つのブロードな発光バンドは, それぞれ異なる強度比を示した.

#### 6.3.4. 化学組成分析

EPMA (WDS) 化学組成分析結果を表 6.1 に示す. 分析値は各 enstatite 粒子を 3 点分析した平均値を用いている. Zone 1, Zone 2, Zone 3 を構成する enstatite はほぼ Mg 端成分の enstatite ( $En_{>98}$ ) であり, ほとんど FeO を含まない組成 (1.0 wt.%未満) を有していた (表 6.1). Zone 2 を構成する enstatite の FeO 含有量は最も少ない 0.43 wt.%であり, Zone 3 を構成する enstatite の FeO 含有量は最も多い 0.60 wt.%だった. Zone 1 から Zone 4 に向かうにつれて enstatite 中の FeO,  $Cr_2O_3$ , MnO 含有量は増加する傾向を示した. Zone 3 を構成する enstatite の MnO 含有量は 0.04 wt.%であり, 3 つの Zone の中で最も高かった. Zone 1, Zone 2, Zone 3 を構成する enstatite からは Cr を検出できなかった.

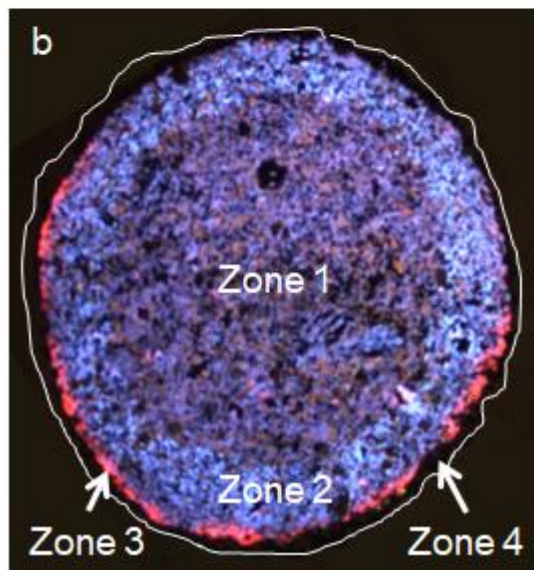
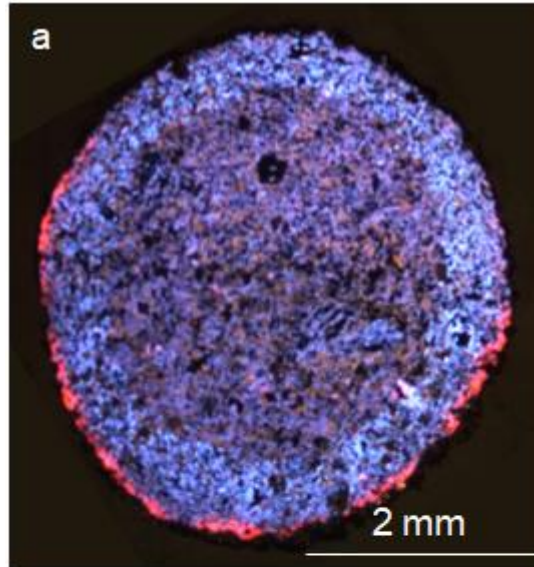
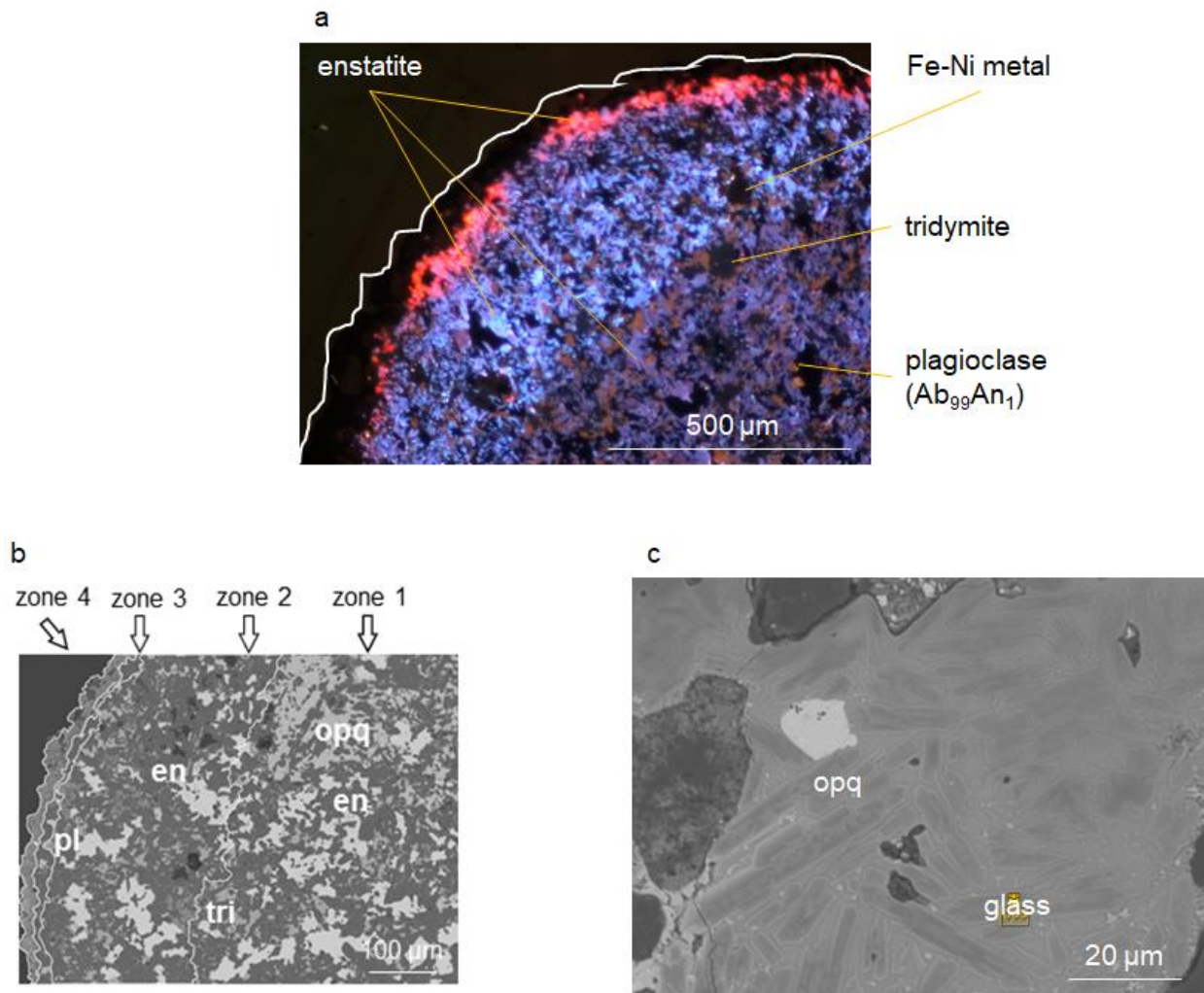
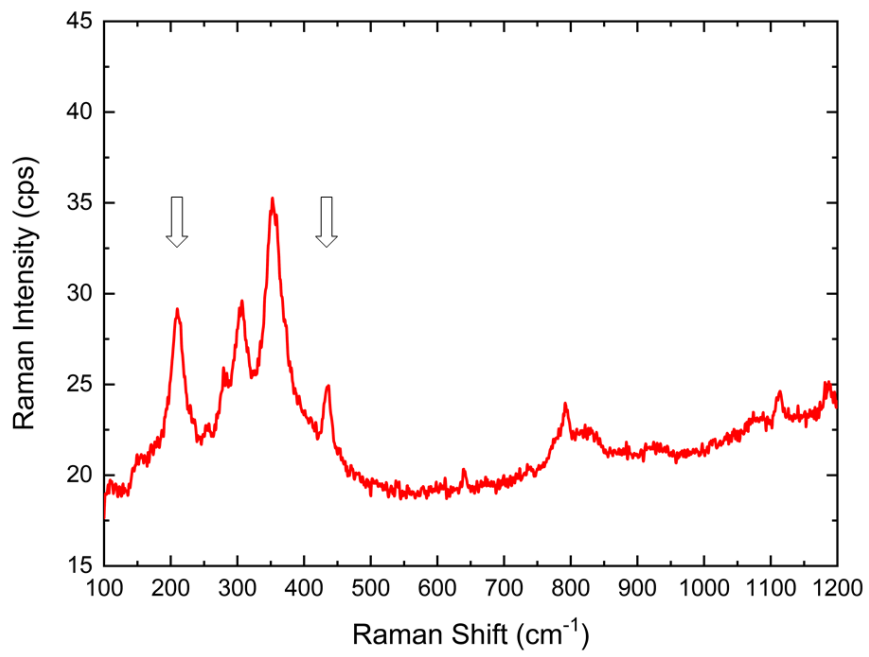


图 6.3 (a) Color CL image of the cross-section area of Y-86004. (b) Color CL image indicated with each zone. White circle shows an external shape of the spherical sample.



☒ 6.4 (a) Color CL image of Y-86004. (b) BSE image of Y-86004. White curves show each zone boundary of (a) and (b) each zone. (c) High-magnification BSE image of fusion crust in zone 4.



☒ 6.5 Raman spectra of silica mineral in Y-86004.

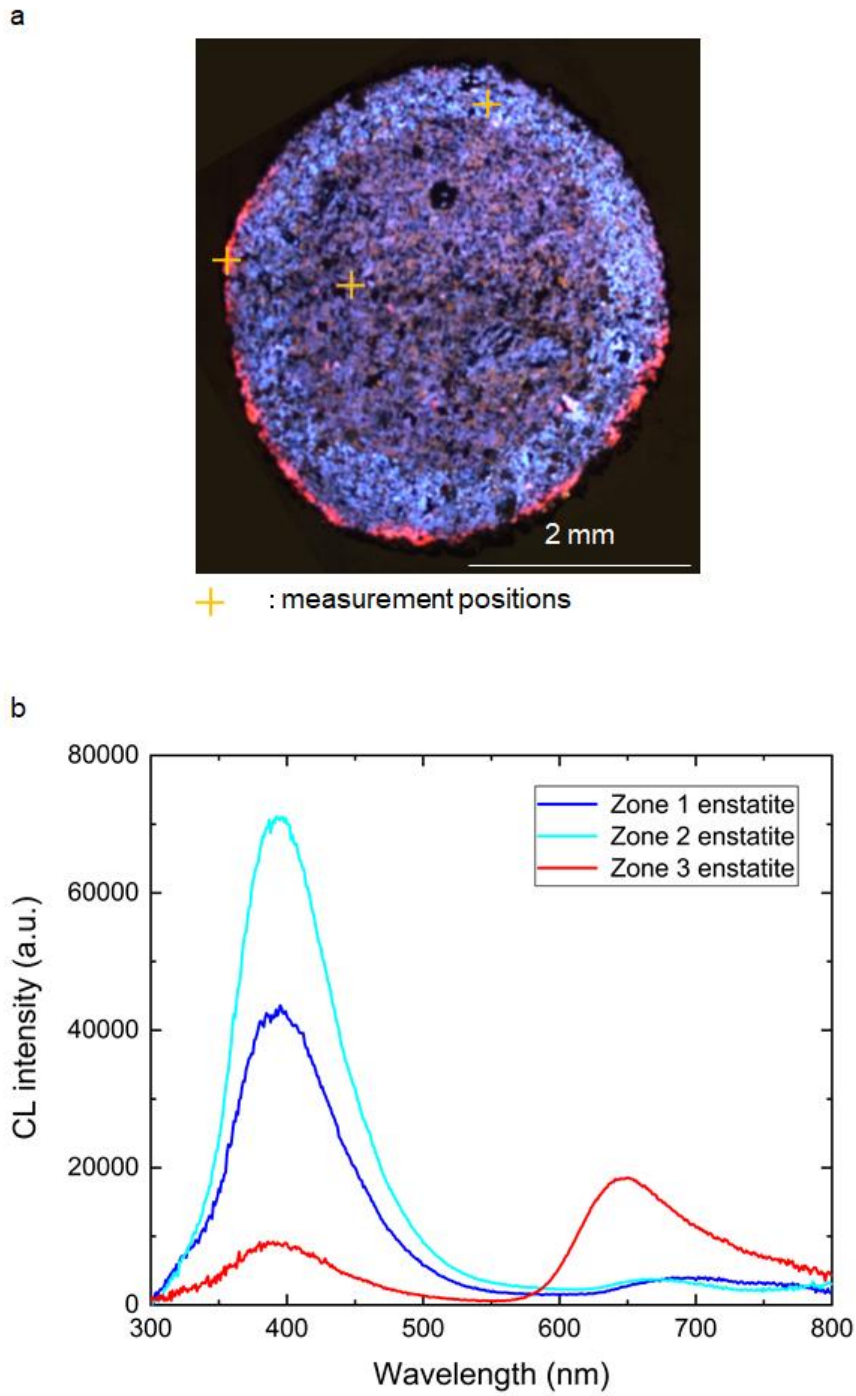


图 6.6 (a) Color CL image of Y-86004. Yellow cross indicates the positions for CL-spectral measurements. (b) CL spectra for enstatite in Zone 1, Zone 2 and Zone 3 measured at yellow cross marks.



表 6.1 Chemical compositions on an average often analyses of the enstatite in Zone 1, Zone 2 and Zone 3 with different CL colors and fusion

crust. n.d.: not detected.

	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Fusion crust	wt.%
SiO <sub>2</sub>	59.80	59.96	59.20	53.90	
TiO <sub>2</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.10	0.07	4.24	
FeO	0.43	0.11	0.60	30.60	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	0.39	
MnO	n.d.	n.d.	0.04	0.94	
MgO	39.81	39.74	39.48	5.05	
CaO	0.26	0.28	0.24	3.55	
Total	100.4	100.2	99.65	98.67	

## 6.4. 考察

### 6.4.1. CL スペクトル波形分離解析

波形分離解析のため、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た。図 6.7a–図 6.7c は、エネルギーの単位に変換した CL スペクトルならびにガウス関数近似により波形分離した発光成分を示す。Enstatite の発光成分は 5 章で得られた enstatite の CL 特性と比較して帰属した。その結果、Zone 1, Zone 2 および Zone 3 の enstatite からそれぞれ 3 つの発光成分を検出した。

各 Zone に産する enstatite の CL スペクトルにおいて、赤色領域からは 1.86–1.91 eV (649–667 nm) の発光成分を検出した。5 章より、1.86–1.91 eV (649–667 nm) の赤色領域の発光成分は、Mn<sup>2+</sup>イオンによる不純物中心に帰属される。Zone 1 および Zone 2 の enstatite は 670 nm 付近にスペクトルピークを認めた (図 6.7a および図 6.7b)。一方、Zone 3 の enstatite は 650 nm 付近に顕著なスペクトルピークを認めた (図 6.7c)。さらに、Zone 3 の enstatite の MnO 含有量は Zone 1 および Zone 2 よりも高かった。5 章より Oen は 670 nm 付近に、Cen は 650 nm 付近にスペクトルピークを有する。よって、Zone 1 および Zone 2 の enstatite は Oen, Zone 3 の enstatite は Cen に同定された。これは、顕微 Raman 分光分析の結果と一致する。

各 Zone に産する enstatite の CL スペクトルにおいて、CL スペクトルの青色領域に 2.73 eV (454 nm) および 3.13–3.15 eV (394–396 nm) の発光成分を検出した。どちらも 5 章で特定された発光成分であり、低エネルギーから順に、“intrinsic defect” および Al defect に帰属された。これら青色発光成分の強度は Zone 2 の enstatite で最も高いが (図 6.7d), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量は Zone 1, Zone 2 および Zone 3 の enstatite においてほとんど変わらなかった。

### 6.4.2. CL 累帯構造の形成

Y-86004 に視認された CL 累帯構造は偏光顕微鏡観察や BSE 像観察では認められなかった (図 6.1–図 6.3)。この節では Y-86004 の CL 累帯構造について形成されたと考えられる

順に論ずる。

Y-86004 には自形の enstatite が不透明鉱物から突き出るように成長した組織（ポイキリティック組織：poikilitic texture）を確認できた。Y-86004 内のポイキリティック組織は Zone 1 から Zone 3 において確認された。他に同様な組織は Y-86004 のペアリング隕石（Y-8404 および Y8414）にも確認されている。これらの隕石は、母天体と別の天体の大規模衝突によりほぼ全体がメルトし、メルトした状態のまま母天体から脱出したと考えられている（Lin and Kimura 1998）。また、Lin and Kimura（1998）は Y-86004 に見出されたポイキリティック組織を隕石がメルトした証拠として挙げている。このため、Y-86004 は EH melt rock に分類されている（Lin and Kimura 1998）。その他、メルトを経験した隕石には脈状や局所的な熔融組織や角礫岩化した組織を有する場合もある。これらの組織は他のコンドライトやエコンドライトで多数確認されている（e.g. 木村 2011）。本研究では、自形の enstatite が金属鉄あるいは硫化物から突き出るように成長した組織以外にメルトした痕跡を見出せなかった。一般に、宇宙空間でのメルトは、極めて高い運動エネルギーをもった小惑星などの天体同士の衝突により生じると考えられている。さらに、天体同士の衝突はメルトの他に、天体表面の鉱物に衝撃変成作用も生じる。衝撃変成作用を受けた場合、例えば斜長石の maskelynite 化や olivine の波動消光などが観察される（e.g. 木村 2011）。しかし、Y-86004 には母天体で鉱物に記録された衝撃変成組織（planar fractures, 長石の maskelynite 化, Deformation Oen-Cen ラメラ, モザイク構造）は認められなかった。母天体付近での大規模衝突の際、これらの衝撃変成組織は隕石のメルトにより消失したと考えられる。いずれにしても隕石にメルトした痕跡が残っているため、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ほぼ全体がメルトし、メルトした状態のまま母天体から脱出した可能性が高い。

Y-86004 の Zone 1 ならびに Zone 2 からシリカ鉱物を見出した。近年、隕石中のシリカ鉱物高温型多形から、隕石の被った熱履歴を推定する研究が多くなされている（Kimura et al. 2005; Ohtani et al. 2011; Miyahara et al. 2014）。シリカ鉱物は相ごとに安定な温度・圧力を有

するため、隕石の被った温度圧力に制約をかける指標として注目されている。また、E-コンドライトの経験した初期あるいは二次的な熱過程の情報を提供する指標として有用である (Kimura et al. 2005)。Quartz, tridymite, cristobalite はシリカ鉱物の高温型多形に属する。これら 3 つの鉱物は、メルトからの冷却速度の違いを反映する。Tridymite あるいは cristobalite の産出は、メルトからの高い冷却速度 (急冷) が推察される。Kingma and Hemley (1994) は、Raman スペクトルピークが波数  $465\text{ cm}^{-1}$  にのみあれば quartz, また波数  $403\text{ cm}^{-1}$ ,  $422\text{ cm}^{-1}$ ,  $449\text{ cm}^{-1}$  および  $457\text{ cm}^{-1}$  にあれば tridymite, さらに波数  $421\text{ cm}^{-1}$  にのみあれば cristobalite に相同定できることを示した。Y-86004 の Zone 1 および Zone 2 に産するシリカ鉱物は  $403\text{ cm}^{-1}$ ,  $422\text{ cm}^{-1}$ ,  $449\text{ cm}^{-1}$  および  $457\text{ cm}^{-1}$  にピークを有していたため、tridymite と同定できた。Tridymite は大気圧下において  $867\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上で安定な鉱物である (Swamy et al. 1994)。この鉱物は高温から室温に急冷されると結晶構造をほとんど保持したまま室温下で準安定な低温型 tridymite に変化する。これは tridymite から石英への相転移が漸次的であることに起因する。したがって、隕石中からの tridymite の産出は、メルトからの急冷を示唆する。また、Y-86004 を構成する enstatite, plagioclase, tridymite の大きさは  $20\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$  と小さい。鉱物は、急冷されると原子の規則正しい配列に有する時間的余裕がないため、大きな結晶を形成しにくい。このことから、Y-86004 はメルトからの急冷を経験した可能性が高い。また、Y-86004 は fusion crust を除く領域において、同様の結晶サイズならびに岩石組織を有することから、Y-86004 の構成鉱物はメルト (少なくとも  $867^{\circ}\text{C}$  以上) からの急冷により結晶化したと考えられる。

Y-86004 において、Zone 1 および Zone 2 には青色 CL を示す enstatite が卓越しており、一方 Zone 3 の enstatite は赤色 CL を示していた。Raman 分光分析および CL スペクトル波形分離解析の結果から、Zone 1 の enstatite は Oen だった。Zone 1 の enstatite のほとんどは青色 CL を示すこと、また、隕石の有する岩石組織は fusion crust 領域を除いて同様の組織を有する。Zhang et al. (1996) は、3 から 6 の岩石学的タイプに分類される EH コンドライトを CL により観察し、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

が増加することを体系的に示した。したがって、Zone 1 はメルト状態で母天体から脱出した際、メルトからの急冷により青色 CL を示す enstatite が結晶化し、メルトから結晶化した当時の鉱物組織を残していると推察される。また、Zone 1 の青色 CL を示す enstatite は大気圏突入前まで隕石全体的を構成していたと考えられる。

Zone 4 は fusion crust に相当し、非晶質物質により構成されていた。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。隕石表面の温度は 2000 °C を超えるともいわれている (e.g. Thomas 1952)。この急激な温度上昇は隕石の表面物質を熔融しつつ表面物質を剥がすため、アブレーションと称される。一般に fusion crust は、このアブレーションにより表面の鉱物を物理的に剥離しつつ非晶質化もたらしたと考えられている。EPMA による組成分析結果、fusion crust の基質の組成は他の Zone に産する enstatite とは異なる (表 6.1)。また、顕微 Raman 分光分析の結果、fusion crust の基質は Si-O 結合による Raman ピークを検出できず、スペクトル全体がブロードなアモルファスパターンを示していた。これらの結果は、fusion crust の基質がアブレーション時に enstatite を含む鉱物がガラス化したことを表す。よって、Zone 4 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、fusion crust 領域の経験した温度は enstatite の熔融温度を超す 1831 K 以上に達していたと考えられる。

Zone 3 の enstatite は赤色 CL を示し、CL スペクトルにおいて、650 nm 付近にスペクトルピークを有していた。また、顕微 Raman 分光分析の結果から Zone 3 の赤色 CL を示す enstatite は Cen だった。Zone 1 の enstatite に比べ、Zone 3 の enstatite は MnO および FeO 含有量が高い (表 6.1)。Enstatite において、 $Mn^{2+}$  イオンはアクチベーターイオンとしてはたらし、顕著な赤色 CL を示す (Garlick 1964; Steele 1988; Catalano et al. 2014)。この効果は著しく、 $Mn^{2+}$  イオンは数 10ppm 含有されると十分に発光することが知られている (Walker et al. 1989)。また、輝石の M1 席および M2 席は、どちらも  $Mn^{2+}$  イオンよりも  $Fe^{2+}$  イオンの方が席を占めやすい (Morimoto 1989)。Zone 3 は Zone 4 と隣接することから、大気圏突入のアブレーション時に、Zone 4 から伝導した熱の影響を受けている。Zone 1 および Zone

2 の enstatite と比べ、Zone 3 の enstatite は MnO および FeO 含有量が高いのは、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、基質からの Mn および Fe が Zone 3 の enstatite に取り込まれたためだと考えられる。また、Zone 3 は、Zone 1 と同様の鉱物および岩石組織を有し、Zone 3 に産する enstatite の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および CaO 含有量は Zone 1 の enstatite とほとんど変わらない。したがって、Zone 1 の enstatite と同じ青色 CL を示す enstatite がアブレーションの熱の伝導により赤色 CL を示す enstatite に変化したため、Zone 3 の赤色 CL 領域が形成されたと考える。

次に、Zone 3 における Oen  $\rightarrow$  Cen の相転移について考察する。Raman 分光分析の結果、Zone 3 に産する enstatite は Cen だった。一般に、enstatite は室温下で Oen は安定な鉱物相であり、Cen は準安定相である。室温下で Oen から Cen へ鉱物相が転移することは考えにくい。また、Zone 3 には plagioclase ( $\text{Ab}_{98}\text{An}_2$ ) が産出しなかったため、Zone 3 に伝導した熱は plagioclase の融点を超えていた可能性が高い。Plagioclase の融点付近には Oen  $\rightarrow$  Pen の相転移温度に達する。よって、Zone 3 の enstatite は大気圏突入時の熱で相転移を経験した可能性が高い。Enstatite の高温型多形には Pen および HT-Cen がある。また、enstatite の高温相から低温相への相転移については、enstatite の粒径によって相転移の結果が変化する。Pen の急冷実験において、出発物質に単結晶を用いた場合 (Smyth 1974)、常温で Cen のみが出現したが、出発物質に粉末を用いた場合 (Lee and Heuer 1987)、常温で Pen と Cen が共に出現した。また、Mielcarek et al. (2004) は、粒径によっては本来の相転移温度よりもはるかに低温で、Pen から Cen への相転移が開始されると報告しており、粒径が Pen の相転移に影響を与える可能性が示唆されている。Zone 3 の enstatite は約 30  $\mu\text{m}$  の大きさであり、Zone 1 および Zone 2 の enstatite (最大 150–200  $\mu\text{m}$ ) よりも小さい。そのため、Lee and Heuer (1987) の結果と同様に、Pen は enstatite の粒径が小さいほど残存しやすくなる。本研究で見出された Zone 3 の enstatite は Cen であることから、アブレーションの熱が伝導した際に、Oen から Pen あるいは HT-Cen に相転移していた可能性が高い。したがって、Zone 3 の enstatite は、大気圏突入時のアブレーションの熱が伝導し、Zone 1 と同じ青色 CL

を示す Oen を enstatite の高温相 (Pen あるいは HT-Cen) に相転移させ、地表へ落下後 Cen に再び相転移したと推察される。

Zone 2 の enstatite の多くは水色 CL を示し、400 nm 付近および 670 nm 付近にスペクトルピークを有していた。enstatite の CL スペクトルにおいて、400 nm 付近の発光強度は Zone 1 よりも Zone 2 の enstatite の方が高かった。一方、Zone 2 に産する enstatite の  $Mn^{2+}$  イオンによる発光強度は Zone 1 に産する enstatite とほとんど差がなかった (図 6.7d)。CL スペクトルの波形分離解析の結果、Zone 2 に産する enstatite は Zone 1 に産する enstatite よりも Al defect の発光成分が増加していた (図 6.7a および図 6.7b)。また、Raman 分光分析および CL スペクトル波形分離解析結果から、Zone 2 の enstatite は Oen と同定された。Zone 2 に産する enstatite は、Zone 1 に産する enstatite とほぼ同じ微量成分含有量を有し、Zone 1 同様の鉱物および岩石組織を有する。しかし、Zone 2 に産する enstatite の  $Al_2O_3$  含有量は Zone 1 の enstatite と差がほとんどないにもかかわらず (表 6.1)、Zone 2 に産する enstatite の Al defect の発光強度は増加していた。これらの結果は、Zone 2 の enstatite は Al defect の発光を除き Zone 1 の enstatite とほぼ同じ CL 特性を有する Oen であることを示している。さらに、Zone 2 は Zone 3 に隣接しており、大気圏突入時のアブレーションの熱が伝導している可能性が高い。このため、Zone 2 には Oen  $\rightarrow$  Pen に相転移する温度の熱が伝導していたと推察される。この熱の伝導により Zone 1 では enstatite 中の Al 不純物による構造欠陥は、地質時代を通して緩和し欠陥が結晶子外へ追い出すように一部解消したものの、Zone 2 では熱の伝導により Al が結晶子内に拡散し、再度 Oen に転移し構造欠陥密度が上昇したため Al defect による発光成分が増加し、水色 CL を示したと考えられればこれらを説明できる。Zone 1 の enstatite に比べ、Zone 2 の enstatite は FeO 含有量が低く、それ以外の組成にほとんど差は見られなかった (表 6.1)。Enstatite において、 $Fe^{2+}$  イオンはクエンチャーとしてはたらき、CL を抑制する (Geake and Walker 1967; Görgler and Liener 1968)。したがって、Zone 1 の enstatite と比べ、Zone 2 の enstatite の FeO 含有量が低いのは、大気圏突入時に生じたアブレーションの熱により基質が部分熔融し、基質内の Fe が Zone 3 お

よび Zone4 へ溶脱したことも考えられる。Fe<sup>2+</sup>イオンの溶脱により Fe<sup>2+</sup>イオンクエンチング効果が弱まると、Zone 1 の enstatite よりも強く発光するようになった可能性もある。

Y-86004 に視認された同心円状の CL 累帯構造は、大気圏突入時の熱の伝導を反映する可能性が高い。Y-86004 の Zone 1 に産する青色 CL Oen は、Zhang et al. (1996) で観察された隕石全体が青色 CL を示す結果と整合的だった。また、Y-86004 の岩石組織は fusion crust 領域を除いて同様の組織を有する。よって、Zone1 は大気圏突入前の鉱物組織を保存している可能性が高い。

#### 6.4.3. 大気圏突入時の熱履歴推定

6.4.2 において、Y-86004 に視認された同心円状の CL 累帯構造は大気圏突入時の熱によると推察された。そのため、隕石内部への熱伝導の推定を試みた。通常、物質内への熱伝導を推定する際は、物質の形状を考慮した熱伝導方程式に基づき解析する。本研究においても熱伝導方程式を用いて隕石表面からの熱伝導についてシミュレーションした。一般に隕石を火球として認識できる高度は上空 100 km 以上である。また、隕石の突入速度および突入角度により加熱時間は増減する。一般的な隕石の突入速度は 12–20 km/s (Bottke et al. 1994)、落下角度は斜め突入確率の高い 45° (Shoemaker 1962) といわれている。また、隕石が大気圏に突入した際に大気との摩擦による急激な加熱のため、発光しながら落下する。この時間は 10 数秒といわれている (Sears 1975)。本研究では隕石の落下する高度を上空 100 km、隕石の突入角度を 45°と仮定した。

隕石が地球の大気圏へ突入した際、隕石表面はアブレーションされながら剥がれていく。Carslaw and Jaeger (1959) および Melcher (1979) はアブレーションを考慮した熱伝導方程式 (1) を考案した。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{v_w}{k} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{1}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (1)$$



(1) 式は、無限遠の板を仮定している。(1) 式の各項については、 $x$  は隕石表面からの距離、 $T$  はある位置での温度、 $v_w$  はアブレーション速度、 $k$  は熱拡散率を意味する。この式によって得られた L5 および H5 に分類される普通コンドライトの温度プロファイルは、熱ルミネッセンス (thermoluminescence: TL) 測定により得られた隕石の温度プロファイルと一致することが確認されている (Sears 1975; Melcher 1979)。(1) 式が定常状態で  $\partial T / \partial t = 0$  となると仮定して (1) 式を解いた。その結果は (2) 式になった。

$$T = T_m + T_0 e^{-\frac{v_w}{k}x} \quad (2)$$

(2) 式は、 $T$  はある位置での温度 (K)、 $T_m$  は媒質の温度 (K)、 $T_0$  は隕石表面の温度 (K)、 $v_w$  はアブレーション速度 (m/s)、 $k$  は熱拡散率 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )、 $x$  は隕石表面からの距離 (m) を表す。本研究では隕石の落下する高度を上空 100 km を仮定しており、その高度での媒質の温度  $T_m$  は 193 K である (Rawer 1984)。熱拡散率  $k$  を  $1.53 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$  (Kobayashi 1974) に設定した。(2) 式は隕石表面の温度  $T_0$  およびアブレーション速度  $v_w$  に任意の値を決定する必要がある。本研究では、隕石表面の温度  $T_0$  を enstatite の融点である 1831 K (Gasparik 1990) および Thomas (1952) で得られているシミュレーション結果である 3000 K と仮定した。(2) 式をもとにアブレーション速度を変化させて温度プロファイルを各々作成した (図 6.8 および図 6.9)。

隕石表面の温度  $T_0$  を enstatite の融点である 1831 K と仮定した時の温度プロファイルを 図 6.8 に示す。図中の縦の補助線は各 Zone の境界を表し、横の補助線は enstatite の高温相の相転移温度を意味する。隕石内部の温度は、アブレーション速度が高いほど媒質の温度になりやすい。反対に、隕石内部の温度は、アブレーション速度が遅いほど媒質の温度になりにくい。Oen  $\rightarrow$  Pen の相転移は約 1248 K、enstatite の融点は約 1831 K (Gasparik 1990) であることから、Pen に相転移した可能性のある Zone 2 は 1248 K、Pen あるいは HT-Cen

に相転移したと考えられる Zone 3 は 1831 K 以下の温度に達したはずである. 図 6.8 の Zone 3 に注目すると, アブレーション速度が 2 mm/s 以上の場合, Pen への相転移が起こりうるが, 1248 K 以上の熱は隕石表面から約 450  $\mu\text{m}$  しか伝導しない. 一方, アブレーション速度が 1 mm/s 以下の場合, enstatite の融点以上の熱が伝導する. アブレーション速度が 1 mm/s の場合, 隕石内部に 1831 K 以下の熱が伝導することから, Oen から Pen あるいは HT-Cen への相転移も起こる可能性がある.

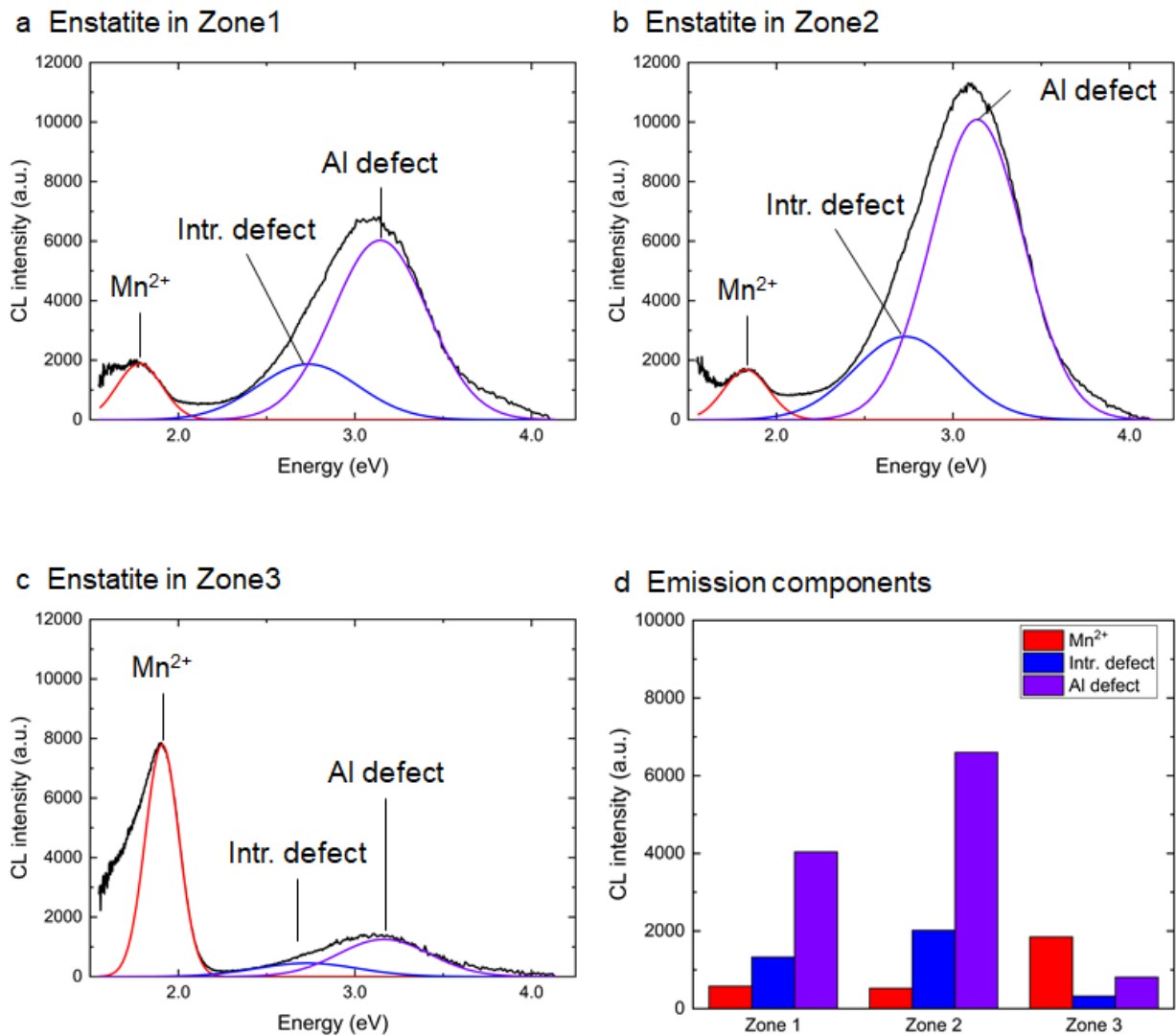
一方, 図 6.8 の Zone 2 に注目すると, 1 mm/s 以下の場合, Zone 2 を通して Pen への相転移温度以上の熱が伝導することから, Pen への相転移も起こる可能性がある. 隕石の大きさが限られていることおよび落下時間が 10 秒数しかないこと, fusion crust 領域は約 80  $\mu\text{m}$ , 赤色発光領域は約 100  $\mu\text{m}$ , 水色発光領域は約 700  $\mu\text{m}$  であることから, アブレーション速度が 1 mm/s の場合, CL 分析の結果とおおむね一致する. 先行研究において, 普通コンドライトに分類される Kirin 隕石 (H5) の場合, アブレーション速度は 0.5 mm/s と考えられている (Melcher 1979). また鉄隕石に分類される Tawallah Valley および Wedderburn の場合, アブレーション速度は約 1.8 mm/s と推測されている (Lovering et al. 1960). 本研究で得られたシミュレーション結果は先行研究で得られた結果と調和的と考える. したがって, 隕石が大気圏に突入した際のアブレーション速度が 1 mm/s のとき, アブレーションの熱により本試料の CL 累帯構造が形成されたと示唆された.

Thomas (1952) を参考に隕石表面の温度  $T_0$  を 3000 K と仮定した時の温度プロファイルを作成した (図 6.9). Enstatite の融点を仮定したシミュレーションと比較し, Zone 3 に注目すると, アブレーション速度が 1 mm/s 以下の場合, Zone 1 まで融点を超える熱が伝導する. 1 mm/s を超えるアブレーション速度の場合, 隕石内部に enstatite の融点未満の熱が伝導することから, Oen から Pen あるいは HT-Cen に相転移する可能性がある. しかし, 相転移を起こしうる熱は Zone 2 の半分ほどしか伝導しない. 隕石の大きさが限られていることおよび落下時間が 10 秒数しかないこと, fusion crust 領域は約 80  $\mu\text{m}$ , 赤色発光領域は約 100  $\mu\text{m}$ , 水色発光領域は約 700  $\mu\text{m}$  であることから, 隕石表面の温度  $T_0 = 3000$  K の場

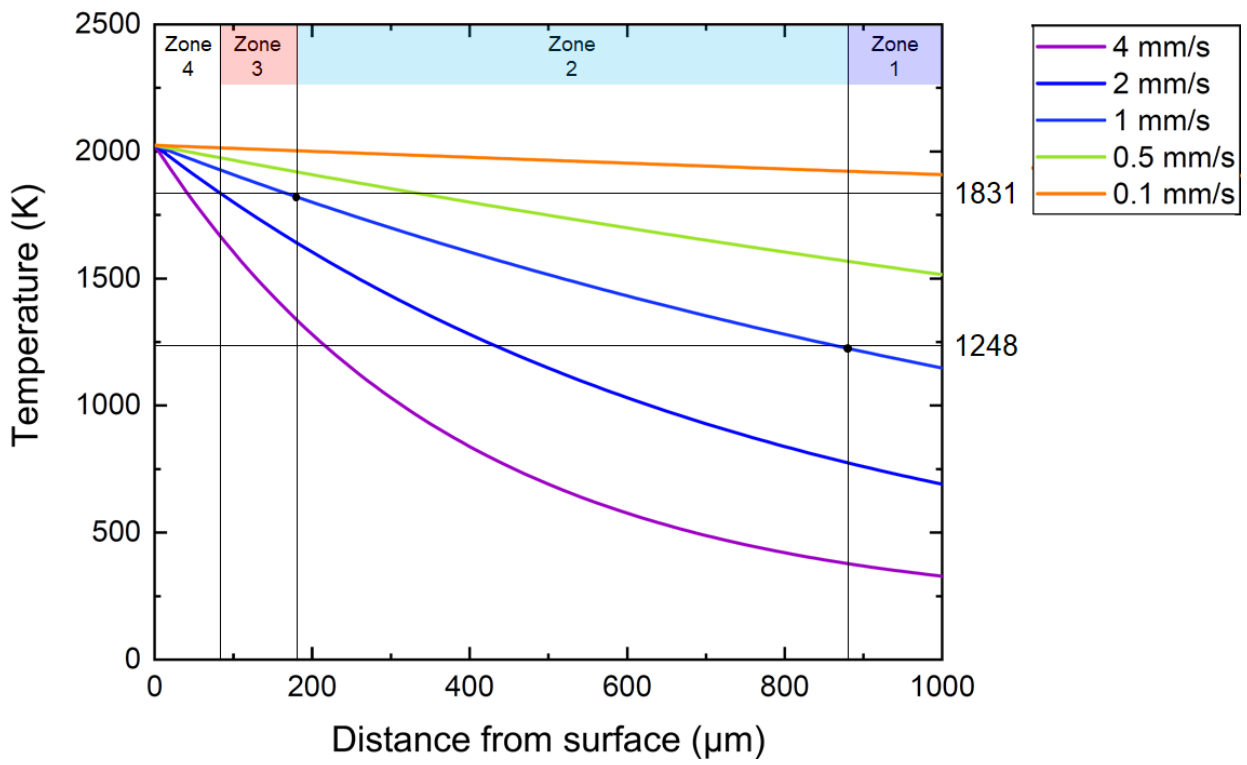
合、いずれのアブレーション速度も先行研究および CL 累帯構造の結果と合わなかった。おそらく、隕石の表面温度が 3000 K だった場合、隕石内部は enstatite だけでなく、他の不透明鉱物も溶融する高温状態になるため CL 分析の結果と合わなかったと考えられる。よって、Y-86004 隕石表面温度を enstatite の融点を仮定した本研究のシミュレーションがおおむね正しいことを示唆している。

## 6.5. まとめ

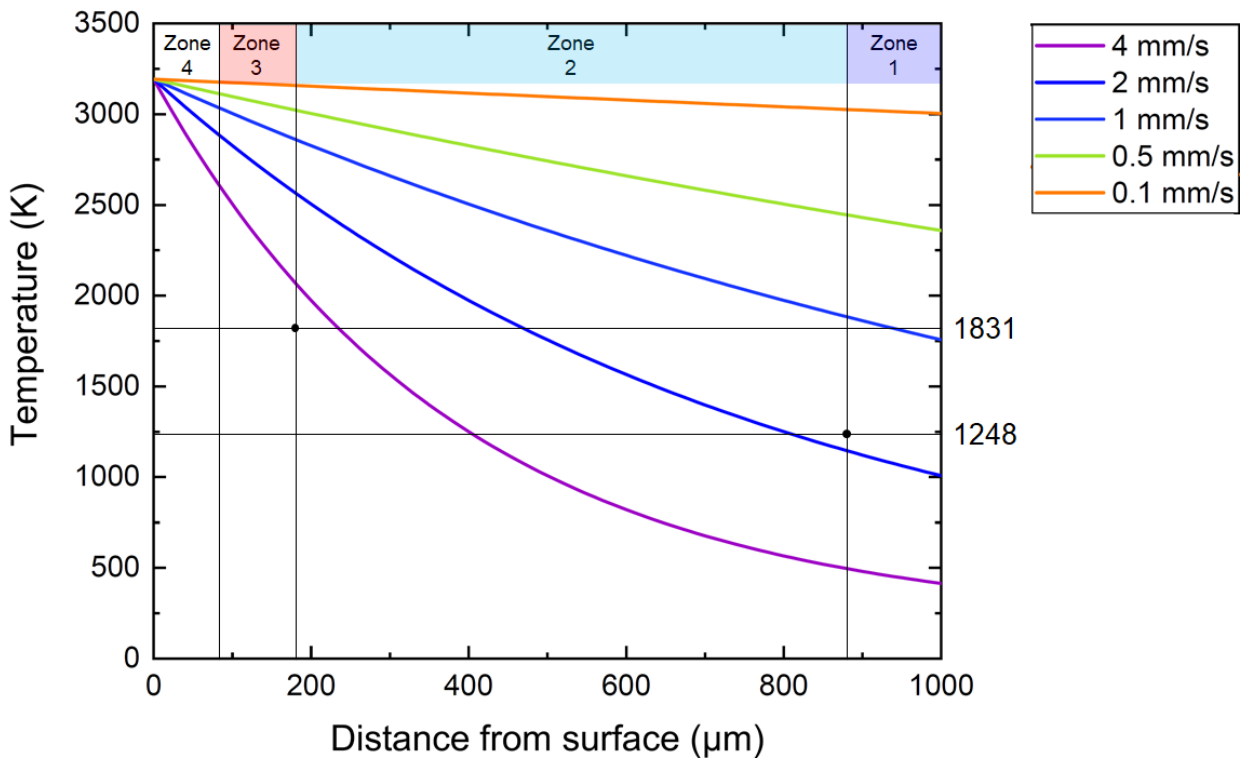
隕石内部への熱伝導をシミュレーションした結果、隕石の表面温度が enstatite の融点 (1831 K) のとき、アブレーション速度が 1 mm/s であれば、ヤマト隕石 (Yamato 86004) に見出された CL 累帯構造を形成できると推察された。したがって、この CL 累帯構造は大気圏突入時に形成された熱構造を記録していると考えられる。Y-86004 の CL 累帯構造は中心から外側に向かって、enstatite の発光色の違いにより青色 (Zone 1)、水色 (Zone 2)、赤色 (Zone 3)、無発光 (Zone 4) の 4 領域から構成されている。CL スペクトルの波形分離解析した結果、Zone 1 および Zone 2 の enstatite は Oen、Zone 3 の enstatite は Cen の結晶相をもつ。Enstatite の転移温度から、CL 累帯構造は大気圏突入時のアブレーション (Zone 4) およびその熱が隕石内部に伝導した (Zone 3 ならびに Zone 2) ことで形成されたと推察される。Zone 1 は隕石形成時のメルトから結晶化した元の鉱物組織を残しており、アブレーションの熱は伝導していない



☒ 6.7 Deconvolution of CL spectra for (a) blue CL enstatite in Zone 1, (b) light-blue CL enstatite in Zone 2 and (c) red CL enstatite in Zone 3 in energy units by a Gaussian curve fitting. (d) CL intensities of emission components of enstatite in each zone.



☒ 6.8 Comparison of theoretical temperature profiles when the surface temperature assumed at 1831 K.



☒ 6.9 Comparison of theoretical temperature profiles when the surface temperature assumed at 3000 K.

## 7. CLによるマグネシウム珪酸塩鉱物中の放射線損傷の評価

### 7.1. はじめに

鉱物を対象とした放射線損傷の評価には OSL や電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) などの手法が利用されてきた (e.g. Botis et al. 2005; Vajjapurkar and Bhatnagar 1993). これらの手法は、結晶内の放射線損傷に起因する格子欠陥を鋭敏に検出することが可能なため、現在では放射線量計や地質年代測定にも応用されつつある (Marshall 1988; Gaft et al., 2005).

鉱物の CL を利用した放射線損傷評価の研究は、主に quartz および feldspar を対象になされている (e.g. Owen 1988; Komuro et al. 2002; Krickl et al. 2008; King et al. 2011; Okumura et al. 2008; Kayama et al. 2011a, b, 2013a, 2014). Quartz では約 1.91 eV (650 nm), albite では約 1.86 eV (666 nm), alkali-feldspar では約 2.09 eV (593 nm) に He<sup>+</sup>イオン照射量に依存する欠陥中心が見出されてきた. これらの先行研究のほとんどは、自然放射線核種である <sup>238</sup>U ならびに <sup>232</sup>Th の崩壊により生成された α 粒子のエネルギーを模擬した He イオンを鉱物へ照射し、その放射線損傷効果を評価している. 例えば、4.0MeV の He<sup>+</sup>イオンを照射した際、照射量増加に伴い quartz の約 1.91 eV (650 nm), albite の約 1.86 eV (666 nm), alkali-feldspar の約 2.09 eV (593 nm) の発光強度は増加する (e.g. Kayama et al. 2011a). これらの鉱物には He<sup>+</sup>イオンの照射量に依存する欠陥中心が報告されており、放射線誘起欠陥 (radiation-induced defect: RID) に帰属されている (Okumura et al. 2008; Kayama et al. 2011a, b). 実際に quartz や feldspar は zircon などの放射性鉱物を随伴していることがあり、例えば quartz の場合、母結晶の CL は発光強度の弱い赤色 CL を示すが、放射性鉱物に隣接している部分は比較的発光強度の高い黄-橙色 CL を発現している (Owen 1988; Krickl et al. 2008). 放射性鉱物に接する quartz は、隣接していない quartz と比較して約 650 nm の発光強度が増加していることが確認されている (Krickl et al. 2008). これは、α 粒子によって Si-O 結合が切断されることにより非架橋酸素正孔中心 (non-bridging oxygen hole center) 欠陥を形成したためである. 先行研究において、イオン照射した quartz は CL 発光強度とイオ

ン照射量との間に良い相関を示す。しかし、その線量応答は試料依存性を示すことも明らかになっている。このため、quartz の CL を放射線量計に直接応用できない (Okumura et al. 2008; Kayama et al. 2014)。

マグネシウム珪酸塩鉱物に属する enstatite および forsterite は、地殻の火成岩、堆積岩、変成岩および惑星間物質にも普遍的に存在する造岩鉱物である。地殻および惑星間物質に産する一般的な enstatite および forsterite は CL を示さない。しかし、炭素質コンドライト、非平衡普通コンドライト、E-コンドライトおよびオーブライトに産する enstatite ならびに forsterite は赤色、青色など多様な CL を示すことが知られている (e.g. Steele et al. 1985; Keil 1968)。堆積岩や変成岩中の enstatite および forsterite は zircon などの放射性鉱物を隣接する場合があります。また隕石中のこれら鉱物が宇宙空間で高線量の放射線を被曝することを想定すると、enstatite や forsterite などのマグネシウム珪酸塩鉱物は放射線損傷に伴う構造欠陥など被曝履歴を記録していると考えられる。しかし、未だこの分野の研究はほとんどない現状から、CL は放射線誘起構造欠陥を検出可能なことを勘案すると、新たにこれら鉱物の被曝放射線量などを評価できる可能性が示唆される。

したがって、本研究では、CL 顕微鏡法および CL 分光法を用いて、 $^{238}\text{U}$  ならびに  $^{232}\text{Th}$  の崩壊により生成された  $\alpha$  粒子のエネルギーに相当する  $\text{He}^+$  イオンをマグネシウム珪酸塩鉱物に照射し、発現する CL 特性の詳細を明らかにすることにより、これら鉱物への放射線損傷効果の定量的評価を試みた。この成果は、放射線量計の開発などの基礎研究に貢献できると考える。

## 7.2. 試料

本研究では、Highland 体の高変成度の変成堆積物に由来する漂砂鉱床から採取された Sri Lanka 産 Oen (TEn3)、アルカリ olivine 玄武岩中の超苦鉄質包有物に産する Tanzania 産 Oen (TEn5)、olivine 玄武岩中に産する Myanmar 産の forsterite (Fo-Nat)、さらに Molecular Technology GmbH 社製の合成 forsterite (Fo-Syn) を  $\text{He}^+$  イオン照射実験に用いた。使用した



enstatite および forsterite の化学組成および微量元素の値は表 7.1 にまとめている。Enstatite および forsterite の単結晶を、c 軸に対して垂直に切断し  $10 \times 10 \times 1$  mm の大きさの平板試料とした。試料表面は  $1 \mu\text{m}$  のダイヤモンドペーストにより鏡面研磨した。

$\text{He}^+$  イオン照射は国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所イオン照射研究施設にて実施した。 $\text{He}^+$ イオン照射にはタンデム加速器 (3M-tandem ion accelerator) を使用した。 $\text{He}^+$ イオンは鏡面研磨した平板試料面に対し垂直に照射した。 $\text{He}^+$ イオンの加速エネルギーを  $4.0 \text{ MeV}$ 、ビーム電流を  $\sim 200 \text{ nA}$  の条件に設定した。 $4.0 \text{ MeV}$  の加速エネルギーは、 $^{238}\text{U}$  および  $^{232}\text{Th}$  の崩壊時の  $\alpha$  粒子のエネルギーに相当する。試料への  $\text{He}^+$ イオン照射量は、TEn3 および TEn5 の場合  $4.62 \times 10^{-4}$  から  $1.60 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$  までの 4 段階、Fo-Nat の場合  $3.02 \times 10^{-5}$  から  $6.84 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  までの 9 段階、Fo-Syn の場合  $7.51 \times 10^{-5}$  から  $7.18 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  までの 10 段階の線量に設定した。各試料への具体的な照射量は表 7.2 にまとめている。また、比較のため  $\text{He}^+$ イオンを照射していない試料も併せて使用した。 $\text{He}^+$ イオンを照射した試料と区別するため、 $\text{He}^+$ イオン未照射試料には記号として 0 を付けた。例えば、Fo-Syn-0 は、 $\text{He}^+$ イオン未照射の合成 forsterite 試料を意味する。線量の増加に伴い、試料名に振った番号は大きくした。例えば、Fo-Syn-1 は  $\text{He}^+$ イオンを照射した合成 forsterite 試料を、Fo-Syn-10 は最大線量の  $\text{He}^+$  イオンを照射した合成 forsterite 試料を意味する。

$\text{He}^+$ イオン照射試料はそれぞれ  $10 \times 2 \times 1$  mm の大きさに切断し、照射断面を表面に露出させ、エポキシ樹脂で埋包した。この処理試料を #400 の耐水性研削パッド、#1500, #3000, #6000 のカーボランダム研磨剤、 $3 \mu\text{m}$  および  $1 \mu\text{m}$  の diamond ペーストにより研削・研磨した。研磨試料は、日本電子社製炭素蒸着装置 (JEE-400) により試料表面に  $20 \text{ nm}$  厚の炭素を蒸着した。

表 7.1 Chemical compositions with elements analyses as an average of five analyses of the enstatite and forsterite for He<sup>+</sup> ion implantation experiments by EPMA and LA-ICP-MS. n.d.: not detected.

Sample No.	TEn3	TEn5	Fo-Nat	Fo-Syn	wt.%
SiO <sub>2</sub>	58.84	59.65	40.80	41.34	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.29	0.47	0.02	0.02	
FeO	0.27	0.67	1.00	n.d.	
MgO	39.31	39.02	57.90	58.47	
CaO	0.13	0.19	0.02	n.d.	
Total	99.84	100.0	99.74	99.83	
Ti	64	38	20	n.d.	ppm
Mn	30	555	114	n.d.	

表 7.2 Samples and conditions for He<sup>+</sup> ion implantation.

Sample No.	Dose density (C/cm <sup>2</sup> )	Sample No.	Dose density (C/cm <sup>2</sup> )	Sample No.	Dose density (C/cm <sup>2</sup> )
Natural enstatite					
TEn3-0	Unimplanted	Fo-Nat-0	Unimplanted	Fo-Syn-0	Unimplanted
TEn3-1	4.62 × 10 <sup>-4</sup>	Fo-Nat-1	3.02 × 10 <sup>-5</sup>	Fo-Syn-1	7.51 × 10 <sup>-5</sup>
TEn3-2	2.54 × 10 <sup>-3</sup>	Fo-Nat-2	9.13 × 10 <sup>-5</sup>	Fo-Syn-2	1.45 × 10 <sup>-4</sup>
TEn3-3	7.18 × 10 <sup>-3</sup>	Fo-Nat-3	1.78 × 10 <sup>-4</sup>	Fo-Syn-3	2.92 × 10 <sup>-4</sup>
TEn3-4	1.60 × 10 <sup>-2</sup>	Fo-Nat-4	3.85 × 10 <sup>-4</sup>	Fo-Syn-4	4.62 × 10 <sup>-4</sup>
Natural forsterite					
		Fo-Nat-5	1.09 × 10 <sup>-3</sup>	Fo-Syn-5	1.27 × 10 <sup>-3</sup>
		Fo-Nat-6	1.61 × 10 <sup>-3</sup>	Fo-Syn-6	1.85 × 10 <sup>-3</sup>
		Fo-Nat-7	2.28 × 10 <sup>-3</sup>	Fo-Syn-7	2.41 × 10 <sup>-3</sup>
		Fo-Nat-8	2.95 × 10 <sup>-3</sup>	Fo-Syn-8	2.94 × 10 <sup>-3</sup>
		Fo-Nat-9	6.84 × 10 <sup>-3</sup>	Fo-Syn-9	6.78 × 10 <sup>-3</sup>
				Fo-Syn-10	7.18 × 10 <sup>-3</sup>

## 7.3. 結果

### 7.3.1. Enstatite

#### 7.3.1.1. カラーCL 像観察

He<sup>+</sup>イオンを最大照射した enstatite 試料のカラーCL 像を図 7.1a および図 7.1b に示す。なお、He<sup>+</sup>イオンの照射方向を図 7.1 中に矢印で示した。TEn3-4 は試料断面に幅約 12 μm の暗い紫色 CL ゾーンがみられた (図 7.1b)。図 7.1b の画像右側の母結晶は均一な紫色発光を示した。He<sup>+</sup>イオンを照射した他の enstatite 試料 (TEn3-1 から TEn3-3) にも同様の幅約 12 μm の暗い紫色 CL ゾーンがみられた。

TEn5-4 は試料断面に幅約 12 μm の暗い赤色 CL ゾーンがみられた (図 7.1a)。図 7.1a の画像右側の母結晶は均一な赤色発光を示す。He<sup>+</sup>イオンを照射した他の enstatite 試料 (TEn5-1 から TEn5-3) にも同様の幅約 12 μm の暗い赤色 CL ゾーンがみられた。

#### 7.3.1.2. SEM-CL 像観察

He<sup>+</sup>イオンを照射した enstatite 試料の SEM 像および SEM-CL 像を図 7.2a–図 7.2d に示す。なお、He<sup>+</sup>イオンは図 7.2a–図 7.2d の矢印の方向から照射した。TEn3-4 は試料断面に幅 12–14 μm のクエンチングした消光ゾーンがみられた (図 7.2b)。本研究において使用している“クエンチング”という用語は、He<sup>+</sup>イオン未照射領域の発光強度と比較して消光を示すことを表している。He<sup>+</sup>イオンを照射した他の enstatite 試料 (TEn3-1 から TEn3-3) にも同様の消光ゾーンがみられた。図 7.2b の画像右側の母結晶は均一な比較的強い発光を示した。また、He<sup>+</sup>イオン未照射および照射試料の SEM 像には、He<sup>+</sup>イオン照射に起因する変化は認められなかった (図 7.2a)。He<sup>+</sup>イオンの照射量増加に伴い TEn3 に見られた消光ゾーンの発光強度は減少した。

TEn5-4 の試料断面には幅 12–14 μm の消光ゾーンがみられた (図 7.2d)。図 7.2d の画像右側の母結晶は均一な比較的強い発光を示す。He<sup>+</sup>イオンを照射した他の enstatite 試料 (TEn5-1 から TEn5-3) にも同様の幅 12–14 μm の消光ゾーンがみられた。また、He<sup>+</sup>イオ

ン未照射試料および He<sup>+</sup>イオン照射試料の SEM 像には、He<sup>+</sup>イオン照射に起因する変化は認められなかった (図 7.2c)。He<sup>+</sup>イオンの照射量増加に伴い TEn5 に見られた消光ゾーンの発光強度は減少した。

#### 7.3.1.3. CL スペクトル

He<sup>+</sup>イオン照射領域および未照射領域の enstatite の CL スペクトルを図 7.3a および図 7.3b に示す。TEn3-0 および TEn3-4 の enstatite は青色領域の 400 nm 付近および赤色領域の 670 nm 付近にブロードなスペクトルピークを示した (図 7.3a)。He<sup>+</sup>イオンの照射量増加に伴い 400 nm 付近および 670 nm 付近の発光強度ともに減少した。TEn5-0 および TEn5-4 の enstatite は、TEn3 と同様に 400 nm 付近および 670 nm 付近にブロードなスペクトルピークを示した (図 7.3b)。また、He<sup>+</sup>イオンの照射量増加に伴い 400 nm 付近および 670 nm 付近の発光強度は減少した。

#### 7.3.1.4. CL 線分析

He<sup>+</sup>イオンを照射した enstatite 試料の CL 線分析結果を図 7.4a および図 7.4b に示す。なお、CL 線分析における発光強度取得は、図 7.2b および図 7.2d に白線で示した 20 μm 間を照射表面から深度方向に向かって 0.5 μm 間隔で実施した。TEn3-4 の場合も同様に、発光強度は He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 12 μm まで減少した。約 12 μm 以深では、発光強度は急激に増加し、母結晶の発光強度と同程度まで増加した (図 7.4a)。

TEn5-4 の場合、発光強度は He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 12 μm まで減少した。約 12 μm 以深では、発光強度は急激に増加し、母結晶の発光強度と同程度まで増加した (図 7.4b)。

#### 7.3.1.5. Raman スペクトルおよび Raman 線分析

He<sup>+</sup>イオンを照射した enstatite 試料について、He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 12 μm の位置および未照射領域の Raman スペクトルを測定した。TEn3-4 の場合、波数 344, 665, 687, 1013,

1034  $\text{cm}^{-1}$  に主要な Raman スペクトルピークがみられた (図 7.5a).  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約 12  $\mu\text{m}$  の Raman スペクトルと母結晶の Raman スペクトルを比較すると, 各 Raman スペクトルピークの強度が減少し, Raman スペクトルのバックグラウンドは増加した.

TEn5-4 の場合, 波数 344, 665, 687, 1013, 1034  $\text{cm}^{-1}$  に主要な Raman スペクトルピークがみられた (図 7.5b).  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約 12  $\mu\text{m}$  での Raman スペクトルと母結晶の Raman スペクトルを比較すると, 各 Raman スペクトルピークの強度が減少し, Raman スペクトルのバックグラウンドは増加した.

$\text{He}^+$ イオンを照射した enstatite 試料の Raman 線分析結果を図 7.6a および図 7.6b に示す. なお, Raman 線分析における強度取得は, 図 7.2b および図 7.2d の白線で示した 20  $\mu\text{m}$  間を照射表面から深度方向に向かって 1  $\mu\text{m}$  間隔で実施した. 分析位置は CL 線分析と同じにした. TEn3-4 の場合, 主要な Raman ピークの強度は  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約 13  $\mu\text{m}$  で最小になった. 照射表面から約 14  $\mu\text{m}$  以深では, 主要な Raman ピークの強度は母結晶の発光強度と同程度まで増加した (図 7.6a).

TEn5-4 の場合, 主要な Raman ピークの強度は  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約 11  $\mu\text{m}$  で最小になった. 照射表面から約 12  $\mu\text{m}$  以深では, 主要な Raman ピークの強度は母結晶の発光強度と同程度まで増加した (図 7.6b).

## 7.3.2. forsterite

### 7.3.2.1. カラーCL 像観察

$\text{He}^+$ イオンを照射した forsterite 試料のカラーCL 像を図 7.7a および図 7.7b に示す. なお,  $\text{He}^+$ イオンの照射方向を図 7.7a および図 7.7b 中に矢印で示す. Fo-Nat-9 は試料断面に幅約 12  $\mu\text{m}$  の暗い赤-橙色 CL ゾーンがみられた (図 7.7a). 図 7.7a の画像右側の母結晶は均一な赤色発光を示した.  $\text{He}^+$ イオンを照射した他の forsterite 試料 (Fo-Nat-1 から Fo-Nat-8) にも同様の幅約 12  $\mu\text{m}$  の暗い赤-橙色 CL ゾーンがみられた.

Fo-Syn-10 は試料断面に幅約 12  $\mu\text{m}$  の淡黄色 CL ゾーンがみられた (図 7.7b). 図 7.7b の

画像右側の母結晶は均一な紫色発光を示した。Fo-Syn-10 の淡黄色 CL ゾーン中には幅約 3  $\mu\text{m}$  の明るい黄色 CL ゾーンを認めた (図 7.7b)。He<sup>+</sup>イオンを照射した他の forsterite 試料 (Fo-Syn-1 から Fo-Syn-9) 断面にも同様の幅約 12  $\mu\text{m}$  の淡黄色 CL ゾーンがみられた。

### 7.3.2.2. SEM-CL 像観察

He<sup>+</sup>イオンを照射した forsterite 試料の SEM 像および SEM-CL 像を図 7.8a–図 7.8d に示す。なお、He<sup>+</sup>イオンは図 7.8a–図 7.8d の矢印の方向から照射した。Fo-Nat-9 は試料断面に幅 12–14  $\mu\text{m}$  のセンシタイジングした発光ゾーンがみられた (図 7.8b)。本研究において使用している“センシタイジング”という用語は He<sup>+</sup>イオン未照射領域の発光強度と比較して増感を示すことを表している。図 7.8b の画像右側の母結晶は均一な比較的弱い発光を示した。さらに、Fo-Nat-9 において、センシタイジングした発光ゾーン中に幅約 2  $\mu\text{m}$  の暗線がみられた (図 7.8b)。また、He<sup>+</sup>イオン未照射および照射試料の SEM 像には、He<sup>+</sup>イオン照射に起因する変化は見られなかった (図 7.8a)。

Fo-Syn-10 は試料断面に幅 12–14  $\mu\text{m}$  のセンシタイジングした発光ゾーンがみられた (図 7.8d)。図 7.8d の画像右側の母結晶は均一な比較的弱い発光を示した。さらに、Fo-Syn-10 において、センシタイジングした発光ゾーン中に幅約 3  $\mu\text{m}$  の暗線がみられた (図 7.8d)。また、He<sup>+</sup>イオン未照射試料および He<sup>+</sup>イオン照射試料の SEM 像には、He<sup>+</sup>イオン照射に起因する変化は見られなかった (図 7.8c)。

### 7.3.2.3. CL スペクトル

He<sup>+</sup>イオン照射および未照射領域の forsterite の CL スペクトルを図 7.9a および図 7.9b に示す。Fo-Nat-0 および Fo-Nat-9 の forsterite は 380 nm 付近および 640 nm 付近にブロードなスペクトルピークを示した (図 7.9a)。さらに、He<sup>+</sup>イオン未照射試料に比べ、He<sup>+</sup>イオンを照射した試料 (Fo-Nat-1 から Fo-Nat-9) は、550 nm 付近の発光強度が増加していた。He<sup>+</sup>イオンの照射量増加に伴い 380 nm 付近および 640 nm 付近の発光強度は減少した。一方、He<sup>+</sup>

イオンの照射量増加に伴い 550 nm 付近の発光強度は増加した。

Fo-Syn-0 および Fo-Syn-10 の forsterite は 380 nm 付近にブロードなスペクトルピークを示した (図 7.9b)。さらに, He<sup>+</sup>イオン未照射試料に比べ, He<sup>+</sup>イオンを照射した試料 (Fo-Syn-1 から Fo-Syn-10) は, 550 nm 付近の発光強度が増加していた。He<sup>+</sup>イオンの照射量増加に伴い 380 nm 付近, 550 nm 付近, 640 nm 付近の発光強度は増加した。

#### 7.3.2.4. CL 線分析

He<sup>+</sup>イオンを照射した forsterite 試料の CL 線分析結果を図 7.10a および図 7.10b に示す。なお, CL 線分析における強度取得は, 図 7.8b および図 7.8d に白線で示した 20 μm 間を照射表面から深度方向に向かって 0.5 μm 間隔で実施した。Fo-Nat-9 の場合, 発光強度は He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 12 μm まで増減を繰り返しながら減少した。その後, 約 12 μm から約 13 μm までの間, 発光強度は増加した。約 13 μm 以深では, 発光強度母結晶の発光強度と同程度まで減少した (図 7.10a)。

Fo-Syn-10 の場合, 発光強度は He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 12 μm まで増減を繰り返しながら減少した。その後, 約 12 μm から約 13 μm までの間, 発光強度は増加した。約 13 μm 以深では, 発光強度母結晶の発光強度と同程度まで急激に減少した (図 7.10b)。

#### 7.3.2.5. Raman スペクトルおよび Raman 線分析

He<sup>+</sup>イオンを照射した forsterite 試料について, He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 12 μm の位置および未照射領域の Raman スペクトルを測定した。Fo-Nat-9 の場合, 波数 825 および 857 cm<sup>-1</sup> に主要な Raman スペクトルピークがみられた (図 7.11a)。He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 12 μm の Raman スペクトルと母結晶の Raman スペクトルを比較すると, He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 12 μm の Raman スペクトルは, 各 Raman スペクトルピークの強度が減少し, Raman スペクトルのバックグラウンドは増加した。

Fo-Syn-10 の場合, 波数 825 および 857 cm<sup>-1</sup> に主要な Raman スペクトルピークがみられ



た (図 7.11b).  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約  $12\ \mu\text{m}$  の Raman スペクトルと母結晶の Raman スペクトルを比較すると,  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約  $12\ \mu\text{m}$  の Raman スペクトルは, 各 Raman スペクトルピークの強度が減少し, Raman スペクトルのバックグラウンドは増加した.

$\text{He}^+$ イオンを照射した forsterite 試料の Raman 線分析結果を図 7.12a および図 7.12b に示す. なお, Raman 線分析は図 7.8b および図 7.8d の白線で示した  $20\ \mu\text{m}$  間を照射表面から深度方向に向かって  $0.5\ \mu\text{m}$  間隔で実施した. 分析位置は CL 線分析と同じ場所にした. Fo-Nat-9 の場合, 主要な Raman ピークの強度は  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約  $12\ \mu\text{m}$  の位置で最小になった.  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約  $12\ \mu\text{m}$  以深では, 主要な Raman ピークの強度は母結晶の発光強度と同程度まで増加した (図 7.12a).

Fo-Syn-10 の場合, 主要な Raman ピークの強度は  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約  $12\ \mu\text{m}$  の位置で最小になった.  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約  $12\ \mu\text{m}$  以深では, 主要な Raman ピークの強度は母結晶の発光強度と同程度まで増加した (図 7.12b).

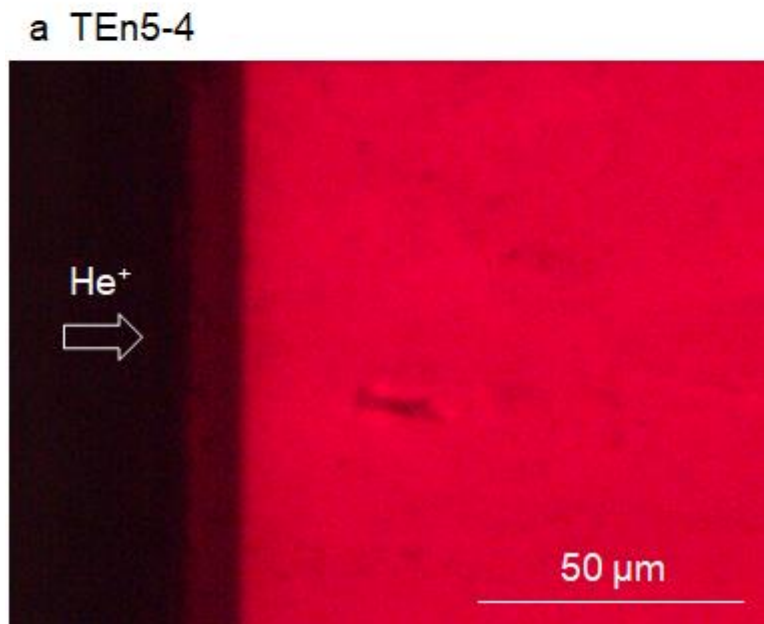
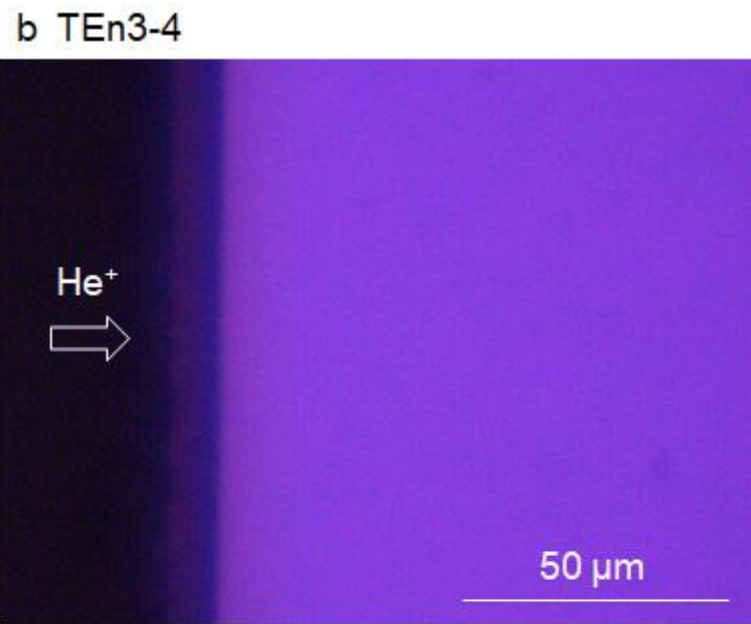
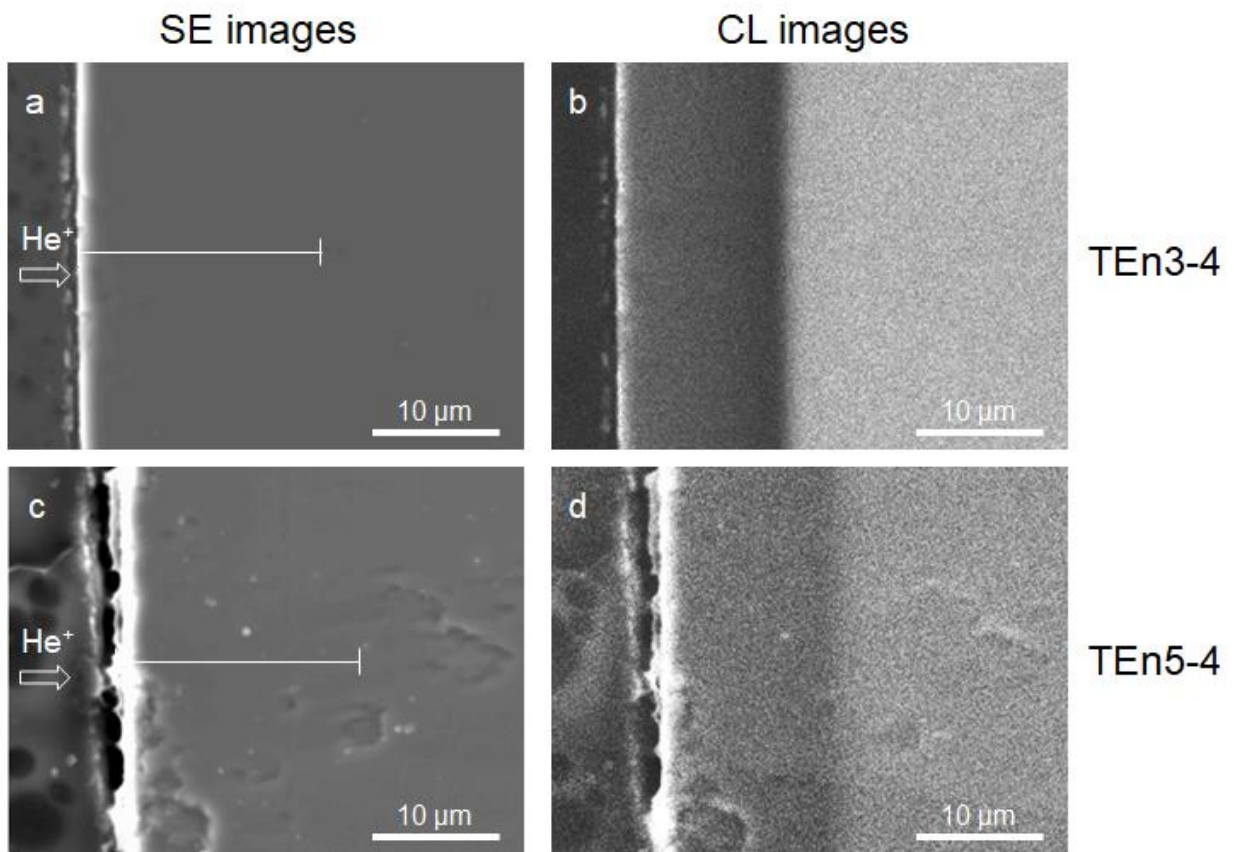
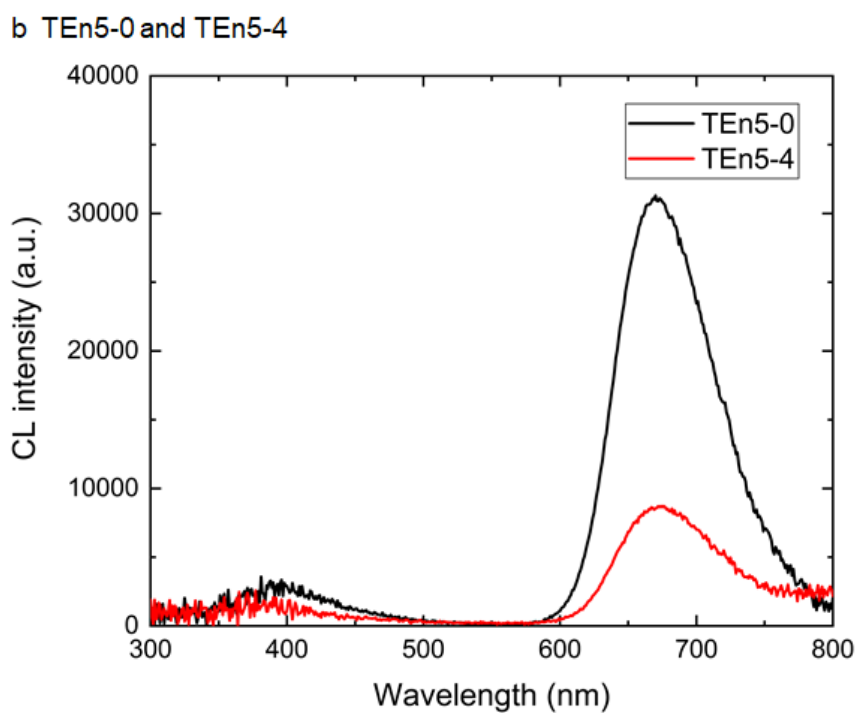
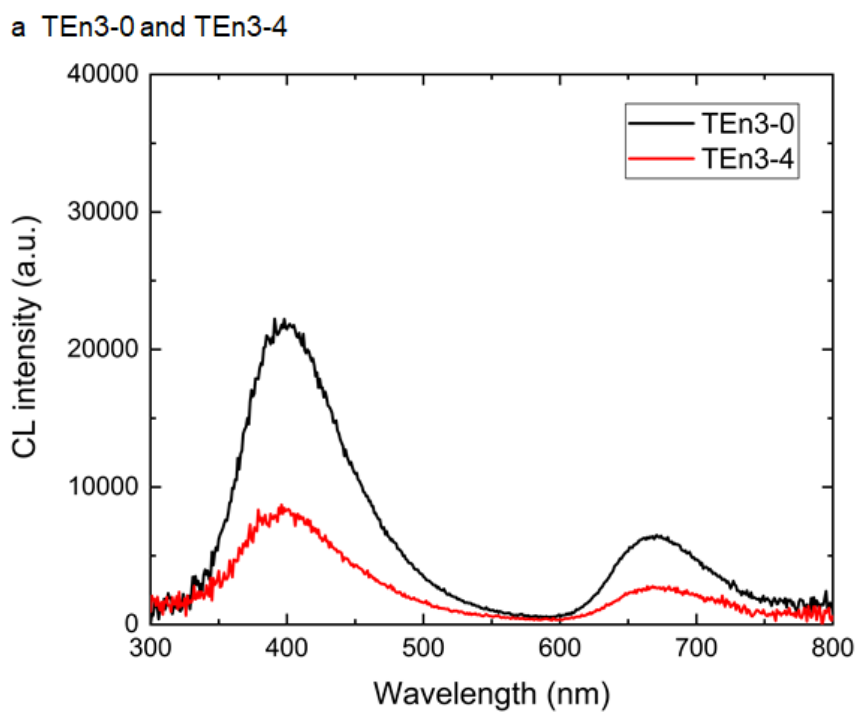


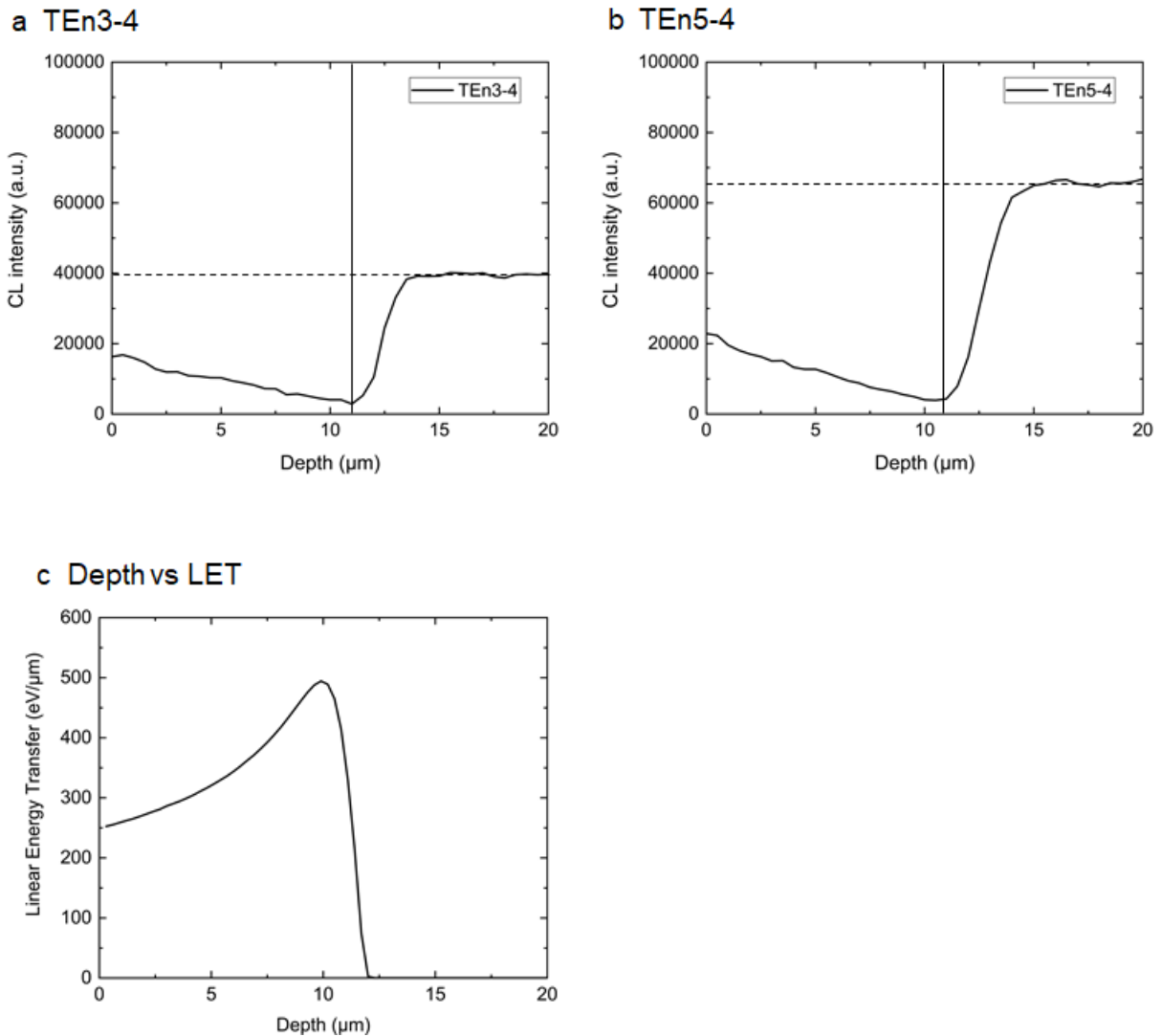
图 7.1 Color CL images of cross section perpendicular to implantation direction for (a) TEn3-4 and (b) TEn3-5. Arrows indicate He<sup>+</sup> ion implantation direction.



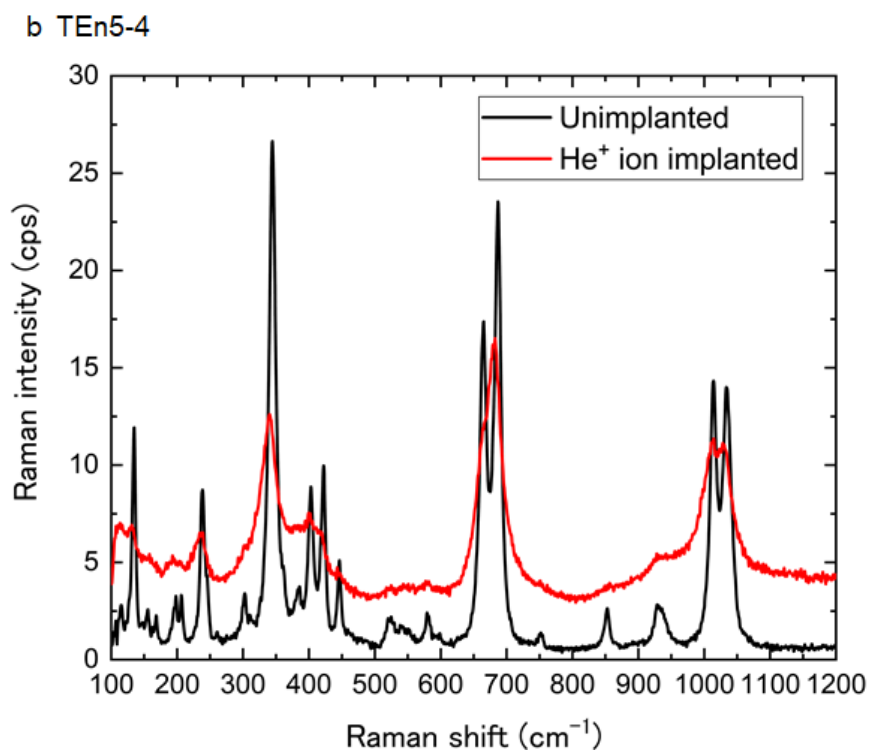
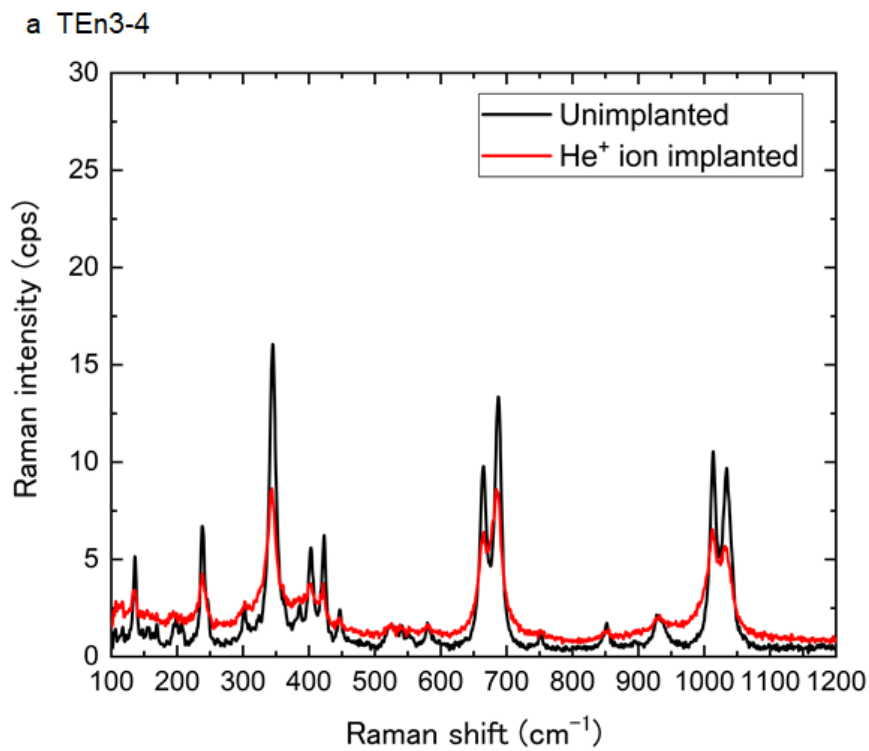
☒ 7.2 Secondary (SE) and panchromatic CL images of cross sections perpendicular to implantation direction for (a), (b) TEn3-4 and (c), (d) TEn5-4.



☒ 7.3 CL spectra of (a) unimplanted (TEn3-0) and  $\text{He}^+$  ion implanted enstatite (TEn3-4), (b) unimplanted (TEn5-0) and  $\text{He}^+$  ion implanted enstatite (TEn5-4).



☒ 7.4 Plot of the relationship of CL emission intensity over the 300–800 nm range obtained by CL line analysis from the  $\text{He}^+$  ion implanted surface to 20  $\mu\text{m}$ . The sample analyzed are (a) TEn3-4 and (b) TEn5-4 using by SEM-CL. The path of the line analysis is indicated by white lines in Fig. 7.2. Dashed lines indicate CL intensity at host crystals. Continuous lines indicate theoretically-estimated range of  $\alpha$ -particle. (c) Plots of the relationship of the depth from the implanted surface against linear-energy-transfer for enstatite calculated by TRIM 2013.



☒ 7.5 Raman spectra of unimplanted (black) and He<sup>+</sup> ion implanted areas (red) of (a) TEn3-4 and (b) TEn5-4.

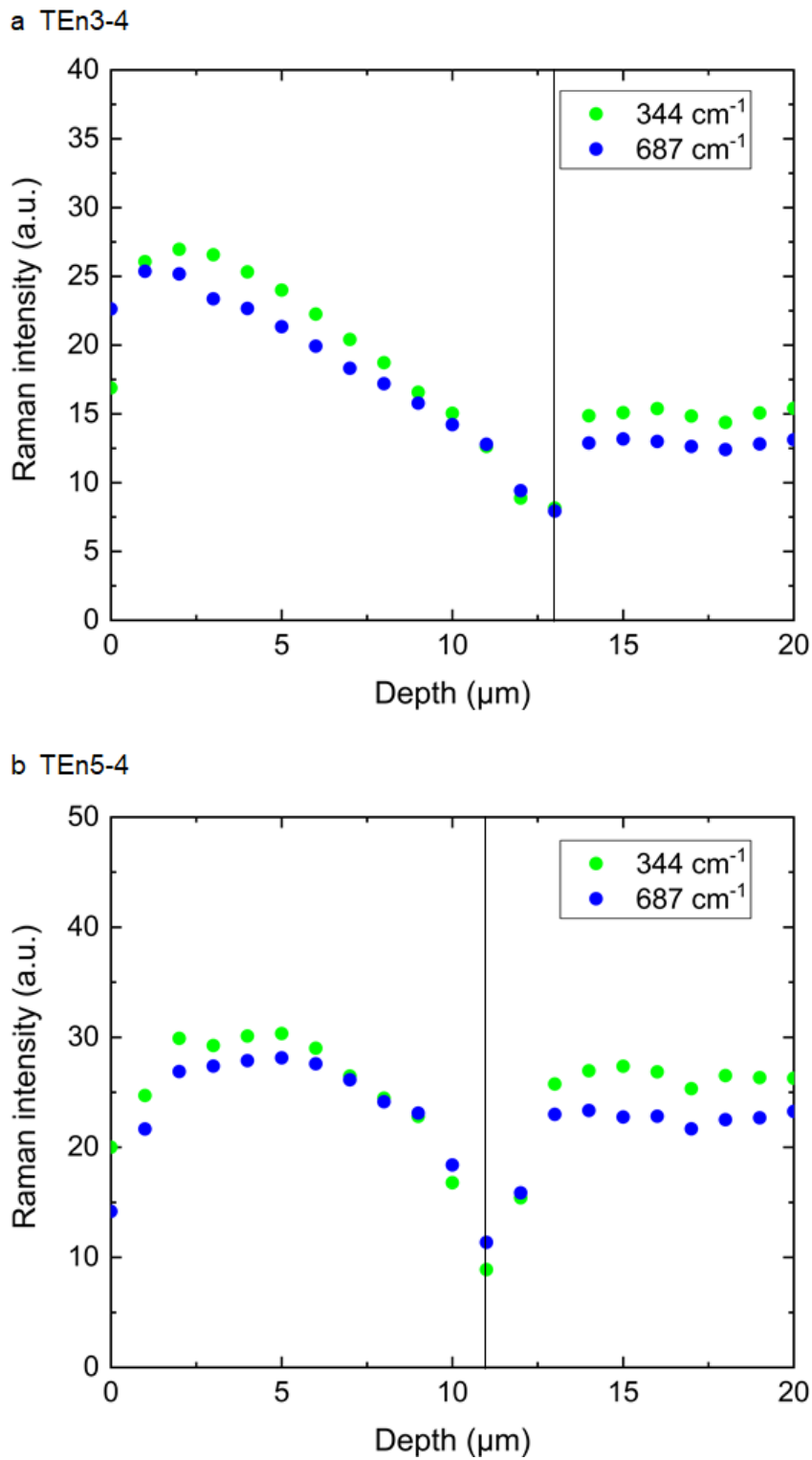
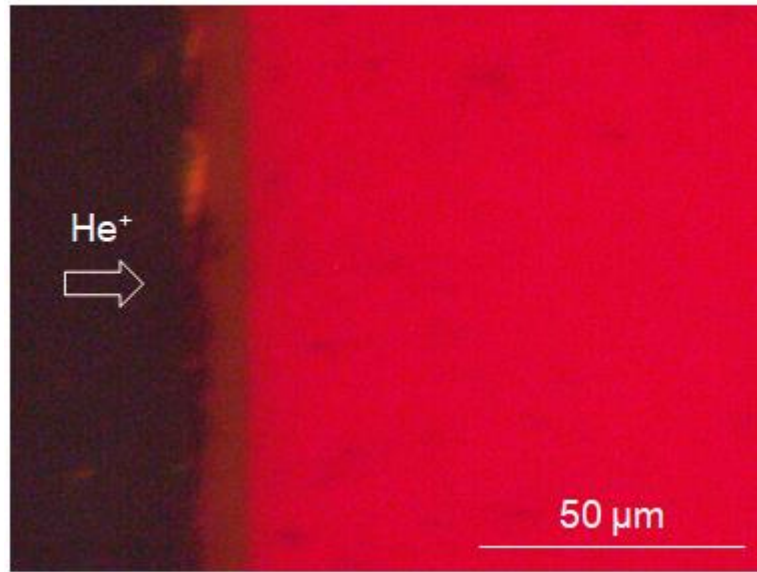


Fig. 7.6 Plots of the relationship of Raman intensity at pronounced peaks obtained from the  $\text{He}^+$  ion implanted surface to 20  $\mu\text{m}$  by Raman line analysis. The sample analyzed are cross-sections perpendicular to implantation direction for (a) TEn3-4 and (b) TEn5-4.

a Fo-Nat-9



b Fo-Syn-10

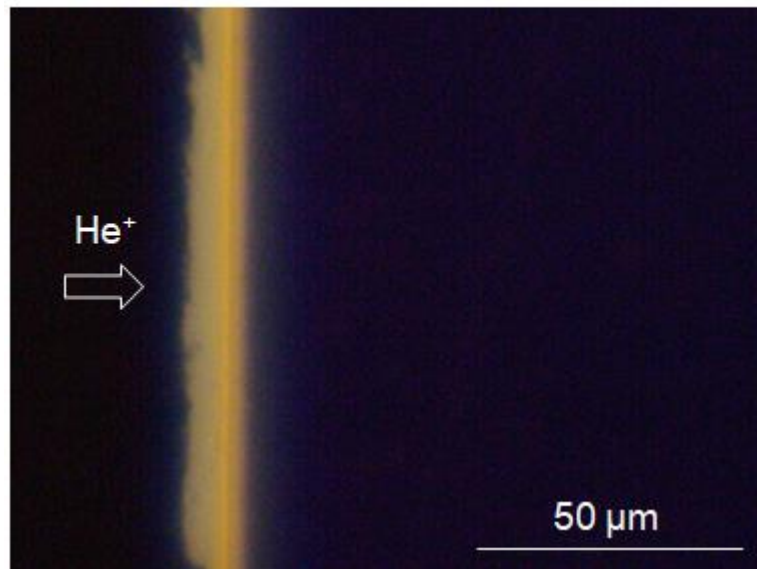
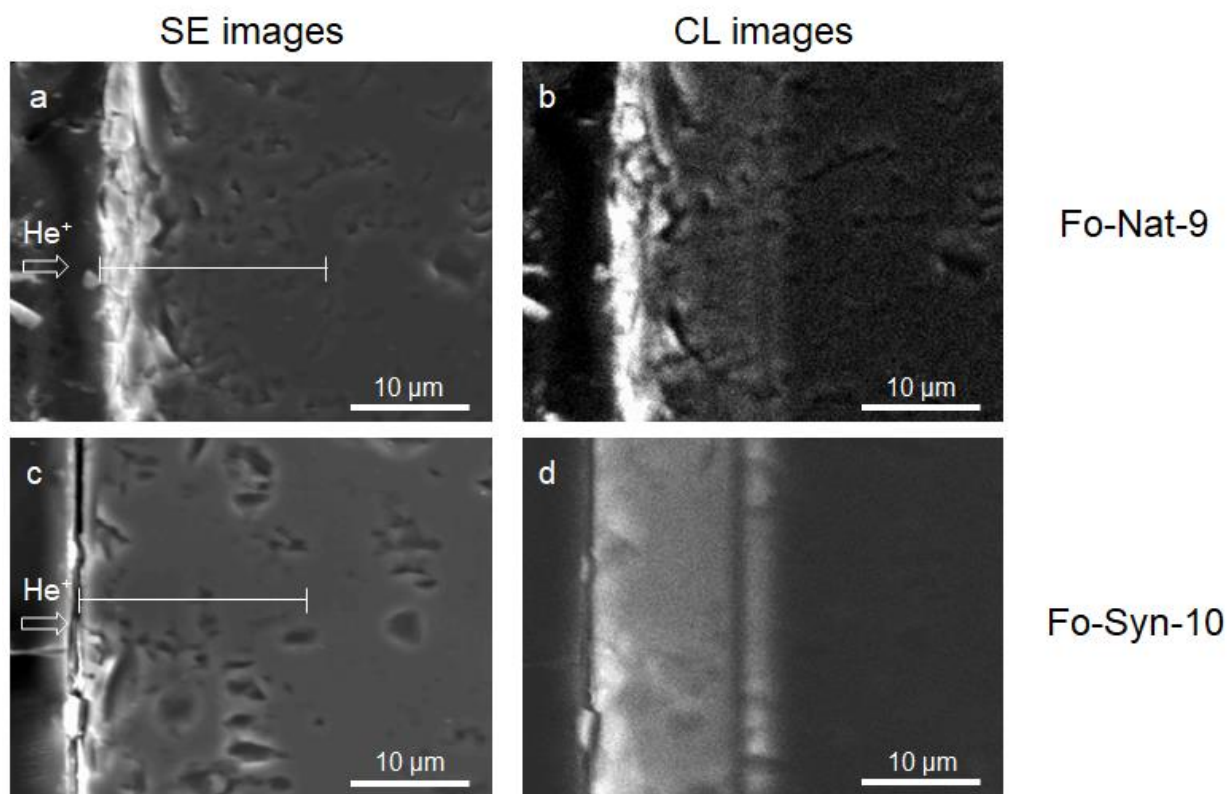


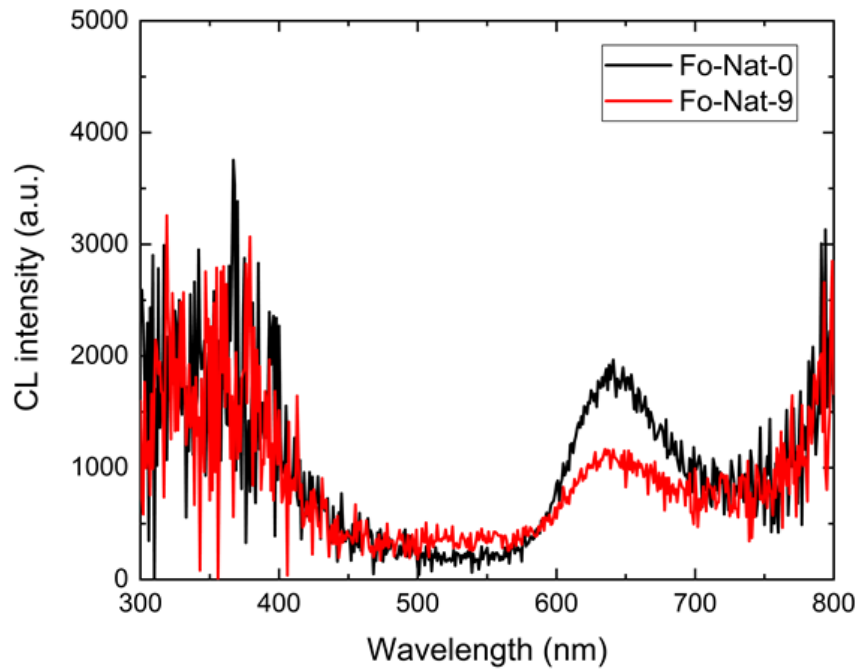
图 7.7 Color CL images of (a) Fo-Nat-9 and (b) Fo-Syn-10. Arrows indicate He<sup>+</sup> ion implantation direction.





☒ 7.8 SE and panchromatic CL images of cross sections perpendicular to implantation direction for (a), (b) Fo-Nat-9 and (c), (d) Fo-Syn-10.

a Fo-Nat-0 and Fo-Nat-9



b Fo-Syn-0 and Fo-Syn-10

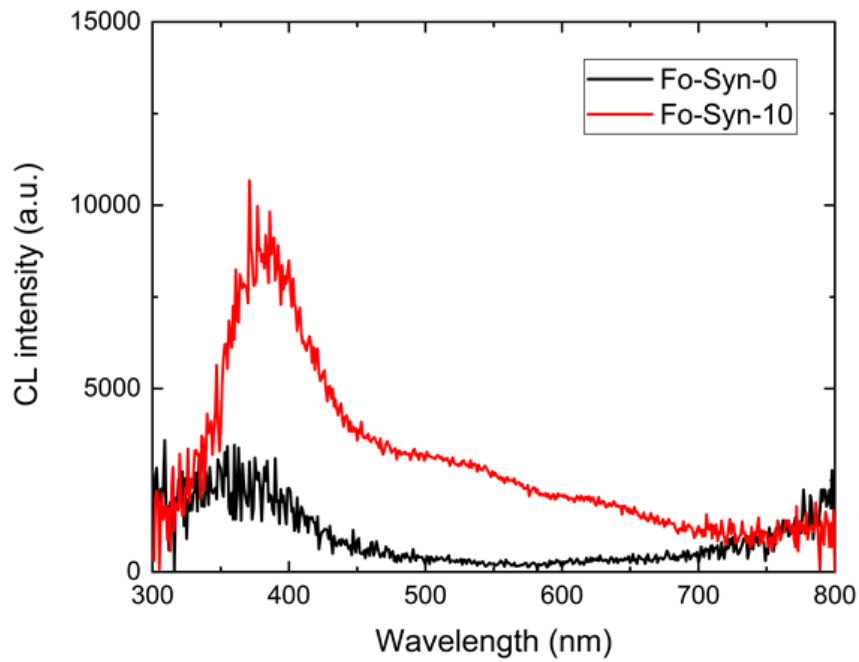
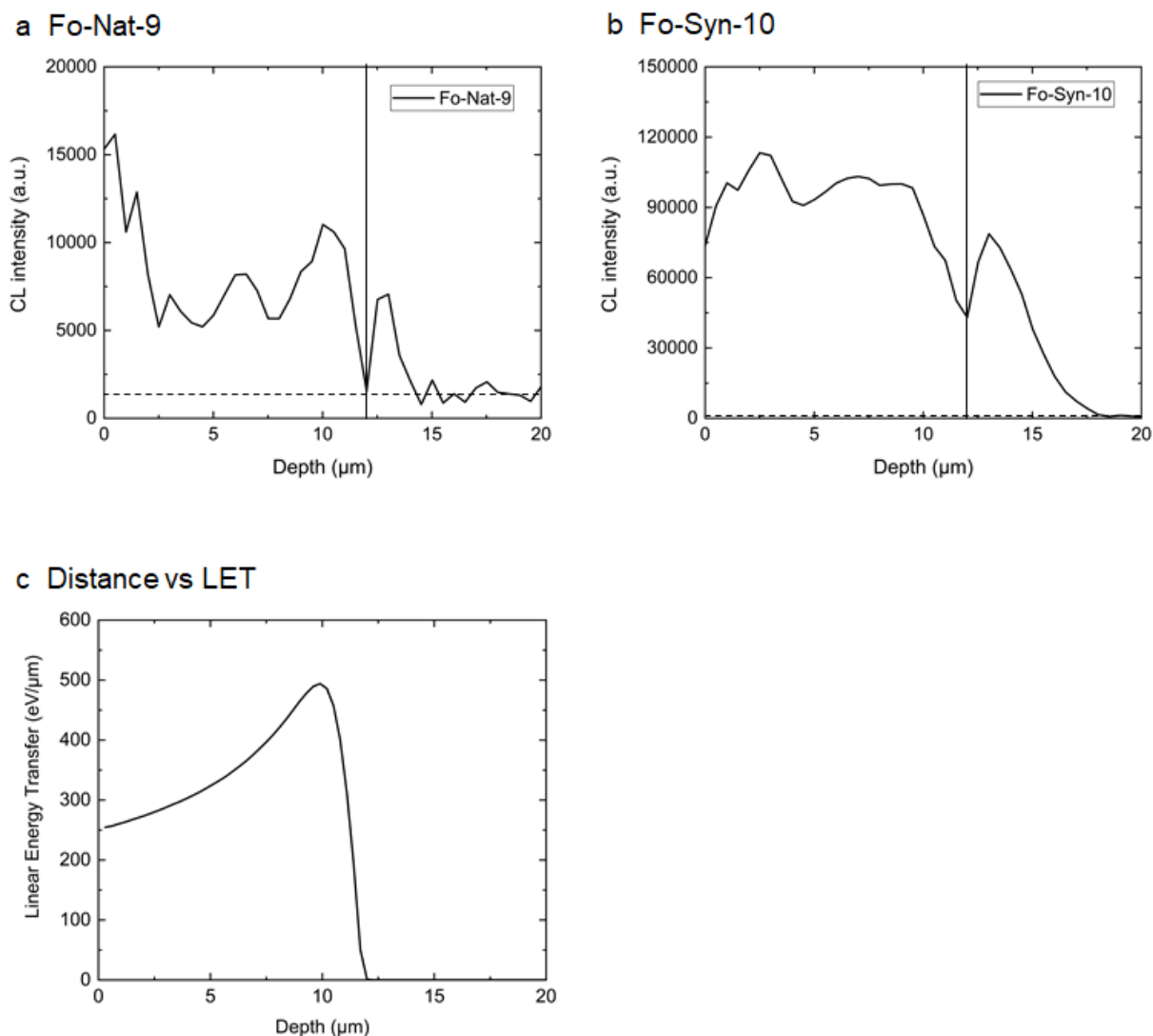
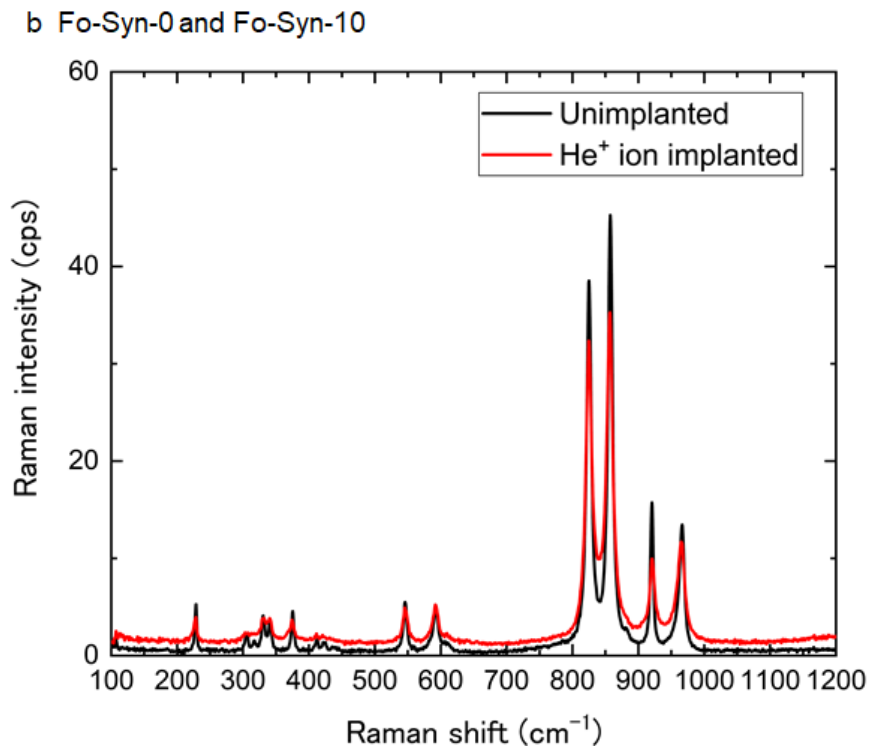
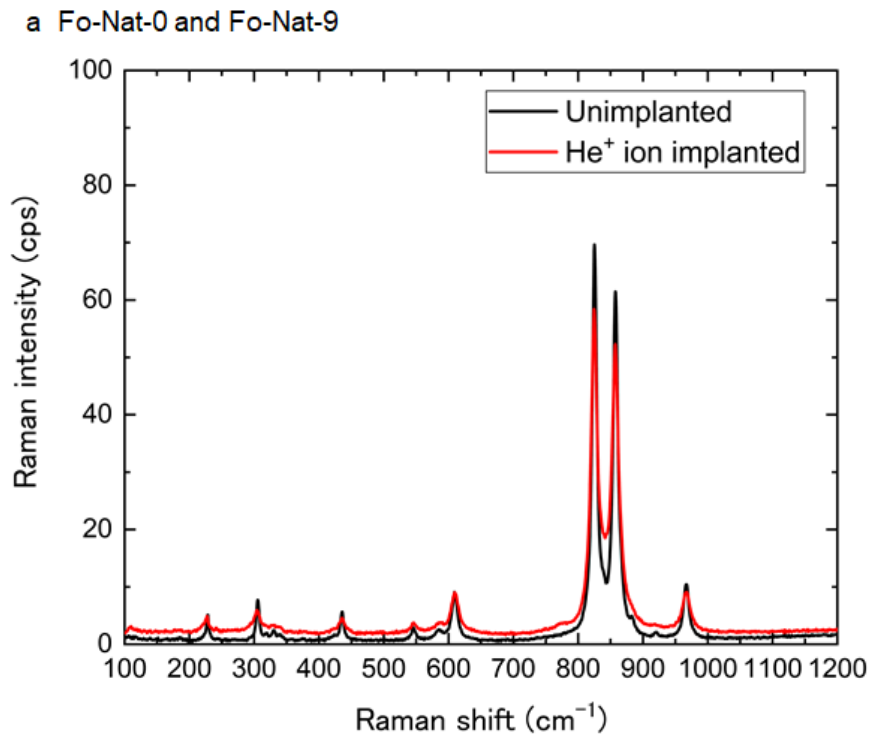


图 7.9 CL spectra of (a) unimplanted (Fo-Nat-0) and  $\text{He}^+$  ion implanted forsterite (Fo-Nat-9) and (b) unimplanted (Fo-Syn-0) and  $\text{He}^+$  ion implanted enstatite (Fo-Syn-10).



☒ 7.10 Plot of the relationship of CL emission intensity over the 300–800 nm range obtained by CL line analysis from the  $\text{He}^+$  ion implanted surface to 20  $\mu\text{m}$ . The sample analyzed are (a) Fo-Nat-9 and (b) Fo-Syn-10 using by SEM-CL. The path of the line analysis is indicated by white lines in Fig. 7.8. Dashed lines indicate CL intensity at host crystals. Continuous lines indicate theoretically-estimated range of  $\alpha$ -particle. (c) Plots of the relationship of the depth from the implanted surface against linear-energy-transfer for forsterite calculated by TRIM 2013.



☒ 7.11 Raman spectra of unimplanted (black) and  $\text{He}^+$  ion implanted areas (red) of (a) Fo-Nat-9 and (b) Fo-Syn-10.

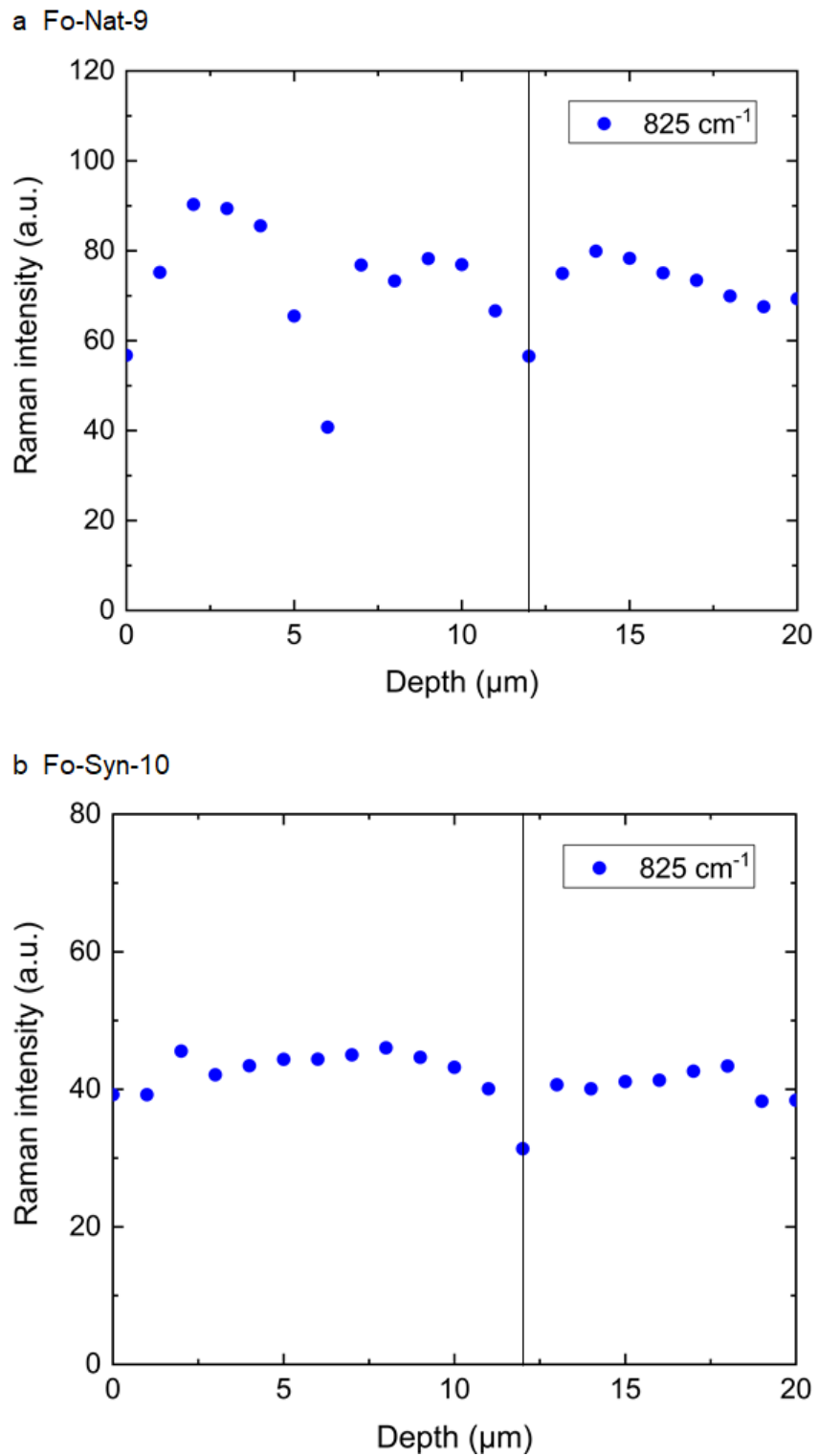


Fig. 7.12 Plots of the relationship of Raman intensity at pronounced peaks obtained by Raman line analysis from the  $\text{He}^+$  ion implanted surface to 20  $\mu\text{m}$ . The sample analyzed are cross-sections perpendicular to implantation direction for (a) Fo-Nat-9 and (b) Fo-Syn-10.

## 7.4. 考察

### 7.4.1. Enstatite CL の He<sup>+</sup>イオン照射効果

#### 7.4.1.1. Enstatite のクエンチング CL ゾーン

He<sup>+</sup>イオンを照射した enstatite 試料のカラーCL 像は、He<sup>+</sup>イオン照射表面から幅 12–14  $\mu\text{m}$  の暗い赤色 CL または暗い紫色 CL ゾーンを有していた (図 7.1a および図 7.1b). このクエンチングした消光ゾーンは He<sup>+</sup>イオン未照射の enstatite に認められないことから、CL halo と判断した. 一般に CL halo は放射線により変色した領域が CL により発光することを指す. Enstatite に見られたクエンチングした消光ゾーンは放射線照射により減光しているが、この変色域は視認できることから、本研究では CL halo と称する. また、He<sup>+</sup>イオンを照射した enstatite 試料断面の CL 線分析の結果、発光強度は照射表面から約 12  $\mu\text{m}$  まで減少し、12–14  $\mu\text{m}$  から急激に増加し、それ以深では一定の発光強度を示した (図 7.4a および図 7.4b). Plagioclase および anorthoclase の CL 分析では 4.0 MeV の He<sup>+</sup>イオン照射により幅 12–15  $\mu\text{m}$  のクエンチングした消光ゾーンが形成されたと報告されている (Kayama et al. 2013a, b). He<sup>+</sup>イオンを照射した enstatite に見られた CL halo は、Kayama et al. (2013a, b) が報告した plagioclase および anorthoclase に見られるクエンチングした消光ゾーンに相当すると考えられる. また、enstatite に観察された CL halo の Raman 線分析の結果、主要なピーク強度は照射表面から約 11–13  $\mu\text{m}$  まで減少し、12–14  $\mu\text{m}$  で増加し、それ以深では一定の Raman 散乱強度を示した (図 7.6a および図 7.6b). Plagioclase および anorthoclase に見られたクエンチングした消光ゾーンの Raman 線分析では主要なピーク強度は照射表面から 12–14  $\mu\text{m}$  まで減少し、12–14  $\mu\text{m}$  から急激に増加し、それ以深では一定の Raman 散乱強度を示す (Kayama et al. 2013a, 2014). Plagioclase および anorthoclase において、Raman 散乱強度が最小となる 12–14  $\mu\text{m}$  の深さは 4.0 MeV の He<sup>+</sup>イオンの飛程と一致する. 主要なピークの Raman 散乱強度変化は、enstatite に見られた CL halo の Raman 線分析結果と、plagioclase および anorthoclase に見られたクエンチングした消光ゾーンの Raman 線分析結果とで類似する. 以上のことから、enstatite に見られた CL halo は He<sup>+</sup>イオン照射により形

成されたものである。

Enstatite への 4.0 MeV の  $\alpha$  粒子を模擬した  $\text{He}^+$  イオン照射により形成された CL halo の幅は 12–14  $\mu\text{m}$  であった (図 7.2a および図 7.2b)。一方、高速イオンの飛程計算シミュレーションソフト Stopping and Range of Ions in Matter 2013 (以下、SRIM2013 と略す) (Ziegler et al. 2008) により算出した enstatite への 4.0 MeV の  $\text{He}^+$  イオンの飛程は 11.5  $\mu\text{m}$  だった。この計算結果は、enstatite に見られたクエンチングした消光ゾーンの幅が約 12  $\mu\text{m}$  であること、CL 線分析結果において発光強度が最小になるのは約 12  $\mu\text{m}$  であること、Raman 線分析の結果において主要なピークの Raman 散乱強度が最小になるのは 11–13  $\mu\text{m}$  によく対応している。また、二体衝突シミュレーションソフト Transportation of Ion in Material 2013 (以下、TRIM2013 と略す) を用いて  $\text{He}^+$  イオン照射表面から深度方向に対する線エネルギー付与 (Linear Energy Transfer: LET) を計算し、図 7.4c にプロットした。シミュレーション結果では、LET は  $\text{He}^+$  イオン照射表面から内部に向かい指数関数的に増加し、表面から約 10  $\mu\text{m}$  の位置で最大になった。約 10  $\mu\text{m}$  以深では、LET は急激に減少し、約 11.5  $\mu\text{m}$  で 0 eV/ $\mu\text{m}$  になった。図 7.4c は、注入された  $\text{He}^+$  イオンが enstatite 中を電離しながら進む際のエネルギー損失の過程を示している。 $\text{He}^+$  イオン照射表面から深度方向の距離に対する LET のプロットを Bragg 曲線という。Bragg 曲線は、加速された  $\text{He}^+$  イオンなどの荷電粒子が物質を通過する際の比電離の大きさを反映している。したがって、これは  $\text{He}^+$  イオンが enstatite 中で電離しながら相互作用を起こす過程を示すことから、enstatite に認められた CL halo の発光強度変化は、Bragg 曲線と同様の挙動を示すと考えられる。

Huang et al. (2000) の Raman モードの帰属方法に従い enstatite の Raman スペクトルの主要なピークを精査した。Enstatite の Raman スペクトルにおいて、波数 344  $\text{cm}^{-1}$  のピークは Metal-Oxygen (M-O) 伸縮モード、波数 665  $\text{cm}^{-1}$  および 687  $\text{cm}^{-1}$  のピークは Si-O-Si 変角モード、波数 1013  $\text{cm}^{-1}$  および 1034  $\text{cm}^{-1}$  のピークは 架橋した Si-O 伸縮モードに帰属できた。これらのピークの Raman 散乱強度は  $\text{He}^+$  イオン照射により減少した。また、 $\text{He}^+$  イオンを最大量照射した enstatite (TEn3-4 および TEn5-4) の Raman スペクトルについて、照射

表面から 11  $\mu\text{m}$  あるいは 13  $\mu\text{m}$  での Raman スペクトルと、未照射の enstatite の Raman スペクトルを比較すると、主要なピークの Raman 散乱強度は未照射試料の主要な Raman 散乱強度よりも低下しており、Raman スペクトルのブロード化およびバックグラウンドの上昇が認められた (図 7.5a および図 7.5b).  $\text{He}^+$ イオン照射による主要なピークの Raman 散乱強度減少、スペクトルのブロード化および Raman スペクトルのバックグラウンドの上昇は albite, alkali-feldspar, plagioclase でも観測されている (Kayama et al. 2011a,b, 2013a, 2014). Plagioclase および alkali-feldspar の場合、 $\text{He}^+$ イオン照射は Al-O および Si-O による feldspar のフレームワーク構造の局所的破壊、歪みの誘発などを引き起こすと考えられている (e.g. Kayama et al. 2011a). Demyk et al. (2004) によれば、10–50 keV の  $\text{H}^+$ イオンおよび  $\text{He}^+$ イオン照射は、enstatite の Si-O 結合を切断すると報告している. Demyk et al. (2004) の示した加速イオン注入による Si-O 結合の切断は、enstatite の Raman スペクトルにおいて  $\text{He}^+$ イオン照射により Si-O 結合 (波数  $665\text{ cm}^{-1}$ ,  $687\text{ cm}^{-1}$ ,  $1013\text{ cm}^{-1}$  および  $1034\text{ cm}^{-1}$ ) の Raman 散乱強度が低下することに調和的である. しかし、enstatite の Raman スペクトルにおいて、波数  $665\text{ cm}^{-1}$  および  $687\text{ cm}^{-1}$  の Si-O-Si 変角モードの Raman 散乱強度も減少していることから、結晶構造をなす酸素などの原子を移動させて歪ませている可能性もある. また、 $344\text{ cm}^{-1}$  に位置するピーク強度の低下は、M-O 結合の破壊あるいは歪みの誘発も示唆している. したがって、 $\text{He}^+$ イオン照射は M-O および Si-O の結合を局所的に切断あるいは構造の歪みを生じさせた可能性がある.

#### 7.4.1.2. 波形分離解析による CL スペクトル発光中心の帰属

波形分離解析のため、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た. 図 7.13a–図 7.13d は、エネルギーの単位に変換した CL スペクトルならびにガウス関数近似により波形分離した発光成分を表す. Enstatite の発光成分は 5 章で得られた enstatite の CL 特性と合わせて帰属した. その結果、 $\text{He}^+$ イオンを照射した enstatite から 3 つの発光成分を検出した. なお、 $\text{He}^+$ イオン未照射の enstatite からも同様に 3 つの発光成分を検出した



(図 7.13a–図 7.13d).

未照射試料および He<sup>+</sup>イオン照射試料において、赤色領域からは 1.84–1.86 eV (667–674 nm) の発光成分を検出した。5 章より、1.84–1.86 eV (667–674 nm) の赤色領域の発光成分は、Mn<sup>2+</sup>イオンによる不純物中心に帰属された。また、青色領域からは 2.73–2.74 eV (452–454 nm) および 3.11–3.15 eV (394–399 nm) の発光成分を検出した。どちらも 5 章で特定された発光成分であり、低エネルギーから順に、“intrinsic defect” および Al defect に帰属された。検出された 3 つの発光成分の発光強度は He<sup>+</sup>イオンの照射量の増加に伴い減少する傾向を示した (図 7.14a, 図 7.14b, 図 7.14c)。これら結果から、He<sup>+</sup>イオン照射による放射線損傷により新たに形成された発光中心は検出されなかった。

#### 7.4.1.3. Enstatite CL の線量応答

TRIM2013 ソフトを用い enstatite について He<sup>+</sup>イオン照射表面から深度方向の距離に対する LET をプロットした (図 7.4c)。これは、Bragg 曲線を表す。したがって、CL 線分析結果において、図 7.4a および図 7.4b に示された表面から 20 μm までの CL 発光強度を CL 積分強度に変換し、He<sup>+</sup>イオン照射の線量応答を図 7.15a および図 7.15b に表した。TEn5 の enstatite は He<sup>+</sup>イオン照射量の増加に伴い CL 積分強度が減少する傾向を示した (図 7.15b)。TEn3 の enstatite も同様に He<sup>+</sup>イオン照射量の増加に伴い CL 積分強度が減少する (図 7.15b)。また、He<sup>+</sup>イオンを照射した TEn3 および TEn5 の各発光成分での線量応答も併せて検討した (図 7.14a–図 7.14c)。TEn3 および TEn5 の enstatite から検出された 1.84–1.86 eV, 2.73 eV および 3.11–3.15 eV の発光成分の強度は、He<sup>+</sup>イオンの照射量の増加に伴いすべて低下した。一方、Raman スペクトルにおいて、主要なピークの散乱強度は未照射試料の対応するピークの強度よりも低下しており、Raman スペクトルのブロード化およびバックグラウンドの上昇も認められた。He<sup>+</sup>イオン照射による Raman ピーク強度の減少は、albite および plagioclase でも確認されている (Kayama et al. 2011a,b, 2013a, 2014)。また、plagioclase および anorthoclase の CL スペクトルにおいて、発光強度の減少は He<sup>+</sup>イオン照射量に依存する

ことも示された。Enstatite の場合、 $\text{He}^+$ イオン照射量の増加に伴い Si-O 結合および M-O 結合が局所的に切断あるいは歪みを誘発したため、発光成分がクエンチングされ、これら発光成分の強度が減少したと考えられる。

## 7.4.2. Forsterite CL の $\text{He}^+$ イオン照射効果

### 7.4.2.1. Forsterite の CL halo

$\text{He}^+$ イオンを照射した天然 forsterite 試料のカラーCL 像は、 $\text{He}^+$ イオン照射表面から幅 12–14  $\mu\text{m}$  の暗い赤–橙色 CL ゾーンを有していた (図 7.7a)。 $\text{He}^+$ イオンを照射した天然 forsterite 試料の SEM-CL 像は、 $\text{He}^+$ イオン照射表面から幅 12–14  $\mu\text{m}$  のセンシタイジングした発光ゾーンを有していた (図 7.8a)。さらに、Fo-Nat-9 において、この発光ゾーン中に幅約 2  $\mu\text{m}$  の暗線が見出された (図 7.8a)。一方、 $\text{He}^+$ イオンを照射した合成 forsterite 試料のカラーCL 像は、 $\text{He}^+$ イオン照射表面から幅 12–14  $\mu\text{m}$  の淡黄色 CL ゾーンを有していた (図 7.7b)。 $\text{He}^+$ イオンを照射した合成 forsterite 試料の SEM-CL 像は、 $\text{He}^+$ イオン照射表面から幅 12–14  $\mu\text{m}$  のセンシタイジングした発光ゾーンを有していた (図 7.8b)。さらに、Fo-Syn-10 において、センシタイジングした発光ゾーン中に幅約 3  $\mu\text{m}$  の暗線が認められた (図 7.7a)。SEM-CL 像で見られた暗線は、カラーCL 像において明るい線状の黄色 CL ゾーンに対比できる。SEM-CL 像の検出器感度は紫外領域から青色領域に最も感度を有し、黄色、橙色および赤色の発光は検出しづらい (鹿山ほか 2005)。そのため、SEM-CL 像では検出感度の高い青色発光がセンシタイジングした発光ゾーンとして見え、検出感度の低い黄色 CL が暗線として現れると推察される。したがって、暗線も含めセンシタイジングした発光は CL halo と認識される。また、 $\text{He}^+$ イオンを照射した天然 forsterite 試料断面の CL 線分析結果、発光強度は  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約 12  $\mu\text{m}$  まで増減を繰り返した。その後、約 12  $\mu\text{m}$  から約 13  $\mu\text{m}$  までの間、発光強度は増加した。約 13  $\mu\text{m}$  以深では、発光強度母結晶の発光強度と同程度まで急激に減少した (図 7.10a)。一方、合成 forsterite の場合、発光強度は  $\text{He}^+$ イオン照射表面から約 12  $\mu\text{m}$  まで増減を繰り返しながら減少した。その後、約 12  $\mu\text{m}$  から約 13

$\mu\text{m}$  までの間、発光強度は増加した。約  $13 \mu\text{m}$  以深では、発光強度母結晶の発光強度と同程度まで急激に減少した (図 7.10b)。Quartz および albite において、 $4.0 \text{ MeV}$  の  $\text{He}^+$  イオン照射により幅  $12\text{--}15 \mu\text{m}$  の CL halo が形成されると報告されており (Okumura et al. 2008; Kayama et al. 2011a,b, 2013a),  $\text{He}^+$  イオンを照射した天然および合成 forsterite に見られた CL halo はこれらと同様なものと考えられる。一方、天然および合成 forsterite に見られた CL halo の Raman 線分析の結果、主要なピーク強度は照射表面から約  $12 \mu\text{m}$  まで減少し、 $13\text{--}14 \mu\text{m}$  で急激に増加し、それ以深では一定の Raman 散乱強度を示した (図 7.12a および図 7.12b)。なお、天然の forsterite に記録された表面から  $5\text{--}6 \mu\text{m}$  位置にある Raman 散乱強度減少は、結晶表面の微細な割れ目によるものである。Quartz および albite に見られた CL halo の Raman 線分析では主要なピーク強度は照射表面から  $12\text{--}15 \mu\text{m}$  まで減少し、 $13\text{--}16 \mu\text{m}$  で急激に増加し、それ以深では一定の Raman 散乱強度を示す (Okumura et al. 2008; Kayama et al. 2011a,b, 2013a)。主要なピークの Raman 散乱強度の変化について、天然および合成 forsterite に見られた CL halo の Raman 線分析結果と、quartz および albite の CL halo における Raman 線分析結果は比較的よく対比できる。Quartz および albite において、Raman 散乱強度が最小となる  $12\text{--}15 \mu\text{m}$  の深さは  $4.0 \text{ MeV}$  の  $\text{He}^+$  イオンの飛程と一致する。主要なピークの Raman 散乱強度変化は、forsterite に見られた CL halo の Raman 線分析結果とよく対応する。これは、quartz および albite に見られた CL halo の発光における Raman 線分析結果ともよく合う。よって、forsterite に見られたセンシタイジングした発光ゾーンは  $\text{He}^+$  イオン照射により形成されたと考えられる。

天然および合成 forsterite への  $4.0 \text{ MeV}$  の  $\alpha$  粒子を模擬した  $\text{He}^+$  イオン照射により形成された CL halo の幅は  $12\text{--}14 \mu\text{m}$  であった (図 7.8a)。一方、SRIM2013 により計算した forsterite への  $4.0 \text{ MeV}$  の  $\text{He}^+$  イオンの飛程は  $11.4 \mu\text{m}$  だった。飛程の計算結果は、天然および合成 forsterite に見られた CL halo の幅が約  $12 \mu\text{m}$  であること、CL halo 中に幅  $2\text{--}3 \mu\text{m}$  の暗線がみられたのは試料表面から約  $12 \mu\text{m}$  であること、Raman 線分析の結果において主要なピークの Raman 散乱強度が最小になるのは  $12 \mu\text{m}$  であることによく対応している。また、

TRIM2013 を用いて He<sup>+</sup>イオン照射表面から深度方向に対する LET を計算した結果では、LET は He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 10 μm まで指数関数的に増加し、He<sup>+</sup>イオン照射表面から約 10 μm で最大になった。約 10 μm 以深では、LET は急激に減少し、約 11.4 μm で 0 eV/μm になった (図 7.10c)。図 7.10c は、注入された He<sup>+</sup>イオンが forsterite 中を電離しながら進む際のエネルギー損失の過程を示し、Bragg 曲線に比較的良好に合う。したがって、天然および合成 forsterite に見られた CL halo の発光強度変化は、Bragg 曲線に相当する挙動を示すと考えられる。

天然および合成 forsterite に見られた CL halo の CL 線分析の結果、発光強度は約 12 μm で一度低下し、1–2 μm の間で増加し、その後急激に低下する (図 7.10a および図 7.10b)。合成 forsterite において、発光強度が最も低下する約 12 μm の位置にはカラー-CL 像で黄色の線状の発光が、SEM-CL 像では 1–2 μm 幅のクエンチング領域に位置している (図 7.7b および図 7.8d)。一般に、加速された He<sup>+</sup>イオンはエネルギーを相互作用により失いながら注入されていく。エネルギー損失の過程は図 7.10c のように、相互作用で最もエネルギーを失う位置が Bragg ピークに Stopping power として現れる。そして、これより深い位置には加速されたイオンは注入されない。しかし、forsterite の SEM-CL 像および CL 線分析の結果が示すように、約 12 μm の暗線以深に幅 2–3 μm のセンシタイジングした発光ゾーンが存在する。さらに、天然および合成 forsterite の Raman 線分析と CL 線分析の結果を比較すると、各 Raman ピーク強度は約 12 μm で最小になり、約 12 μm 以深で母結晶と同じ元の強度に戻るにもかかわらず、CL 発光強度は約 12 μm 以深で 1–2 μm 間増加する。Okumura et al. (2008) が実施した He<sup>+</sup>イオン照射 quartz の場合、CL halo の約 12 μm 以深における CL 発光強度の変化が Bragg 曲線と一致しない挙動を示していた。一般に、物質に He<sup>+</sup>イオンなどの荷電粒子が衝突すると電離が生じ、二次的な電子が放出される。この二次的な電子線は δ 線と称し、強いイオンの衝突によりイオン化するほど十分に高い運動エネルギーを得た電子である (Podgorsak 2005)。このことから、二次的な電子線が CL に影響を与えている可能性がある。よって、電子線の影響を確認するため、He<sup>+</sup>イオン未照射の合成 forsterite

に 15kV (約 15 eV) の電子線を 1 時間照射し、CL スペクトルの挙動を確認した。電子線照射した forsterite の CL スペクトルを図 7.16 に示す。電子線照射に依らず、forsterite は 400 nm 付近および 640 nm 付近にブロードな発光バンドを有していた。電子線照射により、450 nm 付近および 640 nm 付近の発光強度は増加した。電子線照射実験で照射した電子線のエネルギーは実際の  $\delta$  線よりも弱いものの、電子線は forsterite にセンシタイジングした CL 発光ゾーンを形成する可能性を示唆している。したがって、forsterite の約 12  $\mu\text{m}$  以深に存在する 2–3  $\mu\text{m}$  のセンシタイジングした発光ゾーンは、 $\text{He}^+$ イオン注入の際生じた  $\delta$  線により形成された可能性がある。放射線照射により鉱物内に  $\delta$  線の効果認められたとの報告は未だない。

Enstatite の Raman 線分析と CL 線分析の結果を詳細に観察すると、各 Raman ピーク強度は 11–13  $\mu\text{m}$  で最小になり、11–13  $\mu\text{m}$  以深で母結晶と同じ元の強度に戻るにもかかわらず、CL 発光強度は照射表面から約 12  $\mu\text{m}$  まで減少し、12–14  $\mu\text{m}$  から急激に増加し、それ以深では一定の発光強度を示した (図 7.4a および図 7.4b)。Enstatite のこれらの結果において、10  $\mu\text{m}$  以深での挙動が Bragg 曲線では説明できず、したがって、明瞭ではないものの、enstatite にも  $\delta$  線の影響があると考えられる。また、quartz の CL halo において、約 12  $\mu\text{m}$  以深における CL 発光強度の変化が Bragg 曲線と一致しない挙動がみられ (Okumura et al. 2008)、これも  $\delta$  線によるものと推察される。したがって、明瞭ではないものの、enstatite にも  $\delta$  線の影響がみられる。

Mohan and Sharma (1993) の結果を基に forsterite の Raman スペクトルの主要なピークを帰属した。波数 825  $\text{cm}^{-1}$  および 857  $\text{cm}^{-1}$  のピークは Si-O 伸縮振動モードに帰属できた (図 7.10a および図 7.10b)。このピークの Raman 散乱強度は  $\text{He}^+$ イオン照射により減少した。また、 $\text{He}^+$ イオンを最大線量照射した天然および合成 forsterite (Fo-Nat-9 および Fo-Syn-10) の照射表面から 12  $\mu\text{m}$  の位置における Raman スペクトルについて、その主要な Raman 散乱強度は未照射試料よりも低く、Raman スペクトルのブロード化およびバックグラウンドの上昇が認められた (図 7.11a および図 7.11b)。Cantando et al. (2008) は、olivine への 4

keV の  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{D}_2^+$  および  $\text{Ar}^+$  イオン注入実験は  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{SiO}_4$  四面体の結合 (Mg-O-Si) を切断するとことを示した. 加速イオン注入による Mg-O-Si の切断は forsterite の Raman スペクトルにおいて  $\text{He}^+$  イオン照射により Si-O 結合 (波数  $825\text{ cm}^{-1}$  および  $857\text{ cm}^{-1}$ ) および Mg-O 結合 (波数  $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) のピーク強度が低下することに調和的である. したがって,  $\text{He}^+$  イオン照射は forsterite の  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{SiO}_4$  四面体の結合 (Mg-O-Si) の局所的切断あるいは歪みを引き起こしたと考えられる.

#### 7.4.2.2. 波形分離解析による CL スペクトル発光中心の帰属

波形分離解析のため, 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た. 図 7.17a–図 7.17d は, エネルギーの単位に変換した CL スペクトルならびにガウス関数近似により波形分離した発光成分を表す. Forsterite の発光成分は Gucsik et al. (2012) および Nishido et al. (2013) を基に帰属した. その結果,  $\text{He}^+$  イオン未照射の天然 forsterite から 3 つ,  $\text{He}^+$  イオンを照射した天然 forsterite から 4 つの発光成分をそれぞれ検出した (図 7.17a および図 7.17b).

天然 forsterite の  $\text{He}^+$  イオン未照射 (Fo-Nat-0) および照射試料 (Fo-Nat-1 から Fo-Nat-9) から, CL スペクトルの赤色領域に,  $1.92\text{ eV}$  ( $646\text{ nm}$ ) の発光成分を検出した. McCormick et al. (1987) および Benstock et al. (1997) は Mn をドーブした合成 forsterite から約  $640\text{ nm}$  のスペクトルピークを見出し,  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの不純物中心に帰属した. よって, 本試料から検出された  $1.92\text{ eV}$  ( $646\text{ nm}$ ) の赤色領域の発光成分は  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの不純物中心に帰属される.

$\text{He}^+$  イオン照射した天然 forsterite からは  $2.25\text{ eV}$  ( $551\text{ nm}$ ) の発光成分を検出した. しかし, この発光成分は  $\text{He}^+$  イオン未照射試料から認められなかった.  $\text{He}^+$  イオンの照射量の増加に伴い,  $2.25\text{ eV}$  ( $551\text{ nm}$ ) の発光成分は指数関数形の増加を示した (図 7.18b). Quartz では約  $1.91\text{ eV}$  ( $650\text{ nm}$ ), albite では約  $1.86\text{ eV}$  ( $666\text{ nm}$ ), alkali-feldspar (sanidine, orthoclase, microcline) では  $2.09\text{ eV}$  ( $593\text{ nm}$ ) に  $\text{He}^+$  イオンの照射量に依存する RID が検出されている.

る (Okumura et al. 2008; Kayama et al. 2011a, b). よって, 2.25 eV (551 nm) の発光成分は放射線誘起欠陥 (本研究では RID 1 と呼称) に帰属されると考えられる. また, 天然放射性核種の放射性壊変に由来する  $\alpha$  粒子における放射線量推定に利用できる可能性がある.

天然 forsterite の CL スペクトルの青色領域からは 2.70 eV (459 nm) および 3.29 eV (377 nm) の発光成分を検出した. 2.70 eV (459 nm) の発光成分は  $\text{He}^+$  イオン未照射および照射試料から見出された. アクチベーターイオンならびにクエンチャーイオンを一切含有しない合成 forsterite は青色発光を示すことが知られている (e.g. Gucsik et al. 2012). よって, 2.70 eV (459 nm) の発光成分は結晶成長する過程で形成された 'intrinsic defect' 中心 (本研究では Intr. defect と呼称) に帰属される.

天然 forsterite の CL スペクトルの青色領域からは intrinsic defect の他に, 3.29 eV (377 nm) の発光成分を検出した. 3.29 eV (377 nm) の発光成分は  $\text{He}^+$  イオン未照射および照射試料ともに見出された. また, この発光成分は, 合成試料および隕石試料 forsterite からも検出されている (e.g. Gucsik et al. 2012, 2013). forsterite における 3.29 eV の青色 CL は, Ca, Al, Ti といった難揮発性親石元素の濃度, また Al による Si の置換あるいは Ca や Ti イオンの侵入による T(Si, Al)-O 鎖の歪みに起因することが知られている (Steele et al. 1985; Benstock et al. 1997). 構造欠陥や不対電子を形成するような歪みは, Al や Ti による Si の置換や Ca による Mg の置換により生じる. 天然 forsterite は, 微量ながら  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO および Ti を含んでいる (表 7.1). したがって, 3.29 eV の発光成分は, 四面体席の Si を Al により置換することで生じた構造の歪みに起因する欠陥中心による発光中心 (本研究では Al defect と呼称) に帰属される.  $\text{Mn}^{2+}$  イオンによる不純物中心, Intr. defect および Al defect に起因する発光成分強度は,  $\text{He}^+$  イオンの照射量と明瞭な相関は認められなかった (図 7.18a, 図 7.18c, 図 7.18d).

一方,  $\text{He}^+$  イオンを照射した合成 forsterite から 4 つの発光成分を検出した (図 7.17c および図 7.17d). 合成 forsterite は不純物を一切ドーブしていないため, 発光中心になりうる不純物は検出されない (表 7.1). そのため, 合成 forsterite から検出された発光成分は構造欠

陥に起因すると考えられる。さらに、 $\text{He}^+$ イオン照射量の増加に伴い 1.92–1.95 eV, 2.23–2.25 eV, 2.70 eV および 3.23–3.29 eV の 4 つの発光成分は指数関数形の増加を示した (図 7.19a–図 7.19d)。そのため、合成 forsterite から 4 つの発光成分はすべて放射線誘起欠陥中心に帰属される (本研究では 1.92–1.95 eV を RID 2, 2.23–2.25 eV を RID 1, 2.70 eV を RID 3, 3.23–3.29 eV を RID 4 と呼称)。なお、 $\text{He}^+$ イオン照射した合成 forsterite から見出した 2.23–2.25 eV の発光成分は、照射した天然 forsterite から検出された 2.25 eV の発光成分とほぼ同じ中心エネルギーを有するため、RID 1 とした。

合成 forsterite から検出された発光成分のエネルギーの違いは、Raman スペクトルの主要ピークの強度減少から、Mg-O-Si の局所的切断あるいは歪みの誘発によるものと考えられる。ESR を用いた手法では、forsterite から、酸素空孔、ケイ素空孔およびマグネシウム空孔が検出されている (e.g. Stashans and Flores 2013)。そのため、合成 forsterite から 4 つの発光成分は酸素空孔、ケイ素空孔およびマグネシウム空孔が関係する欠陥中心と考えられる。しかし、各々の発光成分がどの空孔に該当するかを特定することは困難だった。

#### 7.4.2.3. Forsterite CL の線量応答

$\text{He}^+$ イオンを照射した Fo-Nat および Fo-Syn の各発光成分の線量応答を検討した。天然 forsterite において、RID 1 は  $\text{He}^+$ イオン照射量と比較的相関している。また、合成 forsterite は約  $2.0 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  までの線量域において、 $\text{He}^+$ イオン照射量と比較的相関している。このように、forsterite の CL の線量応答は試料依存性が認められる。天然および合成 forsterite の FeO 濃度を比較すると、天然 forsterite は 1.00 wt.% FeO を含有していた (表 7.1)。一般に、鉱物に含まれる  $\text{Fe}^{2+}$ イオンはクエンチャーとしてはたらき、構造欠陥による欠陥中心およびアクチベーターとして働く  $\text{Mn}^{2+}$ イオンなどの不純物中心の発光を抑制する。FeO 含有量が多ければ、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンによるクエンチング効果が大きいため、CL を示さなくなる。本研究で扱った天然 forsterite は、1.00 wt.% FeO を含有し、クエンチング効果を示している可能性もあり、CL スペクトル波形分離解析において発光成分を分離検出できなかった一



因かもしれない。したがって、forsterite の FeO 含有量の違いが、線量応答の試料依存性に影響している可能性がある。天然 forsterite から検出された 2.25 eV (RID 1) の発光成分および合成 forsterite から検出された 2.23–2.25 eV (RID 1) の発光成分の強度は He<sup>+</sup>イオンの照射量の付加に伴い増加した (図 7.16b, 図 7.17b)。波形分離解析により得られたこの発光成分の強度は、比較的広いダイナミックレンジにおいて明瞭な線量応答を示した。一方、合成 forsterite の RID 2, RID 3, RID 4 の発光成分強度は低線量側において比較的よい線量応答 ( $\sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  まで) を得られる。しかし、合成 forsterite から検出された発光成分は、天然 forsterite から検出された Mn<sup>2+</sup>イオンによる不純物中心 (1.92 eV)、結晶成長時に形成された欠陥中心 (2.70 eV) および四面体席の Si を Al により置換することで生じた構造の歪みに起因する欠陥中心 (3.29 eV) と重複する。一方、2.23–2.25 eV の発光成分 (RID 1) は、天然および合成 forsterite から検出され、他の発光成分と重複しない。よって、2.23–2.25 eV の発光成分 (RID 1) は、天然放射性核種の放射性壊変に由来する  $\alpha$  粒子における放射線線量推定に利用できる可能性を示している。例えば、天然の forsterite が zircon に接し、zircon 中に 1000ppm の U を含有すると仮定すると、zircon は約  $6.53 \times 10^2 \text{ Bq}$  の放射能をもった放射線を放つ。U が崩壊して放出される  $\alpha$  粒子を概算すると 1 年間で約  $2.06 \times 10^6 \text{ Bq}$ 、10 億年で約  $2.06 \times 10^{15} \text{ Bq}$  となり、照射量 (単位面積あたり) に換算すると 1 年間で約  $3.29 \times 10^{-13} \text{ C}$ 、10 億年で約  $3.29 \times 10^{-4} \text{ C}$  に相当する。照射実験の He<sup>+</sup>イオン照射量から、TEn3-1, TEn5-1, Fo-Nat-1–Fo-Nat-4, Fo-Syn-1–Fo-Syn-4 は、地球試料での線量測定に適用できる範囲にある。したがって、天然の forsterite が zircon や monazite などの放射性鉱物と接している場合、forsterite の CL から被曝線量を推定できる可能性がある。一方、forsterite に見出された 2.23–2.25 eV (RID 1) の発光成分の強度は他の発光成分に比べ、照射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 を指標とした宇宙放射線の線量評価への応用が期待される。例えば、天然 forsterite が宇宙空間で 10 億年間、宇宙放射線を被曝したとする。地球近傍の宇宙空間において、物質は 1 日あたり平均 0.1 mGy の宇宙放射線を受ける (Benton 1986)。1 億年間で想定すると  $3.65 \times 10^9 \text{ mGy}$  の宇宙

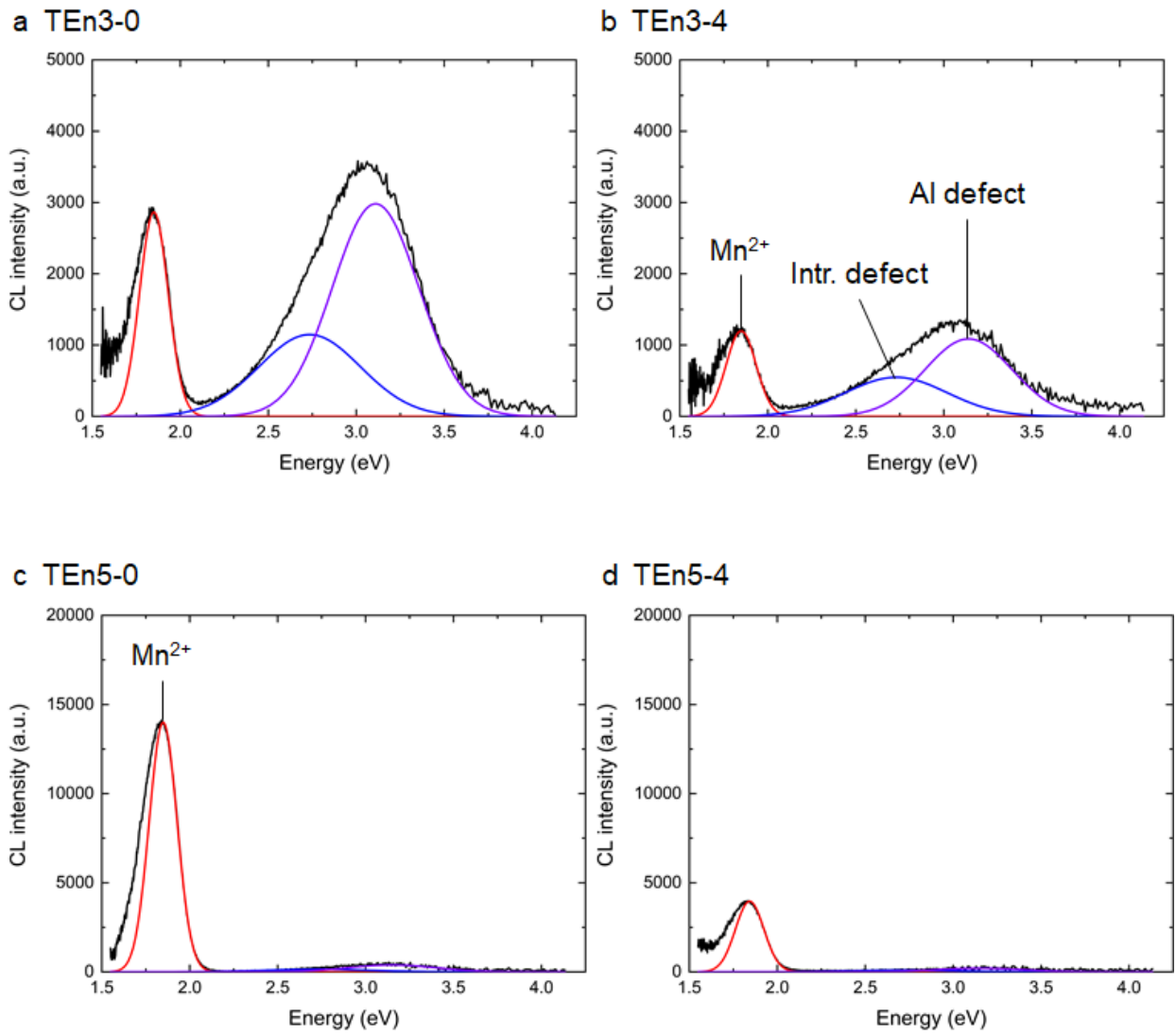
放射線を被曝することになる。これは、 $3.35 \times 10^3$  C に相当し、本研究の He<sup>+</sup>イオン照射実験において高線量試料 (TEn3-2-TEn3-4, TEn5-2-TEn5-4, Fo-Nat-5-Fo-Nat-9, Fo-Syn5-Fo-Syn-10) は線量測定に利用できる可能性がある。例えば、はやぶさ 2 のサンプルリターンした試料から直接宇宙放射線の影響を検証できるかもしれない。

## 7.5. まとめ

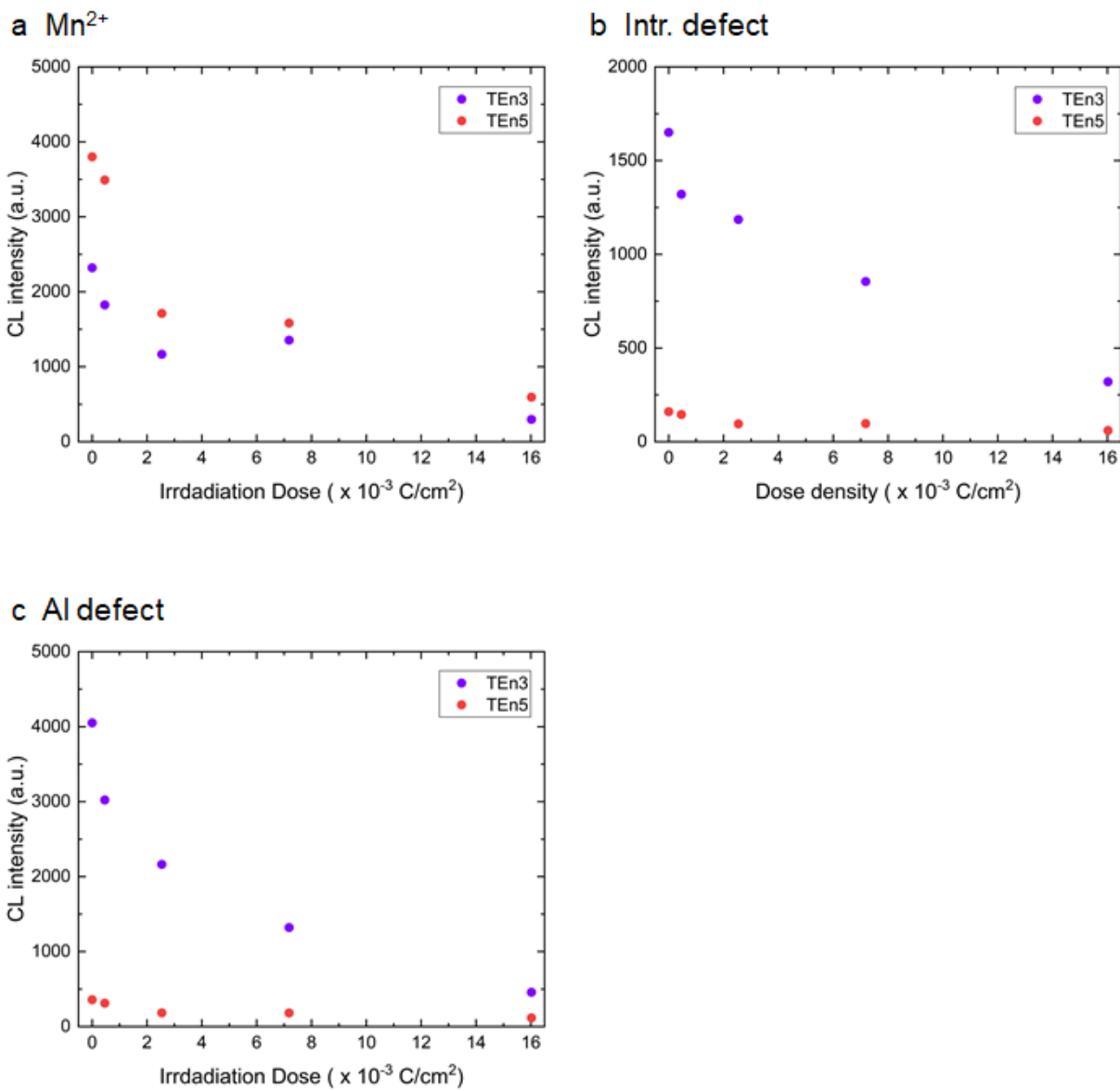
本研究は <sup>238</sup>U ならびに <sup>232</sup>Th の崩壊により生成された α 粒子のエネルギーに相当する He<sup>+</sup>イオンをマグネシウム珪酸塩鉱物に照射し、発現する CL 特性の詳細を明らかにすることにより、これら鉱物への放射線損傷効果の定量的評価を試みた。

Enstatite からは幅約 13 μm のクエンチングした CL halo を見出した。He<sup>+</sup>イオン照射量の増加に伴い enstatite の CL halo の発光強度は減少した。CL スペクトル波形分離解析の結果、He<sup>+</sup>イオン照射した enstatite から 3 つの発光成分を検出した。3 つの発光成分は He<sup>+</sup>イオン照射量増加に伴い、すべて減少した。また、本研究の CL スペクトル測定範囲内において、He<sup>+</sup>イオン照射に起因する発光成分は検出できなかった。

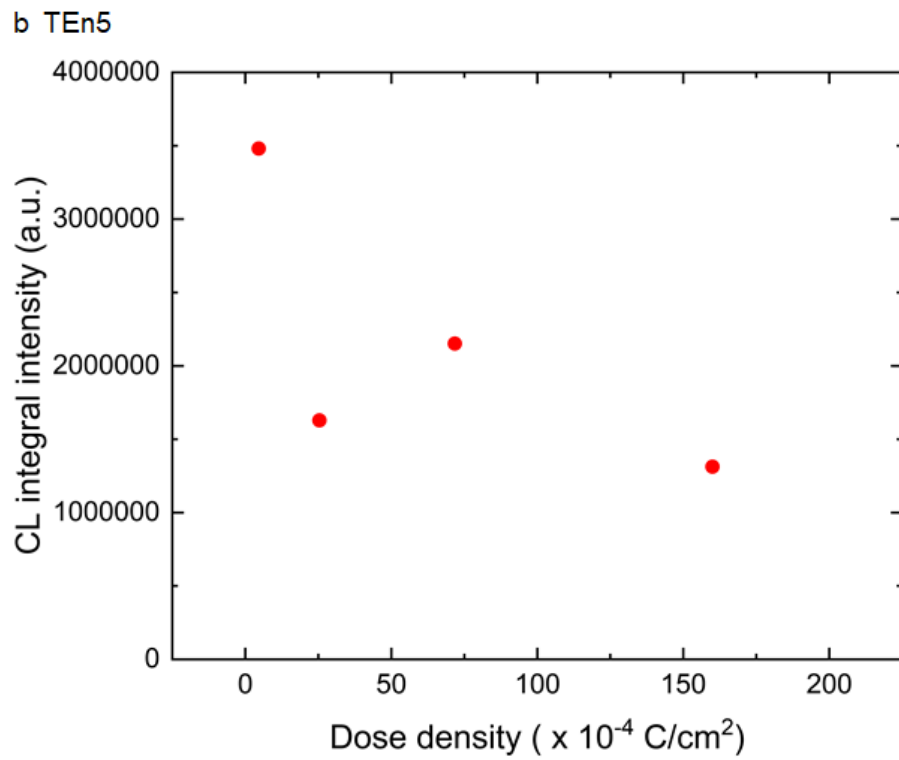
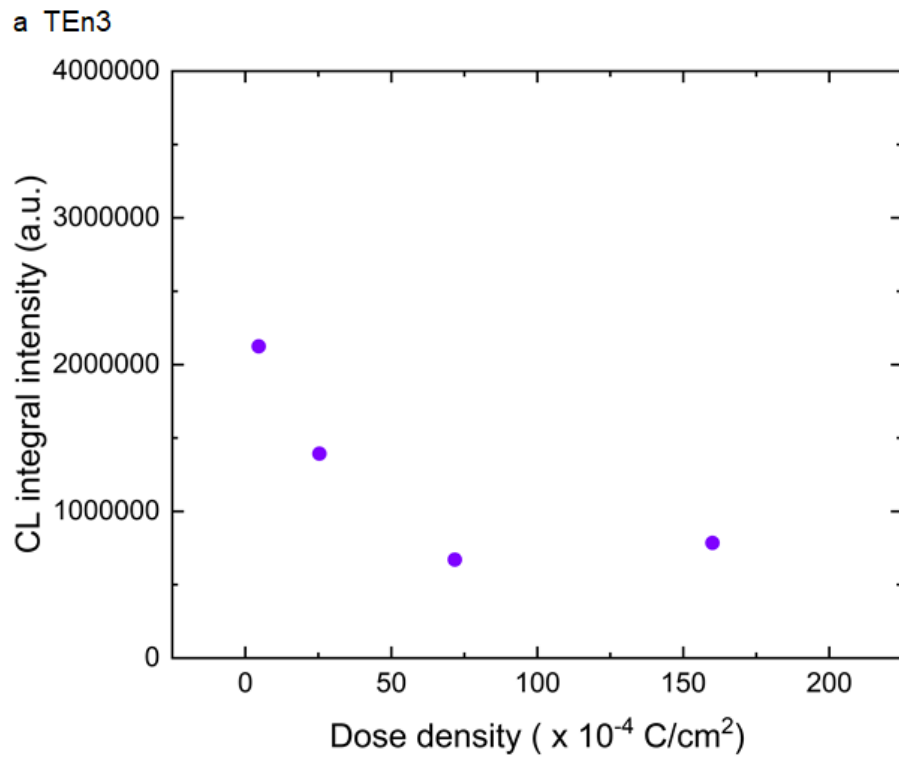
Forsterite からは幅約 13 μm のセンシタイジングした CL halo を見出した。He<sup>+</sup>イオン照射量の増加に伴い天然 forsterite の CL halo の発光強度は減少した。しかし、He<sup>+</sup>イオン照射量の増加に伴い合成 forsterite の CL halo の発光強度は増感した。さらに、照射表面から約 12 μm に明るい黄色 CL を示す線状の領域を確認した。さらに、約 12 μm には δ 線に起因する可能性のある約 2–3 μm の CL halo を見出した。もし、放射線照射により鉱物内に δ 線の効果が見られたのであれば本研究が初めてである。CL スペクトル波形分離解析の結果、He<sup>+</sup>イオン照射した天然および合成 forsterite から 4 つの発光成分を検出した。天然および合成から He<sup>+</sup>イオン照射に起因する発光成分を検出した。2.23–2.25 eV の発光成分は比較的ダイナミックレンジの広い範囲において、明瞭な線量応答を示した。そのため、線量測定に利用できる可能性がある。例えば、はやぶさ 2 のサンプルリターンした試料から直接宇宙放射線の影響を検証できるかもしれない。



☒ 7.13 Deconvolution of CL spectrum for  $He^+$  ion implanted samples of (a) TEn3-0, (b) TEn3-4, (c) TEn5-0 and (d) TEn5-4 in energy units by a Gaussian curve fitting.



☒ 7.14 Peak area intensities at (a) 1.84–1.86 eV (Mn<sup>2+</sup> ion), (b) 2.73–2.74 eV (Intr. defect) and (c) 3.11–3.15 eV (Al defect) against dose density implanted on enstatite (TEn3 and TEn5).



☒ 7.15 Relationship between dose density and the integral CL intensity of CL halo for (a) TEn3 and (b) TEn5.

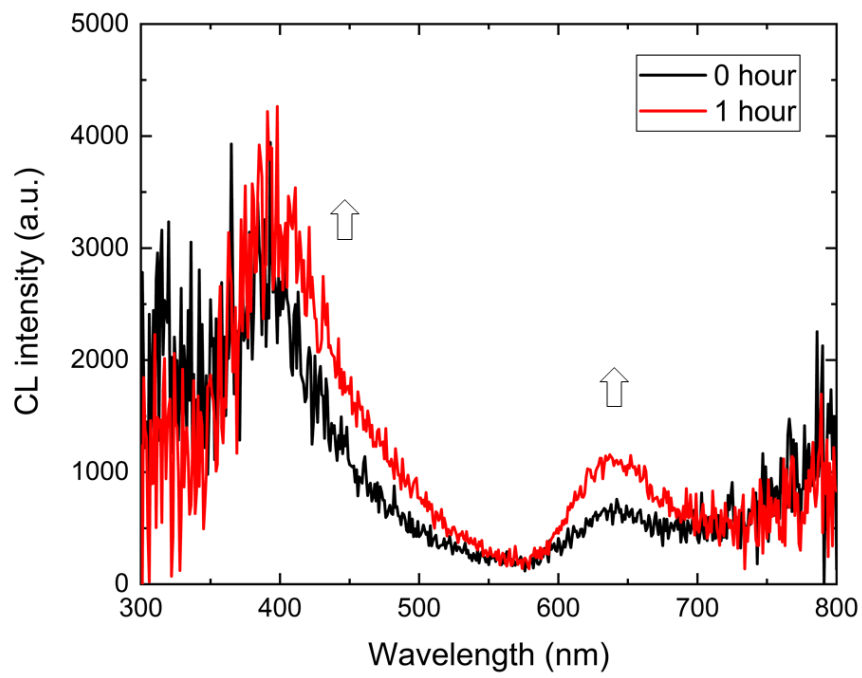


Fig. 7.16 CL spectra of electron beam unirradiated (black line) and irradiated (red line) forsterite.

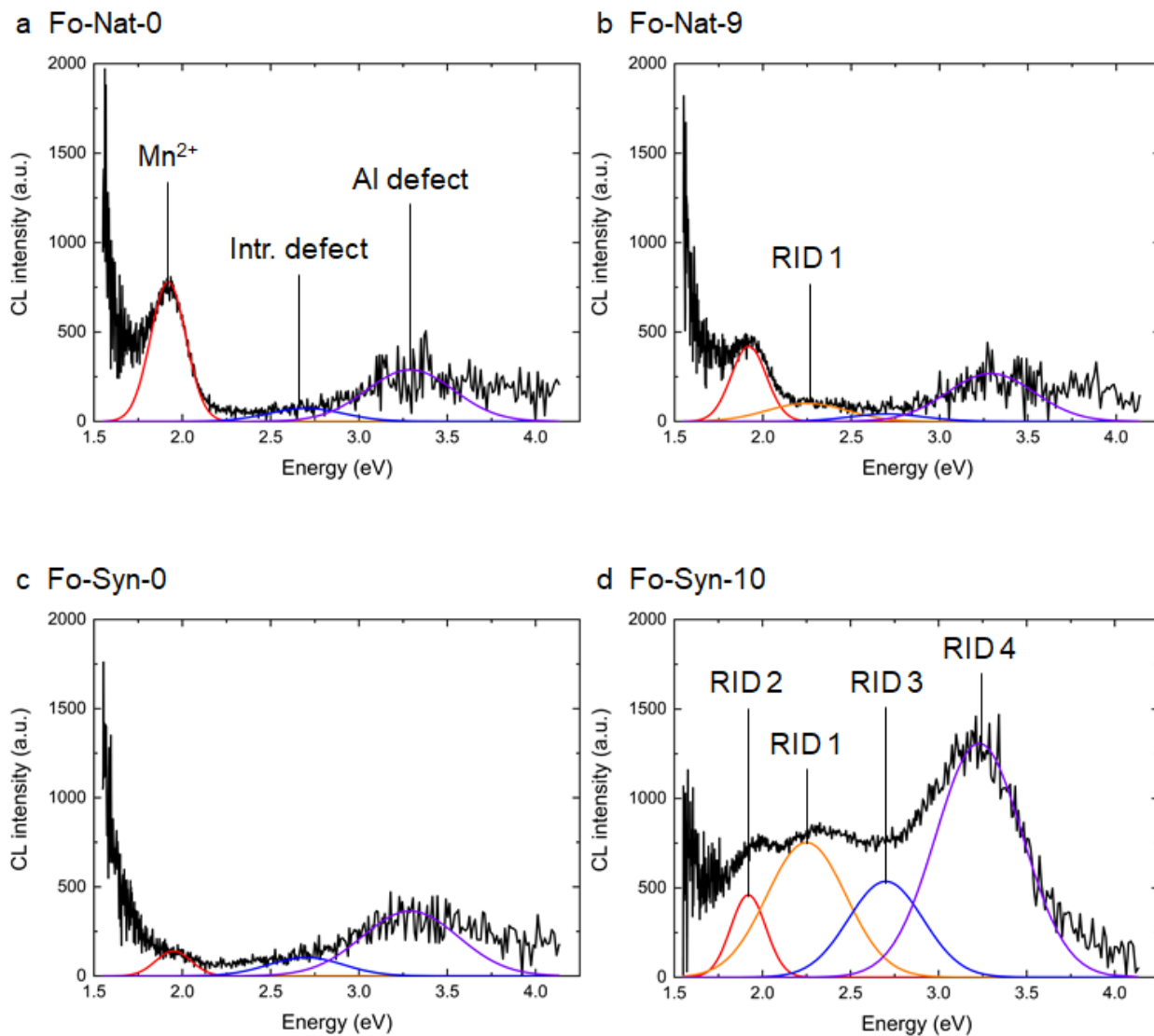
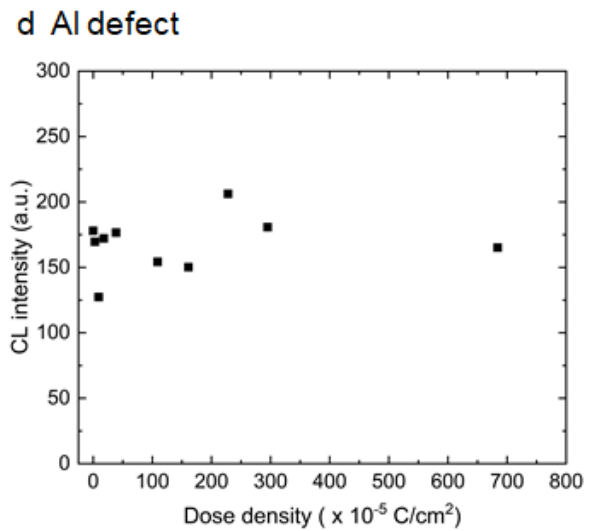
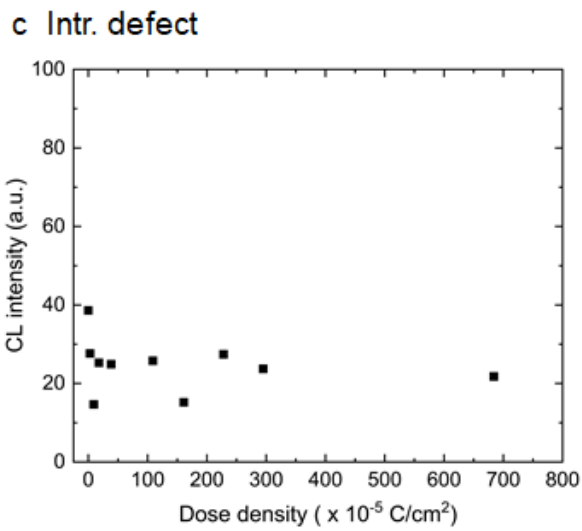
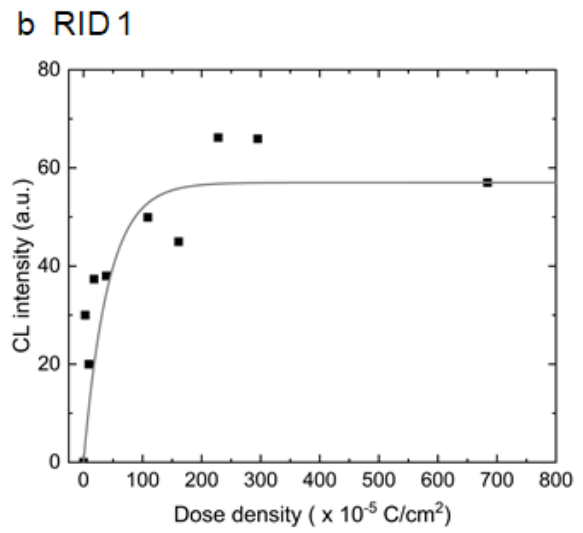
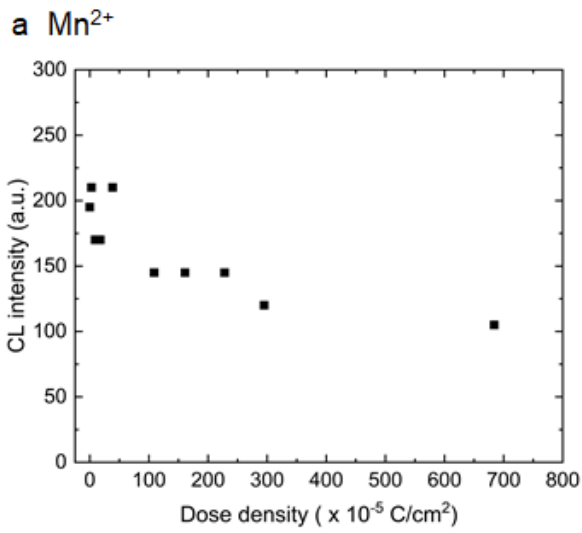


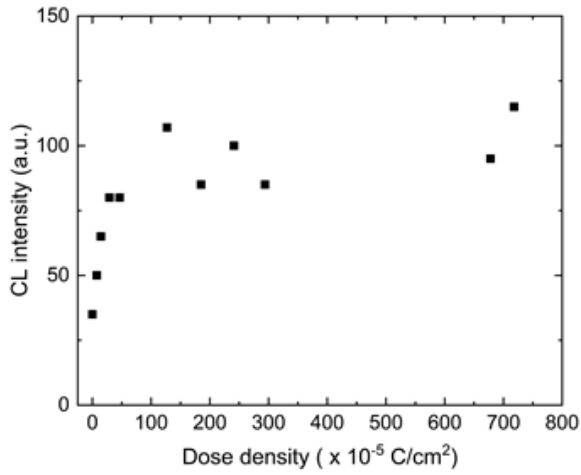
Fig. 7.17 Deconvolution of CL spectrum for  $He^+$  ion implanted samples of (a) Fo-Nat-0 (b) Fo-Nat-9, (c) Fo-Syn-0 and (d) Fo-Syn-10 in energy units by a Gaussian curve fitting.



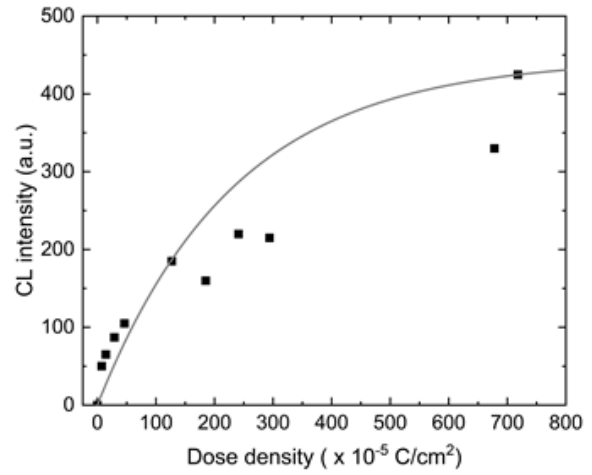
☒ 7.18 Peak area intensities at (a) 1.92 eV (Mn<sup>2+</sup> ion), (b) 2.25 eV (RID 1), (c) 2.70 eV (Intr. defect) and (d) 3.29 eV (Al defect) against dose density implanted on natural forsterite (Fo-Nat).



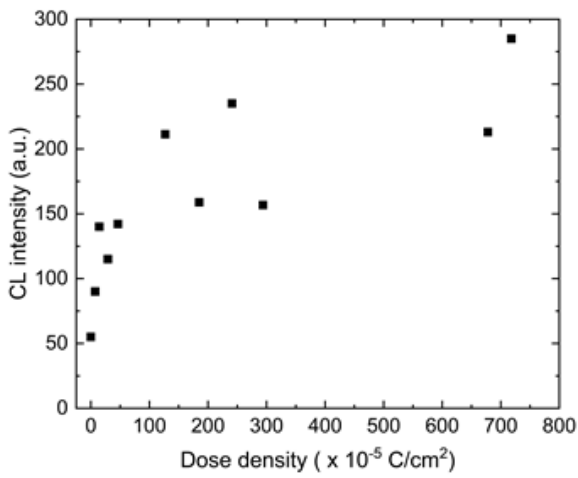
**a RID 2**



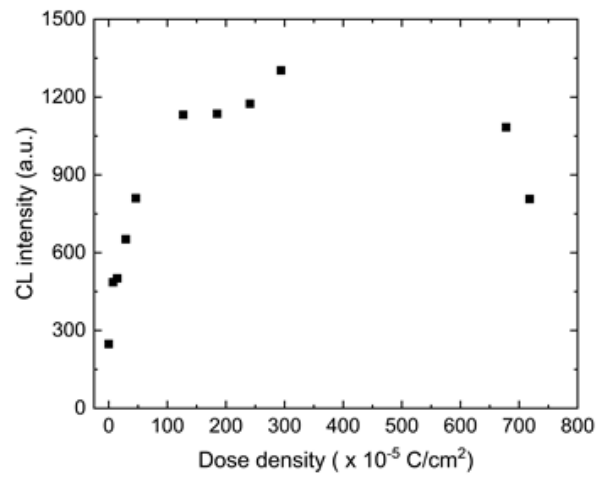
**b RID 1**



**c RID 3**



**d RID 4**



☒ 7.19 Peak area intensities at (a) 1.92–1.95 eV (RID 2), (b) 2.23–2.25 eV (RID 1), (c) 2.70 eV (RID 3) and (d) 3.23–3.29 eV (RID 4) against dose density implanted on synthetic forsterite (Fo-Syn).

## 8. 総括

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, マグネシウム珪酸塩鉱物, 特に enstatite および forsterite 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珪酸塩鉱物の 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 の CL を用いたヤマト隕石の熱履歴推定, (3) CL によるマグネシウム珪酸塩鉱物中放射線損傷の評価についての三つの課題に取り組んだ.

### (1) 波形分離解析法による enstatite の CL 特性の解明

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, マジェンタ, ラベンダー色および青色の CL を呈した. 一方, E-コンドライト隕石およびオーブライイト隕石を構成する enstatite からは, 赤色, マジェンタおよび青色の 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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

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。1.70–1.75 eV (708–729 nm) は Cr<sup>3+</sup>イオンに起因する不純物中心、1.85–1.90 eV (653–670 nm) は Mn<sup>2+</sup>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<sub>4</sub> 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<sup>2+</sup>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 (orthoensatite) では 1.85 eV にあるが、隕石試料の Cen (clinoensatite) 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 Mn<sup>2+</sup>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。

## (2) Enstatite の CL を用いたヤマト隕石の熱履歴推定

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  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{SiO}_4$  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. 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である 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, EH コンドライトは高温の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 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. また, 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 1831 K 以上の温度に達していたと考えられる. Zone 3 は大気圏突入時に生じたアブレーションの熱により Zone 3 の基質が部分熔融し, 基質内の Mn が 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,  $\text{Mn}^{2+}$  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 Pen あるいは HT-Cen 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  $\text{Fe}^{2+}$  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条件になると推察された。

### (3) CL によるマグネシウム珪酸塩鉱物中放射線損傷の評価

放射線がマグネシウム珪酸塩鉱物の 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  $^{238}\text{U}$  ならびに  $^{232}\text{Th}$  の崩壊により生成された  $\alpha$  線粒子を模擬した  $\text{He}^+$  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、 $\text{He}^+$  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 4.0 MeV および最大照射量  $1.60 \times 10^2 \text{ C/cm}^2$  の条件で実施した。 $\text{He}^+$  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約 13  $\mu\text{m}$  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、 $^{238}\text{U}$  および  $^{232}\text{Th}$  の崩壊により放出される  $\alpha$  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。 $\text{He}^+$  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、 $\text{He}^+$  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、 $\text{He}^+$  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約 13  $\mu\text{m}$  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  $\text{He}^+$  イオンを照射した forsterite には CL halo 上に幅 2–3  $\mu\text{m}$  の暗線を認めた。さらに、暗線以深に幅 2–4  $\mu\text{m}$  のセンシタイジングした発光ゾーンを検出した。照射表面から暗線までの CL halo の幅は、 $^{238}\text{U}$  および  $^{232}\text{Th}$  の崩壊により放出される  $\alpha$  線粒子の理論飛程値から推認された。し

かし、暗線以深に認められたセンシタイジングした発光ゾーンについては、 $\text{He}^+$ 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。4.0 MeV の  $\text{He}^+$ 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  $\text{He}^+$ イオンが相互作用によりエネルギー損（ストッピングパワー: stopping power）極大値約 12  $\mu\text{m}$  で停止し、それ以深には注入されないことが明らかとなった。 $\text{He}^+$ イオン注入の際物質との相互作用により電離作用をもつ  $\delta$  線を発生させ、これにより新たな CL 発光領域が生じたと推察された。放射線照射実験により、CL を用いて鉱物内に  $\delta$  線の効果を検出できることを初めて見出した可能性がある。 $\text{He}^+$ 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、 $\text{He}^+$ 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  $\text{He}^+$ イオンの照射量の増加に伴い増感した。 $\text{He}^+$ 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。

## 9. 謝辞

本研究を進めるにあたって、懇切丁寧なご指導とご鞭撻をいただいた岡山理科大学生物地球学部 生物地球学科 西戸裕嗣教授に深く感謝申し上げます。岡山理科大学 理学部 応用物理学科 蜷川清隆特任教授ならびに豊田新教授にはルミネッセンスおよび放射線に関して多くの議論ならびにご指導をいただいた。岡山理科大学 自然科学研究所 今山武志准教授ならびに理学部 基礎理学科 青木一勝准教授には本論文の内容について多くの論議をいただいた。また、東北大学 東北アジア研究センター 辻森樹教授には輝石の化学組成および EPMA 分析条件について多くの助言をいただいた。島根大学 澤田順弘名誉教授には EPMA による分析方法、輝石の化学組成、岩石学的記載にについて多く議論いただいた。兵藤博信教授にはレーザー加熱実験において大変お世話になった。岡山理科大学理学部 応用物理学科 金子敏明教授には  $\text{He}^+$  イオン照射と物質の相互作用について議論いただいた。岡山理科大学生物地球学部 生物地球学科 實吉玄貴講師には研究の進め方について懇切なご意見をいただいた。また、西戸研究室ならびに豊田研究室の OB・OG・後輩ならびに友人には日頃より研究において多くのご協力とご支援をいただいた。岡山理科大学附属高等学校の教職員の方々にもご高配いただいた。以上の方々に深く感謝する。最後に、学位取得に向けて暖かい応援をいただいた両親をはじめ家族に心から感謝申し上げます。

## 10. 引用文献

- Akridge D.G., Akridge J.M.C., Batchelor J.D., Benoit P.H., Brewer J., DeHart J.M., Keck B.D., Jie L., Meier A., Penrose M., Schneider D.M., Sears D.W.G., Symes S.J.K. and Zhang Y. (2004) Photomosaics of the cathodoluminescence of 60 sections of meteorites and lunar samples. *Journal of Geophysical Research*, **109**, E07S03, 1–10.
- Aoudjehane H.C., Jambon A., Raynard B. and Philippe B. (2005) Silica as a shock index in shergottites: A cathodoluminescence study. *Meteoritics and Planetary Science*, **40**, 967–979.
- Barbarand J. and Pagel M. (2001) Cathodoluminescence study of apatite crystals. *American Mineralogist*, **86**, 473–484.
- Benstock E.J., Buseck P.R. and Steele I.M. (1997) Cathodoluminescence of meteoritic and synthetic forsterite at 296 and 77 K using TEM. *American Mineralogist*, **82**, 310–315.
- Benton E.V. (1986) Summary of radiation dosimetry results on U.S. and Soviet manned spacecraft. *Advances in Space Research*, **6**, 315–328.
- Binns R.A., Davis R.J. and Reed J.B. (1969) Ringwoodite, natural  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  spinel in the Tenham meteorite. *Nature*, **221**, 943–944.
- Blander M. (1972) Thermodynamic properties of orthopyroxenes and clinopyroxenes based on the ideal two-site model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **36**, 787–799.
- Botis S., Nokhrin S.M., Pan Y., Xu Y. and Bonli T. (2005) Natural radiation-induced damage in quartz. I. Correlations between cathodoluminescence colors and paramagnetic defects. *The Canadian Mineralogist*, **43**, 1565–1580.
- Bottke W.F.Jr., Nolan M.C., Greenberg R. and Kolvoord R.A. (1994) Collisional lifetimes and impact statistics of near-Earth asteroids. In Gehrels T. (Ed.) *Hazards due to comets and asteroids*. Tucson: The University of Arizona Press, pp. 337–357.
- Boggs S.Jr. and Krinsley D. (2006) *Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks*. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 47–144.



- Cantando E.D., Dukes C.A., Loeffler M.J. and Baragiola R.A. (2008) Aqueous depletion of Mg from olivine surfaces enhanced by ion irradiation. *Journal of Geophysical Research*, **113**, E09011, 1–6.
- Carslaw H.S. and Jaeger J.C. (1959) *Conduction of heat in solids*. Oxford University Press, 1–517.
- Catalano M., Bloise A., Pingitore V., Miriello D., Cazzanelli E., Giarola M., Mariotto G. and Barrese E. (2014) Effect of Mn doping on the growth and properties of enstatite single crystals. *Crystal Research and Technology*, **49**, 736–742.
- Demyk K., Carrez Ph., Leroux H., Cordier P., Jones A.P., Borg J., Quirico E., Raynal P.I. and d'Hendecourt L. (2001) Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He<sup>+</sup> irradiation. *Astronomy and Astrophysics*, **368**, L38–L41.
- Derham C.J., Geake J.E. and Walker G. (1964) Luminescence of enstatite achondrite meteorites. *Nature*, **203**, 134–136.
- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J. (1997) *Rock forming minerals. 2A, Single chain silicates* (2nd eds.). London: Longman, pp. 3–140.
- Dissanayake C.B., Chandrajith R. and Tobschall H.J. (2000) The geology, mineralogy and rare element geochemistry of the gem deposits of Sri Lanka. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, **72**, 5–20.
- Dobrokhotova E.S., Romanovich I.F. and Sidorenko G.A. (1967) Enstatite with a low iron content from the Mul'vodzha deposits. *Zapiski Vserossijskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, **96**, 340–343.
- Gaft M., Reisfeld R. and Panczer G. (2005) *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Heidelberg: Springer, pp. 31, 200 and 356.
- Garlick G.F.J. (1964) Luminescence of meteorites. *Nature*, **202**, 171.
- Gasparik T. (1990) Phase relations in the transition zone. *Journal of Geophysical Research*, **95**, 15751–15769.

- Geake J.E. and Walker G. (1967) Laboratory investigations of meteorite luminescence. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **296**, 337–346.
- Götze J., Plötze M., Fuchs H. and Habermann D. (1999) Defect structure and luminescence behavior of agate Results of electron paramagnetic resonance (EPR) and cathodoluminescence (CL) studies. *Mineralogical Magazine*, **63**, 149–163.
- Görgler N. and Liener A. (1968) Cathodoluminescence and thermoluminescence observations of aubrites. In *Thermoluminescence of Geological Materials*, Academic press, 569–578.
- Green G.R. and Walker G. 1985. Luminescence excitation spectra of Mn<sup>2+</sup> in synthetic forsterite. *Minerals Physics and Chemistry of Minerals*, **12**, 271–278.
- Grew E., Pertsev N.N., Yates M.G., Christy A.G., Marquez N. and Chernosky J.V. (1994) Sapphirine + forsterite and sapphirine + humite-group minerals in an ultra-magnesian lens from Kuhl-lal, SW Pamirs, Tajikistan: Are these assemblages forbidden? *Journal of petrology*, **35**, 1275–1293.
- Gucsik A., Tsukamoto K., Nishido H., Miura H., Kayama M., Ninagawa K. and Kimura Y. (2012) Cathodoluminescence microcharacterization of forsterite in the chondrule experimentally grown under super cooling. *Journal of Luminescence*, **132**, 1041–1047.
- Gucsik A., Endo T., Nishido H., Ninagawa K., Kayama M., Bérczi S., Nagy S., Ábrahám P., Kimura Y., Miura H., Gyollai I., Simonia I., Rózsa P., Posta J., Apai D., Mihályi K., Nagy M. and Ott U. (2013) Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy of forsterite from Kaba meteorite: An application to the study of hydrothermal alteration of parent body. *Meteoritics and Planetary Science*, **48**, 2577–2596.
- Hanusiak W.M. and White E.W. (1975) SEM cathodoluminescence for characterization of damaged and undamaged alpha-quartz in respirable dusts. In: Johari O. and Corvin I. (Eds), *Proceedings of the 8th Annual Scanning Electron Microscopy Symposium*, 125–132.
- Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H. and Xu J.A. (2000) Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *American Mineralogist*, **85**, 473–479.

- 池永勝・西戸裕嗣・蜷川清隆 (2000) カソードルミネ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.
- Jacquet E., Alard O. and Gounelle M. (2015) The formation conditions of enstatite chondrites: Insights from trace element geochemistry of olivine-bearing chondrules in Sahara 97096 (EH3). *Meteoritics and Planetary Science*, **50**, 1624–1642.
- Kayama M., Nishido H. and Ninagawa K. (2009) Cathodoluminescence characterization of tridymite and cristobalite: Effects of electron irradiation and sample temperature. *American Mineralogist*, **94**, 1018–1028.
- Kayama M., Nakano S. and Nishido H. (2010) Characteristics of emission centres in alkali feldspar: A new approach by using cathodoluminescence spectral deconvolution. *American Mineralogist*, **95**, 1783–1795.
- Kayama M., Nishido H., Toyoda S., Komuro K. and Ninagawa K. (2011a) Radiation effects on cathodoluminescence of albite. *American Mineralogist*, **96**, 1238–1247.
- Kayama M., Nishido H., Toyoda S., Komuro K. and Ninagawa K. (2011b) Combined cathodoluminescence and micro-Raman study of Helium-ion-implanted albite. *Spectroscopy Letters*, **44**, 526–529.
- Kayama M., Nishido H., Sekine T., Nakazato T., Gucsik A and Ninagawa K. (2012) Shock barometer using cathodoluminescence of alkali feldspar. *Journal of Geophysical Research*, **117**, E09004, 1–14.
- Kayama M., Nishido H., Toyoda S., Komuro K., Finch A.A., Lee M.R. and Ninagawa K. (2013a) He<sup>+</sup> ion implantation and electron irradiation effects on cathodoluminescence of plagioclase. *Physics and Chemistry of Minerals*, **40**, 531–545.
- Kayama M., Nishido H., Toyoda S., Komuro K., Finch A.A., Lee M.R. and Ninagawa K. (2013b) Response of cathodoluminescence of alkali feldspar to He<sup>+</sup> 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.
- Kayama M., Sekine T., Tomioka N., Nishido H., Kato Y., Ninagawa K., Kobayashi T. and Yamaguchi A. (2018) Cathodoluminescence of high-pressure feldspar minerals as a shock barometer. *Meteoritics and Planetary Science*, **53**, 1476–1488.
- 鹿山雅裕・奥村輔・西戸裕嗣・蜷川清隆 (2005) MiniCL カソードルミネッセンス画像システムの鉱物科学への応用. 岡山理科大学自然科学研究所研究報告, **31**, 43–57.
- Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *Journal of Geophysical Research*, **73**, 6945–6976.
- 木村眞 (2011) 隕石に見られる衝突現象：概説. 日本惑星科学会誌, **20**, 132–138.
- Kimura M., Weisberg M.K., Lin Y., Suzuki A., Ohtani E. and Okazaki R. (2005) The thermal history of the enstatite chondrites from silica polymorphs. *Meteoritics and Planetary Science*, **40**, 855–868.
- 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.
- Kingma K.J. and Hemley R. (1994) Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist*, **79**, 269–273.
- Kobayashi Y. (1974) Anisotropy of thermal diffusivity in olivine, pyroxene and dunite. *Journal of Physics of the Earth*, **22**, 359–373.
- Komuro, K., Horikawa, Y. and Toyoda, S. (2002) Development of radiation-damage halos in low-quartz: cathodoluminescence measurement after He<sup>+</sup> ion implantation. *Mineralogy and Petrology*, **76**, 261–266.
- Koto K. (1967) Refinement of the structure of orthoenstatite. *Journal of Mineralogical society of Japan*, **8**, 168–176.

- Krickl R., Nasdala L., Götze J., Grambole D. and Wirth R. (2008) Alpha-irradiation effects in SiO<sub>2</sub>. *European Journal of Mineralogy*, **20**, 517–522.
- Lee W.E. and Heuer A.H. (1987) On the polymorphism of enstatite. *Journal of the American Ceramic Society*, **70**, 349–360.
- Leitch C.A. and Smith J.V. (1979) Striking cathodoluminescence in the Indarch enstatite chondrite, *Meteoritics*, **14**, 469–471.
- Leitch C.A. and Smith J.V. (1982) Petrography, mineral chemistry and origin of type 1 enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 2083–2097.
- Lin Y. and Kimura M. (1998) Petrographic and mineralogical study of new EH melt rocks and a new enstatite chondrite grouplet. *Meteoritics and Planetary Science*, **33**, 855–868.
- Lofgren G.E. and Dehart J.M. (1992) Dynamic crystallization studies of enstatite chondrite chondrules: cathodoluminescence properties of enstatite. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, **23**, 799–800.
- Lovering J.F., Parry L.G. and Jaeger J.C. (1960) Temperatures and mass losses in iron meteorites during ablation in the earth's atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **19**, 159–167.
- Luff B. and Townsend P. (1990) Cathodoluminescence of synthetic quartz. *Journal of Physics and Condensed Matter*, **2**, 8089–8097.
- Marfunin A.S. (1979) *Spectroscopy, Luminescence and radiation centers in minerals*. New York: Springer, pp. 352.
- Marshall D.J. (1988) *Cathodoluminescence of geological materials*. Unwin–Hyman, pp. 1–52.
- Matsunami S., Ninagawa K., Nishimura S., Kubono N., Yamamoto I., Kohata M., Wada T., Yamashita Y., Lu J., Sears D.W.G. and Nishimura H. (1993) Thermoluminescence and Compositional Zoning in the Mesostasis of a Semarkona Group A1 Chondrule and New Insights into the Chondrule-forming Process. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2101–2110.
- McKinley S.G., Scott E.R.D. and Keil K. (1984) Composition and origin of enstatite in E chondrites.

- Journal of Geophysical Research*, **89**, B567–B572.
- McCormick T.C., Smyth J.R. and Lofgren G.E. (1987) Site occupancies of minor elements in synthetic olivines as determined by channeling enhanced X-ray emission. *Physics and Chemistry of Minerals*, **14**, 368–372.
- Melcher C.L. (1979) Kirin meteorite: temperature gradient produced during atmospheric passage. *Meteoritics and Planetary Science*, **14**, 309–316.
- Mielcarek W., Nowak-Woźny D. and Prociów (2004) Correlation between MgSiO<sub>3</sub> phases and mechanical durability of steatite ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, **24**, 3817–3821.
- Miyahara M., Kaneko S., Ohtani E., Sakai T., Nagase T., Kayama M., Nishido H. and Hirao N. (2013) Discovery of seifertite in a shocked lunar meteorite. *Nature communications*, **4**, 1–7.
- Miyahara, M., Ohtani, E., Yamaguchi, A., Ozawa, S., Sakai, T. and Hirao, N. (2014) Discovery of coesite and stishovite in eucrite. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **111**, 10939–10942.
- Mohanan K., Sharma S.K. and Bishop F.C. (1993) A Raman spectral study of forsterite-monticellite solid solutions. *American mineralogist*, **78**, 42–48.
- Moncorgé R., Cormier G., Simkin D.J., and Capobianco J.A. (1991) Fluorescence analysis of chromium-doped forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). *Journal of Quantum Electronics*, **27**, 114–120.
- Moncorgé R., Bettinelli M., Guyot Y., Cavalli E., Capobianco J.A. and Girard S. (1999) Luminescence of Ni<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> centers in MgSiO<sub>3</sub> enstatite crystals. *Journal of condensed matter*, **11**, 6831–6841.
- Momma K. and Izumi F. (2011) VESTA 3 for three– dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 1272–1276.
- Morimoto, N. (1989) Nomenclature of pyroxenes. *Canadian Mineralogist*, **27**, 143–156.
- 森本信男 (1989) 造岩鉱物学. 東京大学出版会, pp. 83–145.

- Ninagawa K., Endo M., Hatakeyama E., Namba A., Yamazaki M. and Nishido H. (2000) Cathodoluminescence of forsterite and enstatite (abstract). 25th Symposium on Antarctic Meteorites. 114–116.
- Nishido H., Endo T., Ninagawa K., Kayama M. and Gucsik A. (2013) Thermal effects on cathodoluminescence in forsterite. *Geochronometria*, **40**, 239–243.
- Ohashi Y. (1984) polysynthetically-twinned structures of enstatite and wollastonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **10**, 217–229.
- Ohi S., Miyake A., Shimobayashi N., Yashima M. and Kitamura M. (2008) An isosymmetric phase transition of orthopyroxene found by high-temperature X-ray diffraction. *American Mineralogist*, **93**, 1682–1685.
- Ohtani E., Ozawa S., Miyahara M., Ito Y., Mikouchi T., Kimura M., Arai T., Sato K. and Hiraga K. (2011) Coesite and stishovite in a shocked lunar meteorite, Asuka-881757, and impact events in lunar surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108**, 463–466.
- 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報告, **32**, 41–50.
- 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. (1988) Radiation-damage halos in quartz. *Geology*, **16**, 529–532.
- Pack A. and Palme H. (2003) Partitioning of Ca and Al between forsterite and silicate melt in dynamic systems with implications for the origin of Ca, Al-rich forsterites in primitive meteorites. *Meteoritics and Planetary Science*, **38**, 1263–1281.
- Pack A., Palme H. and Shelley J.M.G. (2005) Origin of chondritic forsterite grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 3159–3182.

- Pagel M., Barbin V., Blanc P. and Ohnenstetter D. (2000) *Cathodoluminescence in Geoscience*. Springer-Verlag. pp.1–514.
- Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R. and Chenery S.P. (1997) A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandard and Geoanalytical Research*, **21**, 115–144.
- Podgorsak E.B. (2005) *Radiation oncology physics: a handbook for teachers and students*. International Atomic Energy Agency, Wagramer Strasse, pp. 25 and 50.
- Putnis A. and Price G.D. (1979) High-pressure (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phases in the Tenham chondritic meteorite. *Nature*, **280**, 217–218.
- Rawer K. (1984) Modelling of Neutral and Ionized Atmospheres. In Rawer K. (Ed.) *Handbuch der Physik Encyclopedia of Physics*. Heidelberg: Springer Verlag, pp. 223.
- Reid A.M., Bunch T.E. and Cohen A.J. (1964) Luminescence of orthopyroxene. *Nature*, **204**, 1292–1293.
- Reid A.M. and Cohen A.J. (1967) Some characteristics of enstatite from enstatite achondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31**, 661–672.
- Sears D.W.G. (1975) Temperature gradients in meteorites produced by heating during atmospheric passage. *Modern Geology*, **5**, 155–164.
- Sears D.W.G., Kallemeyn G.W. and Wasson J.T. (1982) The compositional classification of chondrites: II. The enstatite chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 597–608.
- 関口隆史・山本直紀 (1998) カソードルミネッセンス顕微法 (I) 原理. 電子顕微鏡, **33**, 186–190.
- Shoemaker E.M. (1962) Interpretation of lunar craters. In Kopal Z. (Ed.) *Physics and astronomy of the Moon*, New York: Academic Press, 283–359.



- Simon B. S., Sutton R. S., and Grossman L. (2008) Constraints on the oxidation state of chondrule precursors from titanium XANES analysis of Semarkona chondrules (abstract #1352). 39th Lunar and Planetary Science Conference.
- Smyth J.R. and Hazen R.M. (1973) The crystal structures of forsterite and hortonolite at several temperatures up to 900 °C. *American Mineralogist*, **58**, 588–593.
- Smyth J.R. (1974) Experimental study on the polymorphism of enstatite. *American Mineralogist*, **59**, 345–352.
- Søager N., Portnyagin M., Hoernle K., Holm P.M., Hauff F. and Garbe-Schönberg D. (2015) Olivine Major and Trace Element Compositions in Southern Payenia Basalts, Argentina: Evidence for Pyroxenite–Peridotite Melt Mixing in a Back-arc Setting. *Journal of Petrology*, **56**, 1495–1518.
- Sommer S.E. (1972) Cathodoluminescence of carbonates, 1. Characterization of cathodoluminescence from carbonates solid solutions. *Chemical Geology*, **9**, 257–273.
- Stashans A. and Flores Y. (2013) Modelling of Neutral Vacancies in Forsterite Mineral. *International Journal of Modern Physics B*, **27**, 1350141, 1–14.
- Steele I.M. (1988) Enstatite cathodoluminescence: Assignment of emission peaks to Cr and Mn and application to quantitative analysis. *Meteoritics*, **23**, 303.
- Steele I.M. (1989) Mineralogy of meteorites revealed by cathodoluminescence. In Coyne L.M., McKever S.W.S. and Blake D.F. (Eds.) *Spectroscopic Characterization of Minerals and their Surfaces*. Washington D.C: ACS Symposium series, 415, pp 150–164.
- Steele I.M., Smith J.V., Skirius C. (1985) Cathodoluminescence, minor elements and zoning in forsterites from Murchison (C2) and Allende (C3V) carbonaceous chondrites. *Nature*, **313**, 294–297.
- Steele I.M. and Smith J.V. (1986) Contrasting forsterite compositions for C2, C3, and UOC meteorites; evidence for divergence from common parent (abstract). 17th Lunar and Planetary Science Conference. p. 822–823.

- Stevens-Kalceff M.A. (2009) Cathodoluminescence microcharacterization of point defect in  $\alpha$ -quartz. *Mineralogical Magazine*, **73**, 585–605.
- Stevens-Kalceff M.A., Phillips M.R., Moon A.R. and Kalceff, W. (2000) Cathodoluminescence microcharacterization of silicon dioxide polymorphs. In Pagel M., Barbin V., Blance P. and Ohnenstetter D. (Eds.) *Cathodoluminescence in Geoscience*. Springer-Verlag, 193–224.
- Swamy V., Saxena S., Sundman B., and Zhang J. (1994) A thermodynamic assessment of silica phase diagram. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 11787–11794.
- Thomas R.N. (1952) The physical theory of meteors. III. Conditions at the meteor surface. *Astrophysical Journal*, **116**, 203–210.
- 富岡尚敬・木村眞 (2011) 天体衝突におけるケイ酸塩鉱物の高圧相転移. 日本結晶学会誌, **53**, 76–80.
- Tomioka N. and Okuchi T. (2017) A new high-pressure form of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  highlighting diffusionless phase transitions of olivine. *Scientific reports*, **7**, 17351, 1–9.
- Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V.B. and Rossman G.R. (2014) Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. *Science*, **346**, 1100–1102.
- 塚本齊 (1994) ルミネ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.
- Ulmer P., Stalder R. (2001) The  $\text{Mg}(\text{Fe})\text{SiO}_3$  orthoenstatite–clinoenstatite transitions at high pressures and temperatures determined by Raman–spectroscopy on quenched samples. *American Mineralogist*, **86**, 1267–1274.
- Vaijapurkar S.G. and Bhatnagar P.K. (1993) Low cost thermoluminescence (TL) gamma dosimeter for radiotherapy. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **21**, 267–269.
- Walker G., Abumere O.E. and Kamaluddin B. (1989) Luminescence spectroscopy of  $\text{Mn}^{2+}$  centers in rockforming carbonates. *Mineralogical Magazine*, **53**, 201–211.

- Walker G., Burley S. (1991) Luminescence petrography and spectroscopic studies of diagenetic minerals. In: Barker C. E., Kopp O. C. (Eds.) *Luminescence microscopy and spectroscopy: Qualitative and quantitative applications*. Tulsa: SEPM, pp. 83–96.
- Wark D. A. and Watson E. B. (2006) TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contributions to mineralogy and petrology*, **152**, 743–754.
- Weisberg M.K., Prinz M. and Fogel R.A. (1994) The evolution of enstatite and chondrules in unequilibrated enstatite chondrites: evidence from iron-rich pyroxene. *Meteoritics*, **29**, 362–373.
- Yacobi B.G. and Holt D.B. (1990) *Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids*. Plenum Press, 21–54.
- Yanai K. and Kojima H. (1995) *Catalog of the Antarctic meteorites*. Tokyo: National Institute of Polar Research, pp. 230.
- Zhang Y., Benoit P.H. and Sears D.W.G. (1992) The thermal history of enstatite chondrites. *Abstract of Meteoritics*, **27**, 310–311.
- Zhang Y., Huang S., Schneider D., Benoit P.H., Dehart J.M., Lofgren G.E. and Sears D.W.G. (1996) Pyroxene structures, cathodoluminescence and the thermal history of the enstatite chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*, **31**, 87–96.
- Ziegler J.F., Biersack J.P., and Ziegler M.D. (2008) SRIM: The stopping and range of ions in matter, SRIM Co., Chester, Maryland, U.S.A.