

石英中の酸素空孔に関連した ESR 信号の古環境変動研究への応用 Application of the ESR signal associated with oxygen vacancies in quartz to paleoenvironmental research

豊田 新

Shin Toyoda

岡山理科大学理学部応用物理学科

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan

toyoda@dap.ous.ac.jp

1. はじめに

結晶質の石英(水晶, 組成式 SiO_2)は, 地殻に普遍的に存在し, ESR(電子スピン共鳴)年代測定に用いられる鉱物の1つである. 石英を用いた ESR 年代測定の試みは, 断層破砕物について最初に行われた(Ikeya *et al.*, 1982). その後, grain size plateau 法(Buhay *et al.*, 1988)を用いて実際に断層の年代測定が行われ(Lee and Schwarcz, 1994), 実用的に用いられる方法であるとされている. また, テフラによる火山の噴火年代の測定(Imai *et al.*, 1985; Toyoda *et al.*, 1995; 横山ほか, 2004)のほか, 加熱による石器の製作(Porat and Schwarcz, 1991; Porat *et al.*, 1994), 堆積物による河川成や風成の地層の堆積の年代測定(Yokoyama *et al.*, 1985; Voinche *et al.*, 2004; Tissoux *et al.*, in press)が行われてきている. これらの年代測定において, 信号の熱安定性のため, その測定範囲は第四紀の試料に限られると考えられている. 不対電子をとらえている格子欠陥は準安定状態であり, 熱活性化過程によって消滅する. 温度が高いと消滅が早くなるが, 室温でも十分に長い時間を経ると, その間に消滅する信号の量が無視できなくなり, 正しい年代が得られなくなるためである.

石英を用いた ESR 年代測定においては, 石英中の酸素の空孔に関連した常磁性格子欠陥 (E_1' 中心), 及び珪素を不純物として置き換えたアルミニウムやチタンに関連して生成する常磁性不純物中心が用いられてきた. 本論では, 不純物中心よりはるかに熱的に安定な, E_1' 中心の前駆体である酸素空孔について E_1' 中心との関連について要約し, 花

崗岩の年代との相関について述べ, 酸素空孔の生成過程及びこれを用いて花崗岩の年代を議論できる可能性について議論する. そして, 花崗岩の年代との相関を基礎に, 風成塵中の石英の起源地を求める方法について議論し, これまでに得られている成果について述べる.

2. ESR 年代測定の原理

ESR(電子スピン共鳴)は, 物質中の不対電子を測定する物理的な方法である. 電子はスピン量子数によって磁気モーメントを持っている. この磁気モーメントは, 磁場中に置かれると磁場の向きに平行あるいは反平行の2つの向きに量子化され, それぞれの向きに対応する位置エネルギーを持つことになる(ゼーマン分裂). 磁場に平行の状態にある電子スピンは, このエネルギーレベルの差に等しいエネルギーの光子を吸収して反平行の状態に遷移する(図1). これが電子スピン共鳴である. 対電子の場合は, 平行と反平行の状態の電子がペアになっているので, エネルギーレベルの差が生じず, 電子スピン共鳴は観測されない. ESR の共鳴条件は, h をプランク定数, ν を光の振動数, β をボーア磁子(量子化された磁気モーメントの最小単位), H を外部磁場の大きさとして,

$$h\nu = g\beta H$$

と表される. ここで g は g 値と呼ばれ, 格子欠陥やラジカル特有の分光学的因子である. g 値によって, 不対電子の種類を同定することができる. 広く用いられている Xバンドと呼ばれる ESR の場合, 9GHz 前後のマイクロ波の吸収が, 約 330mT の磁場で観測される. 装置の特性上, マイクロ波

の周波数を掃引することは困難なので、これは一定にしておき、磁場の大きさを掃引して磁場の関数としてマイクロ波の吸収を1次微分形で記録する。

自然放射線によって鉱物中に不対電子が生成する。多くの不対電子はすぐに対電子に戻るが、結晶の格子欠陥や含まれる不純物によっては、不対電子がその場所で準安定に存在できる場合がある。こうした場合には ESR で検出できる常磁性格子欠陥が生成する。この常磁性格子欠陥は地質学的時間スケールの中に鉱物中に蓄積することになる。以上からわかるように、試料中に観測される不対電子の量、すなわち ESR 信号の強度は直接的には自然放射線の線量に関連している。年代測定においては自然放射線の量（総被曝線量）を付加線量法（ γ 線照射により信号を増大させ、得られる線量応答曲線を信号強度0の点まで外挿する）あるいは信号再生法（加熱などにより信号をいったん消去し、照射によって元の信号強度が生成する線量を求める）によって求め、地層中のウラン、トリウム、カリウムの含有量から計算するなどして求めた年間線量率で割ることによって次式のように年代を算出する。

$$\text{年代} = \frac{\text{総被曝線量}}{\text{年間線量率}}$$

3. 石英中の ESR 信号

石英の結晶格子の酸素が脱離し、その空孔に不対電子がとらえられている状態が E_1' 中心である (Silsbee, 1961)。酸素空孔はそこに電子 2 個が存在する状態（すなわちその両側の珪素同士が結合している状態）がエネルギー的にはより安定である (Rudra and Fowler, 1987) が、電気的なホールをとらえることにより、準安定な不対電子の状態である E_1' 中心になることができる (Jani et al., 1983)。Rudra and Fowler (1987) によって計算された原子の配置を図 2 に示す。

花崗岩石英の典型的な ESR 信号は、図 3 に示す通りであるが、この E_1' 中心は、スピン-格子緩和時間が長いために 0.1mW 程度の低いマイクロ波出力で飽和し、厳密には 3 軸不等の g 値を持つ (g 値の主値: 2.0003, 2.0005, 2.0018, Jani et al., 1983) が、0.1mT 程度の通常の変調幅の ESR 測定条件では図 3 のように 2 つのピークを持つ軸対称の g 値の場合と同様の信号を示す。

不純物中心には、石英中の珪素を置き換えたアルミニウムがホールをとらえたもの (Al 中心, $[AlO_4]^\ominus$)、チタンやゲルマニウムが電子をとらえたもの (チタン中心 $[TiO_4/M]^\ominus$ 、ゲルマニウム中心, $[GeO_4/M]^\ominus$, $M=H, Li, Na$) などがある。テフラの石英に見られる典型的な信号を図 4 に示す。それぞれに特徴的な信号の g 値及び波形が得られ、信号を同定することができる。

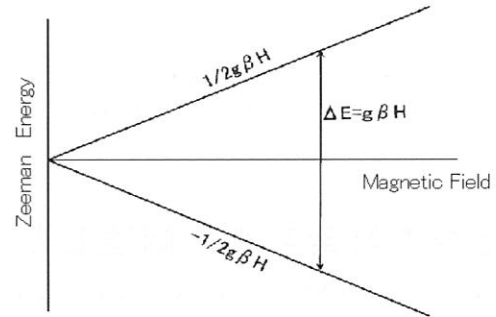


図 1. 不対電子が磁場中に置かれたときのゼーマン分裂。ゼーマンエネルギーの差に等しいエネルギーの光子（マイクロ波）を吸収する（電子スピン共鳴）。

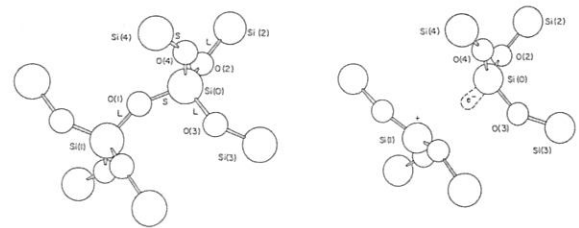


図 2. 石英の結晶格子と E_1' 中心のモデル (Rudra and Fowler, 1987)。

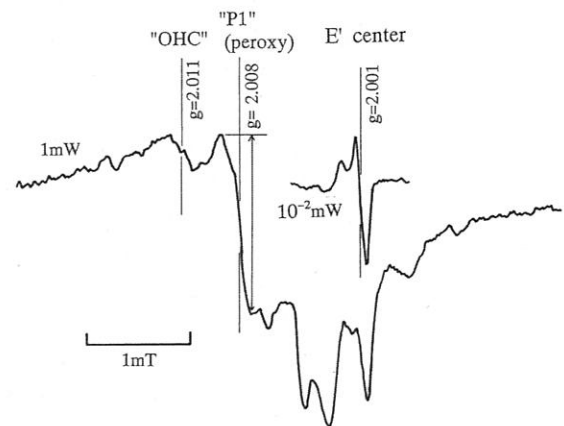


図 3. 粉末の花崗岩石英の典型的な ESR スペクトル。岡山県万成花崗岩の例。室温でマイクロ波出力 1mW 及び 0.01 mW で測定した。

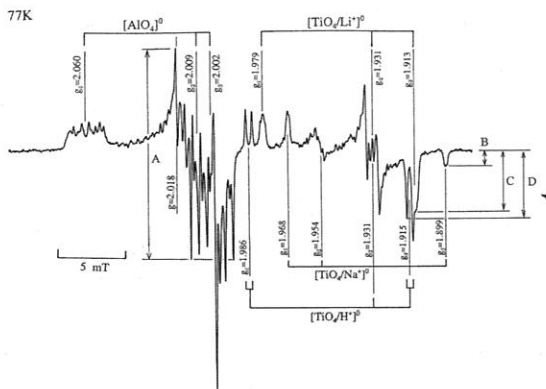


図 4. 粉末の石英の不純物中心による ESR 信号. アメリカ, ニューメキシコ州バイアスカルデラのパミスから抽出した石英の例. 77K でマイクロ波出力 5mW にて測定した.

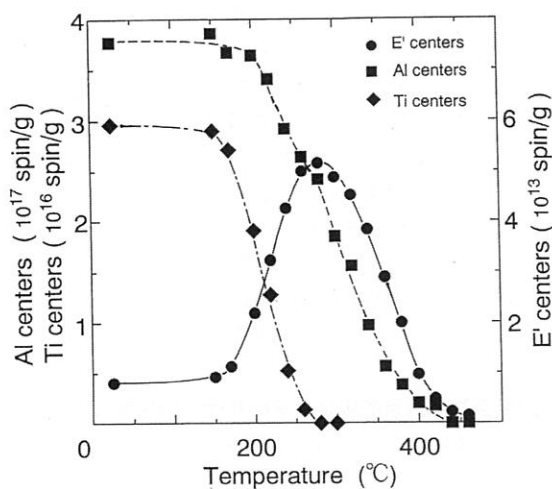


図 5. 各段階 15 分の段階加熱による ESR 信号強度の変化 (Toyoda and Ikeya, 1991a). 不純物中心は 400°C までに消滅するが, E_i' 中心は 300°C まで信号強度が増大する.

4. E_i' 中心の信号の性質

4-1. 加熱による信号強度の変化

E_i' 中心の信号の, 他の不純物中心の信号と最も異なる特徴は, 加熱によりその強度が増大することである. 不純物中心の信号は, ガンマ線などの放射線の照射によってその強度が増大する一方で, 加熱によって強度は減少し, 室内実験では 300-400°C で消滅する (図 5, Toyoda and Ikeya, 1991a). 一方, E_i' 中心は, 各段階 15 分の段階加熱実験では 300°C までいったん強度が増大してから, それ以上の温度で減少する (図 5). これは, 加熱によって, ホール中心 (照射によって生じた電気的なホールを不純物などがとらえたもの) から解放されたホールが動き回り, 電子を 2 個持つ酸素空孔の電子の 1 個と再結合し, 酸素空孔が E_i' 中心になるためであると考えられている (Jani et al., 1983).

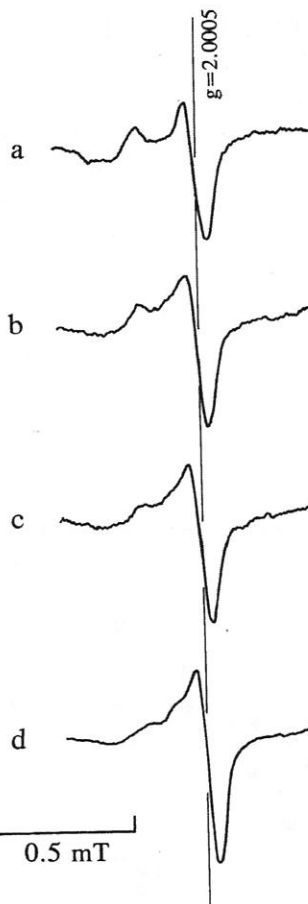


図 6. 花崗岩の石英にガンマ線を照射した場合の E_i' 中心付近の信号の形の変化 (Toyoda and Schwarz, 1997). E_i' 中心は 2 つのピークを持つが, 線量の増大とともに, 左側のピークが相対的に小さくなり, 1 つのピークを持つ等方的な信号の形に変化していく.

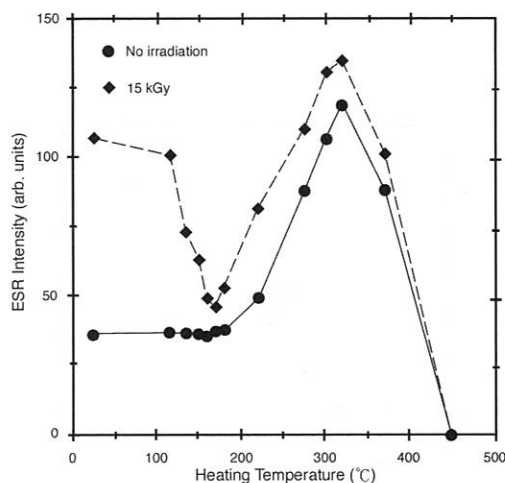


図 7. ガンマ線を照射した花崗岩の石英中に観測される「E_i' 中心」の信号強度変化. 170°C 付近でいったん減少し, その後 300°C まで増大する. 170°C 付近の減少は「にせの E_i' 中心」の消滅のためと考えられる.

4-2. にせの E_1' 中心信号

ところが、 E_1' 中心を用いた ESR 年代測定では、この信号の特性は考慮されず、通常の信号と同様、年代測定を行おうとする地球科学的イベントによって消滅し、自然放射線によって生成、蓄積するという仮定の上に使われてきた (Ikeya *et al.*, 1982; Porat *et al.* 1994; Lee and Schwarcz, 1994; Toyoda and Ikeya, 1991b など). 実際、 E_1' 中心の観測される石英にガンマ線を照射すると、 E_1' 中心の信号強度が増大するように見え、場合によっては地質学的年代と調和する年代が得られる場合もあるようである。しかし、ガンマ線によって生成する信号の性質を注意深く吟味すると、生成する信号は「真の」 E_1' 中心と性質が異なることがわかった (Toyoda and Schwarcz, 1997).

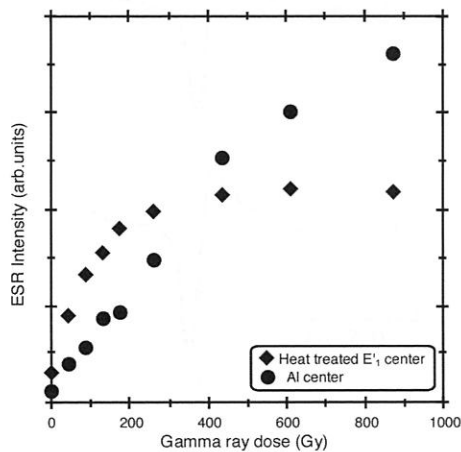


図 8. 花崗岩の石英を 430°C で 15 分加熱し、 E_1' 中心を消滅させてからガンマ線を照射し、それから 300°C で 15 分加熱して再生する E_1' 中心の信号強度の、ガンマ線の線量に対する応答。200Gy までは増大するが、それより高い線量では飽和している。一方 300°C で加熱する前の Al 中心の信号強度は、この線量範囲で飽和することなく単調に増加している (Toyoda and Hattori, 2000).

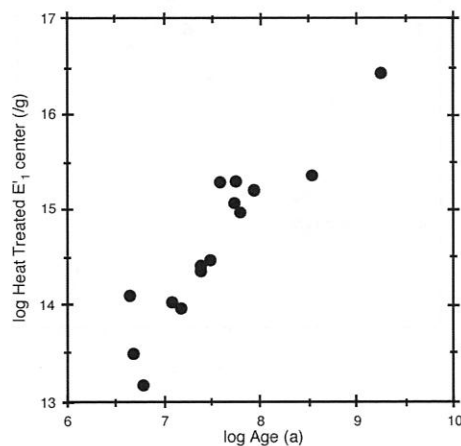


図 9. 年代既知の火山岩、花崗岩の石英中の酸素空孔 (heat treated E_1' center) の量と年代との相関。年代と共に酸素空孔量が増大している (Toyoda, 1992; Toyoda and Hattori, 2000).

花崗岩の石英にガンマ線を照射していくと、図 6 のように信号の形が変化する。 E_1' 中心は 2 つのピークを持つが、線量の増大とともに、左側のピークが相対的に小さくなり、1 つのピークを持つ等方的な信号の形に変化していく。すなわち「真の」 E_1' 中心に重なって、性質の異なる別の信号が照射によって生成していると考えられる。ところが、この新しく生成した信号と E_1' 中心をマイクロ波の出力に対する信号強度の変化 (パワー依存性) から区別することはできなかった。一方、加熱によってこの「にせの」信号を消去できることがわかった。各段階 15 分の段階加熱による信号強度の変化は図 7 に示すようになる。照射を行わない試料については、 E_1' 中心の信号強度は 300°C まで増大し、その後は減衰していくのに対し、ガンマ線照射を行った試料では、170°C 付近までいったん減衰し、その後 300°C まで増大する。170°C 付近で減衰した後は、信号の形はもとの 2 つのピークを持つ E_1' 中心の形に戻っている。すなわち、ガンマ線の照射によって「真の」 E_1' 中心に重なって熱的に不安定な「にせの E_1' 中心」が生成し、 E_1' 中心の信号強度がガンマ線によって増大するように見えていたことになる。

以上のことから、 E_1' 中心の信号については、「通常の」ESR 年代測定で用いられている被曝線量推定の方法を用いることに大きな問題があることがわかる。これまで、断層やフリント、テフラの年代測定に用いられたものについては、この観点から再検討する必要がある。実際、フリントに照射して生成した「 E_1' 中心」の寿命が短いことは以前の研究で報告されていた (Porat and Schwarcz, 1995) が、これは、この「にせの E_1' 中心」を観測していた可能性が高い。

4-3. 酸素空孔相対量の推定とその年代との相関

E_1' 中心の加熱に対して増大する性質を利用し、石英中の酸素空孔の相対量を定量する方法が提案された (Toyoda and Ikeya, 1991a). これは、十分な量のホール中心を生成するために 200Gy 以上のガンマ線を照射した後、300°C で 15 分加熱して E_1' 中心の信号強度を最大にして ESR によって測定するというものである。430°C で花崗岩の石英を加熱すると E_1' 中心の信号は消滅するが、それにガンマ線を照射し、300°C で加熱すると E_1' 中心の信号は再生する。ガンマ線の線量に対して、再生する E_1' 中心の信号強度をとると、200Gy までは増大し、この線量以上では飽和する (図 8)。ホールを供給できる Al 中心は、飽和することなく増大するので、 E_1' 中心の信号強度の線量に対する飽和は、供給されるホールに限りがあるためではなく、酸素空孔の数に限りがあるためであると考えられる (Toyoda and Hattori, 2000). ただ、酸素空孔全部が常磁性の E_1' 中心に変化しているという保証はないので、上記の方法によって、酸素空孔量を少なくとも相対的に測定できているといえることになる。

この方法を用いて酸素空孔の熱安定性を調べたところ、不純物中心などの常磁性格子欠陥よりはるかに安定で、室温での典型的な寿命が 10 億年以上であることがわかった (Toyoda and Ikeya, 1991a).

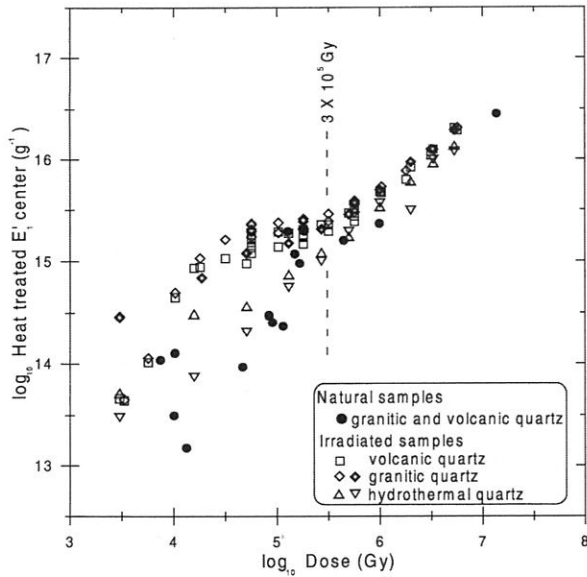


図 10. 年代既知の火山岩, 花崗岩の石英中の酸素空孔 (heat treated E_1' center) の量を, 放射性核種の量から計算される年間線量率と年代とから計算されるベータ線及びガンマ線の線量に対してとると同様に相関がある (黒丸). いくつかの種類石英を 600°C で 30 分加熱し, 酸素空孔を消滅させた後に上記で計算される線量のガンマ線を照射した時に生成する酸素空孔量をとると (白抜きシンボル), 自然の石英中の酸素空孔量とほぼ一致する (Toyoda *et al.*, 1996).

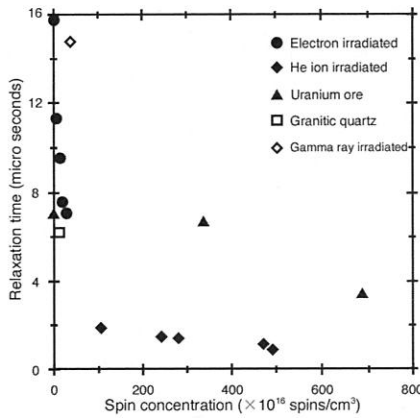


図 11. パルス ESR によるスピンスピン緩和時間の測定結果. LET の大きい He イオン照射によって生成した E_1' 中心の緩和時間のみが他の試料から離れて短くなっていることがわかる.

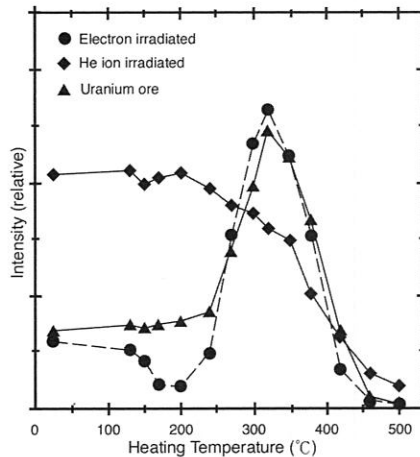


図 12. 段階加熱実験による E_1' 中心の信号強度変化. He イオン照射によって生成した E_1' 中心は単調に減少し, 他の試料のように 300°C まで増大することはなかった.

一方, 花崗岩に含まれる石英中の未処理の (自然の) E_1' 中心の信号強度と, その花崗岩の放射年代との間に相関があることは以前に見出されていた (Odom and Rink, 1989). 上記のような, 酸素空孔と E_1' 中心との関係という観点からすれば, この相関は, E_1' 中心の前駆体である酸素空孔の量が年代に対して増大しているのか, 前駆体である酸素空孔の量は一定に保たれていてそのうちの E_1' 中心になっている空孔の割合が年代と共に増加しているのか, どちらであるかがわからない. そこで, 年代既知の火山岩, 花崗岩から石英を抽出し, ガンマ線照射後 300°C で加熱して増大させた E_1' 中心 (heat treated E_1' center) を ESR によって測定したところ, 酸素空孔についても年代との間に正の相関があることが確認された (図 9, Toyoda, 1992; Toyoda and Hattori, 2000).

4-4. 酸素空孔の生成過程

これらのことは, 花崗岩石英に酸素空孔が, 何らかの作用によって時間的に蓄積していったことを示し, その原因として自然放射線の作用が考えられる. Rink and Odom (1991) は, 石英にごく微量に含まれるウラン, トリウム及びそれらの娘核種の α 壊変に伴う反跳核種によって酸素空孔を生成されると提案した. それに対して, Toyoda *et al.* (1996) は, 外部のガンマ及びベータ線が酸素空孔を生成すると提案し, 放射年代と年間線量率から計算されるベータ線及びガンマ線の線量を人為的にガンマ線として照射した場合に生成する酸素空孔の量が, 実際の花崗岩石英に観測される酸素空孔の量が近いことを示した (図 10).

さらに, 生成する酸素空孔及び E_1' 中心の性質を調べることで, どちらの過程によって自然の石英中に酸素空孔が生成するか研究が行われた (Toyoda *et al.*, 2005). 高い線エネルギー付与 (LET) をもつ α 反跳核種を模擬するために, 4MeV の He イオンをタンデム加速器 (日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所) によって石英上に照射し

た. 同時に, 電子線を照射した石英試料, ガンマ線を照射した試料, 砂岩型ウラン鉱床から抽出した石英, 自然の花崗岩の石英を用意した. パルス ESR によるスピンスピン緩和時間の測定では, He イオンを照射した試料の E_1' 中心の緩和時間が $2\mu\text{s}$ 程度であるのに対して, それ以外の試料は $5\mu\text{s}$ より大きくなった (図 11). スピンスピン緩和時間は局所的なスピンの密度に対応しているので, LET の大きい粒子線照射によって E_1' 中心が高密度で生成しているのに対し, 他の試料では E_1' 中心の密度が局所的にそれほど高くないことを示している. また, 段階加熱による信号強度の変化を調べたところ, He イオンを照射した試料のみが単調に減少し, 他の試料のように 300°C まで増大するという傾向は見られなかった (図 12). 以上のことから, 自然の石英中には, 外部のベータ線及びガンマ線によって酸素空孔が生成したと結論できる.

5. 古環境変動史の研究への応用

図 9 に示すように, 花崗岩中石英の (相対的) 酸素空孔量と年代との間に相関がある. ここで, 風化によって, 基盤岩から離れ, 風や河川的作用によって運ばれてきた石英の粒を考えると, この石英に観測される酸素空孔量は, 原岩の火成年代をおおまかに示すことになる.

5-1. 日本列島周辺及び給源地の風成堆積物の解析から推定されるモンスーン変動

日本列島には, 春先に大量の黄砂が中国大陸から運ばれてくる. これが中国の黄土高原から飛来することは衛星写真などからも確認されている. しかし, 気候が現在と異なる過去, 例えば氷河期において, その様相がどのようなものであったかを知ることは, 興味深い. もし, 過去の風成堆積物について, その供給源が識別できれば, 古気候にお

けるモンスーンの風の向きや強度を直接的に示す指標として有効であることになる.

1万2千年前以降の完新世 (酸素同位体ステージ 1, MIS1) 及び, 2万4千年前から1万2千年前の最終氷期 (酸素同位体ステージ 2, MIS2) に日本列島付近および給源地と考えられる中国大陸に堆積した風成塵の石英の酸素空孔量を ESR を用いて測定し, 1.5×10^{15} spin/g を単位として測定値を表現した (Naruse *et al.*, 1997; Ono *et al.*, 1998; Toyoda and Naruse, 2002).

酸素同位体ステージ 1 (現在の気候と同じと考えられる完新世) においては, 日本列島付近から採取された風成塵試料について, その信号強度は 6-8 程度であり, これは中国黄土高原の試料の値と一致している (図 13). このことは, 現在黄土高原から黄砂が日本列島に飛来していることと調和的である.

一方, 酸素同位体ステージ 2 (最終氷期) の試料については, 瀬戸内海付近を境に, それより南側では 6-8, 北側では 10 以上の値になった (図 14). 南側の低い値の石英については, 同様に中国黄土高原に起源をもつと解釈すれば説明ができる. 北側の値の高い風成塵については, すでにわかっている酸素空孔量と年代との関係からすれば, 黄土高原に堆積した石英を風化によってもたらした基盤岩より古い火成年代をもつ基盤岩から風化した風成塵に起源をもつことになる. この値の高い石英の起源としては, このような条件から, 中国東北部あるいはシベリアのプレカンブリアンの年代をもつ基盤岩というのが 1つの候補である.

以上をまとめると, 最終氷期にはモンスーンは現在とは様相を異にしており, 現在 (および完新世) より南側へ偏っていたことが推定される. また, 気候が寒冷であったことと調和的であるが, シベリアからの季節風が現在より強く, この地域から, ESR で検出できる程度のかかなりの量の風成塵がもたらされていたことになる.

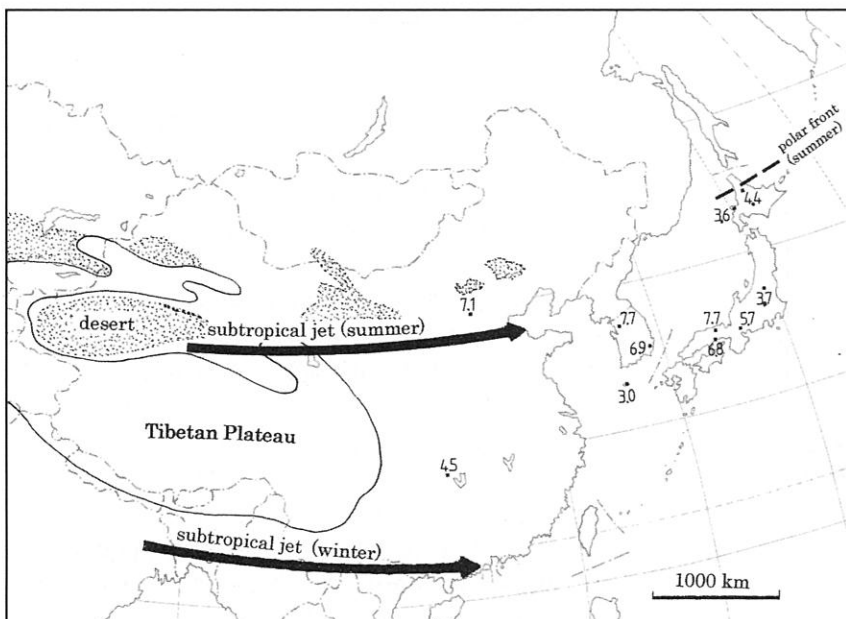


図 13. 完新世 (1万2千年以降) における風成塵中の酸素空孔相対量 (Toyoda and Naruse, 2002). 黄土高原の値と一致している.

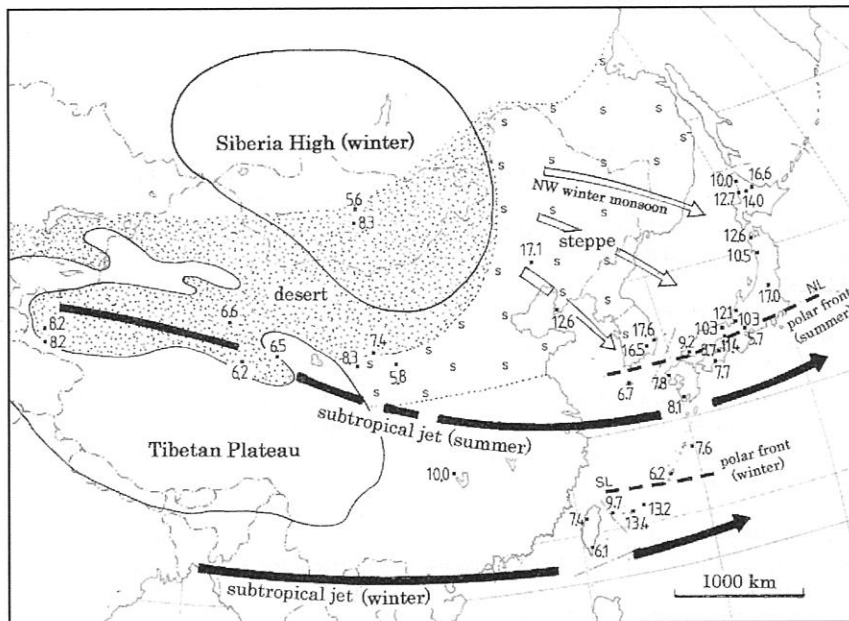


図 14. 最終氷期 (2 万 4 千年-1 万 2 千年前) における風成塵の酸素空孔相対量 (Toyoda and Naruse, 2002).

5-2. 日本列島に飛来する風成塵の給源地の時間的変動

上記のような, 日本にもたらされる風成塵の起源地の時間的変動を確認するには, 堆積物を時系列で採取できるコアの試料を用いるとよい. 成瀬ら (2005) は岡山県北部の細池の堆積物を用い, 過去 10 万年の環境変動を調べた. その結果, 堆積物中の石英の ESR 測定によって得られた酸素空孔量は, MIS3 から MIS1 にかけてだんだん少なくなるという傾向が得られた. これは, 上記に述べた, MIS2 から MIS1 にかけて風成塵の供給源として中国東北部及びシベリアの寄与が小さくなり, 中国黄土高原地域が卓越するというシナリオと調和的である.

また, Nagashima et al. (in press; submitted) は, 日本海の海台から採取された堆積物を調べた. ESR を用いて石英中の酸素空孔量を調べると共に, X 線回折により石英の結晶化度を調べ, この 2 つを指標とすると, 日本列島からの碎屑物起源の石英をも同定できることを示した. 日本海海底コアから採取された堆積物中の石英を, 中国の黄土高原及び西部, 中国東北部及びシベリア, そして日本列島河川からの碎屑物起源の 3 つの成分に分け, それぞれの成分の時系列の変動を解析することに成功している. 中国東北部及びシベリアを起源とする成分は, MIS2 から MIS1 にかけて減少するだけでなく, 過去 15 万年間について温暖な時期には少なく, 寒冷な時期に増大することを示している. さらに, Sun et al. (2006) は, 予備的な結果ではあるが, この 2 つの指標を用いて中国の各々の砂漠の現世の砂を区別できることを見出している.

6. まとめ

石英の ESR 年代測定は第四紀の試料に適用されてきた.

酸素空孔に関連した E_1' 中心を通常の年代測定の方法を用いて第四紀の試料に用いることは推奨できない. しかし, この信号の特徴的な性質を用いることにより, 花崗岩の形成年代の測定に応用できる可能性がある. さらに, 本論では述べなかったがウラン鉱床の形成年代にも応用できる (Toyoda et al., 1998). 一方, この信号は, 同位体がいられて議論されるような, 物質の起源についての研究にも応用でき, 最近では古環境変動の研究にも用いられるようになっていく.

文 献

Buhay, W. M., Schwarcz, H. P. and Grun, R. (1988) ESR dating of fault gouge: the effect of grain size. *Quaternary Science Review*, **7**, 515-522.

Imai, N., Shimokawa, K. and Hirota, M. (1985) ESR dating of volcanic ash. *Nature*, **314**, 81-83.

Ikeya, M., Miki, T. and Tanaka, K. (1982) Dating of a fault by electron spin resonance on intrafault materials. *Science*, **215**, 1392-1393.

Jani, M. G., Bossoli, R. B. and Halliburton, L. E. (1983) Further characterization of the E_1 center in crystalline SiO_2 . *Physical Review B*, **27**, 2285-2293.

Lee, H.-K. and Schwarcz, H. P. (1994) Criteria for complete zeroing of ESR signals during faulting of the San Gabriel fault zone, southern California. *Tectonophysics*, **35**, 317-337.

Nagashima, K., Tada, R., Matsui, H., Irino, T., Tani, A. and Toyoda, S. (in press) Orbital- and Millennial-scale variations in Asian dust transport path to the Japan Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.

Nagashima, K., Tada, R., Tani, A., Toyoda, S., Sun, Y. and Isozaki, Y. (submitted) Contribution of Aeolian dust in

- Japan Sea sediments estimated from ESR signal intensity and crystallinity of quartz. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*.
- Naruse, T., Ono, Y., Hirakawa, K., Okashita, M. and Ikeya, M. (1997) Source areas of eolian dust quartz in East Asia tentative reconstruction of prevailing winds in isotope stage 2 using electron spin resonance. *Geographical Review of Japan*, **70A**, 15-27.
- 成瀬敏郎・鈴木信之・井上伸夫・豊田新・荻輪貴治・安場裕史・矢田貝真一 (2005) 岡山県細池湿原にみられる過去3万年間の堆積環境. *地学雑誌*, **114**, 811-819.
- Odom, A. L. and Rink, W. J. (1989) Natural accumulation of Shottky-Frenkel defects: implications for a quartz geochronometer. *Geology*, **17**, 55-58.
- Ono, Y., Naruse, T., Ikeya, M., Kohno, H. and Toyoda, S. (1998) Origin and derived courses of eolian dust quartz deposited during marine isotope stage 2 in East Asia, suggested by ESR signal intensity. *Global and Planetary Change*, **18**, 129-135.
- Porat, N. and Schwarcz, H. P. (1991) Use of signal subtraction methods in ESR dating of burned flint. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **18**, 203-212.
- Porat, N. and Schwarcz, H. P. (1995) Problems in determining lifetimes of ESR signals in natural and burned flint by isothermal annealing. *Radiation Measurements*, **24**, 161-167.
- Porat, N., Schwarcz, H. P., Valladas, H., Bar-Yosef, O. and Vandermeersch, B. (1994) Electron spin resonance dating of burned flint from Kebara cave, Israel. *Geochronology*, **9**, 393-407.
- Rink, J. W. and Odom, A. L. (1991) Natural alpha recoil particle radiation and ionizing radiation sensitivities in quartz detected with EPR: implication for geochronometry. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **18**, 163-173.
- Rudra J. K. and Fowler, W. B. (1987) Oxygen vacancy and the E_1 center in crystalline SiO_2 . *Physical Review B*, **35**, 8223-8230.
- Silsbee, R. H. (1961) Electron spin resonance in neutron-irradiated quartz. *Journal of Applied Physics*, **32**, 1459-1462.
- Sun, Y., 多田隆治・Jun, C.・Huizhong, C.・豊田新・谷篤史・磯崎裕子・長島佳菜 (2006) Electron spin resonance (ESR) signal intensity and crystallinity of eolian quartz from Asian deserts. 日本地球惑星科学連合2006年大会予稿集, J158-P004.
- Tissoux, H., Falguères, C., Voinchet, P., Toyoda, S., Bahain, J. J. and Despri e, J. (in press) Potential use of Ti-center in ESR dating of Fluvial Sediment, *Quaternary Geochronology*.
- Toyoda, S. (1992) Production and decay characteristics of paramagnetic defects in quartz: Applications to ESR dating, Ph. D. dissertation, Osaka University, Toyonaka, Osaka, Japan, 106p.
- Toyoda, S., Goff, F., Ikeda, S. and Ikeya, M. (1995) ESR dating of El Cajete and Battleship Rock Member of Valles Rhyolite, Valles Caldera, New Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **67**, 29-40.
- Toyoda, S. and Hattori, W. (2000) Formation and decay of the E_1' center and of its precursor. *Applied Radiation and Isotopes*, **52**, 1351-1356.
- Toyoda, S. and Ikeya, M. (1991a) Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history. *Geochemical Journal*, **25**, 437-445.
- Toyoda, S. and Ikeya, M. (1991b) ESR dating of quartz and plagioclase from volcanic ashes using E_1' , Al and Ti centers. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **18**, 179-184.
- Toyoda, S., Komuro, K., Sato, K., Ikeya, M. and Yoshida, H. (1998) ESR and CL observed in quartz grains from uranium deposits: implications for uranium migration in natural hydrogeological environment. *Radiochemica Acta*, **82**, 331-334.
- Toyoda, S. and Naruse, T. (2002) Eolian dust from the Asian deserts to the Japanese Islands since the Last Glacial Maximum: the basis for the ESR method. *Transactions, Japanese Geomorphological Union*, **23**, 811-820.
- Toyoda, S., Rink, J. W. Schwarcz, H. P. and Ikeya, M. (1996) Formation of E_1 precursors in quartz: applications to dosimetry and dating. *Applied Radiation and Isotopes*, **47**, 1393-1398.
- Toyoda, S. and Schwarcz, H. P. (1997) Counterfeit E_1' signal in quartz. *Radiation Measurements*, **27**, 59-66.
- Toyoda, S., Takeuchi, D., Asai, T., Komuro, K. and Horikawa, Y. (2005) Spin-spin relaxation times of the E_1' center in quartz with and without irradiation: implications for the formation process of the oxygen vacancies in nature. *Radiation Measurements*, **39**, 503-508.
- Voinchet, P., Bahain, J. J., Falguères, C., Laurent, M., Dolo, J. M., Despriée, J., Gageonnet, R. and Chaussé, C. (2004) ESR dating of quartz extracted from Quaternary sediments: Application to fluvial terraces systems of Northern France. *Quaternaire*, **15**, 135-141.
- Yokoyama, Y., Falguères, C. and Quaegebeur, J. P. (1985) ESR dating of quartz from quaternary sediments: first attempt. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **10**, 921-928.
- 横山正・島田愛子・梅村崇志・豊田新 (2004) 神津島流紋岩質単成火山群のESR年代. *火山*, **49**, 23-32.