

最近の走査電顕カソード・ルミネッセンス像観察事情

廣井美邦¹⁾

1. はじめに

ルミネッセンス (luminescence) とは、物質が吸収したエネルギーを光として放出する現象のうち、熱放射、チェレンコフ放射、ラマン効果、レイリー散乱によるものを除いたものである。またこの現象で放出される光そのものをさす場合もあり、それは「冷光」とも呼ばれる。エネルギーを与える刺激の種類によって、陰極(線)ルミネッセンス(カソード・ルミネッセンス; 以下、CLと略記する) (cathodoluminescenceあるいはcathode luminescence)、光ルミネッセンス (photoluminescence)、X線ルミネッセンス (X-ray luminescence)、エレクトロ(電場)ルミネッセンス (electroluminescence)、熱ルミネッセンス (thermoluminescence)、化学ルミネッセンス (chemiluminescence)、摩擦ルミネッセンス (triboluminescence)、音ルミネッセンス (sonoluminescence) などに分類される。また刺激されている間だけ発光する現象は蛍光 (fluorescence)、照射後も長い間発光する現象は燐光 (phosphorescence) と呼ばれる。エネルギーを吸収した電子系はしばしば中間段階を経て、励起状態からエネルギーの低い状態に遷移することによって光を放出するが、そのスペクトル、偏光、残光などは物質の電子状態を反映し、物質に固有の性質である。(以上、主として岩波書店「理化学辞典 第3版」と Pagel *et al.* (2000) より)。

CLは、発光する試料に限定されるという制限はあるが、紫外線、可視光線、近赤外線の領域でスペクトルを検出し、試料中の不純物、格子欠陥、結晶構造の発光への影響などを調べるのに用いられる。それはEPMA(電子プローブマイクロアナライ

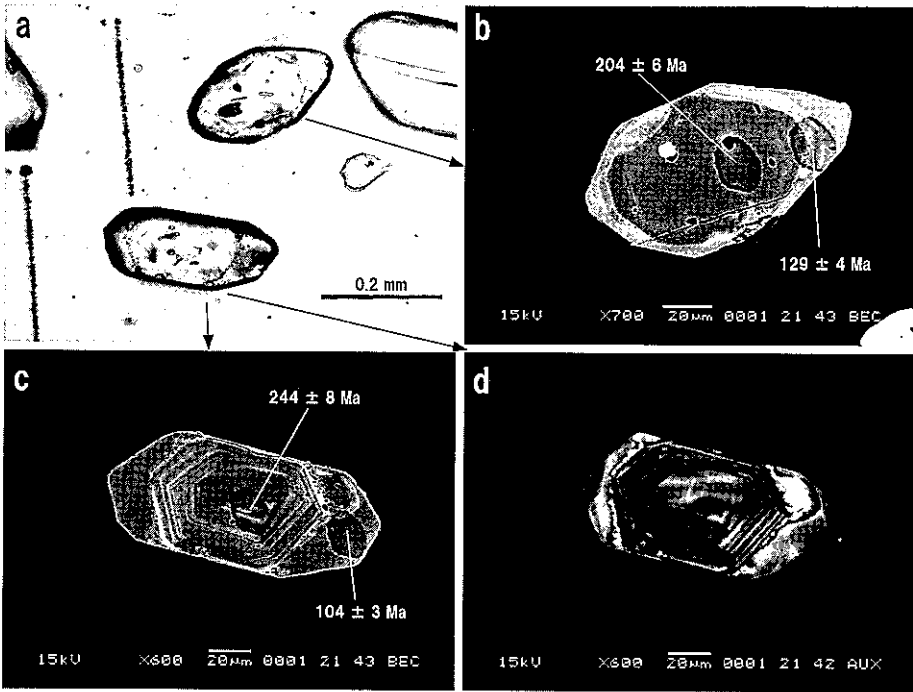
ザーあるいはX線マイクロアナライザー)に比べて数桁感度が高いといわれている。しかし、CLが不純物や結晶欠陥に由来する場合、一般的な規則性は得られにくく、また温度によっても影響される。液体窒素や液体ヘリウムで試料を冷却し、CLのスペクトルをシャープにする手法はそれを逆に利用したものである。CLが特に大きく発展したのは1980年代後半以降で、それは当時から始まった電子機器の急速な進展による。微弱なCLを効率よく集めるための設計変更や集光ミラー、光電子増倍管などの開発・改良がなされたのである。

1960年代になって、地球科学の分野にも電子顕微鏡やEPMAが導入され、CLもそれとともに普及してきた(以下、走査型電子顕微鏡(SEM)に取り付けて使用するものはSEM-CLと略記する)。もちろん、「ルミノスコープ」のように顕微鏡に取り付けて使用するものは独自に開発され、特に堆積学や宝石学などの分野でおおいに利用されてきたことは言うまでもない(たとえば、Marshall, 1988)。地球科学の分野では、一般に、次のような事項を明らかにするためCLが利用される。

- 1) 鉱物の区別: 特に細粒の堆積岩中の粘土鉱物や炭酸塩鉱物、 Al_2SiO_5 鉱物など。
- 2) 鉱物粒内での異なる成長時期の認定: 石英、長石、ジルコン、ダイヤモンドなど。
- 3) 鉱物中の(成長)累帯構造: 石英、長石、ジルコン、ダイヤモンド、炭酸塩鉱物など。
- 4) 鉱物中の微細割れ目、剪断面、破砕面の認定と流体包有物の形成時期の推定: 石英、炭酸塩鉱物など。
- 5) 鉱物同士の関係。
- 6) 鉱物中の微量元素の特定とその分布状態。

1) 千葉大学理学部:
〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

キーワード: カソード・ルミネッセンス、走査型電子顕微鏡、ジルコン、石英、紅柱石、珪線石



第1図 SHRIMPにより年代測定をした阿武隈変成帯の竹貫泥質片麻岩(試料番号ABUKUMA-12 = HZ-13)中のジルコンの光学顕微鏡写真(a)とBSE像(b, c)およびSEM-CL像(d)。複数の成長時期が識別される。スポットの数値はU-Pb法による年代測定の結果で、129Maという値は「混合年代値」であることがわかる。

7) 鉱物が過去に受けたアルファ粒子の被曝。

最近、地球科学分野でのCLに関する専門書も出版されるようになった(たとえばPagel *et al.* eds., 2000)。CLの原理や観察例の詳細を知りたい人はそれらの本を参照されたい。

2. CL像の観察例

筆者は1998年にSEMおよびエネルギー分散型X線分析装置とともにCL検出器を購入する機会を得た。予算的な制限から、安価ながらも高性能のものを探した結果、オックスフォード社のミニCLが有力な候補にあがった。当時、日本にはまだミニCLの導入実績がなく、その選定にはやや不安があったが、丁度その時、酸性火山岩中の石英斑晶のミニCLによる観察例が論文(Watt *et al.*, 1997)として公表された。ミニCLのカタログにも、その論文に載っていたCL像が含まれていたため、その感度を保証するという条件でそれに決定した。筆者が現在使用している装置の特徴は次のとおりである。

1) SEMの設定により、×20倍程度の低倍率でも観

察できる。したがって、偏光顕微鏡による観察と1:1の対応が可能である。

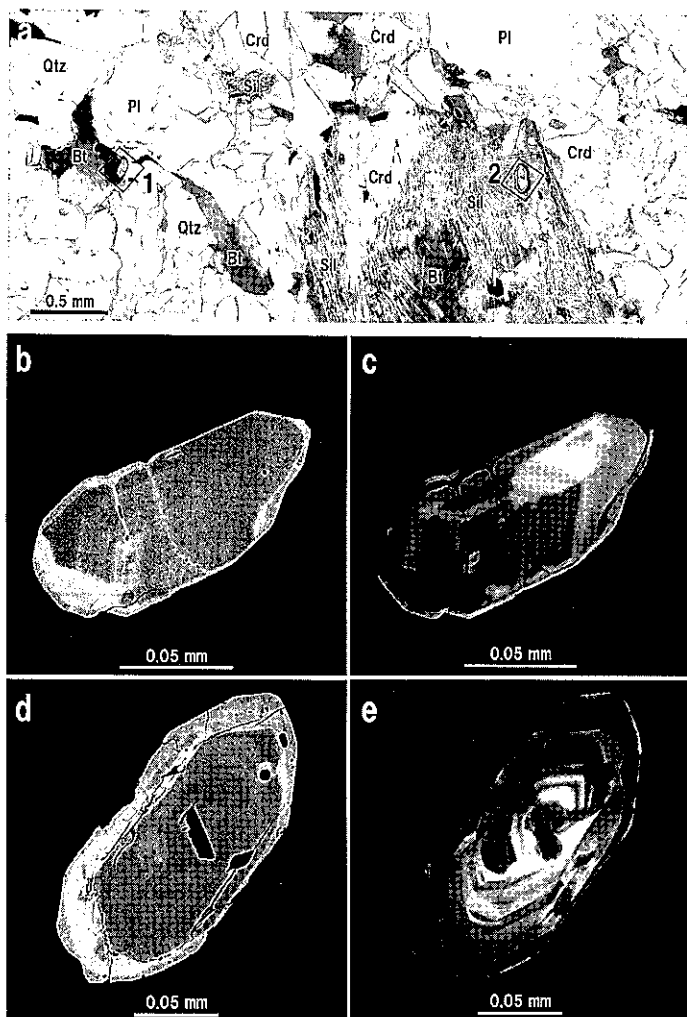
2) CL像は電子画像として保存できるので、「Photoshop」などのソフトで処理できる。

3) 分光する機能はないので、「光るか光らないか」の違いが検出できるだけである。

以下、筆者による泥質片麻岩中のジルコン、花崗岩中の石英と長石、泥質ミグマタイト中の紅柱石と珪線石の観察例を紹介する。

2.1 ジルコン

ジルコンのCL観察は特にSHRIMP(U-Pb法による年代測定のためにオーストラリア国立大学で独自に開発された二次イオン質量分析計(SIMS)で、Sensitive High Resolution Ion Microprobeのこと)などを用いた年代測定の際に不可欠になってきた。第1図に、筆者がSHRIMPで年代測定した阿武隈変成帯の竹貫泥質片麻岩(試料番号ABUKUMA-12 = HZ-13; Hiroi *et al.*, 1998, 準備中)中のジルコン(この場合は、粉碎した岩石試料からジルコン粒を分離・濃集し、顕微鏡下で選別



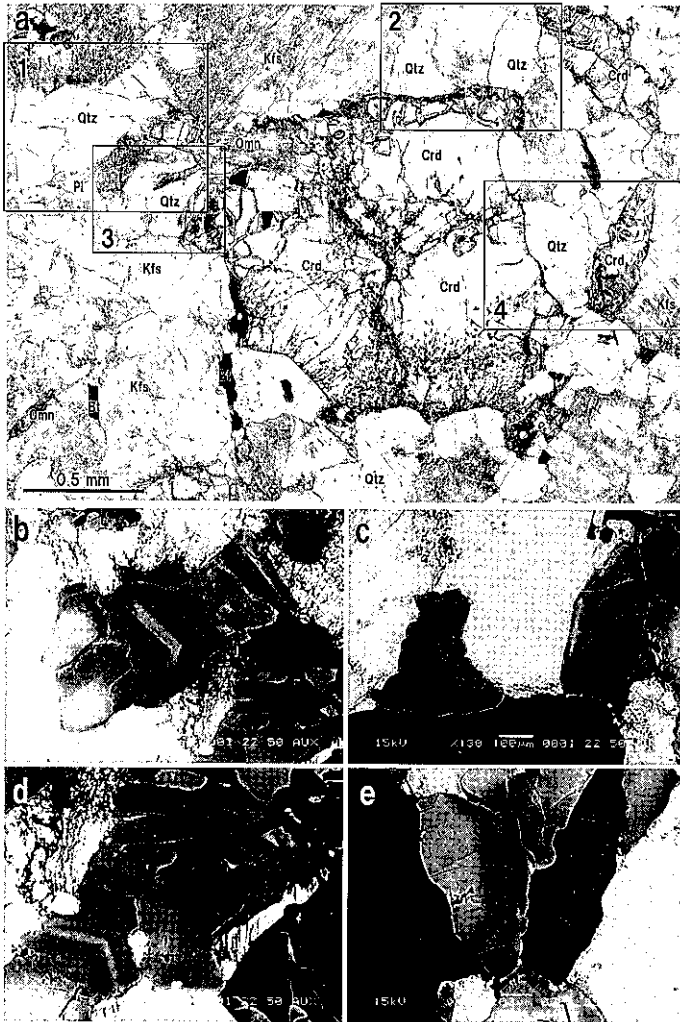
第2図

阿武隈変成帯の竹貫泥質片麻岩(試料番号HZ-122)の偏光顕微鏡写真(a, 下方ポーラーだけ)とその中の比較的大きな2つのジルコン粒(1, 2)のBSE像(b, d)とSEM-CL像(c, e)。複数の成長時期が識別される。Bt = 黒雲母, Crd = 堇青石, Pl = 斜長石, Qtz = 石英, Sil = 珪線石。

したものをエポキシマウントし、なるべく結晶の中心が観察できるように研磨している)の例を示す。光学顕微鏡やSEMの反射電子線像(以下、BSE像と略記)でも異なる成長時期の識別や成長累帯構造の観察ができないわけではないが、SEM-CL像の方が明瞭であることが多い。第1図b中の204Maの値を得た内側の部分は碎屑粒で、その年代値は継承年代値(inherited age)あるいは保存年代値と呼ばれる。第1図b中の129Maの年代値を得たスポットは明らかに碎屑粒部分とその上に新たに成長した(累重成長overgrowth)部分とにまたがっており、129Maという年代値がいわゆる「混合年代値(mixed age)」であって、意味のある値ではないことがわかる。第1図c, dに示したジルコン粒も二重構造を示している。自形的で反復する累帯構

造の特徴から、内側の碎屑粒はもともと火成岩中に含まれていたものと考えられる。一方、外縁部は阿武隈変成作用中に累重成長した部分である。

第2図には、同じく阿武隈変成帯の竹貫泥質片麻岩(試料番号HZ-122)の薄片中のジルコンの例を示した。この場合には、ジルコンと他の鉱物との関係を観察することができる。図中の2つの比較的大きなジルコン粒の一方(No.1)では、光学顕微鏡によって複数の成長時期を認定することは困難であるが、BSE像(b)とSEM-CL像(c)ではそれが可能である。もう一方のジルコン粒(No.2)では、光学顕微鏡観察とBSE像(d)では2つの異なった成長時期が識別されるだけであるが、SEM-CL像(e)では少なくとも3つの異なった成長時期を識別することができる。



第3図

大峯酸性岩類の弥山岩体を構成するパーアルミナスな花崗岩（試料番号 98052906B）の偏光顕微鏡写真（a, 下方ポラーラーだけ）と堇青石（Crd）斑晶に隣接する石英（Qtz）粒のSEM-CL像（b～e）。bはaの1の領域, cはaの2の領域, dはaの3の領域, eはaの4の領域に相当する。他形の石英粒内に自形的な成長面が見られることに注目。Bt = 黒雲母, Kfs = カリ長石, Omn = 大峯石。

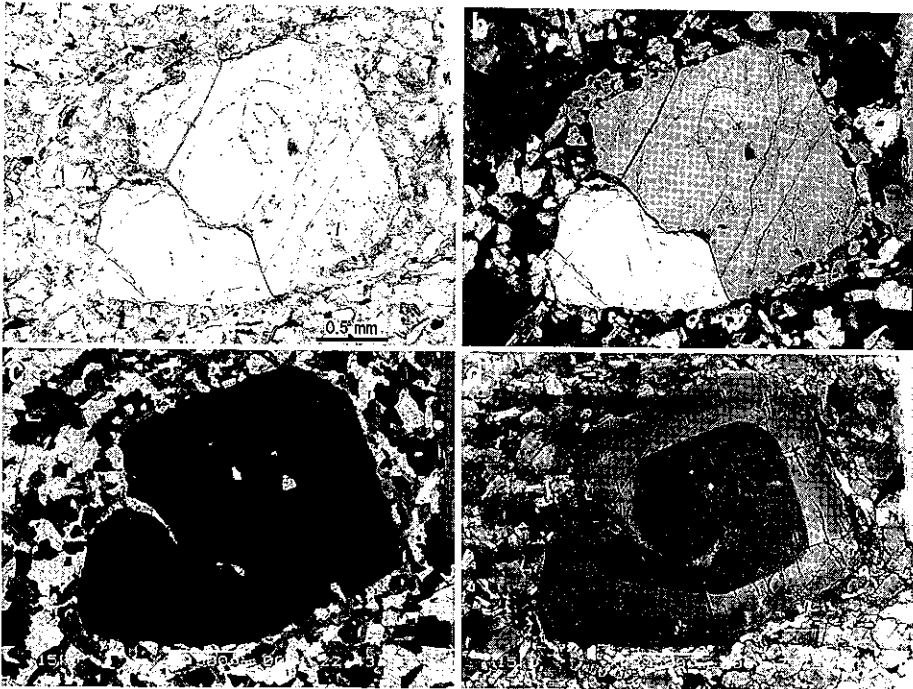
2.2 石英と長石

堆積岩中の碎屑粒部分と累重成長したセメント部分の区別や変形再結晶の痕跡の確認など、比較的低温で生成したり再結晶した石英のCL観察は以前から行われていたが、火成岩や高度変成岩類などの高温の岩石中の石英のCLによる内部構造や微細構造の観察が可能になったのは比較的最近である（たとえば、Kitamura *et al.*, 1992; Watt *et al.*, 1997）。石英は花崗岩類の主要な構成鉱物である。従来、花崗岩中の石英に関しては、粒度や形態、他の鉱物との関係や包有物の観察をするのが精一杯であった。もちろん、SIMSなどを用いて微量元素の分析をしたり、酸素の同位体比を求めることは可能であるが、それには高価な装置とそれらを使いこなす技量が必要である。

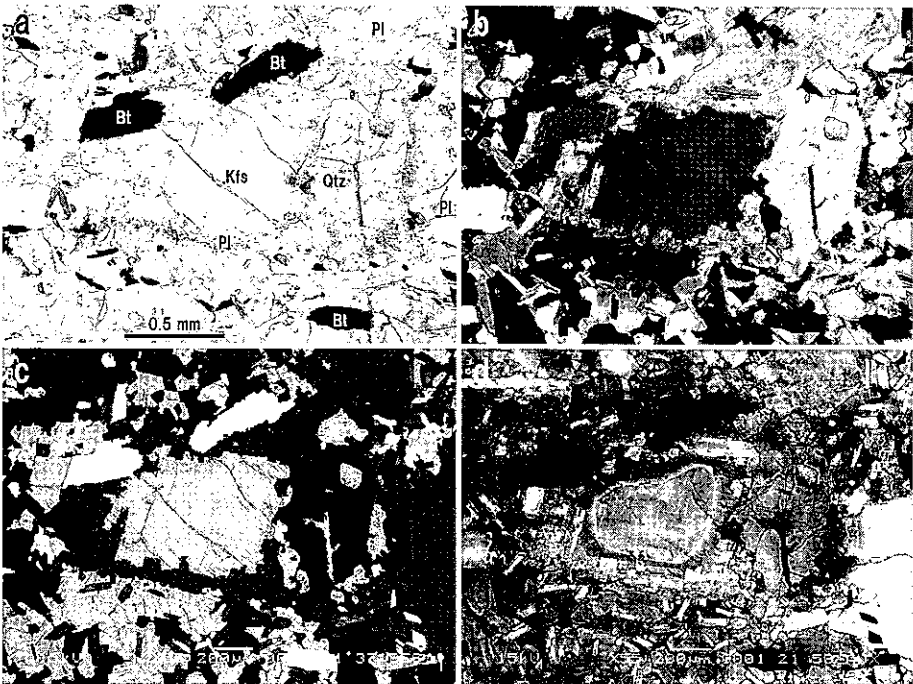
第3図に示したのは花崗岩中の石英のSEM-CL像の例で、BSE像を得るのと同程度に簡便に得られたものである。それは大峯酸性岩類の弥山岩体を構成するパーアルミナスな花崗岩中の堇青石斑晶に隣接する石英で、他形粒の内部に自形的な成長面が観察される。この試料からはグランディエライトと同構造で鉄に富むホウ素珪酸塩の新鉱物「大峯石」が見出されている（Hiroi *et al.*, 2002）。

第4図には、大峯酸性岩類に属する花崗班岩中の石英斑晶の偏光顕微鏡写真（a, b）と、BSE像（c）、SEM-CL像（d）を示した。光学的方位を異なる2つの部分からなるこの班晶の内部には、やや曲面的な成長面が連続して見られ、成長後に割れたことがわかる。

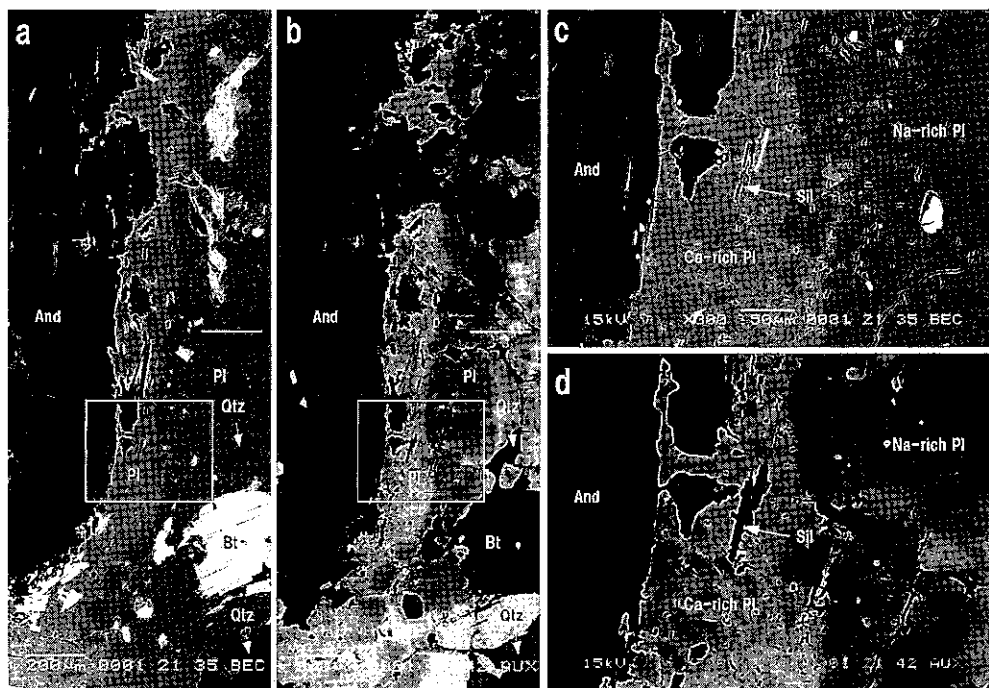
第5図には、同じく大峯酸性岩類に属する花崗



第4図 大峯酸性岩類に属する花崗斑岩 (試料番号92051006B) 中の石英斑晶の偏光顕微鏡写真 (aは下方ポーラーだけ、bは直行ポーラー)と、BSE像 (c)、SEM-CL像 (d)。



第5図 大峯酸性岩類に属する花崗斑岩 (試料番号92051006A) 中の「ラパキビ組織」を示す長石の偏光顕微鏡写真 (aは下方ポーラーだけ、bは直行ポーラー)と、BSE像 (c)、SEM-CL像 (d)。斜長石 (Pl) に取り囲まれたカリ長石 (Kfs) の内部に碎屑粒あるいは融け残りと考えられる部分があることに注目。Bt = 黒雲母。

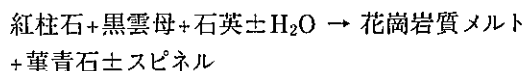


第6図 日高変成帯に産出する泥質ミグマタイト中の紅柱石斑状変晶とその近傍のマトリックスのBSE像(aとc)およびSEM-CL像(bとd)。紅柱石に接した部分の斜長石が特徴的にカルシウムで、細粒化・多結晶化していることに注目。SEM-CL像で、石英に接した斜長石が明るく光っていることにも注目。

班岩中の「ラパキビ組織」を示す長石の偏光顕微鏡写真(a, b)と、BSE像(c)、SEM-CL像(d)を示した。斜長石に取り囲まれたカリ長石の内部に、融け残りと考えられる部分があることがSEM-CL像(d)では明確であるが、偏光顕微鏡写真やBSE像ではほとんど不明である。

現在、大峯酸性類を構成する石英や長石に多様な内部構造が観察されつつあり、マグマの固結過程ばかりでなく、その起源物質に関する情報も得られるものと期待される。

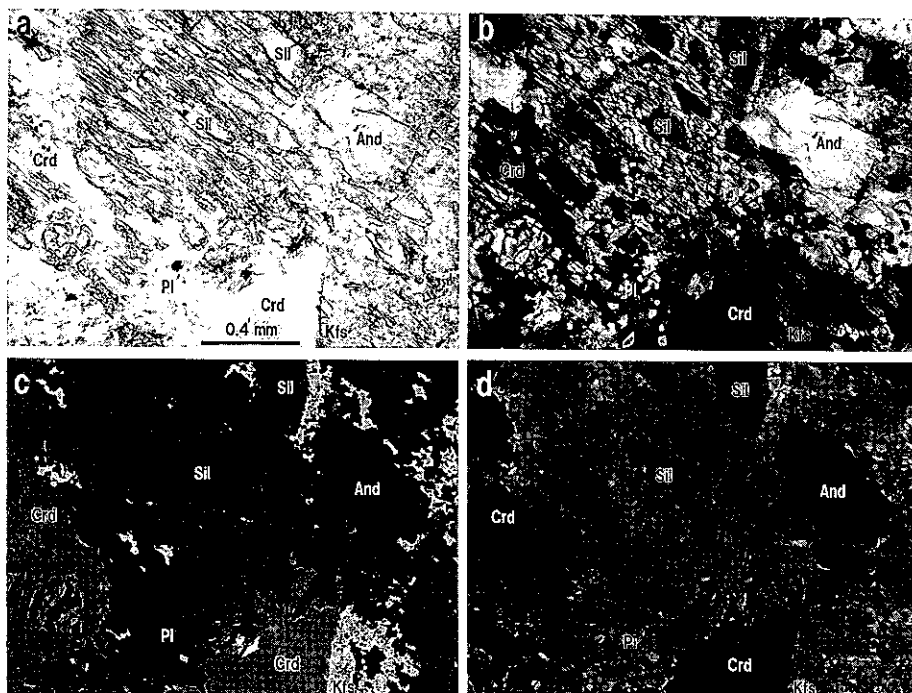
第6図に、日高変成帯に産出する泥質ミグマタイト中の紅柱石斑状変晶とその近傍のマトリックスのBSE像(aとc)およびSEM-CL像(bとd)を示した。注目に値するのは、紅柱石に接した部分の斜長石が特徴的にカルシウムであり、また細粒化・多結晶化していることである。これは紅柱石と黒雲母、石英との間の次のような部分融解反応に斜長石が関与したことの痕跡と考えられる(廣井、準備中)。



またSEM-CL像では、石英に接した部分の斜長石が明るく光っている。そこは部分融解反応で生成したメルトから結晶化した部分かもしれない。少なくとも、斜長石と石英との間の何らかの相互作用(反応関係、共晶関係など)を示している。このように、SEM-CL像観察は高度変成岩の部分融解過程の解明においても有力な手法に違いない。

2.3 紅柱石と珪線石

紅柱石と珪線石はともに Al_2SiO_5 の化学式で表される鉱物で、多形(同質異像)の関係にある。光学的な性質が異なるので両者の識別は比較的容易であるが、困難な場合もある。特に両者が複雑に連晶している場合はそうである。第7図に、日高変成帯に産出する泥質ミグマタイト中の紅柱石と珪線石の偏光顕微鏡写真(a, b)とともにBSE像(c)とSEM-CL像(d)を示した。BSE像では紅柱石も珪線石も暗く見えるが、SEM-CL像では紅柱石は暗く見えるのに対して珪線石は明るく見える。



第7図 日高変成帯の泥質ミグマタイト中に産出する紅柱石(And)と珪線石(Sil)の偏光顕微鏡写真(aは下方ポーラーだけ、bは直行ポーラー)とBSE像(c), SEM-CL像(d)。紅柱石と珪線石はBSE像では同様に暗いがSEM-CL像では異なって見える。

3. おわりに

小論では、筆者が最近わくわくしながら行ったCL像の観察例を簡単に紹介した。CL観察は奥深く、今後も大きく進展するものと考えられる。発光の原因を求めるためには、分光できる高価なものが望ましく、またSIMSと併用することが必要かもしれない。しかし小論で紹介したように、比較的安価なものでも、従来は不明であった花崗岩中の石英の内部構造が容易に観察できるようになったのである。それは花崗岩研究に有力な手段が得られたことに他ならない。

謝辞：小論は石原舜三氏のお勧めにより準備した。この手法が今後の花崗岩研究にも役立つことを願っている。

文 献

Hiroi, Y., Kishi, S., Nohara, T., Sato, K. and Goto, J. (1998) : Cretaceous high-temperature rapid loading and unloading in the Abukuma metamorphic terrane, Japan. *Jour. Metamorphic*

Geology, 16, 67-81.

Hiroi, Y., Grew, E.S., Motoyoshi, Y., Peacor, D. R., Rouse, R. C., Matsubara, S., Yokoyama, K., Miyawaki, R., McGee, J. J., Su, S. C., Hokada, T., Furukawa, N. and Shibasaki, H. (2002) : Ominelite, $(\text{Fe,Mg})\text{Al}_3\text{BSiO}_9$ (Fe^{2+} analogue of grandidierite), a new mineral from porphyritic granite in Japan. *American Mineral.*, 87, 160-170.

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.

Marshall, D. J. (1988) : Cathodoluminescence of geological materials. Unwin Hyman Ltd, London, 146p.

Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P. and Ohnenstetter, D. (eds.) (2000) : Cathodoluminescence in Geosciences. Springer-Verlag, Berlin, 514p.

Watt, G. R., Wright, P., Galloway, S. and McLean, C. (1997) : Cathodoluminescence and trace element zoning in quartz phenocrysts and xenocrysts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4337-4348.

HIROI Yoshikuni (2002) : Recent SEM-CL imaging of geological materials.

<受付：2002年2月5日>