

# 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

塚本 齊<sup>1)</sup>

## 1. ルミネセンス顕微鏡・分光分析とは何か

物質が各種の刺激(光, X線, 粒子線, 熱など)を受けたときに発光する現象はルミネセンスと呼ばれ, 身近なところでは蛍光塗料や発光ダイオードなどに広く利用されている。ルミネセンスを分析すれば物質中の電子状態について重要な情報を得ることができるが, これを地質学的研究に応用すると, 微量物質の分析(蛍光X線分析), 放射線の検出(シンチレーション計数管), 被放射線量や不純物質の推定(熱ルミネセンス)を行なうことができる。

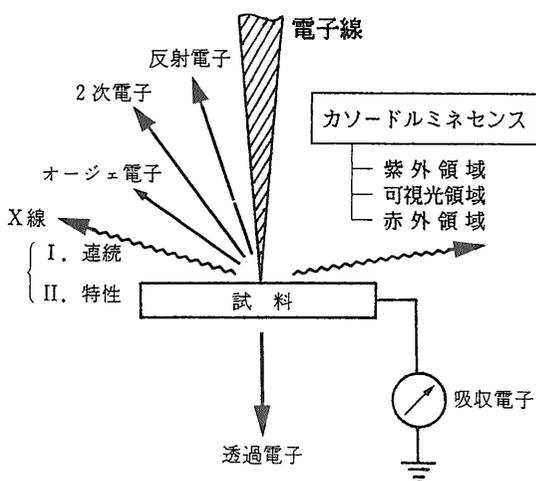
ルミネセンスは, 与える刺激の種類により, 光ルミネセンス, X線ルミネセンス, カソードルミネセンス, エレクトロルミネセンス, 熱ルミネセンス, 化学ルミネセンスなどに分類される。これから紹介するルミネセンス顕微鏡・分光分析分野で主に利用されているのは, 光ルミネセンス, X線ルミネセンス, カソードルミネセンスの3種類である。中でも地質学関連分野においてはカソードルミネセンスが最も広く使われている。

カソードルミネセンス(以下CLと略す)は, 物質に電子線を照射したときに発生するルミネセンスである(第1図)。CLは物質中に含まれる元素の組成や結晶に内在する構造欠陥を反映し, CL像として光学顕微鏡や電子顕微鏡により観察することができる。石灰岩中の石灰質膠結物質(方解石)の光学顕微鏡像とCL像を第2図に示す。CL像に示されている方解石中の複雑な累帯構造は, 光学顕微鏡像では全く認識できない。また, 電子顕微鏡の反射電子像(組成像)でも平均原子番号差が小さいため認識できないことが多い。このような累帯構造を明らかにするためには従来EPMAの面分析が利用されてきた

が, 分析やデータ処理に要する時間が膨大になるなどの問題があった。

CLを利用したルミネセンス顕微鏡は, 試料に特別の前処理を行なうことなく通常の琢磨薄片を用いて, 元素組成や構造欠陥の差が視覚的に容易に認識できる点に特徴がある。また分光結果を利用して, 不純物組成や構造欠陥の原因を明らかにすることもできる。CL像の観察や分光分析により解明することができる地質学的事例として, Marshall (1988) や Walker & Burley (1991) は, 次のような項目を挙げている。

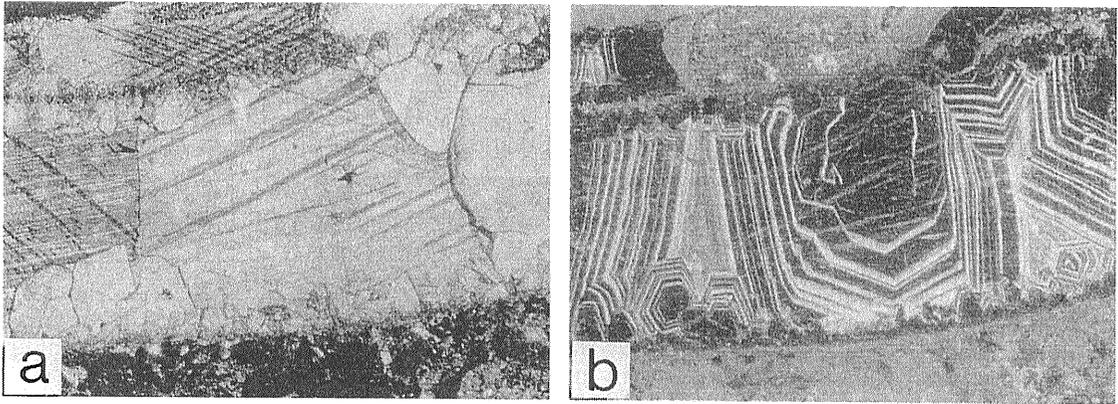
- ① 鉱物種の同定,
- ② 碎屑性鉱物と自生鉱物の区別,
- ③ 鉱物の累帯構造の解析,
- ④ フェブリックの解析,
- ⑤ 続成過程で生じた組織・構造の解析,
- ⑥ 圧力溶解過程における空隙率減少の評価,



第1図 電子線により試料から発生する各種の信号。

キーワード: ルミネセンス, カソードルミネセンス, 分光分析

1) 地質調査所 環境地質部



第2図 Pwll-y-Cwm 魚卵状石灰岩中の方解石による膠結作用(Miller, J., 1988). a: 透過光による光学顕微鏡像(単ニコール). b: CL像, 方解石内部の複雑な累帯構造が明瞭に観察できる.

- ⑦後背地解析,
- ⑧流体包有物と鉱物内部組織との関係の検討,
- ⑨同位体分析における前処理としての新鮮な鉱物の分離.

筆者らは、ここ数年放射性廃棄物の地層処分に関する岩盤中の核種移行現象のための基礎研究として、鉱物の放射線損傷(結晶の構造欠陥の一種)を利用した核種移行経路の解明に取り組んできた。CLを利用したルミネセンス顕微鏡・分光分析では、岩石全体の組織・構造と鉱物の放射線損傷との対応関係が容易に認識でき、EPMAによる元素分析を援用することにより核種と放射線損傷との関係や移行経路を明らかにすることができる。小論では、CLを利用したルミネセンス顕微鏡・分光分析に関する概説を行い、また今後期待される応用例について紹介する。

## 2. CLの原理

ルミネセンスは一般的に、物質中の電子が各種の刺激により、基底状態から励起状態に遷移し、再び基底状態に戻るときのエネルギー差が光として放出されるために生ずる。ルミネセンスの発生メカニズムなどの原理的な解説については、Marfunin (1979)やMachel et al. (1991)に詳しいのでそれに譲ることとし、ここではCLを地質学に应用する上で必要となるルミネセンスの波長特性や分光スペクトル強度に影響を与える要因を論じることとする。ルミネセンスに影響を与える要因として重要なものは、①結晶内に含まれる不純物質、②結晶に内在す

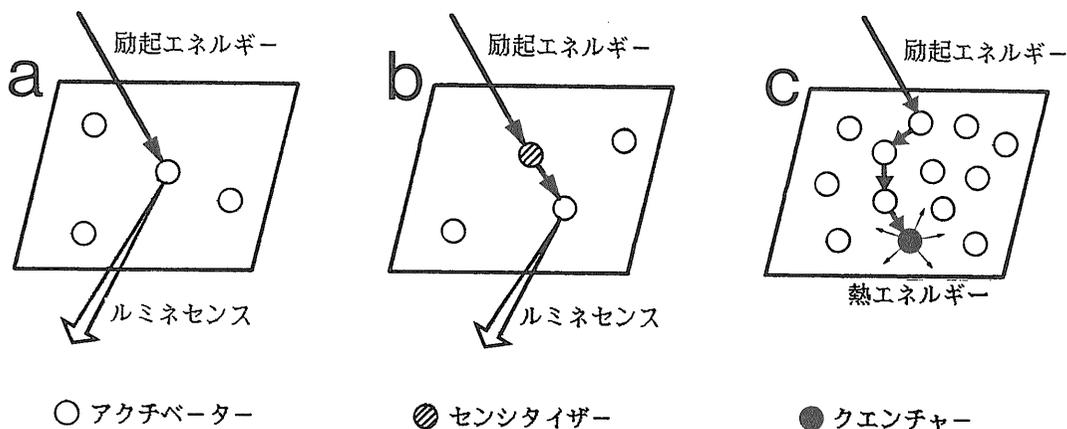
る構造欠陥、③試料温度の3点である。

### 2.1 結晶内に含まれる不純物質

結晶内に含まれる不純物元素のうち遷移金属元素・希土類元素・アクチニッド元素などは、吸収エネルギーをルミネセンスとして発光するアクチベーター(activator)、吸収エネルギーをアクチベーターに伝達するセンタイザー(sensitizer)、吸収エネルギーを主に熱エネルギーとして放出しCLを抑制するクエンチャー(quencher)として働くことが多い。

アクチベーターは、励起エネルギーを吸収し、主に紫外～可視光領域のルミネセンスとして放出する(第3-a図)。ある結晶中でアクチベーターとして働く不純物元素は、酸素原子比が高いなど化学組成上の特徴が一致する異種結晶中においても、一般にアクチベーターとして働く。アクチベーターとして働く不純物元素の配位は、ルミネセンスに大きな影響は及ぼさない。例えば、希土類元素が発生するルミネセンスは内殻電子の励起に起因するため、配位による外殻電子の状態の違いはほとんどルミネセンスに影響しない。遷移金属元素が発生するルミネセンスは外殻電子の励起に起因するため、配位の差により外殻電子の励起エネルギー準位に差が生じると分光波長に僅かな差が生じるが、実際に観察される色はほぼ同じであり肉眼では色の差は認識できないことが多い。

センタイザーは、吸収エネルギーを非励起状態にある(潜在的な)アクチベーターに伝達する(第3-b図)。センタイザーが吸収エネルギーを伝達す



第3図 結晶内に含まれる不純物質の働きとルミネセンスの関係(Machel et al, 1991を一部改変).

るエネルギー効率は最大で80%程度にも及び、数 ppm のセンシタイザーが(潜在的な)アクチベーターを励起する例が報告されている。センシタイザーには、吸収エネルギーのほとんどをアクチベーターに受け渡しルミネセンスを発生しない元素の他に、吸収エネルギーの一部をルミネセンスとして発生する方解石中のセリウム(Ce<sup>3+</sup>)のような元素も存在する。

アクチベーターは吸収エネルギーをルミネセンスとして直接放射するほかに、周辺部に存在する原子/イオンにエネルギーを伝達する場合もある。クエンチャーは、アクチベーターが伝達したエネルギーを熱的エネルギーとして消費あるいは赤外線領域のルミネセンスとして放射することにより(第3-c図)、アクチベーターがルミネセンスを放射することを妨げ、ルミネセンス強度の減少や無発光状態を生じさせる。

ルミネセンスの分光スペクトル強度は、励起エネルギーの強さと、アクチベーター・センシタイザー・クエンチャーの濃度に主に支配されている。CLにおいては、適当な加速電圧と電流密度を選択すれば励起エネルギーは十分な強さを持っている。したがって、アクチベーター・センシタイザー・クエンチャーの濃度が重要であり、特にアクチベーターの濃度がルミネセンスの発生要因として最も重要である。

## 2.2 結晶に内在する構造欠陥

結晶に内在する構造欠陥は、非化学量論組成、不完全構造、不純物元素の3つに分類される。

非化学量論組成とは、結晶を構成する元素が局所的に過剰もしくは不足している状態である。Bhalla & White (1971)は、珪酸亜鉛鉱(willemite: Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)を加熱し局所的な亜鉛欠損欠陥を生じさせることにより、CLが発生することを報告している。一般に、酸素原子比の高い結晶(珪酸鉱物・珪酸塩鉱物・炭酸塩鉱物など)では、酸素過剰欠陥と酸素欠損欠陥が数多く存在し、珪酸鉱物や珪酸塩鉱物では紫外領域のルミネセンスを発生させる例が報告されている。

不完全構造のうちCLが発生するものとしては、急速な結晶成長に伴って結晶内に持ち込まれた高密度の転位構造、 $\alpha$ 線や $\gamma$ 線などの放射線による結晶格子の乱れ(Smith & Stenstorm, 1965など)、結晶に加えられた力学的歪(Sippel & Spencer, 1970など)などが報告されている。

不純物元素は、一般に原子/イオン半径や価数などが異なるために結晶格子に歪を生じさせ、不完全構造と同様にルミネセンスを発生させる例が報告されている。

## 2.3 試料温度

試料温度は、試料構成粒子の熱運動のエネルギーの平均を示しており、格子振動の程度を示している。試料温度が高くなるほど結晶の格子振動は激しくなり、一般に分光スペクトルのS/Nが悪く、ピークが鈍くなる傾向が認められる。極低温では、分光スペクトルのS/Nが改善され、ピークが鋭くなり長波長側へ移動する傾向が認められる。

結晶に内在する構造欠陥に基づくルミネセンスの

減衰時間は、極低温で著しく長くなる例が報告されている。例えば、石英の格子欠陥による青色ルミネセンスの減衰時間は、室温では5-100  $\mu$ s 程度であるが、液体窒素温度では最大1 ms 程度に長くなる (Walker & Burley, 1991)。結晶の構造欠陥の各々から放射されるルミネセンスの減衰時間が長くなれば、各ルミネセンスの総和として観察される CL 強度が増大する。このため、室温では観察できない石英の構造欠陥に基づく青色ルミネセンスも、極低温では十分に観察可能となる。また、珪酸鉱物や珪酸塩鉱物の CL 強度は、一般に極低温で増加することが報告されている。

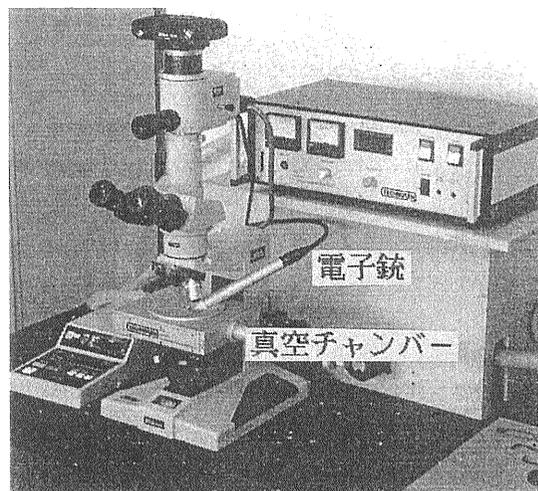
○変化しやすいルミネセンス：石英のルミネセンスは、室温で電子線を長時間(数秒～数10秒以上)照射すると変化することが報告されている。Marshall (1988)は、この変化を電子線照射による結晶格子の乱れ、照射点の温度上昇や熱ルミネセンスの影響と推定している。Ramseyer et al. (1989)は、この変化は電子線照射による照射点の温度上昇(110°C程度と推定)が原因ではなく、結晶格子を電子が乱すことが原因としている。しかし、試料を液体窒素温度に保持した場合、Ramseyer et al. (1989)と同じ加速電圧・電流密度において電子線照射を行っても、ルミネセンスが変化しないことを筆者は地質調査所の CL 装置において確認している。少なくとも、変化しやすいルミネセンスの観察及び分光分析には、試料温度の上昇を避け、極低温で実験することが不可欠である。

### 3. カソードルミネセンス観察・分光装置

#### 3.1 CL 装置の概要

CL 装置は、電子線の照射源である電子銃により、冷陰極型 CL 装置、熱陰極型 CL 装置、SEM/EPMA 型 CL 付属装置の3タイプに大別される。現在、地質学的研究に使われている CL 装置のほとんどは冷陰極型であり、熱陰極型は幾つかの研究グループにより専用機として設計されたものが存在するだけである。SEM/EPMA 型ではオプションとして CL 付属装置を装着している使用例が多く、CL を主として研究している例は少ない。

1) 冷陰極型 CL 装置は、地質学分野で最も普及している型の CL 装置であり、少なくとも2種類の



第4図 冷陰極型 CL 装置の外観図。試料マウント部に真空チャンバーが設けられ、右斜め上から電子線が照射される構造となっている。

冷陰極型 CL 装置が市販されている。これらの製品はいずれも、偏光顕微鏡に電子線照射源を付属品として装着した CL 装置である(第4図)。偏光顕微鏡の対物レンズを長焦点タイプに変更することにより、試料マウント部への真空チャンバー及び電子銃の装着を可能にしている。真空チャンバー内は低真空条件であり、試料に照射された電子線の電荷は真空チャンバー内のガスにより運び去られる。冷陰極型 CL 装置は、加速電圧5-15 kV 程度で使用されることが多く、炭酸塩鉱物など低加速電圧・低電流密度で比較的明るいルミネセンスを発生する鉱物の観察に向く。

冷陰極型 CL 装置の利点は、①取扱が容易であること、②光学顕微鏡像と CL 像の対比が容易であること、③試料を広く面的に観察することが容易であることにある。その反面、①電流値が真空度に依存しているため必ずしも安定しないこと、②電子線を斜めから照射するために電子線密度にむらが生じ CL の輝度にむらが生じること、③電子線を絞ってもビーム径が数 mm 程度以上であり複雑な組織を示す試料の分光分析が事実上不可能であることが、欠点として挙げられる。

2) 熱陰極型 CL 装置は、Geake et al (1972), Zinkernagel (1978), 飯島ほか(1983), Ramseyer et al. (1989), Walker & Burley (1991)などの研究グループにより開発された専用機器が存在するだけであ

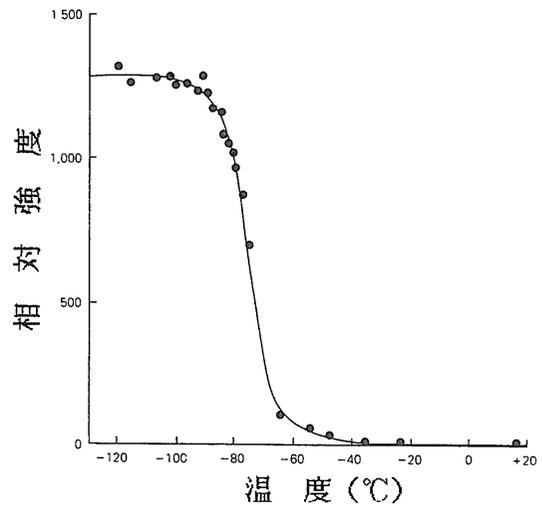
る。熱陰極型 CL 装置は、CL 像観察・写真撮影と分光分析が独立あるいは並行して行えるように設計されている。また、試料を液体ヘリウム温度や液体窒素温度まで冷却できるクライオ装置が使用できる機器も存在する。熱陰極型 CL 装置は、加速電圧 50 kV 以下と高加速電圧条件で使用が可能であり、石英や長石などの高加速電圧・高電流密度でないともルミネセンスを観察することのできない鉱物の研究に向く。

熱陰極型 CL 装置の利点は、①専用装置として設計されているため試料の面的な観察と分光分析が容易に行えること、②電流値が安定していることが挙げられる。その反面、①CL 装置自体に開発的要素が多く、②製作費も一般に高いことが、欠点として挙げられる。

3) SEM/EPMA 型 CL 付属装置は、SEM や EPMA の電子銃を電子線源とし、光電子増倍管や分光装置を付属品として装着することにより、CL の観察や分光を行なうものである。SEM や EPMA に装着できる CL 用の光電子増倍管や分光装置は、装置製作会社や関連会社により市販されている。この型の電子銃は、熱陰極型の電子銃と原理的に同一のものであり、CL の観察可能条件も一般的には同じである。

SEM/EPMA 型 CL 付属装置の利点は、①微弱な CL を増幅することにより CL の観察を可能にしていること、②二次電子像や反射電子像との対比が容易であること、③試料を  $\mu\text{m}$  単位で点分析をする事が可能であることである。しかし、一般に光電子増倍管を利用するためフィルターなどを使わない限り CL 像として白黒画像しか得られないことが欠点として挙げられる。

Kitamura et al. (1992) は、SEM/EPMA 型 CL 付属装置として、分光装置と画像処理装置を組み合わせた新しい走査型 CL 顕微鏡システムを提案している。このシステムは SEM の電子光学系を基本的に使用し、電子線の走査位置と分光分析の同期を取り、画像プロセッサによる画像処理を行なうことによって、合成疑似カラーによる CL の面的なイメージの再構成を行なうことが可能である。最近の画像処理技術の導入により、フィルターを使うことなくカラー CL 像の観察を行える点で画期的なシステムである。



第5図 石英の CL の相対強度と温度との関係(Hanusiak & White, 1975を一部改変)。

### 3.2 地質調査所の CL 装置の概要

地質試料のうち、CL 強度が強い炭酸塩鉱物などは冷陰極型 CL 装置により観察可能であるが、珪酸鉱物や珪酸塩鉱物など(石英や長石など)のように CL 強度が一般に微弱な試料においては熱陰極型や SEM/EPMA 型の電子銃を用いた CL 装置による観察や分析が不可欠となる。地質調査所で開発中の CL 装置は、SEM/EPMA 型 CL 付属装置の一種であり、既存の電子顕微鏡を改造することにより、専用の CL 装置としたものである。

本装置の特徴は、①SEM の光学顕微鏡ユニットの改造により CL 像の直接観察を可能にしたこと、②冷却タイプの超高感度カラー CCD カメラによる低照度の CL 像の直接取り込みが可能なこと、③近紫外・可視光・近赤外領域の 3 チャンネルの分光装置を持つこと、④薄片試料を液体窒素温度まで冷却することが可能な冷却ステージを持つことである。

電子顕微鏡付属の光学顕微鏡ユニットを改造することにより、CL 像を実効倍率 100 倍程度の像として観察することができる。また、冷却タイプの超高感度カラー CCD カメラを接眼レンズマウント部に装着することにより、CL 像を画像処理コンピューターに直接取り込み、画像データの定量的評価や、画像合成による CL 像の面的な再構成もできる。

CL の分光分析の対象領域は、紫外領域から赤外領域の広範囲にわたり、領域や目的により必要とされる波長分解能が異なる。また、ある種の鉱物、例

例えば石英では、室温で電子線を数秒～数10秒間照射することによりルミネセンスが変化することも報告されており、分光分析に要する時間の短縮化を計る必要がある。本装置は、鉱物のルミネセンスを正確に分光分析するために、分光領域を分割し多チャンネルで迅速に分光できるように設計されている。

○冷却ステージ(クライオ装置)：珪酸鉱物や珪酸塩鉱物のCL強度は、一般に低温で増加する。例えば、Hanusiak & White (1975)は、珪酸鉱物である石英を対象にCL強度と温度の関係を論じ、 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下の低温では室温と比べてCL強度が1,300倍程度になることを示した(第5図)。また、低温では分光スペクトルのS/Nが改善され、ピークが鋭くなることが報告されており、低温条件におけるCLの観察および分光分析は定性・定量分析技術として重要である。

地質調査所で試作した電子顕微鏡用冷却ステージは、通常の薄片試料1枚を液体窒素温度まで冷却できる。従来、SEM/EPMA用冷却ステージは、高さ10 mm 直径10 mm 程度の試料を液体ヘリウムもしくは液体窒素温度まで冷却するものであった。今回開発した冷却ステージは、温度こそ液体窒素温度までであるが、通常の薄片試料をそのまま液体窒素温度まで冷却可能な点に特徴がある。分析可能範囲は、電子顕微鏡(日本電子製:JSM-35C)の試料ステージ可動範囲の制約から15 mm×25 mmであるが、この制約がなければ薄片試料の全面が分析可能である。冷却ステージの構造は、薄片試料の下に液体窒素の溜りを造り、そこに液体窒素を試料室外から直接に送り込むことにより冷却を行い、液体窒素の搬送量の制限とセラミックヒーターの併用により温度制御を行なう。

液体窒素温度におけるCL像を観察したところ、室温では観察できない珪酸鉱物や珪酸塩鉱物のCL像が炭酸塩鉱物よりやや弱い程度のルミネセンス強度で観察することができた。分光分析においては、分光スペクトルのS/Nが向上し、ピークが鋭くなることも確認された。また、Ramseyer et al. (1989)が報告したような室温条件における石英のCLの急速な変化は、液体窒素温度では短時間では生じないことが確認された。

## 4. CLの地質学的応用

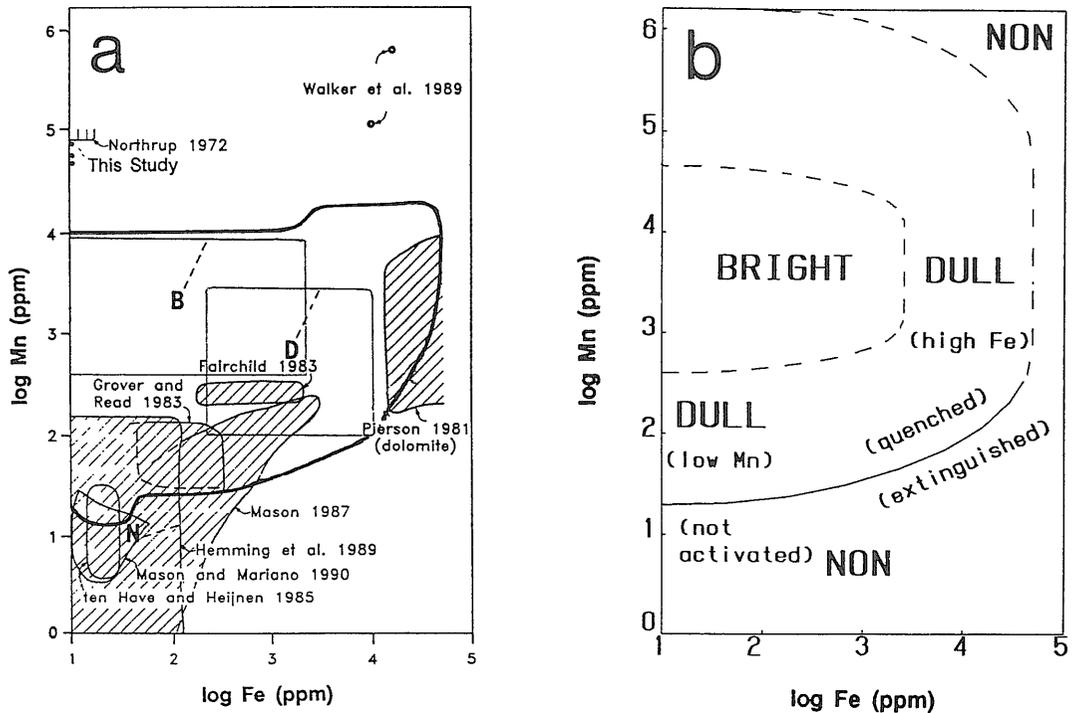
本章では、CLを利用したルミネセンス顕微鏡・分光分析の地質学的応用例について個別の課題を例に挙げていくが、全体を概観する場合にはMarshall (1988)の地質学的応用についての概説や、Miller (1988)の堆積岩岩石学的应用についての解説を参考にされたい。

### 4.1 炭酸塩鉱物及び炭酸塩岩の研究とその応用

炭酸塩鉱物は、地質学的試料として最も研究が進んでいる鉱物の1つである。炭酸塩鉱物がCLを発生する事実については19世紀中頃には既に報告されており、1920年代には固体物理学者による実験的データも提出されている。しかし、地質学者が炭酸塩岩の岩石学的研究にCLを利用し始めたのは1960年代に入ってからである(Long & Agrell, 1965; Smith & Stenstorm, 1965; Sippel & Glover, 1965)。1970年代には、方解石の累帯構造の研究から、炭酸塩岩の堆積岩岩石学的研究方法としてセメントストラティグラフィ(cement stratigraphy, 膠結物層序学と訳せるが未だ定着した訳語はない)と呼ばれる研究手法が確立し(Freeman, 1971; Meyers, 1974)、冷陰極型CL装置の市販と相まってCLは地質学分野でも利用されるようになった。1980年代以降には、CLを利用するルミネセンス顕微鏡・分光分析は、炭酸塩岩のファブリック解析や鉱物学的情報から岩石学的特徴や続成作用を明らかにするために一般的に使用されるようになってきている。

炭酸塩鉱物のCLは、主として結晶内の不純物質(アクチベーター、クエンチャー、センシタイザー)に対応して変化する。結晶内の不純物質は結晶成長過程における周辺部の環境条件を反映しており、CL像として認識される炭酸塩鉱物の累帯構造は結晶成長のパターンを反映したものである(第2図)。炭酸塩鉱物のCL像から結晶成長パターンを解明し、その化学組成や同位体組成と併せて結晶の成長過程や履歴を解析することは、炭酸塩岩の続成過程の研究として最も精力的に研究が進められている分野である。

炭酸塩鉱物(方解石や苦灰石)においては、アクチベーターとしてマンガン( $\text{Mn}^{2+}$ )が、クエンチャーとして鉄( $\text{Fe}^{2+}$ )が最も重要な物質である。Machel



第 6 図 方解石・苦灰石中の[Fe]-[Mn]濃度と CL 強度の関係(Machel et al., 1991). a: 各論文の生データの編纂図. 太い実線で囲まれた領域ではルミネセンスの発生が報告されている. 斜線部は, ルミネセンスが確認されず, 無発光状態であることが報告されている領域である. 図中の略号は, B: 明るいルミネセンス, D: 鈍いルミネセンス, N: 無発光状態. b: Machel et al. (1991)による解釈とそのまとめ.

et al. (1991)が編集した[Fe]-[Mn]濃度と CL 強度の関係を第 6 図に示すが, 両者の濃度と CL 強度との関係は実際にはもう少し複雑である. Machel (1985), Mason (1987), Hemming et al. (1989)は, [Fe]/[Mn]と CL 強度の関係を論じている. Barker et al. (1991)は, [Fe]/[Mn]では CL 強度との関係を説明できないとして,  $([Mn]-[Fe])/([Mn]+[Fe])$ と CL 強度の関係を論じている. この問題を解決するためには, 炭酸塩鉱物のルミネセンスに関するより基礎的な研究の進展が必要である.

○セメントストラティグラフィー: 石油探査・資源量評価のために, 炭酸塩岩の空隙を充填する膠結物質(セメント)に関して, 膠結時期・膠結作用の原因・膠結作用中の地下水の組成や環境条件・古水理地質学的システムの研究を行なうことの重要性は現在では一般に認められている. この研究方法はセメントストラティグラフィーと呼ばれ, 最初 Evamy (1969)の石灰質膠結物質(方解石や苦灰石)の累帯構造の研究により導入され, Freeman (1971)や

Meyers (1974)により確立されたものである. 炭酸塩岩の堆積岩岩石学的研究方法としてのセメントストラティグラフィー, その応用としての炭酸塩岩のフュブリック解析や続成作用に関する研究は, CL 装置の市販とともに一般化し, 数多くの論文が報告されている. セメントストラティグラフィーに関しては, Meyers (1991)が概説を行なっているので, 興味のある方には一読をお奨めする.

#### 4.2 砂岩の堆積学的研究及びその後背地解析

砂岩のルミネセンス顕微鏡・分光分析を行なう上で, 最も重要な基本概念は次のように要約される. 「続成過程で形成される自生鉱物は, 化学組成が碎屑性鉱物粒子と同じであっても, 結晶の成長速度が遅く結晶内部の構造欠陥が少ないため, その CL 強度は碎屑性鉱物粒子と比べて微弱であるか全く観察できないことが多い」.

Owen (1991)は, CL を応用した砂岩の堆積岩岩石学的研究を, ①碎屑性鉱物粒子と自生鉱物の CL の違いを利用した続成過程の研究, ②未成熟かつ多

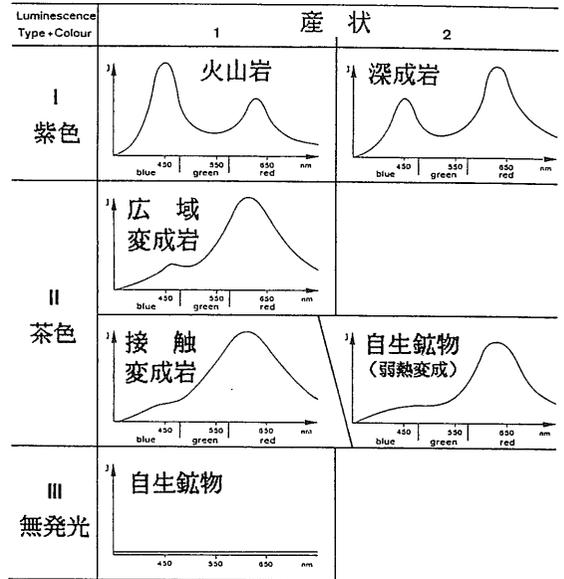
様な碎屑性鉱物粒子を含む砂岩のモード分析, ③碎屑性鉱物粒子を CL によって分類し後背地解析に利用する研究の 3 つに大別している。以下にこの分類に基づき具体例を挙げていく。

1) Sippel (1968) は, 石英の碎屑性粒子とその二次成長組織の CL を比較し, 二次成長組織がほとんど CL を発生しないことを明らかにした。Houseknecht (1984, 1991) は, 碎屑性粒子と膠結物質との CL の差を利用して, 圧力溶解過程における空隙率減少と膠結作用の評価を行なった。Ruppert et al. (1985) は, 石炭層中に含まれる石英の微細粒子が自生鉱物であることを, 石英の碎屑性粒子と自生鉱物粒子の CL の差から明らかにした。また, 長石についても同様な研究がなされている。

2) モード分析を行なう上で CL 装置を使用する利点は, 通常の光学顕微鏡観察では見過ごされやすい微細な鉱物であっても, その鉱物が周辺部と異なった CL を発生していれば容易に認識できる点にある。しかし, CL による鉱物の同定は困難が伴うため, この分野における研究例は非常に少ない。

3) Zinkernagel (1978) は, 花崗岩, 変成岩, 堆積岩などの様々な産状を示す石英の CL を分光分析し, 母岩との関係をまとめ(第 7 図), 石英の CL が後背地解析に利用可能であることを示した。Matter & Ramseyer (1985) は, 石英の CL を利用した後背地解析や砂岩のフエブリック解析について概説している。また, Ramseyer et al. (1988), Ramseyer & Mullis (1990), Perny et al. (1992) による一連の研究は, 石英の化学組成と CL の関係に注目し,  $\alpha$ -石英の CL の差が  $\text{Si}^{4+}$  を置換した  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  などの陽イオンによることを示した。しかし, 石英中の微量成分がどのような地質学的条件を反映しているのか, 現在のところよく解っておらず, 直接には後背地解析には利用できない。

碎屑性鉱物粒子が発生する CL からその後背地を推定する試みは, 現在のところ部分的にしか成功していない。これは地質学的試料の多くが複雑な化学組成を持ち, ルミネセンスに影響する様々な不純物質(アクチベーター, クエンチャー, センシタイザー)の相互関係などに関する研究が進んでいないためである。砂岩の後背地解析に CL が利用できるようになるには, 今後の研究の更なる進展が必要である。



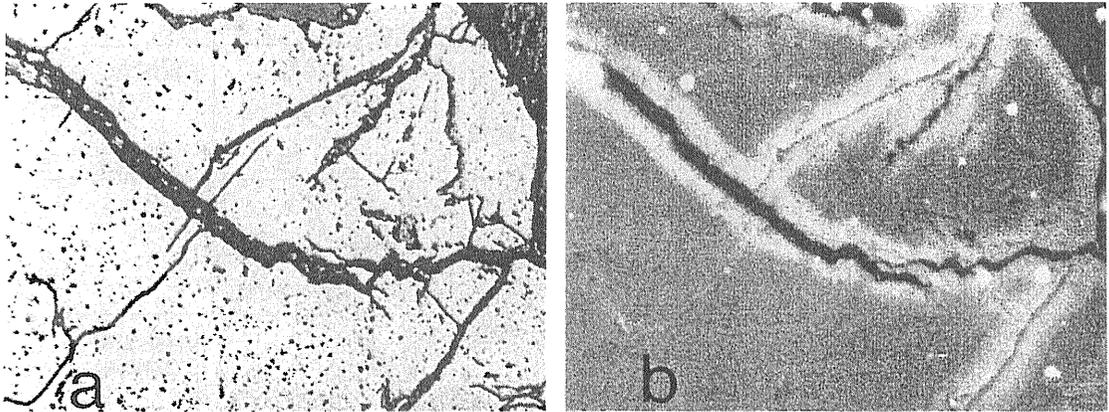
第 7 図 石英の産状とその CL との関係(Zinkernagel, 1978を一部改変)。

#### 4.3 流体包有物の研究

流体包有物の形態・生成条件・化学組成などを研究する上で, 流体包有物を内包する鉱物のドメイン構造を正確に把握する必要がある。しかし, 複雑な変形作用を被った岩石・鉱物中には, 光学顕微鏡では認識不可能な同種の鉱物により光学的にはほとんど連続して充填された癒合割れ目 (healed fracture) が存在することが予想される。Sprunt & Nur (1979) は花崗岩の CL 像の観察から, 光学顕微鏡では認識不可能な石英の癒合割れ目が CL 像により明示されることを示した。石英中の癒合割れ目が周辺部の石英と異なった CL を発生する理由は, 光学的には連続して充填されていても, もとの石英と充填した石英ではその生成環境や成長速度が異なるためであるとされる。現在では, 流体包有物を研究する上で, 流体包有物を内包する鉱物のドメイン構造を光学顕微鏡像と CL 像を併用して把握する研究方法は一般化しつつある(例えば, Boirson et al., 1992など)。

#### 4.4 放射線損傷の研究

鉱物が周辺部に存在する放射性鉱物から放射された放射線(鉱物粒子に与える影響としては  $\alpha$  線と  $\gamma$  線の影響が大きい)により, その結晶構造を乱される現象を放射線損傷と呼ぶ。Smith & Stenstrom (1965) は, 石英中に含まれるジルコンの周辺部に



第8図 東濃ウラン鉱床中の石英粒子. a:透過光による光学顕微鏡像(単=コル). b:CL像, 石英粒子の周辺部の変色域が放射線による損傷を被った領域. 微細な割れ目の中まで放射性核種が移動し, 周辺部に放射線損傷を与えている. ウラン鉱床試料は動力炉・核燃料開発事業団中部事業所の提供による.  
(写真:筑波大学小室光世氏の提供による)

CLの変色域が生じていることを示した. Owen (1988)は石英粒子中に含まれるジルコンの周辺部のCLの変色域が同心円状構造を持つことに注目し, これらの同心円状構造が放射壊変系列で放出される $\alpha$ 線のエネルギー差に一致することを示した. Meunier et al. (1990)は, 堆積性ウラン鉱床中の石英粒子のCL像から, 続成過程における放射性鉱物の移動や定着などの現象を明らかにした. Clozel et al. (1992)は, ウラン鉱床中の鉱物の放射線損傷をESRとCLを用いて調査し, ウランの二次的移動・濃集過程の解析の手段として有効であることを示した.

地質調査所のCL装置は, 花崗岩や堆積性ウラン鉱床中の石英粒子の $\alpha$ 線被曝量とCL変色域を定量化し, ウランなどの放射性核種の移行現象の解明を目標としている(第8図). その研究の一環として, 小室ほか(1993)では, 花崗岩中のジルコンやモナズ石と接している石英粒子の $\alpha$ 線被曝量とCL変色域との関係を論じている.

## 5. ルミネセンス顕微鏡・分光分析の将来

日本の地質学関連分野においては, CLを利用したルミネセンス顕微鏡・分光分析は未だ一般的なものとはなっていない. これはCLを利用したルミネセンス顕微鏡・分光分析が, まず炭酸塩鉱物及び炭酸塩岩の研究分野に取り入れられたことと密接に関

連している. 炭酸塩鉱物のCLに関しては, 炭酸塩鉱物が低加速電圧・低電流密度で十分なCL強度を発生し観察が容易であり, その堆積学的研究を通して石油探査・資源量評価に寄与するなど実用的価値も高いという特徴がある. しかし, 日本には石油貯留岩であるような炭酸塩岩層は存在せず, 炭酸塩岩の堆積岩岩石学もそれほど盛んではない. その結果, ルミネセンス顕微鏡・分光分析の導入が遅れた.

近年, CL装置の改良が進み, 多くの鉱物に十分なCL強度を発生させることが可能なCL装置が簡単に利用できるようになってきた. 炭酸塩鉱物と比較すると極めて微弱なCL強度しか発生せず, 現状では学術的興味しか持ちえない鉱物や地質学的試料に関しても, 新しいCL装置を利用することによりCL研究が進展することが期待される.

ルミネセンス顕微鏡・分光分析を利用した研究の今後の動向として注目されるのは, ルミネセンスを利用した単なる定性的観察や岩石学的記載(における付随的な記述)に留まらず, 分光分析による定量的記載へと向かう方向性にある. ルミネセンスの色彩表現として, これまでは研究者による独自の経験的な表現がなされてきたが, 今後は波長と分光強度という定量的記載へと向かい, 実験条件の記載などについても整備されてゆくことになるとと思われる. また, ルミネセンス顕微鏡・分光分析はこれまで堆積岩岩石学を中心に利用されてきたが, 近年構造地

質学分野に利用される例(例えば, Kanaori, 1987; 金折・矢入, 1990; Shimamoto et al, 1991)が増加していることも注目される。

## 引用文献

- Barker, C. E., Higley, D. K., and Dalziel, M. C. (1991) : Using cathodoluminescence to map regionally zoned carbonate cements occurring in diagenetic aureoles above oil reservoirs: initial results from the Velma oil field, Oklahoma. In; *Barker, C. E. & Kopp, O. C. (eds.), Luminescent microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, SEPM Short Course, **25**, 155-160.
- Bhalla, R. J. R. S. B. and White, E. W. (1971) : Intrinsic cathodoluminescence emission from willemite single crystals. *Jour. Luminescence*, **4**, 194-200.
- Boiron, M. C., Essarraj, S., Cathelineau, M., Lespinasse, M., and Poty, B. (1992) : Identification of fluid inclusions in relation to their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 175-185.
- Clozel, B., Komuro, K., Nakashima, S., Nagano, T., Masaki, N., and Hayashi, H. (1992) : ESR and cathodoluminescence studies of radiation defects in clays and quartz from some uranium deposits. *Rep. Res. Inst. Natural Resources, Min. Coll., Akita Univ.*, **57**, 22-55.
- Evamy, B. D. (1969) : The precipitational environment and correlation of some calcite cements deduced from artificial staining. *Jour. Sed. Petrol.*, **39**, 787-821.
- Freeman, T. (1971) : Morphology and composition of an Ordovician vadose cement. *Nature Physical Sciences*, **233**, 133-134.
- Geake, J. E., Walker, G., Mills, A. A., and Garlick, G. F. J. (1972) : Luminescence of lunar material excited by electrons. *Proc. 3rd. Lunar Sci. Conf.*, **3**, 2971-2979.
- Hanusiak, W. M. and White, E. W. (1975) : SEM cathodoluminescence for characterization of damaged and undamaged alpha-quartz in respirable dusts. In; *Johari, O. & Corvin. I. (eds), Proc. 8th. Ann. Scanning Electron Microscope Symp.*, 125-132. IIT Res. Inst., Chicago, U.S.A.
- Hemming, N. G., Meyers, W. J., and Grams, J. C. (1989) : Cathodoluminescence in diagenetic calcites: the roles of Fe and Mn as deduced from electron probe and spectrophotometric measurements. *Jour. Sed. Petrol.*, **59**, 404-411.
- Houseknecht, D. W. (1984) : Influence of grain size and temperature on intergranular pressure solution, quartz cementation, and porosity in a quartzose sandstone. *Jour. Sed. Petrol.*, **54**, 348-361.
- Houseknecht, D. W. (1991) : Use of cathodoluminescence petrography for understanding compaction, quartz cementation, and porosity in sandstones. In; *Barker, C. E. & Kopp, O. C. (eds.), Luminescent microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, SEPM Short Course, **25**, 59-66.
- 飯島 東・歌田 実・松本 良・多田隆治(1983) : カソードルミネセンス装置の開発と堆積岩岩石学への応用. *石油技術協会誌*, **48**, 144-151.
- Kanaori, Y. (1987) : A SEM cathodoluminescence study of quartz applied to granite petrology. *Bull. Fac. Gen. Educ., Gifu Univ.*, **23**, 75-80.
- 金折祐司・矢入憲二(1990) : 阿寺断層周辺に分布する苗木一上松花崗岩の微細構造—SEMカソードルミネセンス像. *岐阜大学教養部研究報告*, **26**, 41-51.
- Kitamura, M., Fudaki, M., Shwin, K., and Shimobayashi, N. (1992) : A cathodoluminescence microscope and its application to the study of growth zoning of minerals. *Mineral. Jour.*, **16**, 108-116.
- 小室光世・塚本 斉・山本正博・佐藤和彦(1993) : 放射線損傷を用いた地質環境中の放射性元素の移動・保持の解析(2)—石英中の放射線損傷リム形成への核種量, 保持時間の影響. *資源地質*, **43**, 225-226.
- Long, J. V. P and Agrell, S. O. (1965) : The cathode-luminescence of minerals in thin section. *Mineral. Mag.*, **34**, 318-326.
- Machel, H. G. (1985) : Cathodoluminescence in calcite and dolomite and its chemical interpretation. *Geosci. Canada*, **12**, 139-147.
- Machel, H. G., Mason, R. G., Mariano, A. N. and Mucci, A. (1991) : Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite. In; *Barker, C. E. & Kopp, O. C. (eds.), Luminescent microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, SEPM Short Course, **25**, 9-25.
- Marfunin, A. S. (1979) : *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*, 352p. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany Translated by V. V. Schiffer; the original Russian edition was published by Nedra, Moscow, in 1975.
- Marshall, D. J. (1988) : *Cathodoluminescence of geological materials*, 146p. Unwin Hyman Ltd., London, UK.
- Mason, R. A. (1987) : Ion microprobe analysis of trace elements in calcite with an application to the cathodoluminescence zonation of limestone cements from the Lower Carboniferous of South Wales, UK. *Chem. Geol.*, **64**, 209-224.
- Matter, A. and Ramseyer, K. (1985) : Cathodoluminescence microscopy as a tool for provenance studies of sandstones. In; *G. G. Zuffa(ed.), Provenance of Arenites*, 191-211. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
- Meunier, J. D., Sellier, E., and Pagel, M. (1990) : Radiation-damage rims in quartz from uranium-bearing sandstones. *Jour. Sed. Petrol.*, **60**, 53-58.
- Meyers, W. J. (1974) : Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation (Mississippian), Sacramento Mountains, New Mexico. *Jour. Sed. Petrol.*, **44**, 837-861.
- Meyers, W. J. (1991) : Calcite cement stratigraphy: an overview. In; *Barker, C. E. & Kopp, O. C. (eds.), Luminescent microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, SEPM Short Course, **25**, 133-148.
- Miller, J. (1988) : Cathodoluminescence microscopy. In; *Tucker, M. (ed.), Techniques in Sedimentology*, 174-190. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK.
- Owen, M. R. (1988) : Radiation-damage halos in quartz. *Geology*, **16**, 529-532.
- Owen, M. R. (1991) : Application of cathodoluminescence to sandstone provenance. In; *Barker, C. E. & Kopp, O. C. (eds.)*,

- Luminescent microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, SEPM Short Course, **25**, 67-75.
- Perny, B., Eberhardt, P., Ramseyer, K., Mullis, J., and Pankrath, R. (1992) : Microdistribution of Al, Li, and Na in  $\alpha$  quartz: possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence. *Amer. Mineral.*, **77**, 534-544.
- Ramseyer, K., Baumann, J., Matter, A., and Mullis, J. (1988) : Cathodoluminescence colours of  $\alpha$ -quartz. *Mineral. Mag.*, **52**, 669-677.
- Ramseyer, K., Fischer, J., Matter, A., Eberhardt, P., and Geiss, J. (1989) : A cathodoluminescence microscope for low intensity luminescence. *Jour. Sed. Petrol.*, **59**, 619-622.
- Ramseyer, K. and Mullis, J. (1990) : Factors influencing short-lived blue cathodoluminescence of  $\alpha$ -quartz. *Amer. Mineral.*, **75**, 791-800.
- Ruppert, L. F., Cecil, C. B., and Stanson, P. W. (1985) : Authigenic quartz in the Upper Freeport coal bed, west-central Pennsylvania. *Jour. Sed. Petrol.*, **55**, 334-339.
- Shimamoto, T., Kanaori, Y., and Asai, K. (1991) : Cathodoluminescence observations on low-temperature mylonites: potential for detection of solution-precipitation microstructures. *Jour. Struct. Geol.*, **13**, 967-973.
- Sippel, R. F. (1968) : Sandstone petrology, evidence from luminescence petrography. *Jour. Sed. Petrol.*, **38**, 530-554.
- Sippel, R. F. and Glover, E. D. (1965) : Structures in carbonate rocks made visible by luminescence petrography. *Science*, **150**, 1283-1287.
- Sippel, R. F. and Spencer, A. B. (1970) : Luminescence petrography and properties of lunar crystalline rocks and breccia. *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, **3**, 2413-2426.
- Smith, J. V. and Stenstrom, R. C. (1965) : Electron-excited luminescence as a petrologic tool. *Jour. Geol.*, **73**, 627-635.
- Sprunt, E. S. and Nur, A. (1979) : Microcracking and healing in granites: new evidence from cathodoluminescence. *Science*, **205**, 495-497.
- Walker, G. and Burley, S. (1991) : Luminescence petrography and spectroscopic studies of diagenetic minerals. In; *Barker, C. E. & Kopp, O. C. (eds.), Luminescent microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, SEPM Short Course, **25**, 83-96.
- Zinkernagel, U. (1978) : Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology. *Contrib. Sediment.*, **8**, 69p.
- 
- TSUKAMOTO Hitoshi (1994) : Geological application of luminescent microscopy and spectroscopy.
- 

〈受付：1994年1月11日〉