

日本列島降下物中の石英の起源と  
その変動

2014

岡山理科大学  
大学院 理学研究科  
材質理学専攻

山本裕哉

# 目次

1. 序論	…1
2. ESR (Electron Spin Resonance; 電子スピン共鳴)	
2.1 電子の磁気モーメント	…8
2.2 ESRの共鳴条件	…9
2.3 超微細構造	…12
2.4 ESR信号の飽和	…13
3. 石英	
3.1 石英	…14
3.2 石英中の常磁性格子欠陥	
3.2.1 $E_1'$ 中心	…15
3.2.2 Al中心	…18
3.2.3 Ge 中心	…19
3.2.4 Ti 中心	…20
4. X線回折	
4.1 X線回折	…21
4.2 石英の結晶化度と石英の含有率	…22
5. 石英の抽出手順	…23

6. 石英中の酸素空孔量の測定のための試料処理の最適化	
6.1 目的	…24
6.2 実験方法	…25
6.3 結果	…26
7. 石英中の不純物中心と酸素空孔量を用いた中国の各砂漠の特徴化について	
7.1 目的	…29
7.2 実験方法	…29
7.3 結果	…31
7.4 まとめ	…35
8. 日本列島降下物の酸素空孔量と結晶化度	
8.1 目的	…36
8.2 試料と実験方法	…36
8.3 降下物中の石英の粒径ごと酸素空孔量	…38
8.4 降下物の酸素空孔量、結晶化度とタクラマカン砂漠のフラックスの 時系列 変化	…39
8.5 降下物の酸素空孔量と結晶化度の相関	…44
8.6 議論	…47
8.7 今後の課題	…48

10. 結論	…49
謝辭	…50
引用文献	…51
業績	…56

## Abstracts

The temporal Change of atmospheric circulation in the past is an important issue for studies of paleoclimate. Aeolian dust, fine particle suspended in air and brought by wind, is a clue to know the wind direction and the strength in the past. Historical record of aeolian dust accumulation in Japan will give important information on this issue as well as on the climate change in the arid source regions in China.

The signals of the  $E_1'$  center, an unpaired electron trapped at an oxygen vacancy, and the crystallinity index are employed in the present study to examine the dust samples taken at meteorological observatories in Japan since 1964. By examining the grain site dependence of the number of oxygen vacancies in quartz.

It was found that finer grain fractions contain more dust component of Chinese origin than coarser fractions. The temporal changes of the number of oxygen vacancies in the samples collected at Fukuoka and Yonago is correlated with the number of total Kosa days, while no correlation was found in Akita but gradual decrease with the age. The number of oxygen vacancies in quartz in the atmospheric deposition might be an indicator to estimate quantitatively the contribution of the dust originated from Chinese to the atmospheric deposition. The difference between Akita and the other two cities would imply the possible difference in the mode of transportation of the dust to these three cities.

## 1.序論

風送塵とは強風によって発生したダストのことである。その風送塵の元であるダストの中で最も多量に含まれているのは地表面の土粒子であり、土粒子は植生が少なく乾燥している地域で舞い上がりやすいので乾燥した地域で風送塵がはっせいしやすい。風送塵の主な発生源としてはアフリカのサハラ砂漠や中国西北部のタクラマカン砂漠やモンゴル南部のゴビ砂漠などがあり、特に東アジアで発生するものを黄砂と言われている。

黄砂は偏西風に乗って、中国・韓国・日本をはじめ、アメリカやヨーロッパまで運ばれる。上空を運搬される風成塵は、雲の形成に関与し環境に大きな影響を与える。一方、地表に降下した風成塵は農作物に被害を与え、また呼吸器疾患などの健康被害を及ぼすなど、人類の活動にも影響を与えている。このように環境やわれわれの生活に多岐にわたって深く関与する風成塵であるが陸上、湖底、海底に長い年月をかけて堆積した風成塵は、過去の地球環境、地表の乾燥度、風の強さやその経路がどのように変動したのかを記録する重要な媒体である。これらのことから風送堆積物やエアロゾル、大気降下物などを用いる様々な研究は重要である。

大気降下物やエアロゾルを対象とした研究としては堆積物の粒径を用いたものや化学組成を手法としたもの (Zhang et al., 1996)、ESR を用いたもの (Toyoda and Naruse, 2002)、酸素同位体比を用いたもの (Clayton et al., 1972)、ストロンチウム安定同位体を用いたもの (矢吹他, 2002) や  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  などの放射性同位元素などを用いたもの (Igarashi et al., 2009) 石英の ESR 信号や結晶化度を用いたもの (Nagashima et al., 2011) などがある。これらの中でも石英を用いた研究は堆積物全体の起源や物質移動を議論する上で有用である。それは石英が地殻を構成する主な造岩鉱物の一つであるので石英の起源を議論することは堆積物全体の起源

や物質移動を議論することになるからである。

こうした研究のために石英の酸素同位体が用いられてきた。特に Clayton et al. (1972) では太平洋のコア試料の石英の酸素同位体比が調べられている。その結果、酸素同位体の分布は、図 1 に示されるようにハワイ付近から日本近海にかけて 16~18‰を示し、この値が Rex et al. (1969)の日本の雨の中の対流圏のダストに含まれる石英の酸素同位体比の値 16.2‰の値と同じような値を示すことからハワイ付近から日本近海にかけての海底堆積物の石英に風成塵の寄与があると結論されている。またこの結論に基づいて Kawahata et al.,(2000)や Mizota et al., (1985)では、測定された海底堆積物中の石英中の酸素同位体比を用いて、堆積物への風送塵の寄与が議論されている。

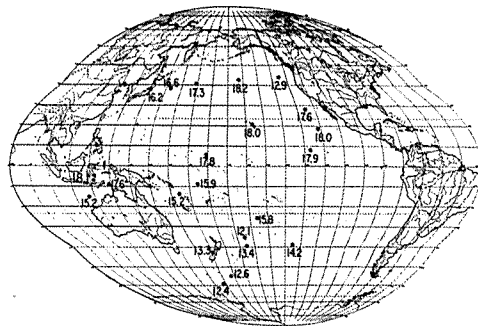


Fig. 1. Locations and oxygen isotopic compositions of quartz of pelagic clays from the Pacific Ocean. In each sample  $\delta^{18}\text{O}$  varies with grain size. Composition given is estimated weighted mean.

図 1 太平洋のコア試料の石英の酸素同位体比の分布 Clayton et al. (1972)

Clayton et al. (1972)で議論された酸素同位体比を持つ風送塵は中国大陸から運ばれてきたものであることは確かだと思われるが起源地との関連は実際に研究した例はない。つまり酸素同位体比からでは風送塵がどこに起源を持つか知ることができない。一方電子スピン共鳴によって求められる石英の酸素空孔量が石英の起源を求めるために有効であると示された。ESR を用いた研究では、風成

塵の起源と思われる中国黄土の石英の生成年代が古く、日本の石英の生成年代が新しいため日本列島起源の物が多く含まれていない場合、風成塵の石英中の ESR 信号強度は起源である中国大陸の基盤岩の近い値をとる。このことを利用して最終氷期における日本陸上の堆積物中の風成塵の石英の ESR 信号は酸素空孔と年代の相関から求められている(Toyoda and Hattori,2000)。Toyoda and Naruse, (2002)によると MIS2 の日本の風成塵の起源は3つに分けられる。図2より本州から北海道にかけての9.2-12.7(1 unit= $1.3 \times 10^{15}$ )の信号はシベリア北部の先カンブリア岩石分布地の値と一致し、ここから冬季モンスーンによって運ばれてきたものと思われる。九州・四国から沖縄の6.2-8.7(1 unit= $1.3 \times 10^{15}$ )の値の低い信号の地域は、同じく6.2 - 8.3(1 unit= $1.3 \times 10^{15}$ )の値を示す黄土高原から夏季亜熱帯性偏西風ジェット気流により運ばれてきたことを示す。沖縄より南の南西諸島では13.2 - 13.4(1 unit= $1.3 \times 10^{15}$ )の高い値をとり、これは南アジアの先カンブリア岩分布地帯から冬季亜熱帯性偏西風ジェット気流により運ばれてきたことを示している。それに対し MIS1 では図3の様に日本列島と中国付近のサンプルとではほぼ一致している。中国内部のタクラマカン砂漠やゴビ砂漠から夏季亜熱帯ジェット気流によって日本全体に風送塵が運ばれていること考えられている。



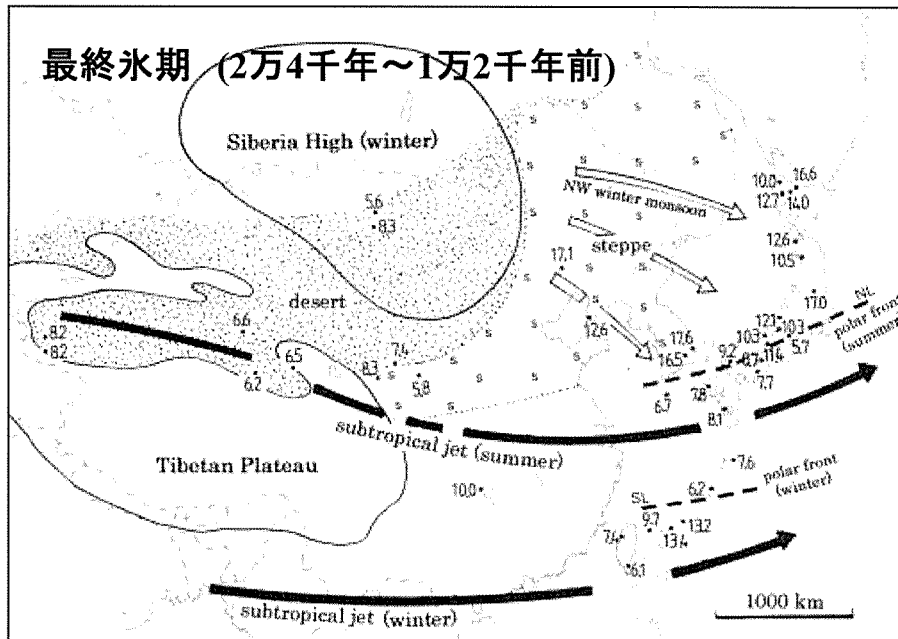


図 2 最終氷期における陸上の風成塵の  $E_1'$  中心の ESR 信号強度 (Toyoda and Naruse, 2002)

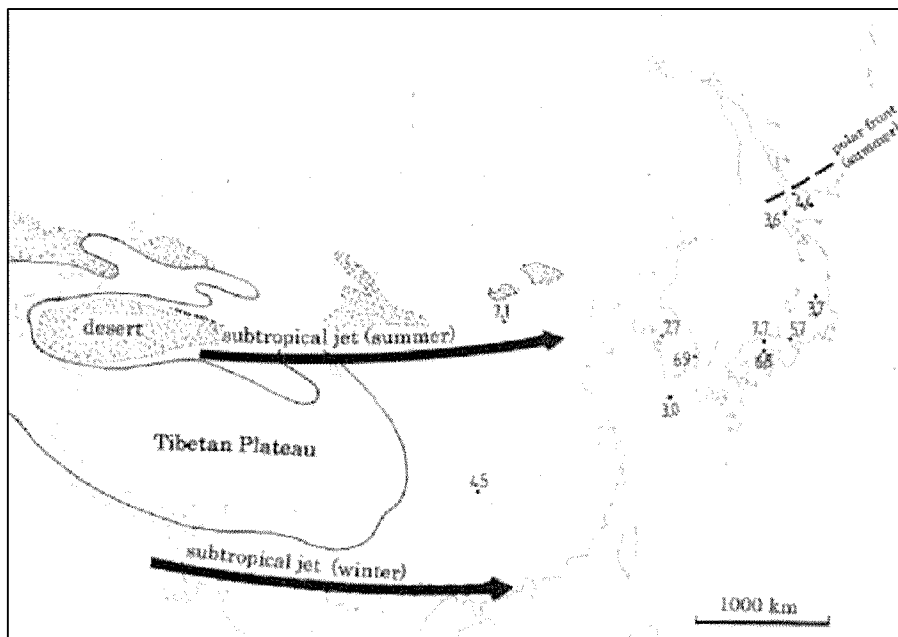


図 3 完新世における陸上の風成塵の  $E_1'$  中心の ESR 信号強度 (Toyoda and Naruse, 2002)

その後、石英中の酸素空孔量に加え、石英の結晶化度が同様に指標として有効であることが示され、これらの指標を用いて、Sun et al. (2007)は中国・モンゴルの主な砂漠・砂漠周辺域の石英が調べられた。そしてこの二つの指標によってそれぞれタクラマカン砂漠、ゴビ砂漠とテンゲル砂漠、グルバンテュンギョト砂漠がこの図4のように特徴づけられた。その後 Nagashima et al. (2011)では過去3万年から6万年の日本海堆積物のコア試料の中の石英が分析された。そのESR信号強度から求められた酸素空孔量は、8.6–14.0 (1 unit=1.3x10<sup>15</sup>)、結晶化度は、8.0–8.7 (CI) の範囲を示した。酸素空孔量を横軸に、結晶化度を縦軸にとった図5のプロット上では、ほとんどの日本海試料がタクラマカン砂漠とゴビ砂漠との間に分布する。これは、日本海に過去6~3万年間にわたって堆積した粗粒石英がタクラマカン砂漠とゴビ砂漠から供給される石英の混合であることを示唆すると議論された。したがって、酸素空孔量の値が大きければ、ゴビ砂漠の寄与が大きく、酸素空孔量の値が小さいとタクラマカン砂漠の寄与が大ききことがわかった。

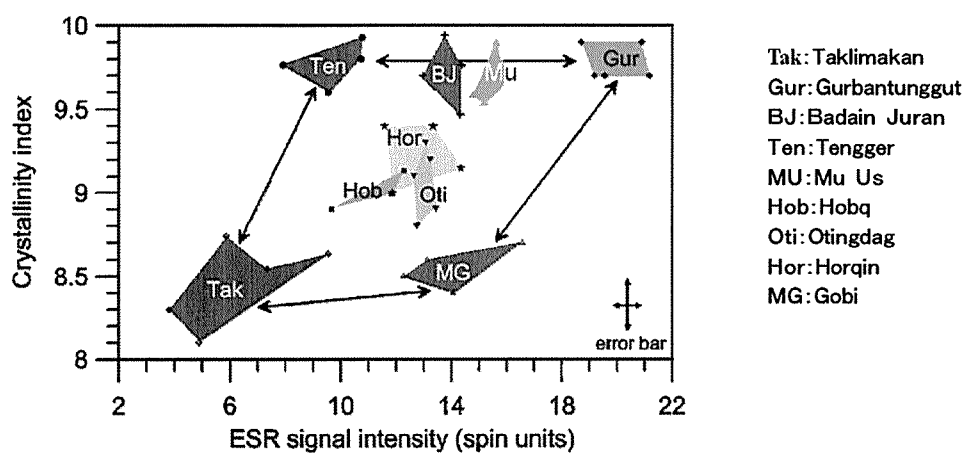


図4 酸素空孔量と結晶化度による中国の砂漠の特徴化 (Sun et al., 2007)

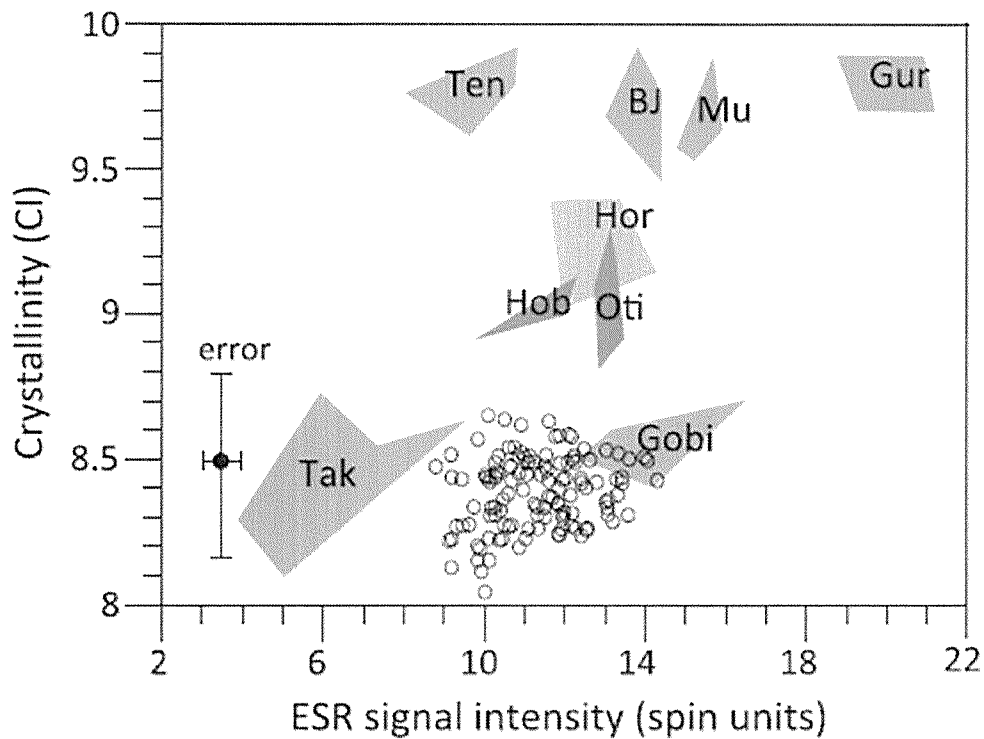


図5 日本海海底堆積物中の石英の酸素空孔量と結晶化度 (Nagashima et al., 2011)

一方、近現代の日本への大気降下物については、図6で示されるようには春のエアロゾル中の $^{90}\text{Sr}$ と $^{137}\text{Cs}$ の比が年とともに増加していることが報告されている。これは、ストロンチウムより水に溶解しやすいセシウムが浸潤していた深い堆積層まで乾燥化がすすみ深い層から飛来するセシウムが増えているからであり、それは最近の風送塵の起源地が以前とは異なっておりそれが起源地の乾燥化と関連している可能性があるとして Igarashi et al. (2009)で議論されている。

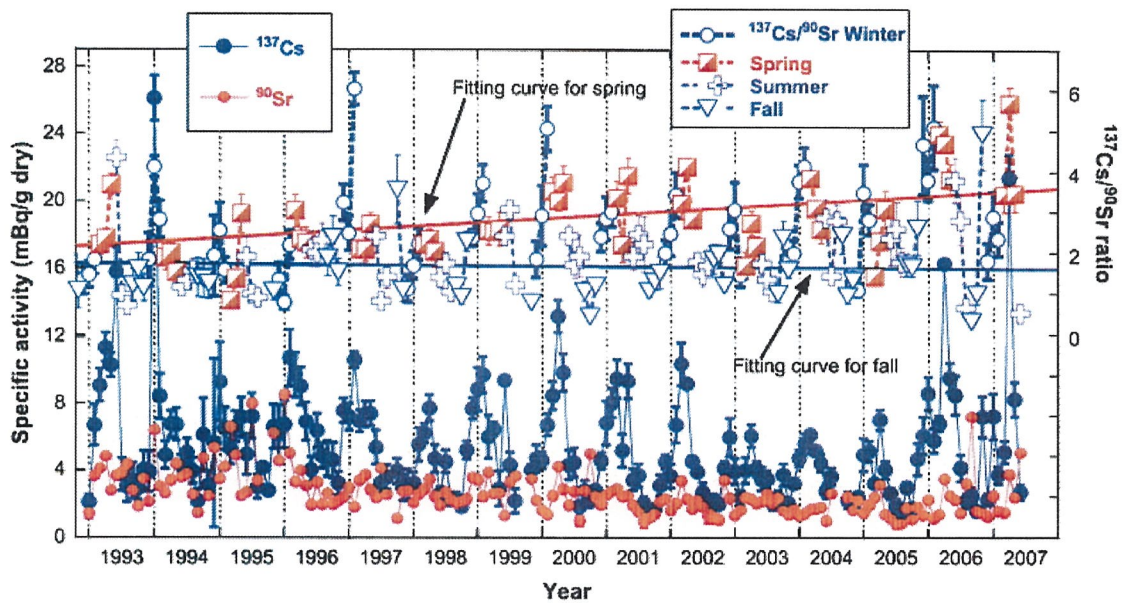


図6 エアロゾル中の $^{90}\text{Sr}$ と $^{137}\text{Cs}$ の比 (Igarashi et al., 2009)

本研究では Igarashi et al., (2009)の結果を踏まえて近年の日本に飛来する風送塵の起源地の変動が日本で採取される降下物に反映されているか ESR と結晶化度を用いて調べた。そしてその前段階として風送塵の起源地と考えられる中国の各砂漠を ESR で得られる石英の不純物中心の信号強度で区別できるかと降下物を ESR で測定するにあたり適した試料処理の方法を調べた。

## 2. E S R (Electron Spin Resonance; 電子スピン共鳴)

### 2.1 電子の磁気モーメント

電子は電荷  $-e = -1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$  で静止質量  $m_e = 9.01095 \times 10^{-31} \text{kg}$  の素粒子である。空間に孤立した電子一つの状態の時、電子は空間に広がりを持っており、全体として  $-e$  の電荷を持ち、ある軸のまわりに自転運動をしているので環電流がながれ、その結果磁石のように振舞う。すなわち電子が軌道運動またはスピンによる角運動量を持つ場合は、それに伴う磁気モーメント  $\mu_e$  を持つと言える。孤立電子の場合磁気モーメントの大きさは

$$|\mu_e| = \frac{e}{2m} \hbar \equiv \mu_B \quad (\hbar = h/2\pi)$$

$e$  は電子の電荷、 $m_e$  は電子の静止質量、 $h$  はプランク定数である。ここで  $\mu_B$  はボーア磁子と呼ばれる磁気モーメントの単位素量であり  $\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{J/T}$  である。

## 2.2 ESRの共鳴条件

電子が外部磁場中に置かれた時のエネルギー $E$ はその磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ と外部磁場 $\mathbf{H}$ を用いると

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (1)$$

となる。電子の場合あまりにも微小な磁気モーメントであるためにそのエネルギーは量子化され、磁場の方向に対して、磁気モーメントの方向が平行と反平行の2つのエネルギー状態しか取れなくなる。これを式1と同じ書き方で表すと

$$E = -\mu_B \cdot \mathbf{H} (2 m_s) \quad (2)$$

となる。 $m_s$ はスピン磁気量子数と呼ばれており、 $m_s = -1/2$  (磁気モーメントが磁場に平行) と  $m_s = +1/2$  (磁気モーメントが磁場に反平行) しかとれない。スピン磁気量子数は磁場という外界からの作用に対し変化しうる一種の自由度であってその大きさは1/2である。このような自由度を演算子 $\mathbf{S}$ というベクトルに直す。これをスピン演算子と定義する。そうすると

$$\boldsymbol{\mu}_e = -2 \mu_B \mathbf{S} \quad (3)$$

のように方向の自由度も含めた量として表現できる。

3の式にを $m_s$ 代入すると2つの $m_s$ に対応して、図7の様に2のエネルギー状態が $\mathbf{H}$ の大きさとともに一方は低く( $-\mu_B H$ )もう一方は高く( $+\mu_B H$ )なっていくこの様な電子スピンのエネルギー準位の分裂をゼーマン分裂と呼ぶ(図7)。電子は通常、より安定なエネルギー状態を選ぶのでエネルギーの低い状態( $m_s = -1/2$ )に入っている。ここに外部から周波数 $\nu$ のマイクロ波を与える。そのマイクロ波のエネルギー $h\nu$ が量子化された平行と反平行の2つのエネルギー差( $\mu_B H - (-\mu_B H) = 2\mu_B H$ )に等しいときには、電子は $h\nu$ を吸収し高エネルギー状態( $m_s = 1/2$ )に遷

移する。この現象を電子スピン共鳴という。この時の共鳴条件は $h\nu$ と $2\mu_B H$ が等しく

$$h\nu = 2\mu_B H_0 \quad (4)$$

これは共鳴周波数 $\nu$ と共鳴磁場 $H_0$ が比例関係にあることを示しており、ESRの基本的関係式である。

ゼーマン効果による静磁場 $H_0$ において4式は一般的に

$$h\nu = g\mu_B H_0$$

となる。この式をESRの共鳴条件式という。

ここで $g$ は一般的に $g$ 値、 $g$ 因子或いはスペクトル分岐因子と呼び、ゼーマン効果の特徴付ける因子である。これはESRにおいてどのような定磁場で共鳴するかを示す値であり、それはESR信号の種類により異なる。その値は主にESRによって測定される。ESRではマイクロ波の周波数 $\nu$ を固定するため、上式からわかるように、 $H_0$ と $g$ は反比例の関係にある。ここで、多電子系の1つの電子殻の $n$ 個の電子群について、全軌道角運動量( $L = l_1 + \dots + l_n$ )と全スピン角運動量( $S = s_1 + \dots + s_n$ )がかなりよい近似で保存量であるとき、全角軌道運動量 $J = L + S$ は保存量で、系全体の量子状態を定める。この結合様式を $LS$ 結合といい、これに従う原子、或いはイオンにはランデの $g$ 因子

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

が適応される。 $L$ は軌道角運動量量子数、 $S$ はスピン磁気量子数、そして $J$ は合成角運動量量子数である。ここで、電子スピンのスピン磁気量子数は $S = 1/2$ であることより、上式において、電子の角運動量が電子の軌道運動のみに影響するのであるならば、 $S = 0$ であるから $g = 1$ となる。またその影響が電子スピンの

みならば、 $L=0$ であるから  $g=2$ となる。実際の測定の場合の  $g$  値は、この理論値から  $\Delta g$  だけずれる。有機ラジカル、遷移金属イオンの  $g$  値は、電子の軌道運動はほぼ関与していないため 2 に近い値となる。一方、気相のラジカル、希土類金属イオンの場合は、軌道運動が大きく関与するため、 $\Delta g$  が大きくなる。また  $g$  値が基準となる  $g$  値、つまり自由電子の  $g$  値  $g_e = 2.0023$  から離れる程不対電子が束縛されていることを示している。 $\Delta g$  がどの程度であるかは、物質の電子状態を探る上で重要である。

s 軌道の電子密度分布は球形であるから、磁気共鳴に関する方向依存性はない。s 軌道以外の電子密度分布を考える場合には、軌道に対する磁場の方向により磁場の共鳴は異なる。これを異方性という。

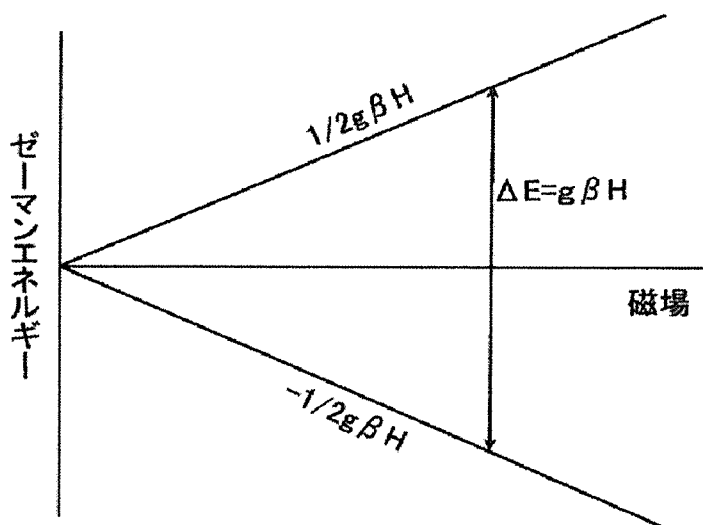


図7 ゼーマン分裂



### 2.3 超微細構造

不対電子が原子及び分子の軌道にある場合、原子核の持つ磁気モーメントすなわち核磁気モーメントの影響を考慮する必要がある。

原子核は固有の核磁気モーメントを持つ、これを電子のモーメントと同様に核スピン  $I$  及び、その核磁気モーメントの単位素量である核磁子

$$|\mu_N| = \frac{eh}{2m_p}$$

を定義して

$$\mu_n = g_n \mu_N I$$

と表される。この大きさは電子に比べて約 1/1000 程度なのだが不対電子のすぐ近くにあるために電子と相互作用する。ESR を観測するとき磁場をかけるが、この磁場のために核スピンも量子化されて、核スピン量子数  $m_I = I, I-1, \dots, -I$  に分裂する。このそれぞれの核スピンの向きに応じて不対電子のエネルギー状態が変化する。これは実効的に不対電子に磁場が加えられていることに相当する。この様に核スピンの向きに応じて電子スピンの状態が分裂することを超微細構造という。

## 2.4 ESR 信号の飽和

ESR 信号強度は飽和することがある。これは不対電子がゼーマンエネルギー間を遷移しつづけると下の準位にある電子と上の準位にある電子の数が等しくなりエネルギーを吸収しなくなるからである。しかし現実には励起された電子は  $T_1$  という平均寿命で外部にエネルギーを放出して下の準位に戻る。このために定常的なエネルギー吸収が維持されることになる。ここで  $T_1$  とは励起状態の緩和を特徴付ける物理量であり、スピン—格子緩和時間と呼ばれる。

### 3. 石英

#### 3.1 石英

石英は地殻を構成する非常に一般的な造岩鉱物で、火成岩・変成岩・堆積岩のいずれにもしばしば含まれる。そして砂は岩石が風化することにより生じるが、石英は風化に強く、砂は石英主体となることが多い。一般的に、砂漠・砂丘の砂は石英が主成分となる。だがタクラマカン砂漠などはオーストラリア砂漠砂やリビア砂漠砂と比べて石英や珪質砂岩の割合が低いとされている（諏訪他, 2003）。

石英の化学組成はほぼ 100%の  $\text{SiO}_2$  からできているテクト珪酸塩鉱物でありケイ素を中心とした  $\text{SiO}_4$  四面体構造をとりその頂点の酸素を共有して 3 次元フレームワーク構造を作る。

石英は一般的に三方晶系の低温型石英 ( $\alpha$  石英) と六方晶系の高温型石英 ( $\beta$  石英) の多形ある、常温常圧下では低温型石英 ( $\alpha$  石英) が安定だが、573 °Cで高温型石英 ( $\beta$  石英) に転移する。さらに温度を上げると、870 °Cでトリディマイト、さらに 1470°Cでクリストバライトとなる。

## 3.2 石英中の常磁性格子欠陥

### 3.2.1 $E_1'$ 中心

$E_1'$ 中心は図 8 のように石英の結晶格子の酸素が脱落し、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。放射線損傷による酸素原子の欠損分の電荷を埋めるために、電子が 2 つ捕獲されることにより、酸素空孔は準安定状態になる。この状態で熱的作用が加わることにより 1 つの不対電子がホールに捕らえられ、そして  $E_1'$ 中心は生成する。

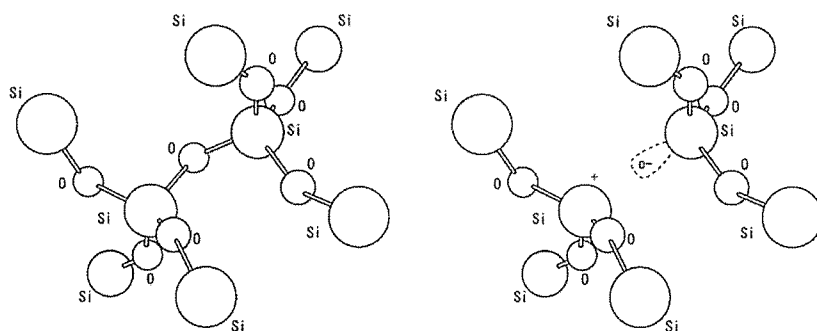


図 8 石英中の  $E_1'$ 中心のモデル (Rudra and Fowler., 1987)

$E_1'$ 中心は熱安定性が高く、図 9 の様に、その量は約 300°Cで最大となり、それ以上の温度で再び電子を 1 つ捕らえるために  $E_1'$ 中心は減少する。Jani et al., (1983) は、電離放射線による  $E_1'$ 中心の生成過程およびその温度依存性に説明を与え、 $E_1'$ 中心の ESR スペクトルのさらに特徴付けるための研究を行った。この研究によって、試料の加熱によりホール中心から解放されたホールが酸素空孔に捕獲され  $E_1'$ 中心を形成するという生成機構が明らかになった。 $E_1'$ 中心の生成には、酸素空孔の生成、そして Jani et al., (1983) が理論的に示した加熱により酸素空孔が  $E_1'$ 中心となる 2 つの過程が必要である。Jani et al., (1983) は  $E_1'$ 中心が加熱によって増加する理由について、加熱によるホールの供給により酸素空孔が  $E_1'$ 中心になることを示した。

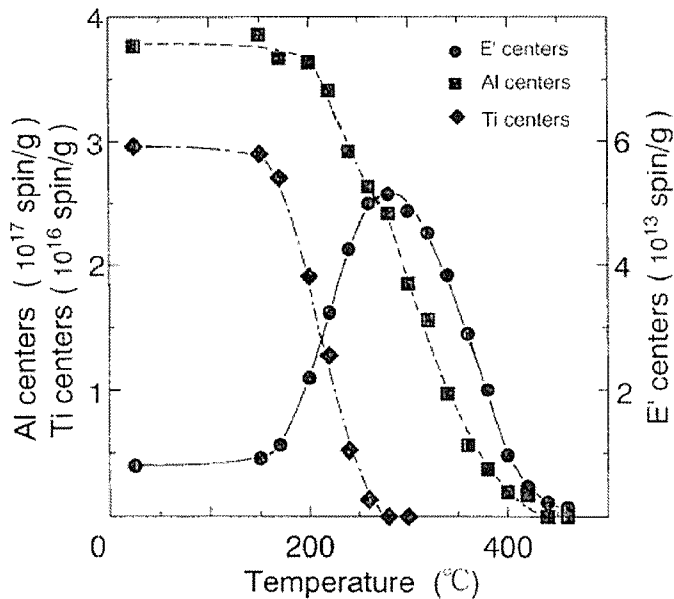


図9 ESR 信号の加熱による信号強度変化 (Toyoda and Ikeya., 1981)

そこで Toyoda and Hattori,(2000) は、 $E_1'$ 中心の ESR 信号強度は、ホールの量と酸素空孔の量に依存しなければならないと考え、次に示す実験によって確かめた。

Toyoda and Hattori (2000) では万成花崗岩の石英を 430°C で 30 分加熱し、 $E_1'$ 中心の信号強度をほとんど 0 にし、それに線量を変えたいくつかのステップで  $\gamma$  線を照射しホールを生成させ、300°C で 15 分加熱しホールを中性の酸素空孔へ移動させて再生した  $E_1'$ 中心の信号強度を観測すると図 10 のように吸収線量に応じて再生した  $E_1'$ 中心の信号強度が 250Gy 付近まで対応して増加したが、それ以上の線量で信号強度が飽和してしまう、それは供給されるべきホールの数がこの線量領域で飽和しているか、あるいは酸素空孔量が飽和しているのかのどちらかである。Al 中心の信号強度はこの線量領域で飽和しないで増加していくので  $E_1'$ 中心が飽和するのは酸素空孔量が飽和しているからだと議論された。

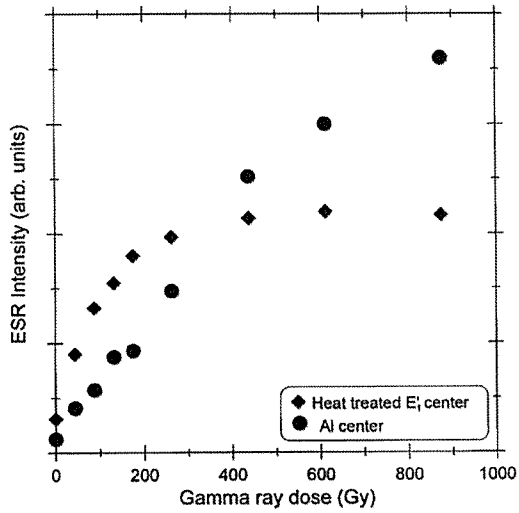


図10 吸収線量に対して再生したE<sub>1</sub>'中心の信号強度 (Toyoda and Hattori, 2000)

この方法をもちいて Toyoda and Hattori (2000)は図 11 のように石英の酸素空孔量と花崗岩の年代には相関があることを見出した。風送塵は基盤岩の風化によって生成すると考えられているのでその基盤岩の年代が異なれば石英の酸素空孔量から区別できることになる。

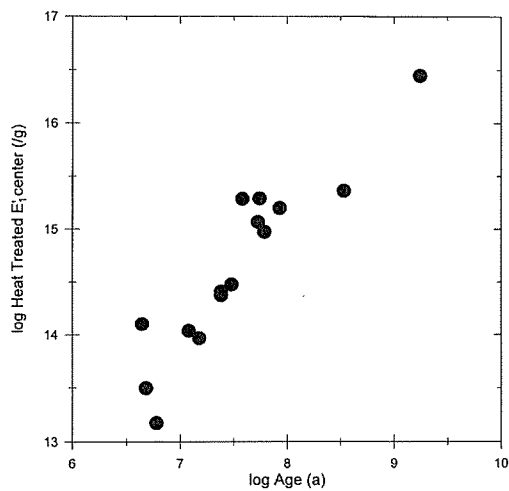


図11 石英の酸素空孔量と花崗岩の年代には相関がある (Toyoda and Hattori, 2000)

### 3.2.2 Al 中心

アルミニウムに関連する常磁性欠陥の ESR 信号を、最初に観測したのは Griffith et al., (1954) である。その電子構造は、侵入型アルミニウムを繋ぐ酸素の陰イオンにホールが捕獲されているところの  $[\text{AlO}_4]^0$  に起因している(O'Brien, 1955)。Taylor and Farnell, (1964) による ELDOL による実験の結果は、不純物としてのアルミニウムに関連したホールが、ロングボンドをもつアルミニウムと繋がっている二つの酸素原子の間を前後に動くことを示した。線幅は、温度上昇とともに広がることが観測された。ESR スペクトルの角度依存性は、正確なスピンハミルトニアンパラメータを決めるために Nuttall and Weil (1981a) により研究された。珪素と置換しているアルミニウムの通常状態は、反磁性であり  $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$  で記述される。珪素が 3 価のアルミニウムに置換することにより、一価の陽イオン ( $\text{M}^+$ :  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) がアルミニウム付近の格子間位置にくることで電荷補償は成立する。ホールは照射時においてアルミニウム原子に最も近い酸素イオンの 2p 軌道に生成する。一価の陽イオンは室温照射によって、または低温照射後試料が温められることによって拡散し(Hitt and Martin, 1983)、Al 中心  $[\text{AlO}_4]^0$  は生成される。他の不安定なアルミニウムに関連した中心、 $[\text{AlO}_4]^0$  の前駆体は、 $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^+$ (Nuttall and Weil, 1981b)、 $[\text{AlO}_4]^+$ (Nuttall and Weil, 1981c) により報告されている。

### 3.2.3 Ge 中心

Weil, (1984)によって数々の Ge 中心が報告された。Anderson and Weil, (1959) は最初に石英中の Ge 中心を報告した。異方的な g テンソルの異なる 2 つのタイプは  $[\text{GeO}_4(\text{A})/\text{Li}^+]^0$ 、 $[\text{GeO}_4(\text{C})/\text{Li}^+]^0$  で記述することで特徴化されている。280nm の周囲の光吸収バンドはこの欠陥に起因する。Weil and Anderson, (1961)は、不対電子は珪素原子と置換しているゲルマニウムイオンに接して局在し、そして、侵入型アルカリイオンにより電荷が補償されることを推定した。 $[\text{GeO}_4(\text{A})/\text{Li}^+]^0$ 、 $[\text{GeO}_4(\text{C})/\text{Li}^+]^0$ 、 $[\text{GeO}_4(\text{A})/\text{Na}^+]^0$ 、 $[\text{GeO}_4(\text{C})/\text{Na}^+]^0$  に対する異方的な g 値は、Mackey, (1963)によって得られた。Ge 中心の生成メカニズムは、以下のように議論されている。その前駆体である  $[\text{GeO}_4]^0$  は 77K の低温照射時において電子を捕獲し  $[\text{GeO}_4]^-$  となる。室温で温められるときにアルカリ金属イオン ( $\text{Li}^+$  または  $\text{Na}^+$ ) が、Ge 中心に補償された電荷を形成するために電荷補償としてこのサイトに来る。石英の室温照射される時、双方のプロセスは後者の中心を生成するために起こる。 $[\text{GeO}_4(\text{C})/\text{Na}^+]^0$  に関してはこの中心は大抵の場合室温で消滅する。



### 3.2.4 Ti 中心

Ge中心と同様にTi中心を生成するために珪素原子と置換したチタン原子は、不対電子そしてアルカリイオンを捕獲することで電荷補償が成り立つ。Ge中心のように異方的なgテンソルの異なる2つのタイプがありそれぞれ1、2またはB、Aで区別される。最初にWright et al (1963)がrose quartz中のLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、およびH<sup>+</sup>と関連するTi中心を報告した。[TiO<sub>4</sub>/Li<sup>+</sup>]<sup>0</sup><sub>1</sub>(B-Ti-Li)、[TiO<sub>4</sub>/Li<sup>+</sup>]<sup>0</sup><sub>2</sub>(A-Ti-Li) および[TiO<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>]<sup>0</sup><sub>1</sub>(B-Ti-H)、[TiO<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>]<sup>0</sup><sub>2</sub>(A-Ti-H)のスピンハミルトニアンパラメータは、Rinneberg and Weil, (1972)によって調査された。Na<sup>+</sup>を伴うTi中心、[TiO<sub>4</sub>/Na<sup>+</sup>]<sup>0</sup><sub>2</sub>(A-Ti-Na)はOkada et al., (1971)が低温型石英中から発見した。Okada et al., (1971)はまた[TiO<sub>4</sub>/Li<sup>+</sup>]<sup>0</sup><sub>1</sub>(B-Ti-Li)、[TiO<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>]<sup>0</sup><sub>1</sub>(B-Ti-H)が室温にて急速に減少することを報告した。その生成メカニズムは Weil (1984) に記述されるようにGe中心と同様である。20K以下において[TiO<sub>4</sub><sup>•</sup>]を生成するために[TiO<sub>4</sub>]<sup>0</sup>が電子を捕獲し(Isoya and Weil, 1979)、温められることで[TiO<sub>4</sub>/M<sup>+</sup>]<sup>0</sup>となる。

## 4. X線回折

### 4.1 X線回折

原子が規則正しく配列している物質に、原子の間隔と同程度の波長を持つX線が入射すると、各原子に所属する電子によりX線が散乱される。散乱したX線は干渉し合い、特定の方向で強め合う。これがX線の回折現象である。ラウエがX線の回折現象を発見した翌年、1913年にブラッグ父子はいわゆるブラッグの式を発表し、X線回折が起こる条件を理論的に明らかにした(図12)。図12では第一格子面で散乱されるX線と、第二格子面で散乱されるX線の行路差は、一般に $2d \sin\theta$ になる。ここで $d$ は格子面間隔、 $\theta$ はブラッグ角、 $2\theta$ は回折角である。この行路差が入射X線の波長( $\lambda$ )の整数( $n$ )倍のとき、山と山が重なり強め合う。即ち、 $2d \sin\theta = n\lambda$ を満たす方向でのみ回折X線が観測される。これがブラッグの式である。この式からわかるように、既知波長 $\lambda$ の入射X線を物質に入射し、回折角 $2\theta$ とそのX線強度を測定することによって、X線回折パターンを得ることができる。これにより格子面間隔が求められることによって鉱物を同定する。

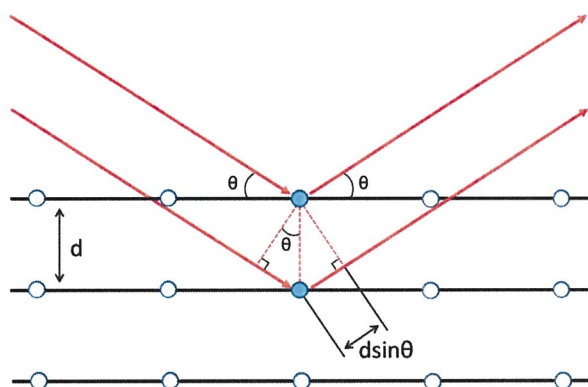


図12 X線回折の原理

#### 4.2 石英の結晶化度と含有率の測定

本研究で用いた石英の含有率については内部標準法を用いて測定した。この方法はL.E.AlexanderとH.P.Klug（1974）が最初にX線回折に最初に応用した方法であり、この方法は線吸収係数に無関係であるという重要な長所を持っており、したがって相対強度と相対的体積率が直線関係が成り立つのそれぞれの相対強度を用いて含有率を求める。

結晶化度（CI）の測定方法はMurata and Norman, (1976)で用いた方法である。X線回折測定の時 $2\theta$ が $67^\circ \sim 69^\circ$ の間に見える図13のような石英の特徴的な5重線のピーク形を基に以下の様に定義される。

$$CI = \frac{10aF}{b}$$

ここでFはscaling factor であり、本研究では和光製20–28 mesh granular quartz Lot番号: SDE2986を標準試料として、この標準試料の結晶化度が10となるようなFは12.6なので $F = 12.6$ となる。

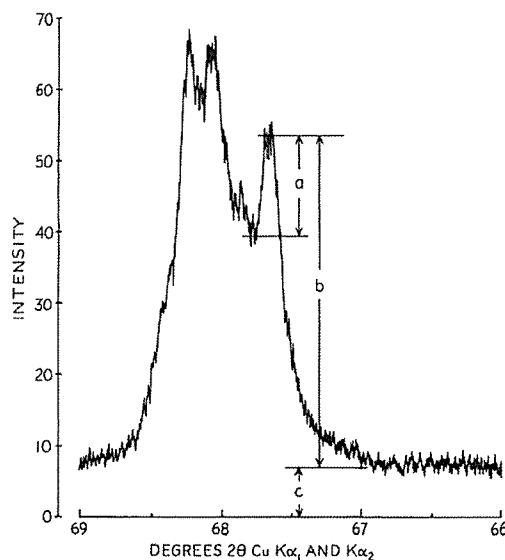


図13 石英の結晶化度（Murata and Norman 1976）

## 5. 石英の抽出手順

石英の抽出手順は本研究の全ての実験で以下のようにおこなった。

ケイ酸塩鉱物を除去するために試料 150 mgに 20%の酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )を 50ml 加えスターラーで8時間混ぜた。

そして酸化物の除去するために 0.3mol/l のクエン酸ナトリウム( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )を 40ml と 1mol/l の炭酸水素ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ )を 5ml とヒドロサルファイドナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )を 3 mgの混合液に試料を加え 80°Cで 8 時間加熱した。

次に有機物の除去のために 20%の過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )を加えて 60°Cで加熱した。

最後に日本で採取された降下物に以外の試料は長石などを除去するためにヘキサフルオロケイ酸に一週間浸した。

## 6 石英中の酸素空孔量の測定のための試料処理の最適化

### 6.1 目的

E S Rの測定による酸素空孔の定量法やX線回折による石英の結晶化度の測定について、その方法が統一されているとは限らず、例えば我々は炭酸塩鉱物を取り除くために試料に20%の酢酸を加えてスターラーで8時間混ぜたのち酸化物を取り除くためにクエン酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムとヒドロサルファドナトリウムの混合液に入れ、80°Cで8時間加熱しその後有機物を取り除くために過酸化水素水に入れて60°Cで8時間加熱し、最後にケイフッ化水素酸で1週間処理という方法だがNagashima et al., 2011では有機物を取り除くために過酸化水素水に入れて60°Cで10時間加熱したのち炭酸塩鉱物を取り除くために試料に20%の酢酸で処理し最後に2モルの炭酸ナトリウムで85°Cで8時間というように研究者ごとにその測定条件が異なってきている。非常に細かい大気降下物のように石英を完全に石英に純化することが困難な試料を測定する場合、X線回折によって石英の含有量を定量して規格化するが、測定値が含有量によって変動してしまうことがないかについて評価を行った。

## 6.2 試料と実験方法

実験試料としては黄土高原の堆積物を用いた。試料は 1 から 7 までの番号をつけそれぞれ、1 はとしては何も化学処理しなかったもの、試料 2 は酢酸で処理したもの、3 は クエン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ヒドロサルファイドナトリウム混合液までの処理をしたもの、4 は過酸化水素まで処理したもの、5 はケイフッ化水素酸で一日まで処理したもの、6 はケイフッ化水素酸で三日まで処理したもの、7 はケイフッ化水素酸で一週間処理したものです。

化学処理した後、沈降法を用いて 1 から 7 までの試料は粒径 16 $\mu$ m 以下のものに分離した。分離にはストークスの式

$$v_s = \frac{D_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\eta}$$

( $v_s$  : 粒子の終端速度[m/s]  $D_p$  : 粒子径  $\eta$  : 流体の粘度[Pa $\cdot$ s]  $\rho_f$  : 流体の密度[kg/m<sup>3</sup>]  $g$  : 重力加速度[m/s<sup>2</sup>]  $\rho_p$  : 粒子の密度[kg/m<sup>3</sup>]) を用いた。そして粒子の密度を 2650[kg/m<sup>3</sup>]、流体の密度 1000[kg/m<sup>3</sup>]、流体の温度を 15 $^{\circ}$ C 粘度を 0.001138[Pa $\cdot$ s] とし終端速度を求め、メスシリンダーに入れた中止が流体中で 10cm 沈降する時間を計算して求め、その求めた時間 8 分 15 秒後に上澄みのみ分離することによって粒径を分離した。

その後 測定機器は日本電子製 JES-PX2300 を使用した。

E<sub>1</sub>' 中心はガンマ線を照射した試料を 300 $^{\circ}$ C で 15 分加熱後、室温でマイクロ波 0.01 mW、磁場変調 100 k Hz、center field 336.0 mT, Sweep wide  $\pm$  2.5 mT、スキャン範囲 333.5 mT ~ 338.5 mT で測定した。

### 6.3 結果

石英の抽出段階ごとの酸素空孔量を示すとされるESR信号強度は図13に示すように一定ではなく徐々に信号が増加しケイフッ化水素酸処理後は一定の値を示した。

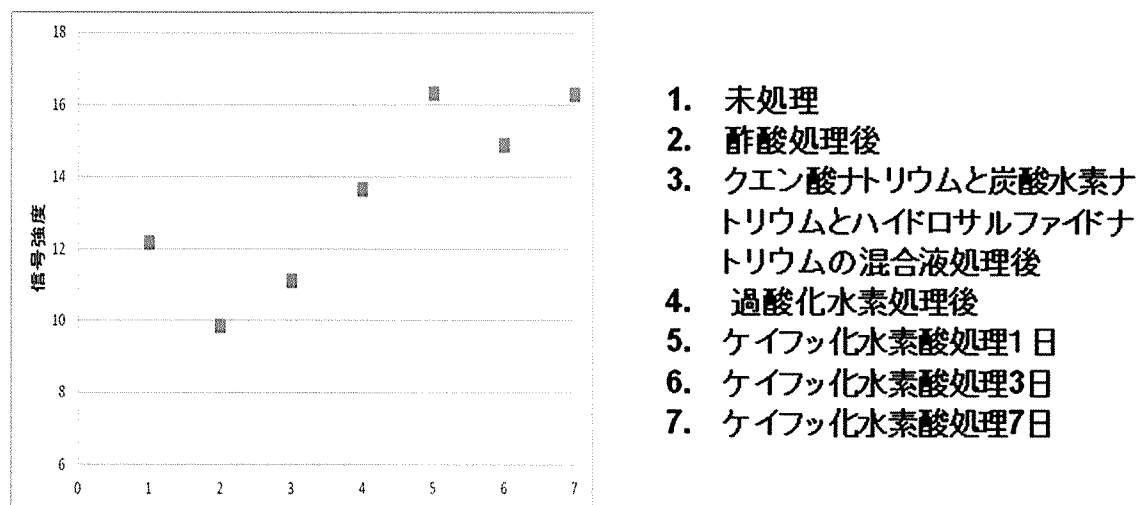


図13 試料処理段階ごとの $E_1'$ 中心の信号強度

これについては未処理に近い方の試料ではマイクロ波の吸収が起こり実際よりも低いマイクロ波の値で酸素空孔量が求められている可能性があるとかんがえ、それを確かめるために試料の中から3つ選んでMnの信号強度のマイクロ波出力による変化を測定した、その結果を図14に示す。ケイフッ化水素酸まで処理をした試料はspin units (spin/g)の値を求める際に用いる石英標準試料の時と同じような値を示した。しかし過酸化水素までしか処理していない試料ではケイフッ化水素酸まで処理したものや標準試料の石英試料よりも低い値となった。そして更に酢酸までしか処理していないものは過酸化水素までの試料よりも低い値になった。このことから石英の抽出処理の過程の少ない方の試料の方がマイクロ波を吸収していることがわかった。

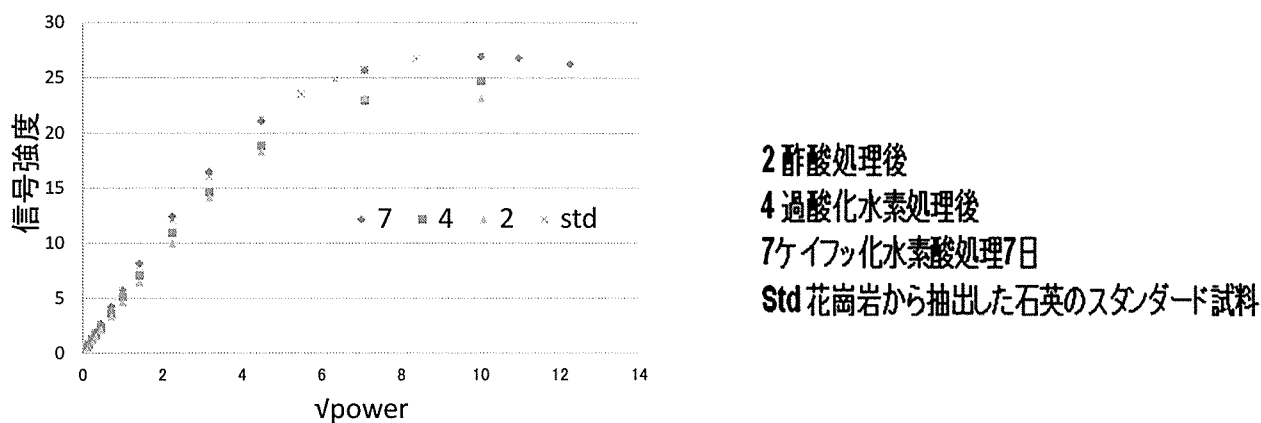


図14 Mnの信号強度のマイクロ波出力による変化

次に、もしそうであれば吸収分を試料測定時のMnの信号強度が標準試料測定時のMnの信号強度と同じ値になるまでマイクロ波出力を上げれば、マイクロ波がどれだけ吸収されているかわかる。なのでその吸収分の補正をして酸素空孔量の測定した結果を図15に示す。マイクロ波出力の補正後でもケイフッ化水素酸処理以前のばらつきは改善されなかったがケイフッ化水素酸以降のばらつきは少し小さくなっていった。このことから試料抽出段階ごとの酸素空孔量の差はマイクロ波の吸収だけが原因でなく他にも原因があると考えられる。この原因は現在のところ不明であるが、ケイフッ化水素酸処理まで行えば問題なく酸素空孔量の値が求められることがわかった。すなわち、ケイフッ化水素酸によって石英の純化をすることが正しい測定をするために重要である事がわかった。



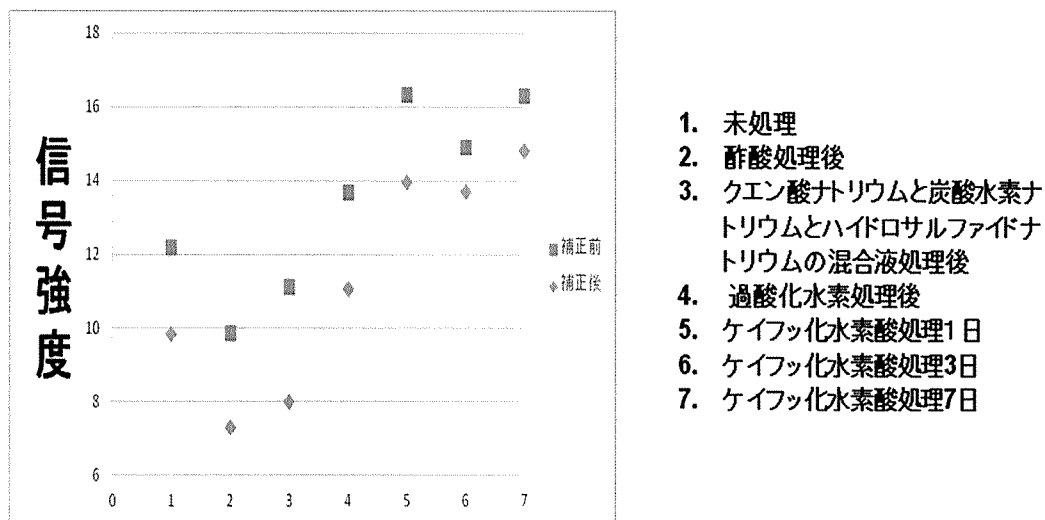


図15 Mnの強度からマイクロ波出力補正後の試料処理段階ごとの酸素空孔量

## 7. 石英中の不純物中心と酸素空孔量を用いた中国の砂漠の特徴化

### 7.1 目的

石英中の酸素空孔量に加え、石英の結晶化度が同様に指標として有効であることが示され、これらの指標を用いて、Sun et al. (2007)では中国の各砂漠をこれら 2 つの指標を用いて特徴化している。それらに加えてより詳細に起源地を特定する手法として石英中に観測される  $E_1'$  中心とは別の不純物中心を用いる可能性について検討した。石英中の不純物中心の強度が、不純物として Si を置き換えている Al の濃度と関連していて、この Al 中心の ESR (電子スピン共鳴) の信号強度が供給源によって異なれば、風送塵の供給源を求める指標の 1 つになるかもしれないので不純物中心を用いて風送塵起源と思われる図 16 に示す中国の各砂漠(タクラマカン砂漠、テンゲル砂漠、ウランブホ砂漠、ゴビ砂漠、ホブチ砂漠)の試料を測定した。

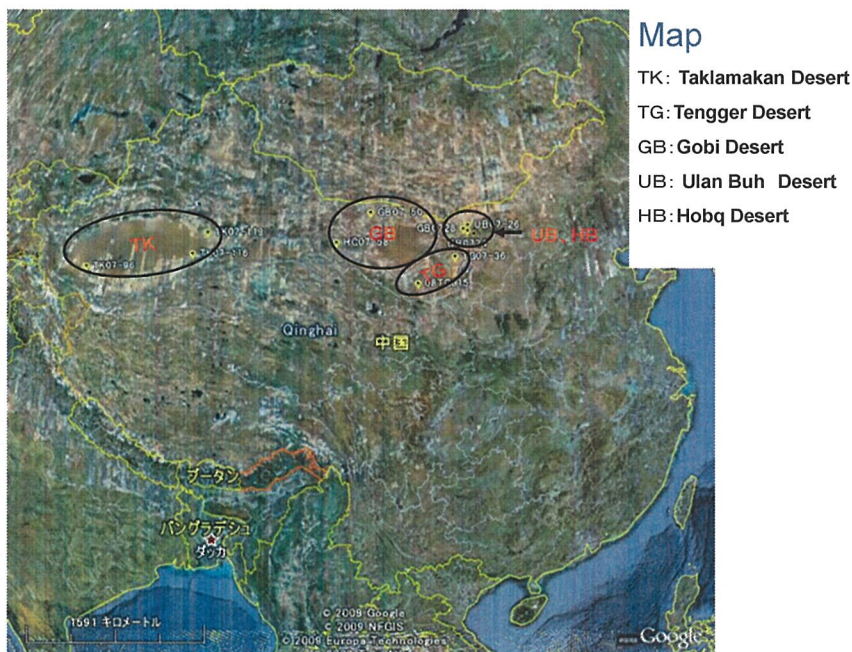


図16 試料の砂漠の砂の採取地点

## 7.2 実験方法

試料としては中国などにあるタクラマカン砂漠、テンゲル砂漠、ウランブホ砂漠、ゴビ砂漠、ホブチ砂漠の細粒の堆積物をふるいにかけて、細粒成分を採取したものを試料として用いた。石英の抽出は上記の通りに行った。

そして沈降法を用いて砂漠の試料は粒径 16 $\mu\text{m}$  以下のものに分離した。その後中国の砂漠の不純物中心測定用の試料は 300 $^{\circ}\text{C}$  で 4 時間加熱して信号を消去した。加熱後、日本原子力開発機構高崎量子応用研究所のコバルト 60 ガンマ線照射施設において、線量率 2.5C/kg で 0~2200Gy の間で 4 段階のガンマ線照射を行った。

中国の砂漠の酸素空孔量測定用の試料を別に準備し、加熱を行わず、同様の条件で 1000Gy 照射した。

測定機器は日本電子製 JES-PX2300 を使用し、 $E_1'$  中心は 960.1Gy ガンマ線を照射した試料を 300 $^{\circ}\text{C}$  で 15 分加熱後、室温でマイクロ波 0.01mW、磁場変調 100 k Hz、center field336.0mT,Sweep wide+/-2.5mT、スキャン範囲 333.5mT~338.5mT で測定した。

Al 中心 Ti 中心は未照射 (0Gy)、137.2Gy、274.3Gym、411.5Gy、685.8Gy、960.1Gy、1371.6Gy、2057.4Gy のガンマ線を照射した試料を 81K でマイクロ波 5mW磁場変調 100 k Hz、center field332.0mT,Sweep wide+/-10mT、スキャン範囲 312.0mT~332.0mT で測定した。

Ge 中心は未照射 (0Gy)、137.2Gy、274.3Gym、411.5Gy、685.8Gy、960.1Gy、1371.6Gy、2057.4Gy のガンマ線を照射した試料を室温でマイクロ波 5mW磁場変調 100 k Hz、center field338.0mT,Sweep wide+/-5mT、スキャン範囲 3330mT~343.0mT で測定した。

### 7.3 結果

酸素空孔量と Al 中心は測定できたが Ti 中心 Ge 中心は測定できなかった。Al 中心の信号強度は図 17 に示した所をピークの値として取り、

$$\text{不純物中心の信号強度} = \frac{\text{不純物中心のピーク}}{\text{質量 (m g)} \times \text{不純物中心の Amplitude}}$$

として求めた。

図 18 は縦軸に Al 中心の信号強度、横軸に吸収線量として測定結果をプロットしたものである。

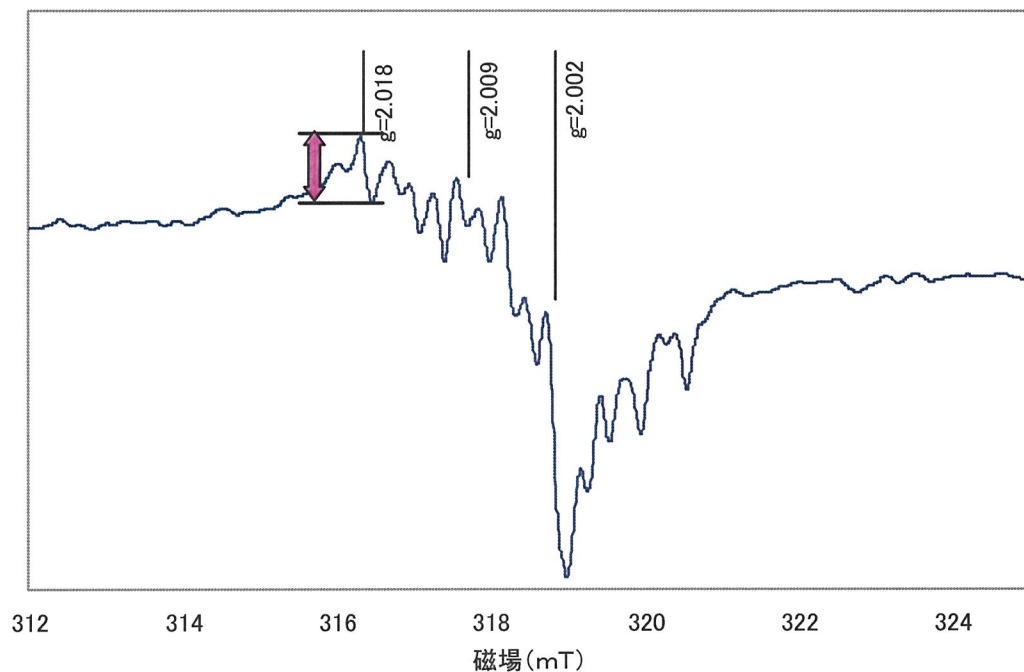


図 17 Al 中心の ESR スペクトル

これは Al 中心の線量応答を示している。そして I 中心は Al 中心の ESR の信号強度の線量応答は典型的には 1kGy 以上で飽和の傾向を示すので、線量応答を飽和曲線の式、

$$y = a(1 - e^{-cx})$$

に統計計算パッケージ SALS を用いた最小二乗法（中川・小柳, 1982）を用いて当てはめた。パラメータとして得られた飽和値  $a$  と飽和しやすさ  $c$  を酸素空孔量と共に指標として、各砂漠の細粒堆積物がどのように区別されるかを調べた。

図 19 には酸素空孔量と飽和しやすさ  $c$  の相関、図 20 には飽和値  $a$  と飽和しやすさ  $c$  の相関、図 20 には酸素空孔量と飽和値  $a$  の相関を示す。

図 19 ではタクラマカン砂漠とそれ以外の砂漠とに分かれているように見えるが Al 中心ではなく酸素空孔量で区別されている。

図 20 では飽和値  $a$  と飽和しやすさ  $c$  は反比例して飽和値が大きくなると飽和しやすさが小さくなっていることが分かる。

図 21 では各砂漠が比較的集中してプロットされる。

図 19、20、21 から Al 中心については、飽和のしやすさ  $c$  よりも、飽和値  $a$  がよりよい指標のように思われる。

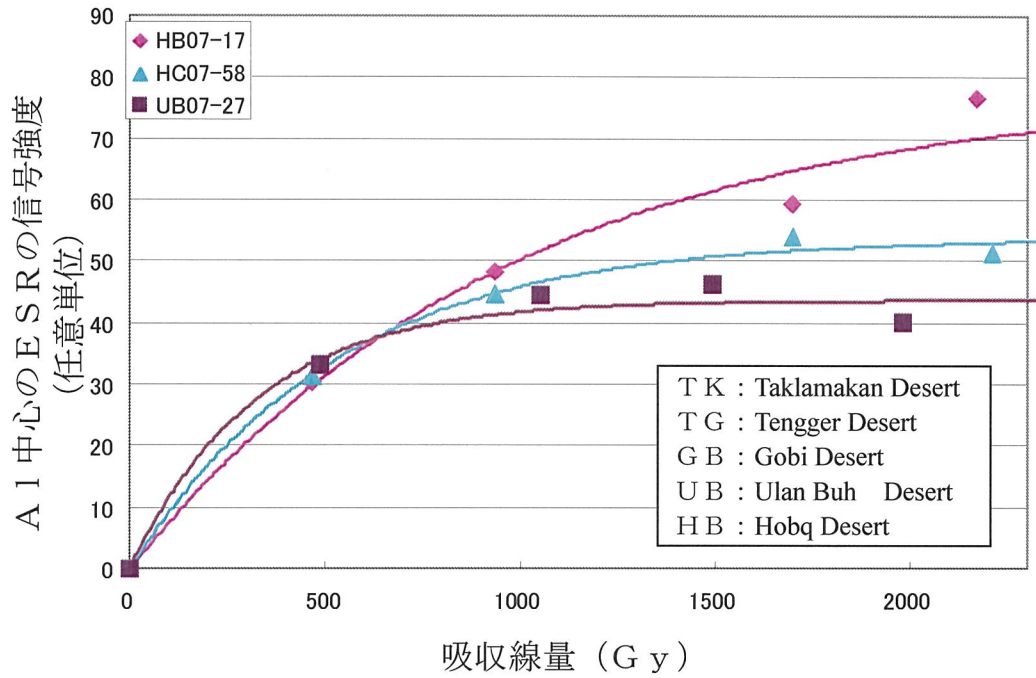


図 18 Al 中心の線量応答

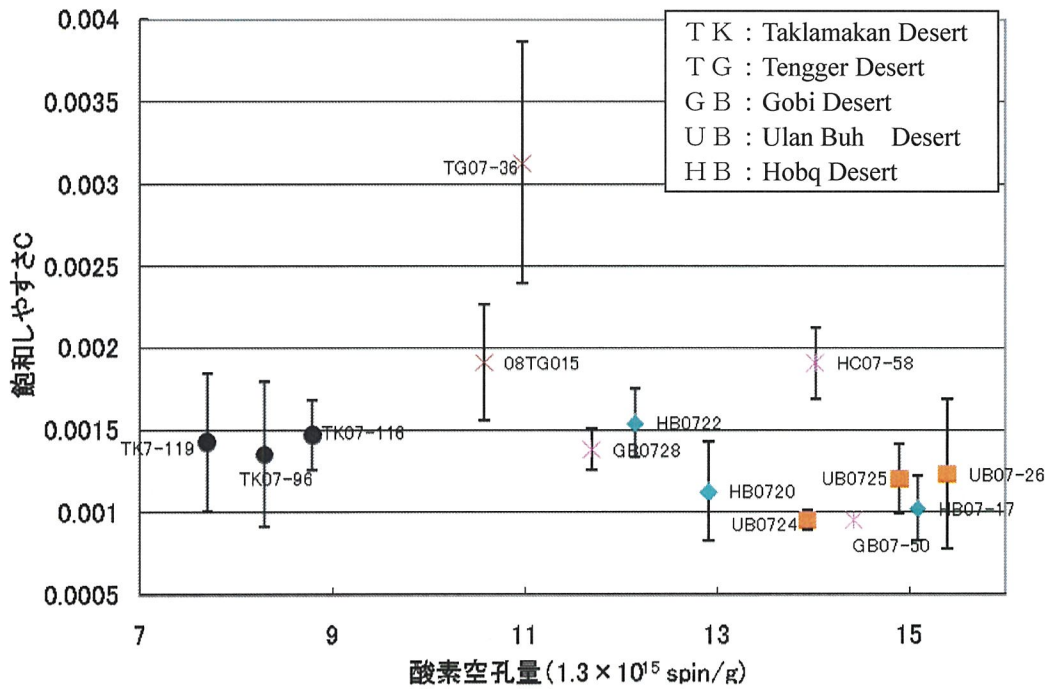


図 19 酸素空孔量と飽和しやすさ c の相関

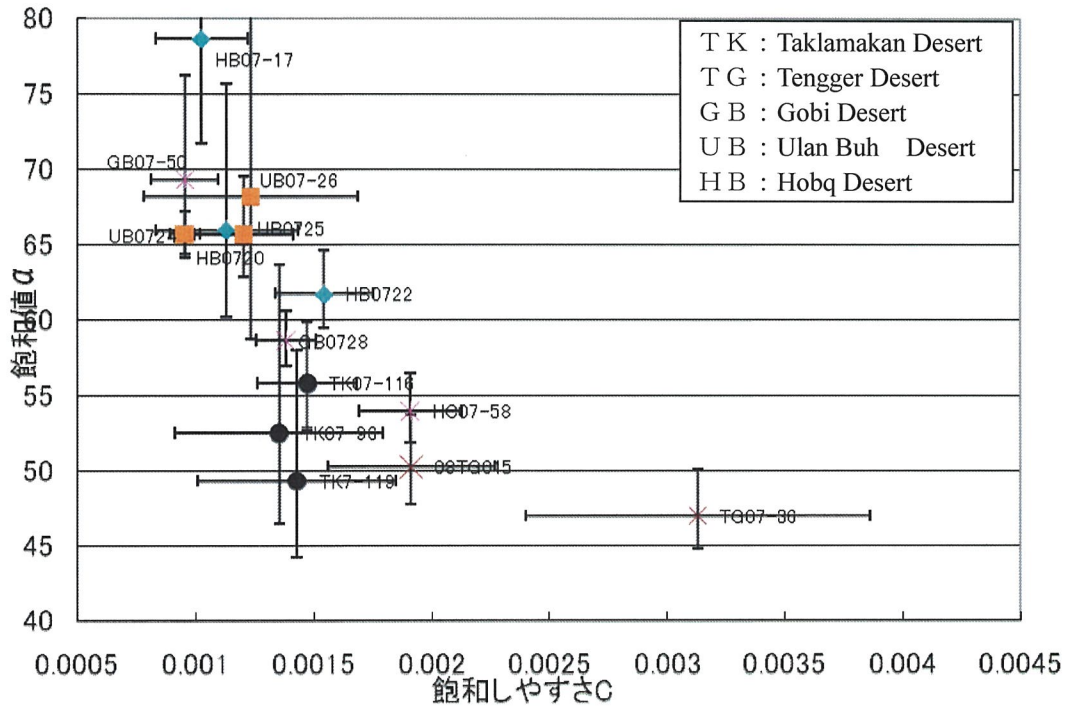


図 20 飽和値  $a$  と飽和しやすさ  $c$  の相関

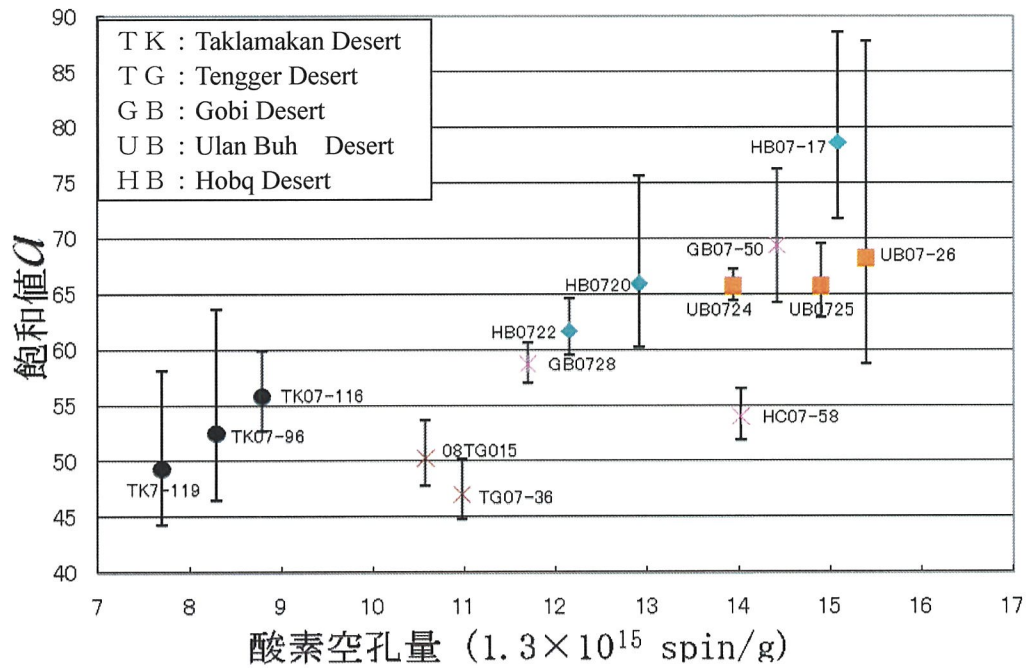


図 21 酸素空孔量と飽和値  $a$  の相関

#### 7.4 まとめ

Ti中心、Ge中心は測定できなかった。Al中心の中心を指標とする場合Al中心の信号強度の飽和しやすさより信号の飽和値の方が指標として適当である。

Al中心と酸素空孔量のプロット上では各砂漠がまとまってプロットされたのでAl中心と酸素空孔量でも砂漠を特徴化できる。しかし各砂漠のAl中心の値の変化が小さいのでむしろ酸素空孔量によって各砂漠が区別されているように考えられる。すなわちAl中心を新たに用いることによって新たな特徴化ができるわけではない。



## 8. 日本列島降下物の酸素空孔量と結晶化度

### 8.1 目的

中国の砂漠の特徴化がなされ尚且つ過去3万年から6万年の日本海底堆積物に堆積物の起源地を示した実績がある結晶化度と酸素空孔量を用いて日本に飛来する風送塵の起源地の変動が日本で採取される降下物に反映されているか調べた。そのために日本の河川堆積物と降下物の粒径ごとの酸素空孔量、黄砂が日本に来ている3月とあまり来ていない6月の1964年から2004年までの年ごとの変化を調べた。

### 8.2 試料と実験方法

気象研究所から提供して頂いた日本の秋田、福岡、米子の地方気象台で採取された降下物と日本の秋田、福岡、米子の地方気象台のある都市の河川堆積物を本研究の試料とした。提供いただいた試料は秋田と福岡の1964年から2004年まで3月と6月の大気降下物、米子の1976年から2004年の3月と6月の大気降下物、秋田と福岡の1969年と1971年の2月と4月の大気降下物である。

大気降下物とは乾燥地域などからダストストームなので巻き上げられ、上層のかぜで自然沈降せず運ばれてきた風送塵などが雨などにより湿性沈着したものと周辺から風などで巻き上げられた後、乾性沈着したものである。なので採取方法としては各都市の地方気象台において図22の様な0.5 m<sup>2</sup>の水を張った円形の容器を屋外に設置し一ヶ月間ごとに水ごと全て回収し煮詰めて水分を蒸発させ回収されたものを用いました。河川堆積物は秋田、福岡、米子各都市の河川堆積物を採取した。

試料からの石英抽出は上記の石英抽出手順で説明した通りに行った。そして

秋田と福岡の1969年と1971年の2月と4月の試料は沈降法を用いて粒径0~4、4~8、8~16、16~32 $\mu\text{m}$ 、1964年から2004年の間の3月と6月の降下物は16 $\mu\text{m}$ 以下に分離した。

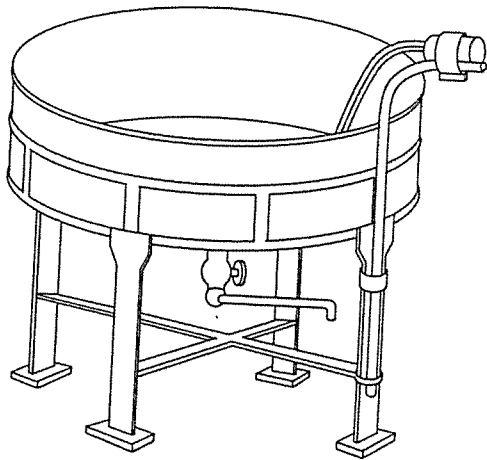


図22 大型水盤

### 8.3 粒径ごとの酸素空孔量

1969年と1971年の2月と4月の福岡と秋田の降下物を粒径ごとに測定した結果を図23に示した。1969年の2月は石英が抽出できず測定できなかった。その他の試料については細粒の方が高い酸素空孔量を持っていることが分かった。そしてその酸素空孔量が風送塵の起源と考えられる中国の砂漠の中で一番低い値の酸素空孔量を持つタクラマカン砂漠の値とそれぞれの現地の都市の河川堆積物の値の間にほとんどプロットされる事から中国起源の風送塵と現地に起源をもつ降下物の混合である可能性が考えられる。細粒の方が風送塵を多く含んでいるので高い酸素空孔量になると考えられる。しかし16 $\mu\text{m}$ 以上のフラクションの酸素空孔量の値はほぼ全て現地の河川堆積物より低い値なので16 $\mu\text{m}$ 以上の粒径はほぼ現地性の石英であると考えられる。故に次の降下物の酸素空孔量の年変化を調べる際は現地の影響を小さくするために16 $\mu\text{m}$ 以下の降下物中の石英を用いた。

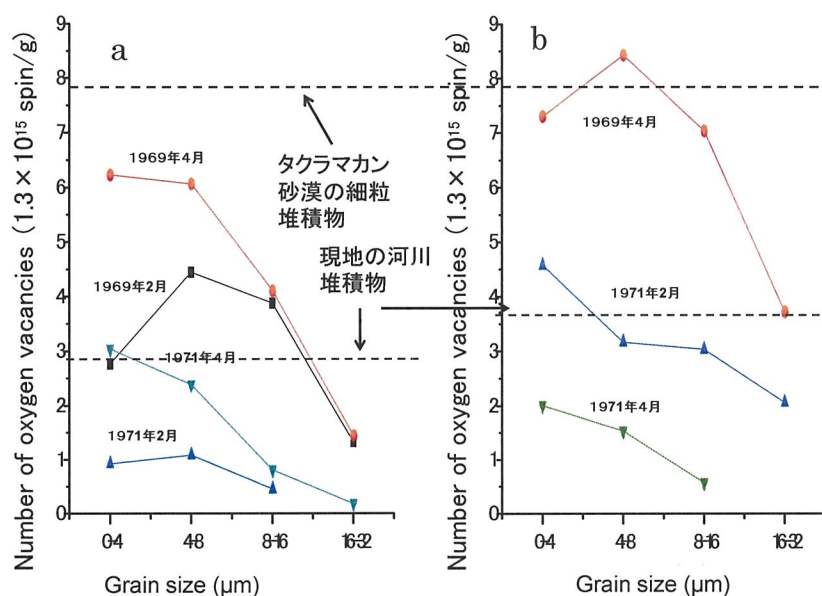


図23 粒径ごとの酸素空孔量 (a)秋田 (b)福岡

#### 8.4 降下物中の石英の酸素空孔量の年変化

降下物中の石英の酸素空孔量の年変化の結果は福岡の3月は図24、6月は図25、米子の3月は図26、秋田の3月は図27、6月は図28に示した。棒グラフが酸素空孔量で菱形が福岡の黄砂観測日数値、○が日本全国123地点での黄砂観測日日数 (Japan Meteorological Agency)の合計である。棒グラフの値のないところは試料が足りず測定できなかった年である。

福岡の3月の降下物の石英の酸素空孔量の値は1969年、1973年、1977年、1984年、2000年において高い値を示し、またそれらの年は福岡の黄砂観測日日数も多くなっているように見える。そのことから高い酸素空孔量の年は中国起源の風送塵の寄与が大きい可能性があると考えられる。

福岡の6月の降下物の石英の酸素空孔量の値は福岡の6月は1974年を除いて河川堆積物の値とほぼ同じかそれよりも低く、黄砂の福岡での観測日日数も0日なので福岡の6月の降下物はほぼ現地の成分であると考えられる。

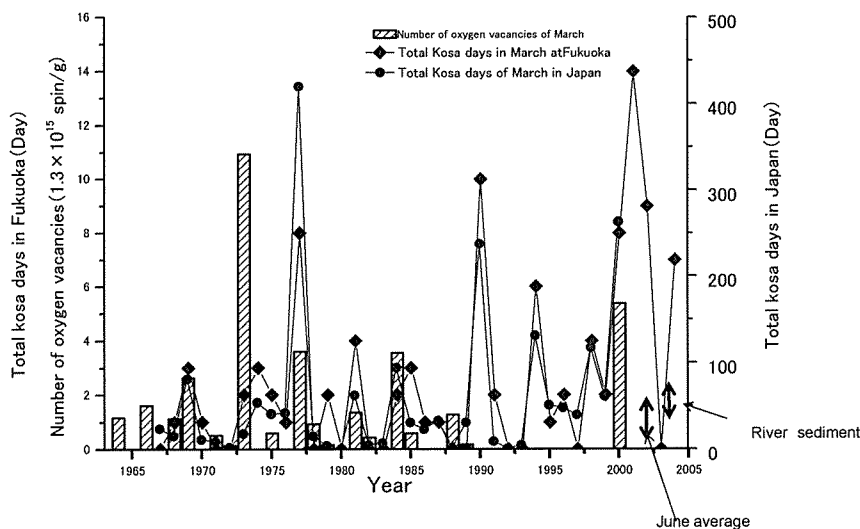


図24 3月の福岡で採取された降下物の酸素空孔量の年変化

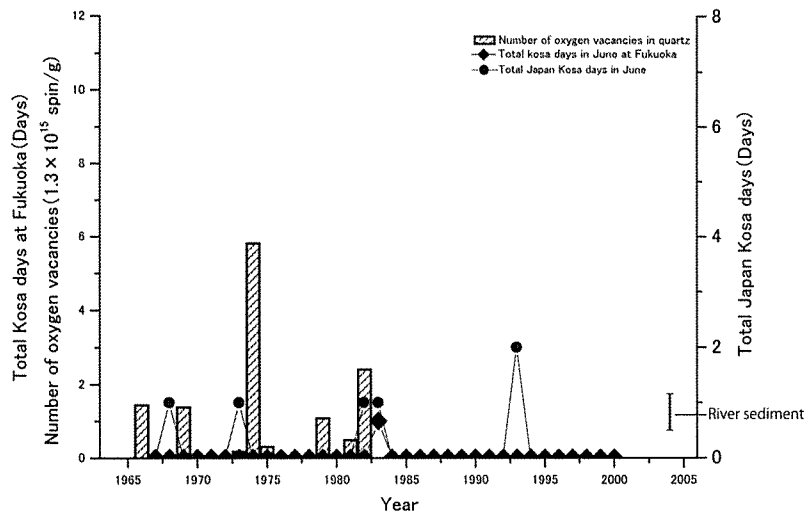


Fig. 3b

図25 6月の福岡で採取された降下物の酸素空孔量の年変化

米子の3月の降下物の石英の酸素空孔量の値は1984、1988、2000、2001、2002、2004年に高い値を示す年があり、1988年以外福岡と同じように高い酸素空孔量を示す年は黄砂の観測日日数も多くなっているように見えることから高い酸素空孔量を持っている年は中国起源の風送塵の寄与が大きい可能性が考えられる。米子の6月の酸素空孔量については試料が足りず測定できなかった。

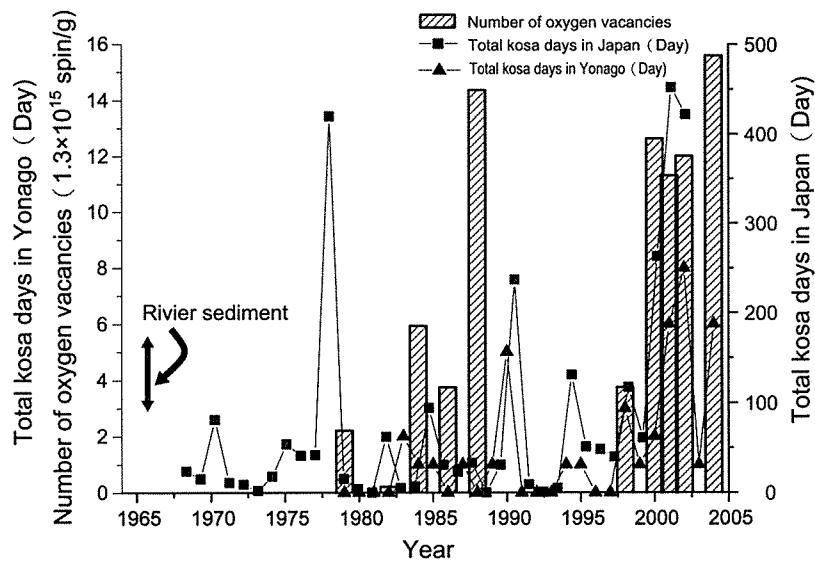


図26 3月の米子で採取された降下物の酸素空孔量の年変化

秋田の3月の降下物の中の石英の酸素空孔量は年とともに減少している傾向がみられるが黄砂の観測日日数とは全く相関が見られなかった。しかしZhu et al. (2008) で調べられた中国の春のダストームの発生頻度の年変化ではダストームの発生頻度の指標であるDSFIが図27のように減少していると報告されているがそれと同じように秋田の3月の降下物も年とともに減少しているように見える。

秋田の6月の降下物の中の石英の酸素空孔量については河川堆積物の値とほぼ同じかそれよりも低く、黄砂の観測日日数も0日だったので降下物中の石英はほぼ現地のものであると考えられる。

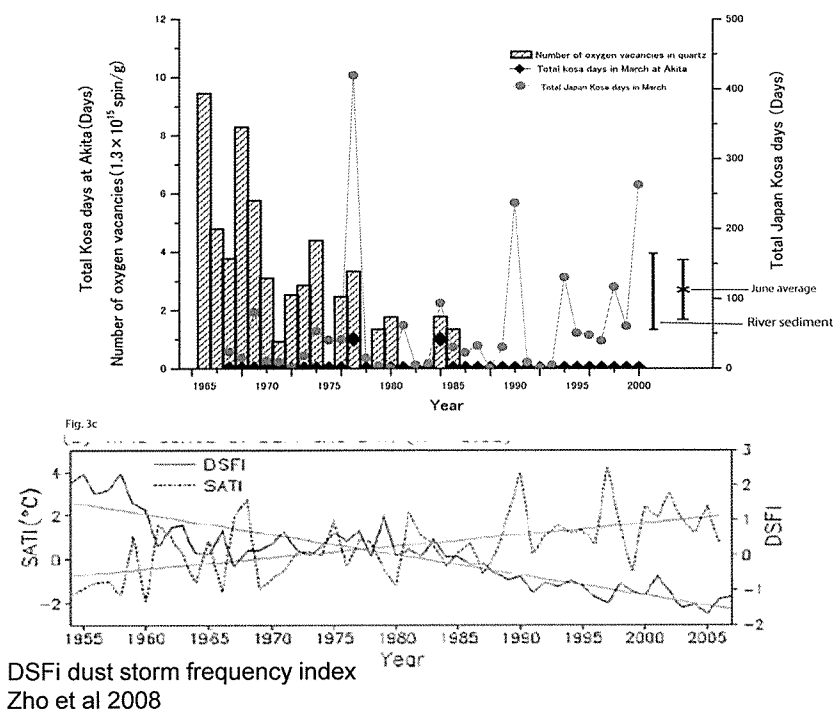


図27 3月の秋田で採取された降下物の酸素空孔量の年変化とZhu et al (2008) で得られた中国の春のダストームの発生頻度の指標

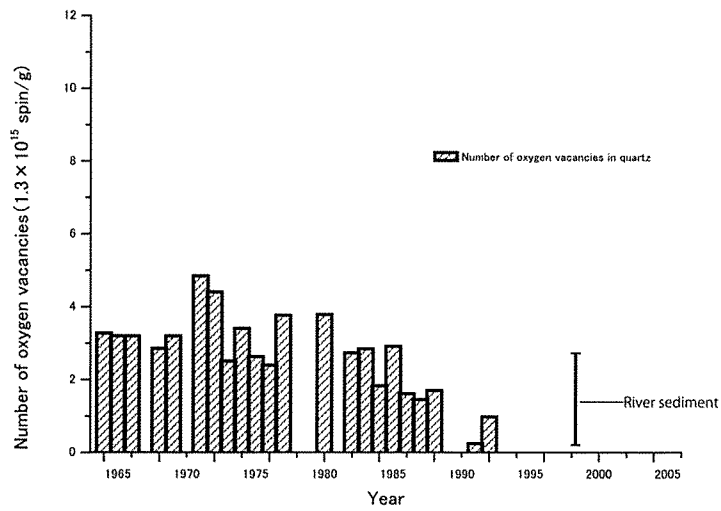


Fig.3d

図28 6月の秋田で採取された降下物の酸素空孔量の年変化



## 8.5 降下物中の石英の酸素空孔量と結晶化度

降下物中の石英の酸素空孔量と結晶化度の結果を秋田の値は図29に福岡の値を図30に米子の値を図31に示した。それぞれの図のタクラマカン砂漠、ゴビ砂漠、テンゲル砂漠、グルバンテュンギョト砂漠の値はSun et al. (2007)で求められた値である。

Nagashima et al. (2011) では日本海堆積物の石英中の酸素空孔量、結晶化度の値はタクラマカン砂漠とゴビ砂漠の間にあり日本海堆積物の石英はタクラマカン砂漠とゴビ砂漠に起源をもつ風送堆積物の混合でできていると議論されているので本研究でも中国起源のものとしてタクラマカン砂漠とゴビ砂漠を考えた。そして測定した大気降下物が現地の成分とタクラマカン砂漠とゴビ砂漠に起源をもつ降下物の混合でできていると考えれば現地とタクラマカン砂漠とゴビ砂漠を結んだ範囲のなかに降下物の値がプロットされる。

秋田の降下物の場合は図29に示すように河川堆積物を現地成分とするとタクラマカン砂漠とゴビ砂漠と現地成分を結んだ範囲では収まらない降下物ある。しかし現地の成分を六月の降下物とすればと、大よそ範囲内に収まることから降下物は現地の成分とゴビ砂漠とタクラマカン砂漠の混合で説明できる。

図30で示すように福岡でも秋田同様に現地の河川堆積物を現地成分とすると範囲内に降下物が収まらないが、6月の降下物を現地の成分とすると降下物を現地の成分とタクラマカン砂漠とゴビ砂漠に起源をもつ降下物の混合で説明できる

図31に示すように米子の場合は福岡、秋田と違い現地の河川堆積物を現地の成分としてもタクラマカン砂漠とゴビ砂漠の混合で説明できる。しかし6月が測定できなかったので河川堆積物が現地性の成分として適しているかどうかはわからない。

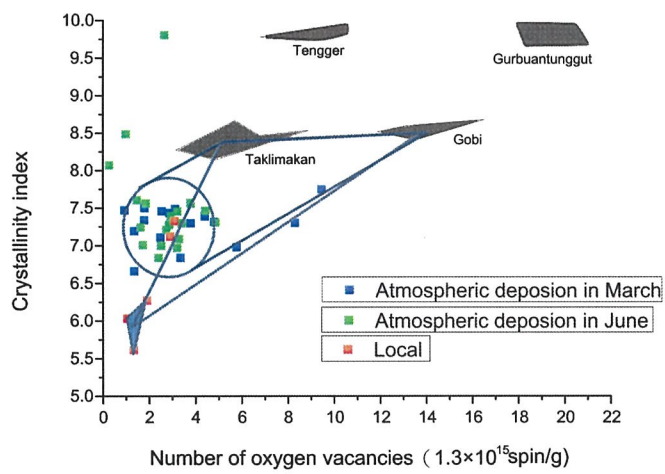


図29 秋田の降水物の酸素空孔量と結晶化度

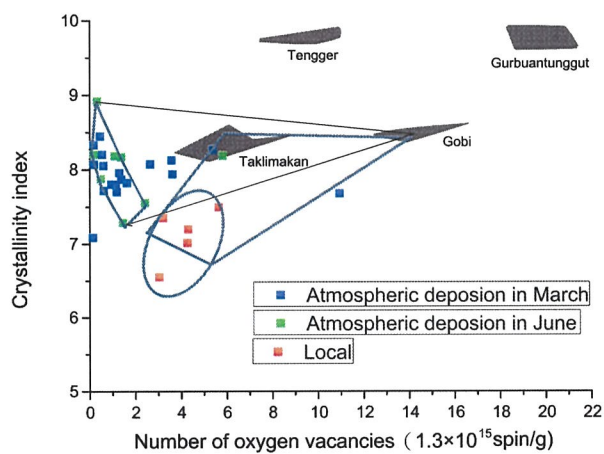


図30 福岡の降水物の酸素空孔量と結晶化度

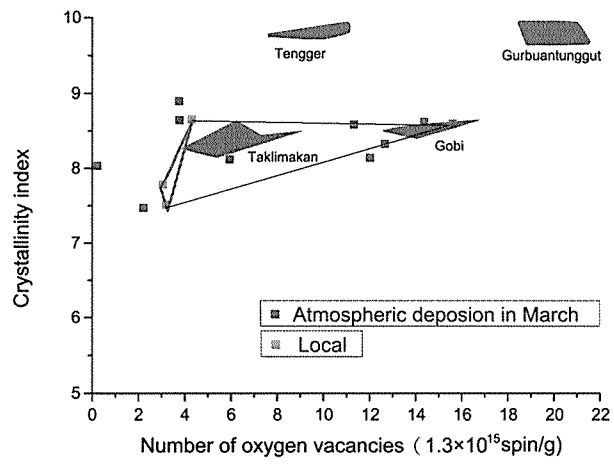


図31 米子の降下物の酸素空孔量と結晶化度

## 8.6 議論

降下物中の石英の酸素空孔量の年変化については、米子と福岡は黄砂の観測日日数に関連して変化しているのに対して、秋田では中国の春のダストストームの発生頻度に関連して変化しているように見える。このことから秋田では運搬の様相が米子、福岡とは異なっていることが考えられる。福岡、米子では、降下物は黄砂により運ばれるのに対し、秋田に関しては黄砂によるのではない風送塵の運搬ルートがあるように思われる。しかしこれが何であるのかは本研究で特定することはできなかった。

本研究で測定した大気降下物は現地の成分とタクラマカン砂漠とゴビ砂漠に起源をもつ降下物の混合により説明することができた。Nagashima et al. (2011)で過去 3 万年から 6 万年の日本海堆積物にタクラマカン砂漠とゴビ砂漠に起源をもつ風送塵の寄与があるように、本研究で測定された日本の各都市への大気降下物にも、現地性の降下物にタクラマカン砂漠とゴビ砂漠両方に起源をもつ風送塵の寄与があると言えられる。しかし現地性の成分としては、福岡と秋田については河川堆積物はあまり適切ではなく、むしろ 6 月の降下物を考えるのが適しているように思われる。図 29 から 31 のプロットから、理論的には、現地性、タクラマカン起源、ゴビ起源の寄与を定量できるはずだが、測定値の多くが、現地性の成分と思われる方に偏り、またばらつきも大きいので、これらについて意味のある定量的な議論はできなかった。

## 8.7 今後の課題

本研究では現地性の寄与が大きく定量的な議論ができなかった。定量的な議論をできるようにするためには現地性の影響を少なくする必要がある。酸素空孔量の粒径依存性では秋田、福岡ともに細粒のほうが風送塵を多く含んでいることがわかったので本研究で調べた粒径 ( $<16\ \mu\text{m}$ ) より細かい粒径で分析することにより現地性成分の影響の少ない結果が得られるのではないかと考えられる。また本研究では秋田と米子、福岡の降水物しか用いなかったが、米子から秋田の間の地点の降水物を測定できればどの地点から風送塵の運搬の様相が異なっているのかが分かる可能性がある。

## 10 結論

降下物中の石英中の酸素空孔量を正確に測定するための試料処理の最適な条件は酢酸から、クエン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ヒドロサルファイドナトリウム混合液、過酸化水素、ケイフッ化水素酸までの試料処理を行えば問題なく酸素空孔量の値が求められる事が分かった。ケイフッ化水素酸まで試料処理することが望ましいと言える。

不純物中心と酸素空孔量を用いての中国の砂漠の特徴化は Ti 中心と Ge 中心は信号が検出できず Al 中心の信号も値の差が小さく不純物中心を用いたのでは新たに中国の砂漠の特徴化には至らなかった。

近現代の日本の各都市への大気降下物中に含まれる石英の酸素空孔量と結晶化度を調べた結果、降下物の起源地の年変動を定量的に議論することはできなかったが、以下の3つのことがわかった。

①：酸素空孔量の粒径依存性を調べた結果、秋田、福岡ともに細粒のものほど中国起源の風送塵を多く含んでいるといえることが分かった。

②：酸素空孔量の年変化を調べたところ、米子と福岡については黄砂の観測日数に関連して酸素空孔量が増加し、秋田は中国のダストストームの発生回数に関連して酸素空孔量が年々減少しているように見という結果が得られた。したがって秋田では米子、福岡と降下物の運搬の様相が異なっている可能性があり、秋田に関しては黄砂以外の運搬方法がある可能性が考えられる。

③：降下物中の石英の酸素空孔量と結晶化度の値は、タクラマカン砂漠のみの寄与では説明できない。タクラマカン砂漠と現地の成分の他にゴビ砂漠の寄与があると考えられる。

## 謝辞

本論文を作成するにあたり、指導教官の豊田新教授から、丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。また、本論文をご精読頂き有用なコメントを頂きました本学の西戸 裕嗣教授、蜷川 清隆教授、山下 栄次教授、本研究の試料を提供して頂いた、気象研究所 環境・応用気象研究部 第4研究室 室長五十嵐 康人様、測定機器などをお借りした東京大学の多田 隆治教授、その他様々なご意見をもらった JAMSTEC の長島 佳菜様に深謝致します。その他にも測定を

## 引用文献

- Anderson, J. H., & Weil, J. A. (1959). Paramagnetic Resonance of Color Centers in Germanium - Doped Quartz. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2), 427-434.
- Clayton, R.N., Rex, R.W., Syers, J.K., and Jackson, M.L., (1972) Oxygen isotope abundance in quartz from Pacific pelagic sediment, *J. Geophys. Res.*, 77, 3907-3915
- Feigl F J, Fowler W B, and Yip K L, (1974). Oxygen vacancy model for the  $E_1'$  center in  $SiO_2$ . *Solid State Communications*, 14; 225-229.
- Griffiths, J. H. E., J. Owen, and I. M. Ward. (1954) Paramagnetic resonance in neutron-irradiated diamond and smoky quartz. *Nature* 173.
- Hitt, K. B., & Martin, J. J. (1983). Radiation-induced mobility of lithium and sodium in alpha-quartz. *Journal of applied physics*, 54(9), 5030-5031.
- Igarashi, Y., Inomata, Y., Aoyama, M., Hirose, K., Takahashi, H., Shinoda, Y., Sugimoto, N., Shimizu, A., and Chiba, M. (2009) Possible change in Asian dust source suggested by atmospheric anthropogenic radionuclides during the 2000s, *Atmos. Environ.* 43, 2971–2980, .
- Isoya, J., & Weil, J. A. (1979). Uncompensated titanium (3+) center in  $\alpha$  - quartz. *physica status solidi (a)*, 52(2), K193-K196. Japan Meteorological Agency, <http://www.jma.go.jp/jma/indexe.html>.
- Jani M G, Bossoli R B, and L E Halliburton, (1983). Further characterization of the  $E_1'$  center in crystalline  $SiO_2$ . *Physical review B*, 27; 2285-2293
- Klug H P, and L E Alexander, (1974) *X-Ray Diffraction Procedure*, 2nd ed, 966p John Wiley, Hoboken, NJ, USA



- Kawahata, H., Okamoto, T., Matsumoto, E. and Ujiie, H. (2000) Fluctuations of Eolian Flux and Ocean Productivity in the Mid-Latitude North Pacific during the Last 200 kyr, *Quaternary Sci. Rev.*, **19**, 1279–1291
- 中川徹, 小柳義夫. (1982) 最小二乗法による実験データ解析プログラム SALS. 東京大学出版, 95.
- Nagashima, K., Tada, R., Tani, A., Sun, Y., Isozaki, Y., Toyoda, S. and Hasegawa, H. (2011) Millennial-Scale Oscillations of the Westerly Jet Path during the Last Glacial Period, *J. Asian Earth Sci.*, **40**, 1214–1220
- Nuttall, R. H. D., & Weil, J. A. (1981a). The magnetic properties of the oxygen-hole aluminum centers in crystalline SiO<sub>2</sub>. I. [AlO<sub>4</sub>]<sup>0</sup>. *Canadian Journal of Physics*, *59*(11), 1696-1708.
- Nuttall, R. H. D., & Weil, J. A. (1981). The magnetic properties of the oxygen-hole aluminum centers in crystalline SiO<sub>2</sub>. II. [AlO<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>]<sup>+</sup> and [AlO<sub>4</sub>/Li<sup>+</sup>]<sup>+</sup>. *Canadian Journal of Physics*, *59*(11), 1709-1718.
- Nuttall, R. H. D., & Weil, J. A. (1981). The magnetic properties of the oxygen-hole aluminum centers in crystalline SiO<sub>2</sub>. III. [AlO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. *Canadian Journal of Physics*, *59*(12), 1886-1892.
- Mackey Jr, J. H. (1963). EPR Study of Impurity - Related Color Centers in Germanium-Doped Quartz. *The Journal of Chemical Physics*, *39*(1), 74-83.
- Mizota, C. and Matsuhisa, Y. (1984) Eolian Dust from Analyses of KH-79-3, C-3-, *Gekkan Chikyū*, **6**, 553–557 (in Japanese)

- Murata, K. J., & Norman, M. B. (1976). An index of crystallinity for quartz. *American Journal of Science*, 276(9), 1120-1130.
- O'Brien, M. C. (1955). The structure of the colour centres in smoky quartz. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 231(1186), 404-414.
- Okada, M., Rinneberg, H., Weil, J. A., & Wright, P. M. (1971). EPR of  $Ti^{3+}$  centers in  $\alpha$ -quartz. *Chemical Physics Letters*, 11(3), 275-276.
- Rinneberg, H., & Weil, J. A. (1972). EPR Studies of  $Ti^{3+}-H^+$  Centers in X - Irradiated  $\alpha$  - Quartz. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), 2019-2028.
- 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
- Sun Y, Tada R, Chen J, Chen H, Toyoda S, Tani A, Isozaki Y, Nagashima K, Hasegawa H and Ji J, (2007). Distinguishing the sources of Asian dust based on electron spin resonance signal intensity and crystallinity of quartz. *Atmospheric Environment*, 41; 8537–8548.
- 諏訪兼位、星野光雄、大崎雅一、 (2003). 砂漠砂の多様性. *アフリカ研究* 63 17-26
- Taylor, A. L., & Farnell, G. W. (1964). Spin-lattice interaction experiments on color centers in quartz. *Canadian Journal of Physics*, 42(4), 595-607.
- Toyoda S and Hattori W, (2000). Formation and decay of the  $E_1'$  center and of its precursor. *Applied Radiation and Isotopes*, 47; 1351-1356.

- Toyoda S and Ikeya M, (1991). Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for the ESR dating of thermal history. *Geochemical Journal*, 25; 437-445.
- Toyoda S and Naruse T, (2002). Eolian dust from the Asian deserts to Japanese Islands since the last Glacial Maximum; the basis for the ESR method. *Transactions, Japanese Geomorphological Union*, 23; 811-820.
- Toyoda S. and Schwarcz H.P, (1997). The hazard of the counterfeit  $E'_1$  signal in quartz to the ESR dating of fault movements. *Quaternary Science Reviews*, 16(3); 483-486.
- Weil, J. A. (1984). A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10(4), 149-165.
- Weil, J. A., & Anderson, J. H. (1961). Direct field effects in electron paramagnetic resonance hyperfine spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 35(4), 1410-1417.
- Wright, P. M., Weil, J. A., Buch, T., & Anderson, J. H. (1963). Titanium colour centres in rose quartz. *Nature* 197, 246 - 248
- 矢吹貞代、金山晋司、(2002). ストロンチウム安定同位体を用いた風送ダストの起源地同定と輸送過程における変質.  
*エアロゾル研究*,17(4)259-266
- Zhu C, Wang B, and Qian W, (2008). Why do dust storms decrease in northern China concurrently with the recent global warming? *Geophysical Research Letters* 35; L18702

Zhang, X. Y., Zhang, G. Y., Zhu, G. H., Zhang, D. E., An, Z. S., Chen, T.  
and Huang, X. P. (1996) Elemental Tracers for Chinese Source Dust,  
Science in China (Series D), **39**, 512–521

業績

論文

Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagashima, Y. Igarashi and R. Tada (2013)

Investigation of the temporal change of the sources of Aeolian dust delivered to East Asia using electron spin resonance signals in quartz, *Geochronometria*, 40(4), 355-359. DOI 10.2478/s13386-013-0121-x

Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagasima, Y. Igarashi, and R. Tada (2010)

The grain size influence of the  $E_1'$  centre observed in quartz of atmospheric deposition at two Japanese cities, *Geochronometria*, 37, 9-12.  
DOI:10.2478/v10003-010-0024-2.

山本裕哉・豊田新・磯崎裕子・Youbin Sun・多田隆治・長島佳菜・谷篤史 (2009)

石英中の不純物中心のESR信号を用いた風送塵起源地の分別の可能性  
ESR応用計測、第25巻2009年3月、pp 7-12

学会発表

山本 裕哉, 豊田 新, 長島 佳菜, 五十嵐 康人, 多田 隆治 日本列島降下物中の石英のESR信号と結晶化度の年変化, 日本地球惑星科学連合2013年大会, 2013年5月19日(日)~24日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

K. Nagashima, S. Toyoda, Y. Yamamoto, H. Nishido, M. Kayama, R. Tada .

Provenance study of Asian dust based on ESR signal intensity of the  $E_1'$  center, crystallinity, and CL spectrum of quartz: 3rd Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating including non-dating applications, Nov. 18-22, 2012, Okayama University of Science, Okayama, Japan

Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagashima, R. Tada, Y. Igarashi Temporal change of the sources of aeolian dust delivered to East Asia revealed by electron spin resonance signals in quartz: 3rd Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating including non-dating applications, Nov. 18-22, 2012, Okayama University of Science, Okayama, Japan

山本裕哉, 豊田新, 長島佳菜, 多田隆治, 五十嵐康人 日本列島降下物中の石英の ESR 信号の特徴とその起源, 日本地球惑星科学連合2012年大会, 2012年5月20日(日)~25日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉. / Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagashima, R. Tada, Y. Igarashi, Temporal change of the sources of aeolian dust delivered to Japan, Japan Geoscience Union Meeting 2012.

長島佳菜, 久保田好美, 多田隆治, 山本裕哉, 豊田新 東アジア夏季モンスーンの千年スケール変動の実態と偏西風との関係, 日本地球惑星科学連合2012年大会, 2012年5月20日(日)~25日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

山本裕哉, 豊田新, 吉田知紘, 多田隆治, 長島佳菜 石英中の酸素空孔量と結晶化度測定標準化 / Standard procedures for evaluating the oxygen vacancies and the crystallinity index in quartz, 第28回ESR応用計測研究会 2011年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011年12月1日~3日, 京都大学地球熱学研究施設, 別府.

長島佳菜, 多田隆治, 豊田新, 山本裕哉, 中川毅 石英のESR信号強度を利用した、福井県水月湖に堆積する風成塵の起源推定, 第6回高崎量子応用研究シンポジウム, 2011年10月13~14日, 高崎シティギャラリー・コアホール, 群馬.

豊田新, 山本裕哉, 烏田明典, 吉田知紘, 多田隆治, 長島佳菜 石英中の酸素空孔量と結晶化度の測定方法の確立 : 堆積物起源地推定への応用, 日本第四紀学会2011年大会, 2011年8月26日~27日, 鳴門教育大学, 徳島.

Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagashima, Y. Isozaki, R. Tada, Y. Igarashi Temporal change of the sources of aeolian dust delivered to East Asia revealed by electron spin resonance signals in quartz, 13<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, July. 10-14, 2011, Toruń, Poland.

豊田新, 山本裕哉, 吉田知紘, 多田隆治, 長島佳菜 石英中の酸素空孔量と結晶化度測定の標準化 : 起源地推定への応用に向けて, 日本地球惑星科学連合2011年大会, 2011年5月22日(日) - 27日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

山本裕哉, 豊田新, 長島佳菜, 磯崎裕子, 多田隆治, 五十嵐康人 日本列島降下物中の石英のESR 信号の特徴とその起源, 日本地球惑星科学連合2011年大会, 2011年5月22日(日) - 27日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

山本裕哉, 豊田新, 長島佳菜, 磯崎裕子, 多田隆治, 五十嵐康人 日本列島降下物中の石英のESR信号の特徴とその起源, 第27回ESR応用計測研究会/2010年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011年3月2日~4日, 海洋研究開発機構, 横浜.

Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagashima, Y. Isozaki, Y. Sun, R. Tada, Y. Igarashi Temporal change of the sources of aeolian dust delivered to East Asia revealed by electron spin resonance signals in quartz, 2010 AGU (American Geophysical Union) annual meeting, Dec. 13-17, 2010, Moscone Convention Center, San Francisco, CA, USA.

山本裕哉, 豊田新, 長島佳菜, 五十嵐康人, 多田隆治, 磯崎裕子, Y. Sun 日本列島降下物中の石英のESR信号の特徴とその起源, 日本地球惑星科学連合2010年大会, 2010年5月23日(日)~28日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.

豊田新, 山本裕哉, 長島佳菜, 五十嵐康人, 多田隆治 日本列島大気降下物試料中の石英にみられるESR信号の特徴とその起源, 第26回ESR応用計測研究会/2009年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2010年3月5日~6日, 函館五島軒.

S. Toyoda, Y. Yamamoto, K. Nagashima, Y. Isozaki, Y. Sun, R. Tada, Y. Igarashi  
Temporal change of the sources of aeolian dust delivered to East Asia revealed by electron spin resonance signals in quartz, 2009 AGU Fall Meeting, 14-18 December 2009, San Francisco, USA.

Y. Yamamoto, S. Toyoda, Y. Isozaki, Y. Sun, R. Tada, K. Nagasima, A. Tani, Y. Igarashi  
Characterization of the eolian dust sources by ESR of impurity centers in quartz, Second Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating (APLED-2), November 12-15, 2009, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India.

長島佳菜, 西戸裕嗣, 豊田新, 山本裕哉, 谷篤史, 五十嵐康人, 多田隆治 ひと粒でわかる? 石英の供給源推定~CL, ESR分析より, 2009年度日本地球化学会第56回年会, 2009年9月15日~17日, 広島大学, 広島.

山本裕哉, 豊田新, 磯崎裕子, Y. Sun, 多田隆治, 長島佳菜, 谷篤史, 五十嵐康人  
石英中の不純物中心のESR信号を用いた風送塵起源地の分別, 2009年度日本地球化学会第56回年会, 2009年9月15日~17日, 広島大学, 広島.



豊田新, 山本裕哉, 磯崎裕子, Y. Sun, 多田隆治, 長島佳菜, 谷篤史, 五十嵐康人  
石英中の不純物中心のESR信号を用いた風送塵起源地の分別, 日本地球  
質学会第116年学術大会(岡山大会), 2009年9月4日~6日, 岡山理科大学,  
岡山.

山本裕哉, 豊田新, 磯崎裕子, Y. Sun, 多田隆治, 長島佳菜, 谷篤史 石英中の不  
純物中心のESR信号を用いた風送塵起源地の分別, 日本第四紀学会  
2009年大会, 2009年8月, 滋賀県立琵琶湖博物館, 滋賀.

山本裕哉, 豊田新, 磯崎裕子, Sun Youbin, 多田隆治, 長島佳菜, 谷篤史 石英中  
の不純物中心のESR信号を用いた風送塵起源地の分別の可能性, 日本  
地球惑星科学連合2009年大会, 2009年5月15~20日, 幕張メッセ国際会議  
場, 千葉.

山本裕哉, 豊田新, 磯崎裕子, Y. Sun, 多田隆治, 長島佳菜, 谷篤史 石英中の不  
純物中心のESR信号を用いた風送塵起源地の分別の可能性, 第25回ESR  
応用計測研究会-2008年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2009年3月2日  
~4日, 浜松アクトシティ, 静岡.

山本裕哉, 豊田新, 長島佳菜, 磯崎裕子, 多田隆治, Y. Sun: 石英中の不純物中心  
のESR信号を用いた風送塵起源地の分別の可能性, 東京大学海洋研究所  
共同利用研究集会2008年度古海洋学シンポジウム, 2009年1月8日-9日,  
東京大学海洋研究所, 東京.

山本裕哉, 豊田新, 磯崎裕子, 長島佳菜, Y.Sun, 多田隆治, 石英中の不純物中心  
による中国の砂漠堆積物の特徴化, 日本第四紀学会2008年大会, 2008年8  
月22日-26日, 東京大学, 東京.

S. Toyoda, T. Usami, Y. Yamamoto, K. Nagashima, Y. Isozaki, Y. Sun and R. Tada, :  
Formation and decay of the  $E_1'$  center in quartz, basics and applications to  
paleoenvironmental research, Fourteenth APAM Conference on State of  
Materials Research and New Trends in Materials Science, 18-20 November  
2008, National Physical Laboratory, New Delhi, India.

山本裕哉, 豊田新, 磯崎裕子, Y. Sun, 多田隆治 : 石英中の不純物中心による中国  
の砂漠の特徴化, 第24回ESR応用計測研究会 / 2007年度ルミネッセンス  
年代測定研究会, 2008年2月29日 - 3月2日, 奈良女子大学, 奈良.