

# オリビンのルミネッセンスの発光原因

札木 充\*

## Origin of cathodoluminescence in olivines

Mitsuru Fudaki\*

### 1. はじめに

ルミネッセンスは、物質が吸収したエネルギーを可視光線として放射する現象で、その励起エネルギー源が電子線である場合にカソードルミネッセンス (CL) という。ルミネッセンスは発光中心となる結晶中の不純物や欠陥の変動に非常に敏感に反応するため反射電子像や特性X線を用いた高速マッピングでは容易に測定することのできない結晶中の微量な組成変動の観察に適している。しかし、結晶の種類によって発光機構が異なるため実際にルミネッセンスを微量元素の分析に応用するためにはまずそれぞれの結晶について発光原因を特定する必要がある。特に、天然鉱物の場合は数種類の微量元素がルミネッセンスの発光に影響するためルミネッセンス強度と微量元素の相関関係を多変量解析を用いて調べ発光原因を特定する必要がある。

カソードルミネッセンスを隕石中のオリビンに応用した場合、反射電子像や光学顕微鏡等の手法では検知することのできない特徴的な組織 (累帯構造・セクターゾーニングなど) を容易に観察できることがわかっている<sup>1)</sup>。これらの特徴的な組織は隕石の成因を解明する上で重要な手がかりになると考えられる。また、オリビンのルミネッセンスの発光原因についてはルミネッセンス強度と微量元素濃度のラインプロファイルの定性的な比較からルミネッセンスと Fe の間に負の相関、難揮発性元素 (Al, Ca, Ti) とルミネッセンスの間に正の相関があることが知られている<sup>2)</sup>。今回、カソードルミネッセンスと微量元素の両方を同時

に観測できる山口大学機器分析センターのX線マイクロアナライザー (島津製作所 EPMA-V6) を使用し、ルミネッセンスと微量元素の相関関係を二次元データであるマッピングを利用して議論したのでその結果を報告する。

### 2. 実験条件

試料は、Allende隕石の薄片を用いた。カソードルミネッセンスのマッピングは加速電圧15kV; 試料電流100nA; ステージスキャン; 計測時間 2 msecの測定条件下で行った。ただし、ルミネッセンス検出器のノイズが大きいため同一領域を10回測定しその平均値をルミネッセンス強度とした。オリビンの元素マッピング (Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Tiの6元素) は加速電圧15kV; 試料電流100nA; ステージスキャン; 計測時間500msecの測定条件下でカソードルミネッセンスと同一領域に対して行った。CrとTi (特にTi) のマッピングは両者の含有量が測定限界値に近いためにちらついた画像しか得られなかった。

### 3. 結果

図1はカソードルミネッセンス像で複雑な組織を示すAllende隕石中のオリビン斑晶を示したものである。反射電子像 (図1a) ではオリビンは均質に見えるがカソードルミネッセンス像 (図1b) では中央の暗いコア部、その周囲の明るいマントル部、斑晶周縁の暗いリム部の3つの領域に分けることができる。コア領域でみられる累帯構造は明瞭なコア-マントル境界によって切断されている。このことからこのオリビン斑晶は累帯構造を持った結晶が一度部分熔融を経て再結晶化したものであり、コア部は部分熔融時に融け残った

\* ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー  
Venture Business Laboratory

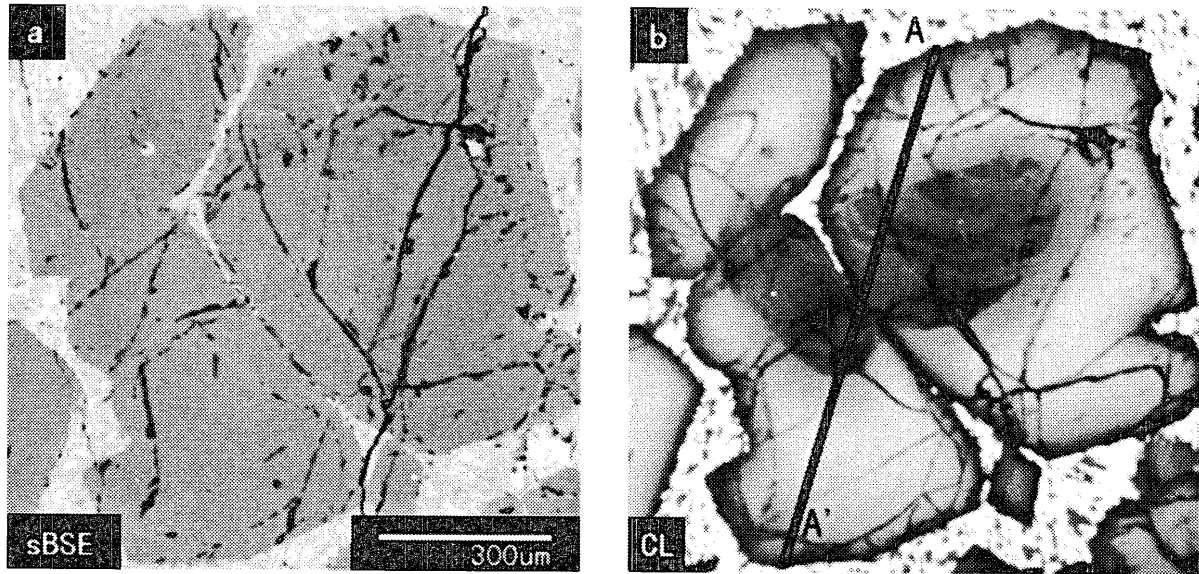


図1. Allende隕石中のオリビン斑晶 a) 反射電子像 (sBSE). b) カソードルミネッセンス像 (CL).

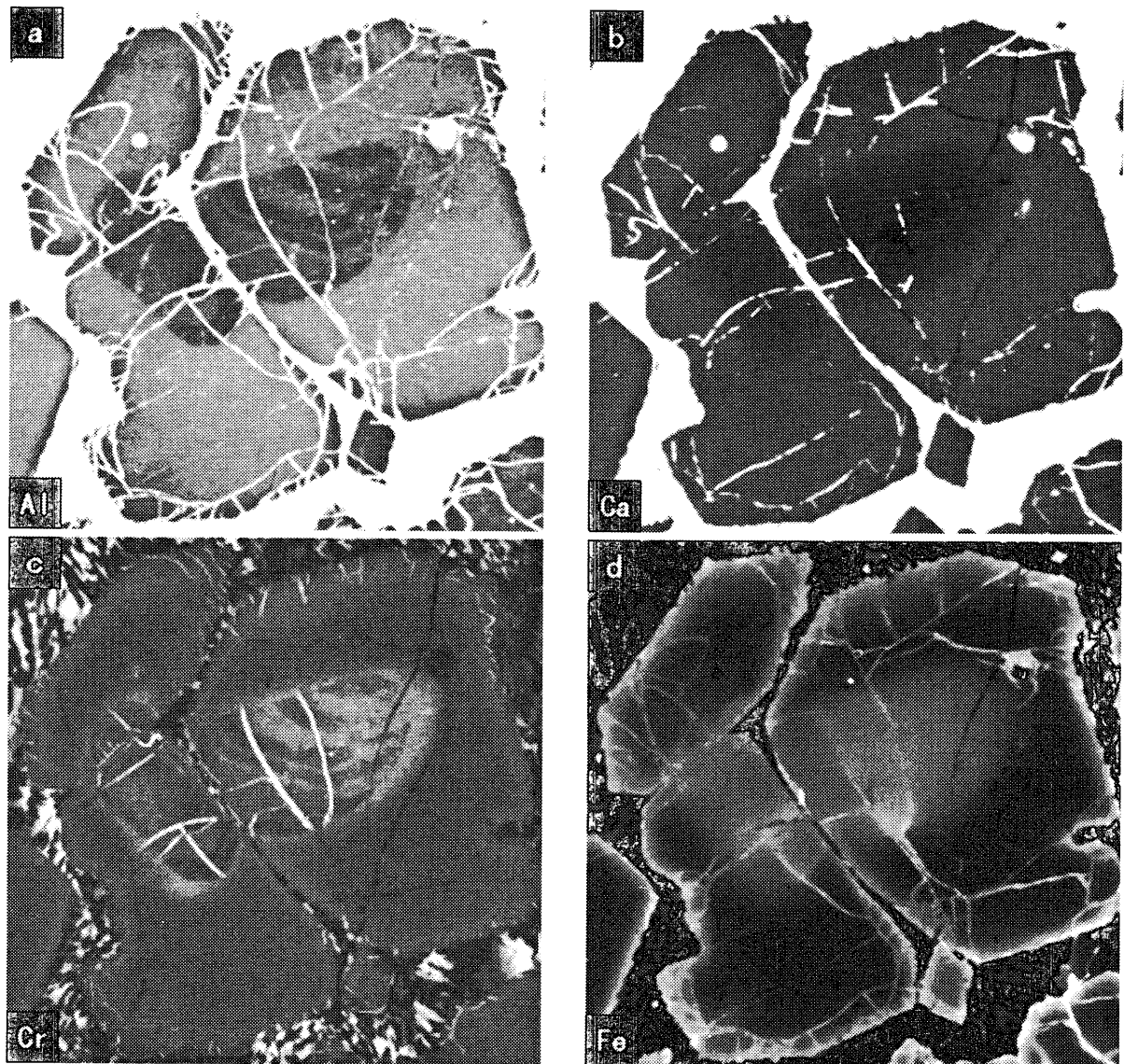


図2. オリビンのマッピング

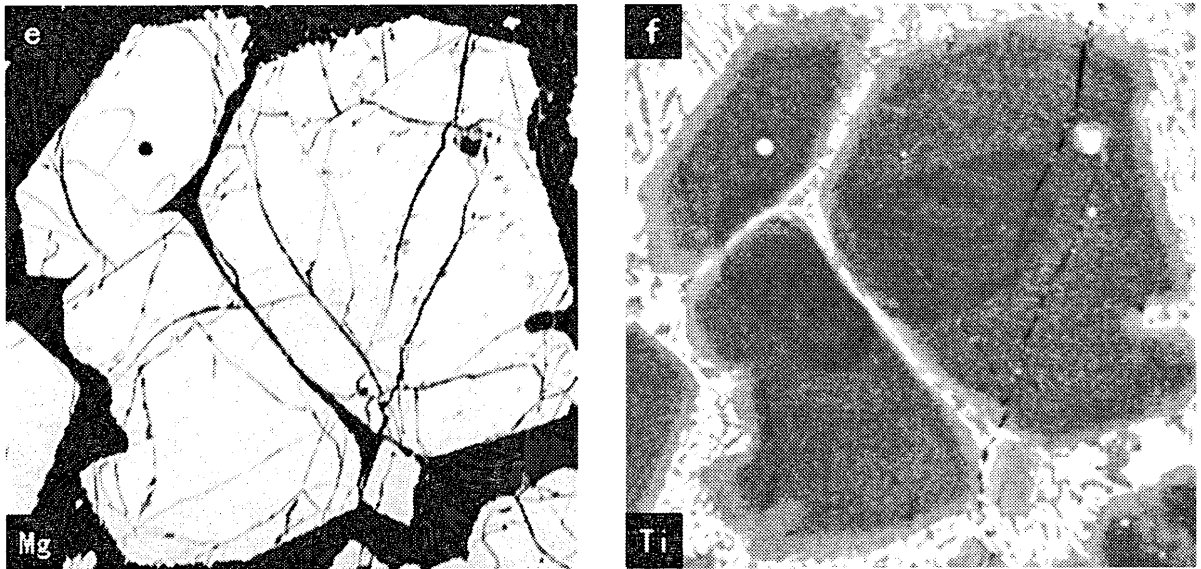


図2. オリビンのマッピング (つづき)

部分であると推測できる。図1と同一領域の元素マッピング (図2) ではMg以外の元素においてカソードルミネッセンス像でみられるコア、マントル、リムの3つの領域に対応した組成変動を読み取ることができる。マッピングは各元素の相対的な濃度変化を表したもので明るい領域ほど含有量が多く含まれている。コア内部の累帯構造に対応した組織はAl, Cr, TiでみられるがFeとCaにおいては同様な組織がみられない。これはFeやCaがAl, Cr, Tiに比べ拡散しやすい元素であるためオリビン斑晶が再結晶化した際に拡散によって融け残り部分が均質化したためだと考えられる。

表1. ルミネッセンスと微量元素の相関関係

	Al	Ca	Cr	Fe	Ti
コア内部	正		正		正
コア-マントル	正	正	負	負	正
マントル-リム	正	無	負	負	負

コアからリムにかけてのルミネッセンスと各元素の定性的な相関関係を表1に示す。全体の傾向からAlがルミネッセンスと正の相関を示しFeが負の相関を示すことが読み取れる。ラインプロファイルの定性的な比較を用いた研究<sup>2)</sup>ではルミネッセンスとの正の相関はAl, Ca, Ti等の複数の元素に見られたがマッピングを利用した今回の研究では正の相関を示す元素はAlに限定することができた。

さらに、ルミネッセンス強度と各元素の含有量との相関係数を計算しルミネッセンスと各元素間の相関関係を定量的に調べた。表2の相関係数は図1b中のラインA-A'上のルミネッセンス強度と各元素のX線強度から計算した。相関係数は±1に近いほどそれぞれ正負の相関関係が強く0に近いほど無相関であることを意味する。ルミネッセンスと各元素間の相関を見るとFeとの負の相関がもっとも強く次いでAlとの正、Caとの正の順番になっている。Caはカソードルミネッセ

表2. ルミネッセンスと各元素間の相関係数

	CL	Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Ti
CL	1.00						
Al	0.80	1.00					
Ca	0.77	0.67	1.00				
Cr	-0.33	-0.06	-0.31	1.00			
Fe	-0.93	-0.79	-0.71	0.26	1.00		
Mg	0.21	0.20	0.26	-0.21	-0.14	1.00	
Ti	0.09	0.12	0.48	0.11	-0.03	0.32	1.00

ンス像で見られるコア部の累帯構造を示さないことから Ca がルミネッセンスの発光原因とは考えられない。従って、オリビンのルミネッセンスの発光原因が Al であり Fe が消光剤として作用していると推定することができる。図3はルミネッセンス強度が Al/Fe に対応していると仮定し、Al と Fe のマッピングから Al/Fe の演算を行って合成した画像である。合成画像がカソードルミネッセンス像と非常に良い一致を示すことからル

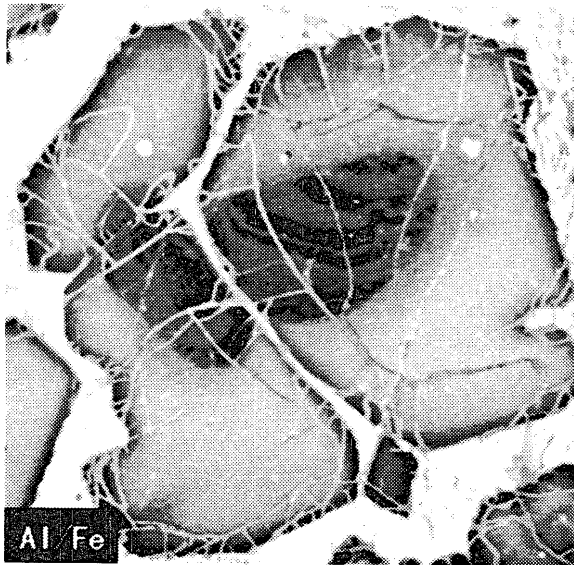


図3. 合成画像 (Al/Fe)

ミネッセンス強度が Al/Fe に対応しているとした仮定が正しいと結論できる。

#### 4. まとめ

マッピングを利用した今回の研究からオリビンのルミネッセンス強度は近似的に Al/Fe に対応していることが明らかになった。また、コア部で見られる累帯構造に対応した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の組成変動は 0.03-0.10wt% であることからオリビンのルミネッセンスは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の 0.05wt% の変動を容易に検知できる感度を持つことが判明した。

謝辞：飯石一明教授には EPMA V6 を使用する機会を与えていただいた。EPMA の使用に当たっては森福洋二技官に技術指導をしていただいた。また、京都大学理学部の北村雅夫教授からは今回使用した Allende 隕石の薄片を貸与していただいた。以上の方々に感謝します。

#### 参考文献

- 1) M.Kitamura et al.(1992) Mineral. J., 16, 108-116.
- 2) I.M.Steele (1989) Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2069-2079.