OUKA
Osaka University Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | $SiO_2$高圧相のESR : 隕石衝突クレーターの年代測定法の開発 |
| Author(s) | 小河, 一敏 |
| Citation | 大阪大学低温センターだより. 1995, 89, p. 6-10 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/7625 |
| rights | |
| Note | |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

# $SiO_2$高圧相のESR
## —隕石衝突クレーターの年代測定法の開発—

理学部　小河一敏（豊中5493）

### 1．はじめに

理学部宇宙地球科学科地球物性学講座では、ESR（電子スピン共鳴）を中心とした物性物理の手法を地球科学に応用してきた。例えば岩石や化石などの自然の固体物質の年代測定や鍾乳石や珪化木の年輪を用いた環境変動解明の試みなどである。現在は広く惑星の世界に向かうため隕石や氷・ドライアイスなどの研究もなされている。本研究は地球型惑星表面の隕石衝突クレーターを物性物理の手法を用いて調査するための基礎研究である。

太陽系の惑星は高温ガスから微小固体が凝集し、その後衝突を繰り返しながら破壊、成長を繰り返しながら現在に至っていると考えられている。現在の太陽系の惑星を概観すれば木星型惑星と地球型惑星に大別される。木星型惑星は大部分が水素から成り立っている。地球型惑星は核が鉄・ニッケル合金から成り立ち、マントルおよび地殻が二酸化珪素（$SiO_2$）をはじめとする珪酸塩鉱物から成り立っている。現在惑星表面に存在するクレーターはほとんど隕石起源であると考えられている。先に述べた惑星形成モデルにおいてのみならず、惑星形成後の惑星表面の形成・変遷過程を研究する上でも、衝突現象および衝突によって引き起こされる様々な物質変化は重要な研究テーマである。

隕石の高速衝突によって衝撃を受けた物質は様々な衝撃履歴を示す事が知られている。衝突時の高温高圧状態および衝撃波は、巨視的には蒸発溶融、衝撃破壊、変成作用、クレーター形成などをもたらし、微視的には高圧相変態、高密度転移の導入、結晶格子間隔の歪みあるいは格子欠陥の形成・消滅などをもたらしうる。この様な隕石衝突は惑星形成の一過程として、また惑星表層の形成変遷過程として重要である。しかし隕石衝突によって変成あるいは生成した物質を微視的な立場から研究する仕事には未開拓の分野がある。後で詳しく述べるように、地球型惑星の地殻の主要成分である二酸化珪素($SiO_2$)の放射線欠陥の研究は、惑星表面のクレーターの形成年代および形成過程の調査の一手法として役立つ可能性を持ち、惑星表層の形成史を解明する可能性を持つと筆者らは考えている。

図1に二酸化珪素（$SiO_2$）の温度圧力相図を示す。高圧相のコーサイトcoesite（約2万気圧以上）・スティショバイトstishovite（約8万気圧以上）は最初は静水圧高圧合成によって発見されたが、その後の衝突実験において衝撃形成が確認されている。これらは天然にはクレーター周辺で発見されており、隕石衝突時の高温高圧による相変態で形成されたと考えられている。この他に衝撃加熱により周囲の地層のガラス分が溶けてできた衝撃ガラスや、テクタイトと呼ばれるガラス質物質が良く知られている。

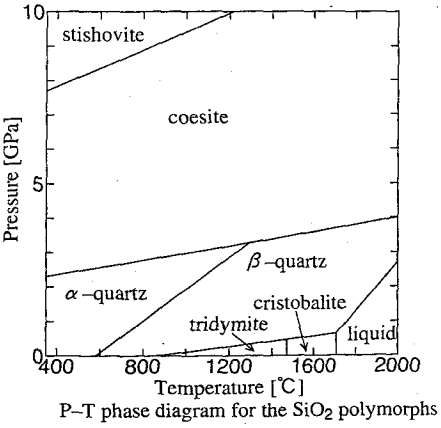


図1　$SiO_2$温度圧力相図

## 2．ESR年代測定法とクレーターの形成年代

多くの結晶性の固体物質は放射線によって原子のオーダーで傷を受ける。これを放射線損傷と呼ぶ。自然界の固体物質は生成時から自然放射線による損傷を蓄積していく。ESRによって自然放射線損傷量を定量し、その生成年代を求めることができる。これがESR年代測定法である。

ESRは磁気共鳴現象の一つである。電子はスピン（いわば自転角運動量）を持っており、円電流が磁気を生み出すように、電子もスピンによる磁気を持ち、小磁石と考えられる。小磁石である電子スピンが外部磁場の中におかれると、電子スピンの向きは磁場に平行か反平行かしか取れず、その向きによってエネルギー差が生じる（ゼーマン分離）。このエネルギー差に相当するエネルギーを持つ電磁波（マイクロ波）を当てると、電子はこのマイクロ波を共鳴吸収する。この磁気共鳴現象をESRと呼ぶ。良く知られているNMR（核磁気共鳴）は原子核の持つスピンが主役となったラジオ波を用いた磁気共鳴現象であり、原理は同じである。

多くの場合結晶性物質中の電子は電子対を構成しており、磁気は電子対内部で相殺して現れない。ところが放射線によって、不対電子を持つ格子欠陥が生成すると、単独の電子スピンによる磁気が現れる。ESRを用いてこの常磁性格子欠陥を測定できる。

ESR法は放射線欠陥をアニール（焼鈍）することなく、また個々の欠陥を分解して測定できる。NMRはいわばミクロな磁気探針を用いた物質内の局所的な有効磁場を求める有力な手段として広く用いられている。同様にESRのスペクトルから格子欠陥周囲の微視的な情報を得ることができる。これは放射線格子欠陥の構造解析に役立ち、その格子欠陥形成の構造に立ち入る起点ともなりうる。但しESR法は常磁性欠陥のみが測定対象であり、熱ルミネッセンス（TL）法に比べて放射線損傷量の測定感度で劣る場合もある。

地殻表層の鉱物が隕石衝突によって高温高圧状態になると、アニーリングや相変態により、それ以前に蓄積されていた欠陥が解消され、放射線損傷量が零セットされると考えられる。冷却後再び欠陥の蓄積が開始されるとすると、クレーター近傍にある溶融石英ガラス・コーサイト・スティショバイトの放射線欠陥を調べれば、クレーター形成年代を明らかにできる。これをESR法で実現するためには、衝撃による格子欠陥の解消などの衝撃履歴を直接研究することと、衝撃の結果生成すると考えられる高圧相物質を静水圧で合成し、その放射線欠陥（同定、生成率、飽和値や熱安定性など）を研究することの双方が必要である。

米国アリゾナ州のバリンジャー隕石孔で採取された$SiO_2$高圧相を含むココニノ砂岩を用いた年代測定はTL法によってSutonにより試みられている。我々もココニノ砂岩について予備的なESR年代測定を試み、およそ５万年程度の年代値を得た。但し隕石孔より得られた$SiO_2$高圧相のESR信号に関し、対応する放射線欠陥の同定が課題として残されていた。

以上の観点から我々は、衝撃および静水圧高圧相合成双方の実験を行ってきた。前者においてはプラズマレールガンを用いて、γ線照射済みの試料に高速衝撃を与え、得られた試料の放射線欠陥の挙動を調べている。今回は後者の静水圧で合成した$SiO_2$高圧相（コーサイト、スティショバイト）の常磁性格子欠陥に的を絞って紹介する。

## 3．$SiO_2$高圧相の放射線欠陥

我々はコーサイト、スティショバイトを人工的に高圧合成し、放射線欠陥のESRを研究している。高純度石英ガラス、Al,Tiを不純物として含む天然石英、およびゾル—ゲル法で人工合成したAl,Geを不純物として含む石英ガラスを出発物質とし、マルチアンビル装置を用いてコーサイト、スティショバイトを得た。これらに$^{60}Co$による$\gamma$線の人為照射を室温および77K（液体窒素温度）で行った。ESR測定は常温及び液体窒素温度で行った。

現在までに$SiO_2$の常温相である石英や、その他の珪酸塩鉱物に関しては多くの放射線欠陥が報告されている。我々はコーサイト、スティショバイトのESR信号を石英やジルコン（珪酸塩鉱物の一つ）の欠陥の信号と対比し、結晶構造を考察した上でそれらの同定を行ってきた。興味深いことに高圧相$SiO_2$においては結晶構造変化と密度増加を反映して、格子欠陥は石英とは異なるESRスペクトルを示す。

常圧相の石英中には酸素空格子に不対電子が捕らえられた空孔欠陥が、放射線により普遍的に生成する。この欠陥をE'センターと呼ぶ。放射線照射によってコーサイト、スティショバイト中にもこれと同様の空孔欠陥が生成すると予想された。

高純度石英ガラスから合成されたコーサイト、スティショバイトの常温でのESRスペクトルを図2と図3に示す。これらのスペクトルは吸収曲線の微分形で表されている。試料は多結晶の塊であるため、測定されているのは粉末スペクトルである。

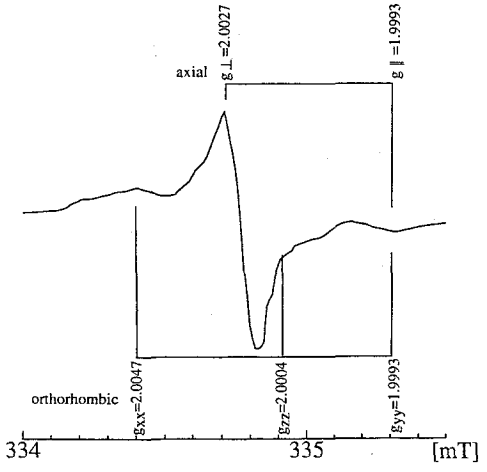


図2　コーサイト常温スペクトル

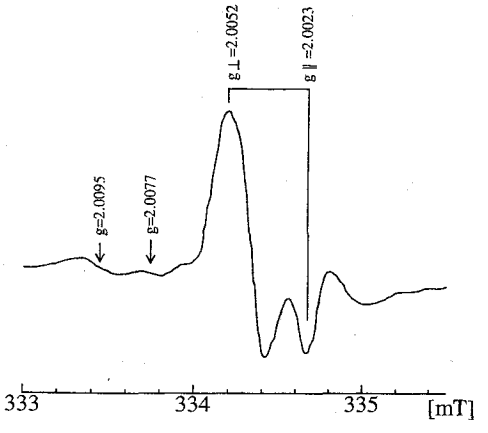


図3　スティショバイト常温スペクトル

これらの信号は高純度石英ガラスから合成した試料において観測されたことから、コーサイト、スティショバイトのE'センターの信号であると予想できた。筆者は実験データからコーサイト、スティショバイトのE'センターについて各々図4および図5に示すような構造モデルを考えた。

コーサイトのE'センターの構造の同定は、珪酸塩鉱物の一つのジルコン（$ZrSiO_4$）中の$SiO_3^{3-}$ラジカルと対応して同定された。ジルコンの中では珪素一個を酸素四個が囲む四面体の形で$SiO_4^{4-}$イオンが存在する。$SiO_3^{3-}$ラジカルは$SiO_4^{4-}$イオンの四面体の酸素の一つが外れ、そこに電子が捉えられたラジカルであり、約八万気圧以下の$SiO_2$の相の中のE'センターと良く似た構造をしている。この$SiO_3^{3-}$ラジカルについて報告されているg値とほぼ同じg値の信号がコーサイトで観測された（図2）。三軸不等な信

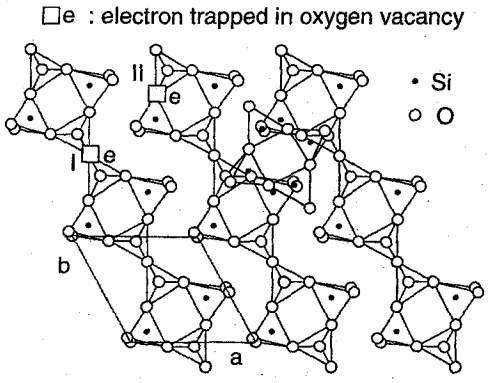


図4　コーサイトのE′中心のモデル

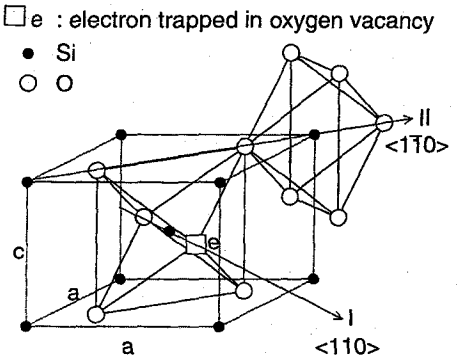


図5　スティショバイトのE′中心のモデル

号の$g_{zz}$の信号は77Kで明確に現れる。$g_{xx}$と$g_{zz}$のg値の平均化を考慮して、一軸性の対称性（正方対称性）を持つ信号と、三軸不等な対称性を持つ信号を区別して同定した。これらの信号はマイクロ波の増加に対する信号強度の増加の仕方が互いに異なる。

図4に示すようにコーサイトの結晶構造は$SiO_4$四面体のフレイムワークである。コーサイト中には2種類の酸素の位置が考えられ、Iの位置は一軸性の対称性（正方対称性）を持ち、IIの位置は三軸不等な対称性を持つ。したがってコーサイト中には2種類のE′センターが考えられ、図2に示す各々の信号と対応していると考えられる。

スティショバイトのE′センターは結晶構造中での酸素位置の対称性から同定した。図5に示すようにスティショバイトの結晶構造はいわゆるルチル（$TiO_2$）型で$SiO_6$八面体で構成されている。これはコーサイト以下の相の構造が皆$SiO_4$四面体のフレイムワークであることと大きく異なる点である。スティショバイト中には1種類の酸素の位置のみが（したがって一種類のE′センターのみが）考えられ、ほぼ一軸性の対称性（正方対称性）を持つ。図3に示すようにスティショバイトの常温スペクトルでは一軸性の対称性（正方対称性）の信号が大きく観測されており、モデルと対応している。

これらの信号強度は6kGyまでの人為$\gamma$線照射量に対応して増加する。試料のおかれている環境の年間線量率を0.5mGy/yearとすると、約10万年程度は年代測定可能と考えられる。また等時間アニーリング実験により欠陥の室温での熱安定性を評価したが、10万年前までであれば、熱的に安定であることが解った。スティショバイト中のE′センターの等時間アニーリング実験の結果を図6に示す。

図7に77Kで照射したスティショバイトの77KでのESR信号を示す。核スピン$I=5/2$による超微細構造（超微細構造定数は約0.4mT）によって6本に分裂した三軸不等の対称性（斜方対称性）を持つ信号が観測されている。g値が自由電子に比べて大きいことから見て正孔の自己捕獲中心であり超微細構造から考えて、Alセンターと考えて差し支えない。なお、$g_{yy}$の信号はスペクトルシミュレーションによって確認した。

Alセンターとは$SiO_2$の結晶構造中で$Al^{3+}$が$Si^{4+}$に置換したものである。これは照射前には陽イオンがそばに存在することで電荷補償が成立しているが、照射によって正孔が$Al^{3+}$の周りの酸素に捕らえられて常磁性を示す。Alは核スピン$I=5/2$を持ち、石英中でのAlセンターの超微細構造定数はほぼ0.6mTである。観測された信号は石英中のAlセンターに比べて超微細構造定数が小さいが、スティショバイ

トではSi–Oボンドは石英中より長く、これが超微細構造定数の減少の原因かもしれない。この欠陥のモデルは現在検討中である。スティショバイト中のAlセンターは常温照射では余り生成しない。E′センターに比べて地球上のクレーターの年代測定には不向きかもしれないが、火星以遠の低温の世界では、むしろAlセンターの方が有力かもしれない。実現は来世紀半ばのことだろうか。

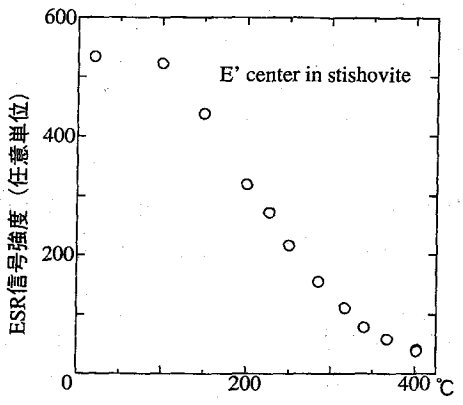


図6　等時間焼鈍実験　20分加熱

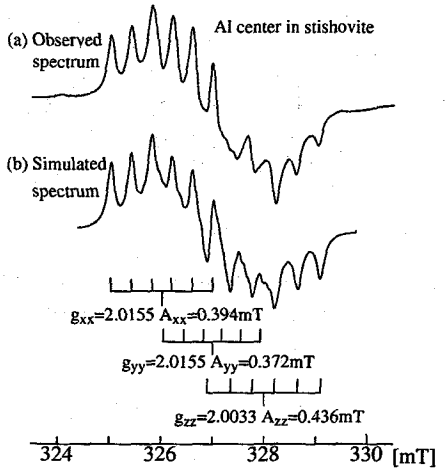


図7　スティショバイト77Kスペクトル

## 4．おわりに

高圧実験は地球内部物理、材料科学などの分野で広く行われている。ここではESR年代測定法に関わっての我々の研究の一部を紹介させていただいた。惑星科学的な観点からの研究ではあるが、将来$SiO_2$高圧相を用いた薄膜形成による新素材形成など、工学的応用も期待できる分野であると考えている。最後に試料合成に御協力いただいた岡山大学地球内部研究センターの伊藤英司教授に感謝して本稿を閉じる。