ジルコンの蛍光スペクトルの測定とその応用*

Measurement of photo-luminescence of zircon
and its application

進 野 勇** (Isamu Shinno)
林 正 雄*** (Masao Hayashi)

A microscopic spectrophotometer that aims at measuring the photo-luminescence and visible ray absorption spectra has been constructed. The energy levels relating to the photo-luminescence and the color of zircon were examined by using the spectrophotometer.

The photo-luminescence spectrum of zircon is composed of two types of spectrum: type I is line spectra originated from RE³⁺ (rare earth elements such as Tm, Dy, Tb, Er, Eu, Sm, in which Dy is most dominated), type II is formed by broad bands originated from various levels, which may be created from radiation centers due to the decay of radioactive elements (U, Th) contained in zircon. Type II spectrum is diminished by the heat treatment and becomes extinct completely at above 650°C. However, type II luminescence is restored to the initial level for about 1 week in the V-excitation. The UV-excitation spectrum of this type is not restored so rapidly like as in the case of V-excitation. It is interesting that the spectral shape of UV-excitation (intensity of the luminescence) is gradually changed with geological age of zircon.

1. はじめに

ある種のジルコンに紫外線をあてると強い蛍光を発することはよく知られている。Aoki (1982) は、無色透明なジルコンも弱い蛍光を出すとともに、そのスペクトル形に幾つかのタイプのある事を報告した。それ以前に、Trofimov (1962) (Marfunin, 1979 に引用) は、ジルコン中の希土類元素 (REE) の 1 つ、Dy³⁺ による線状のスペクトルをなす蛍光 (タイプ I) を報告している。一方、Nicholas (1967) は、同種のもを Eu³⁺ によろとし、さらに、ジルコンの蛍光に REE のスペクトルの他に、非常に線巾の広いスペクトル (タイプ II) のあることも報告した。このようにジルコンの蛍光スペクトルの帰属には不一致があるだけでなく、タイプ II のスペクトルの原因について、不明な部分が残されている。

Speer (1980) によると、ジルコンは REE を Yb > Y = Dy > Tm > Lu = Er = Gd > Tb = Eu = Ho = Ce > La > Sm > Nd = Pr の順序で含んでいる重希土タイプの鉱物である。これらの含有量は通常の安山岩、花崗

岩、火砕流などでは Fig. 1 に示す程度と考えられている (Nagasawa, 1970)。しかし、この図では奇数原子番号の元素の分析値がないものもある。これは一般に偶数番号のものに比較して、奇数のものは存在度が低く (Oddo-Harkins 則)、彼の使用した分析法では定量できなかったためと考えられる。ジルコンにはこのように Dy³⁺ や Eu³⁺ 以外の REE からの蛍光も存在する可能性があるため、さらに検討を要する。

鉱物の蛍光については Marfunin (1979) がその理論的な解説と、1974 年頃までの文献について総括している。一方、蛍光の発光中心となつて、強い蛍光を出す REE については蛍光材料の上からも、地球化学的興味の上からも多くの研究がある (Gschneidner and Eyring, 1979; 柳田・加納, 1980; 塩川・足立, 1974)。

2. 蛍光測定と試料

蛍光の測定は既に報告した顕微分光光度計を利用した (進野, 1983)*。ここでは光束を 25 μm 径に絞って、高感度に落射型蛍光測定が行なえるように、上述の装置を若干改良した。その構成図を Fig. 2 に示す。蛍光

* 昭和 58 年度三鉱学会 (弘前大) にて講演。

** 九州大学教養部地学教室

*** 九州大学生産科学研究所

Fig. 1. REE (rare earth elements) content in zircon (data from Nagasawa, 1970).

の励起スペクトルを測るためには光源側に一台の分光器が必要であるがこの場合はない。しかし、このスペクトルからの情報は光吸収スペクトルからの情報で補うことができる。

蛍光を発生させる励起光の波長の設定は励起スペクトルをもとに、その最適波長を選択すべきであるが、ここではダイクロイックミラーと一体化したカセット式のフィルターを用いて、Hg光源中の一定範囲の光を取り出して結晶に入射した。それはUVとV-励起フィルターと呼ばれているもので、そのエネルギー範囲はFig. 8に示した（波長では各々355 nm, 巾25 nm; 410 nm, 巾15 nmである）。これより長波長側の励起光（B, G-励起）ではジルコンの蛍光は得られなかった。

光吸収スペクトルは顕微鏡の透過光源のハロゲンランプを用いて、蛍光を測定した同一試料部のものについて求めた。紫外部についてはジルコン粉末を加圧成形した板状のものを用いて、反射法で測定した。この場合は日立分光光度計 EPS-3 形を用いた。

小さく絞った光束でジルコンを励起した場合、その

蛍光は微弱であって肉眼ではもちろん見ることはできない。そこで、高感度の光電子増倍管（浜松テレビ, R955）でこの微弱光を受け、さらに2台のプリアンプで増巾してロックインアンプに入力した。最初に受けるプリアンプは高精度の独立の直流電源を用いて、雑音の低減を計った。その結果、進野（1983）で報告した測定条件、光電子増倍管の電圧を-900 V から-640 V まで下げることができる上に、アンプの直流出力が約10倍も大きくなり、安定なスペクトルを得ることが可能になった。また、スペクトル強度の再現性は1%以下の誤差になった。

ロックインアンプからの直流出力0~10 Vの範囲は12ビット（0~4095）のデジタルに変換するADCを経て、マイクロコンピュータのBASIC言語で処理するプログラムの変数メモリーに入れた。このようにすると、マイコン中心の対話型のスペクトル測定の仕事が行なえる。その仕事の流れ図をFig. 3に示した。仕事の途上で起るエラーの処理は可能な限り自動的に処理し、またそれが不可能な時はFig. 3中の番号で示す仕事を選択して、測定作業を続行できるようになっ

* これに関係したことは「鉱物微結晶の偏光可視光吸収スペクトルの測定」鉱物学雑誌, 16巻, 2号(177-184頁)にも述べてある。

Fig. 2. Block diagram of microscopic spectrophotometer used for measuring the photo-luminescence and visible ray absorption spectra.

ている。

スペクトルはフロッピーデスクに格納することができる。そこで、これを必要な時点で呼び出してディスプレイに出力し、プリンター上にコピーすることができる。

分光器の制御は平衡モーターの回転方向の選択およびスタート、ストップをマイコンの時系を利用してDACを経て行なった。このスタート時点の波長の設定は手動で行ない、同一回転方向のみを走査した。

ジルコンの蛍光測定の実験条件は次の通りである。ジルコン単結晶(～25 μm 大のもの)に対して：スリット巾と長さ 0.5–6 mm, 波長走査 45 nm/min, データ取得間隔(分解能) 0.3 nm, 増巾器の感度(増巾範囲最高電圧)と時定数 20–500 mV–1 秒, 光電子増倍管印下電圧–640 V, 対物レンズ無蛍光油浸レンズ×100 倍, 光源 Hg ランプ 50 W, 視野絞り最小, コンデンサーの開口絞り最小, 松浪製無蛍光スライドガラス使用。但し, 上記の条件中, 対物レンズは乾式と

して使用した。また, ジルコン粉末を 10 トンで加圧成形した場合はスリットを 0.25 mm 巾まで絞る必要がある。プレカンブリヤ時代などのジルコン中に U, Th の含有量が多くて, その崩壊量の多いと考えられるようなものでは蛍光が非常に強く肉眼でも容易に感ずる*。このような場合, スリットをさらに絞る必要があった。しかし, V-励起による場合は上記の条件中, 感度を約 100 倍大きくする必要がある。

蛍光の測定は光吸収スペクトルの場合と異なって, 鉱物種によって著しく測定条件が異なるので最適実験条件を決定するのが難しい。例えば, 進野(1983)のルビーの蛍光測定条件とジルコンの場合は大きく異なる。これは鉱物種によって蛍光中心の種類や発生機構が異なり, そのため蛍光収率に非常に大きな巾があることによっている。

研究試料は 3 種類準備した。1 つは各種火成岩から分離した自形ジルコン 10 種(最大長径～100 μm)である。それらはリン灰石, イルメナイト, 正長石, 斜長

* このような試料では鏡下で容易に, 蛍光の累帯構造が観察できる。

Fig. 3. Flow chart showing the measurement of the luminescence spectrum.

石などの包有物をしばしば含んでいるので、約 $25\ \mu\text{m}$ 径の均一な領域を選んで蛍光を測定した。ジルコンの結晶の厚さは約 $50\sim 100\ \mu\text{m}$ で、無蛍光スライドガラスの影響はわづかである。

次はインドの漂砂鉱床産の約 $1\ \text{cm}$ 径位の単結晶から、約 $1\ \text{mm}$ の両面研磨の薄片にしたものである。こ

の地質年代はプレカンブリアンであると考えられる。本試料は肉眼的には赤褐色であるが、鏡下では無色透明な部分と赤褐色の部分が明らかな境界をもって共存している。これらは U, Th などの不均一性によるものと考えられるが定かでない。これら両者の可視光と蛍光スペクトルを取って比較した。

Fig. 4. Photo-luminescence spectra of single crystal zircon excited by UV (330-380 nm). The spectra are composed of two types of spectrum : type I is line spectra at 450, 480 and 580 nm positions and the type II is broad band forming the base of type I. 1, red brown colored zircon (India alluvial deposit, pre-Cambrian?); 2, colorless part in the above crystal. Experimental conditions are in the text.

第3の試料は化学試薬として市販されているジルコン粉末である。これは天然のジルコンをそのまま粉末にして売られているもので、産地や年代は不明である。これを250 mg 秤量して、13 mmφ の錠剤成形器に入れ、10 トンの圧力をかけて板状にした後、加熱処理をして蛍光を測定した。これは単結晶のものより蛍光が強いので、スリットを通常の試料の半分に測定した。

RE³⁺ イオンの蛍光スペクトルのバンド位置を知るため、RE₂O₃ (特級試薬 99.9%) の蛍光スペクトルを測定した。これは粉末状のものを無蛍光スライドグラスに押えつけて、平板状にして測定した。国産の市販試薬は Gd の中に Eu が混入しているなど、必ずしも適当でない。そこで、米国アイオワ大学 (九州大・教

養部竹田津富次教授の恵による) の化学者によって、天然鉱物から分離精製された試薬の測定も行なった。

3. 結果と議論

1) ジルコンの蛍光スペクトル(発光スペクトル)のタイプ

Fig. 4 には UV-, Fig. 5 には V-励起によるインド産ジルコン単結晶の蛍光スペクトルを与えた。これらの図の中で、1 は褐色、2 は無色の部分のスペクトルである。UV-励起においては、無色な部分の方の蛍光強度が色づいた部分のものより 1.5 倍強い。V-励起では逆になっている。Fig. 4 では 481, 577 nm 附近の 2 組の明瞭な線スペクトル群と 450 nm 附近には弱い線スペクトルがある。Fig. 5 ではこの他に 510, 530, 558, 604,

Fig. 5. Photo-luminescence spectra of the same crystal as shown in Fig. 4, excited by V (395–425 nm).
Note: Intensity of colored crystal is higher than that of the colorless part, while the intensity relation is reverse in the UV excitation spectra as shown in Fig. 4.

617 nm 附近にピークが見られる。このような、線巾の狭い明瞭なピークの集合をタイプ I のスペクトルと呼称することにする。

一方、タイプ I のベースを作っていると見られるような、V-励起では 510 nm, UV-励起では 440 nm 附近に最高部をもつ巾の広いスペクトルがある。これを Nicholas (1967) に従ってタイプ II のスペクトルと呼ぶことにする。これは測定系の雑音によるバックグラウンドではない。ジルコンにはこのようなタイプ I と II のスペクトルが種々の割合で共存している (Figs. 9, 12 も参照)。このようなスペクトルの形の変化の主な原因はジルコンの U, Th や REE の含有量, U, Th の放射崩壊による発光中心の形成の仕方およびその時間変化によることが考えられる。

2) ジルコン中の蛍光に関与する電子のエネルギーレベル

ジルコンの可視部の光吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。1 はインド産の赤褐色のジルコン、2 は淡い赤黄色のジルコン (フィショントラック年代、約 1,500 万年) である。ジルコンの可視光の透過率については Tomita and Karakida (1954) によっても検討されている。これらから、ジルコンには 410, 490, 650 nm 附近に半値巾 50~80 nm の吸収バンドが存在していることが分る。紫外部のスペクトルは 200~400 nm 間を粉末のジルコン試薬を用いて測定した。この間に 306 nm, 巾 30 nm の、巾が広い吸収バンド 1 本が得られた。これらのエネルギー値を Fig. 8 に示した。

一方、ジルコンの蛍光からもエネルギーレベルの存在が分かる。Fig. 7 には UV-励起による 15 nm/min で精密に走査したスペクトルを示す。これはジルコン中で最も顕著なスペクトルで、その中心位置 481 nm, 半値巾 17 nm, 同様に 577 nm, 巾 12 nm の線スペク

Fig. 6. Visible ray absorption spectra of zircon.
1, red brown colored zircon from India (the same crystal in Figs. 4 and 5); 2, paled yellowish red zircon from granite (15 my age).

Fig. 7. Photo-luminescence spectrum of zircon (6.5 my) precisely scanned.
Two groups of line spectrum due to Dy^{3+} .

トル群を作っている。このエネルギーレベルは Fig. 8 に Dy^{3+} によるものとして示した。この他に, Fig. 12 から分るように, タイプ II に属する巾の広い 540 nm 附近のバンドがある。Fig. 4 に示すタイプ II の 435 nm 附近のバンドも, エネルギーレベルを示すものと考え

られるが, これは先に述べた 410 あるいは 490 nm のどちらかに対応するものと考えられる。この発光線と吸収線の位置の不一致は蛍光放射をしながら基底レベルに電子が落ちる際, そのレベルにシフト, ストークス効果, が起ったためと考えられる*。したがって, こ

* 現在, 光源キセノン 300W を用いた励起スペクトルを取って検討中。

Table 1. The band positions of fluorescent spectra of RE³⁺ in reagent RE₂O₃ powder

Element	Number of 4f e	Ground state	Slit width (nm)	Band position by UV-excitation (330-380 nm)
Ce [*]	1	² F ₂ 1/2	0.80-2.50	440b,s 510b,s [#] 530b,s [#]
Pr ^{**}	2	³ H ₄	0.80-1.50	430m 439b,s 476m 454w [#] 509b,s [#] 527m [#] 534m [#]
Nd	3	⁴ I ₄ 1/2	0.50-1.00	428w 442b,s 500b,s [#] 532m [#] 538m [#] 552sh,m [#]
Sm	5	⁶ H ₂ 1/2	0.35-0.60	455w 500b,w 568m [#] 576m ^c 607s ^c 647m [#] 654s [#] 659sh,m [#] 666w [#]
Eu	6	⁷ F ₀	0.02-0.04	581m ^c 588m ^c 594m ^c 600m ^c 613s ^c 615sh,m ^c 625b,w ^c 630m ^c 651w [#] 661w [#] 688w [#]
Gd	7	⁸ S ₃ 1/2	0.47-0.55	440b,s 500b,s [#]
Tb ^{***}	8	⁷ F ₆	1.10-2.00	439b,s 508b,s [#] 531 s [#]
Dy	9	⁶ H ₇ 1/2	0.25-0.30	441b,s 444sh,s ^c 452b,s 461w 464w 480b,s 486b,w 496w [#] 574sh,s ^c 582sh,w ^c
Ho	10	⁵ I ₈	1.05-1.70	436b,s 444sh,s 455m 471m 491b,m 509b,m [#] 589m 639m 645m 651s ^c 663s ^c 530b,m [#] 670s ^c
Er	11	⁴ I ₇ 1/2	0.35-0.70	483w 503w 513m 541m ^c 549m ^c 552m 555s ^c 565s 573s [#] 662w 678w 686w
Tm	12	³ H ₆	0.40-1.00	453s ^c 461m 466m 473w 483w 497w [#] 506w [#] 512w [#] 530w [#] 554b,s [#]
Yb	13	² F ₃ 1/2	0.13-0.20	453b,s 466w 529w 462b,s 511b,s [#]
Lu	14	--	0.12-0.40	463w 469w 467b,s 529w 511b,s [#] 610w [#]

Experimental condition: photomul. H.V. -640V, sensitivity 50mV-1s, scan speed 45 nm/min
resolution 0.3 nm, light Hg arc 50W, objective 100x non fluorescent lens, slit length 6 mm
The slit width is shown in the 4-th column of table.

♢ : The band is also emitted by V-excitation (395-425).

: The band is emitted by only V-excitation.

Intensity : s=strong, m=medium, w=weak, b=broad band forming back ground

* : Ce(NO₃)₃·6H₂O ** : Pr₆O₁₁ *** : Tb₄O₇

Fig. 9. The photo-luminescence spectrum of zircon (the same crystal as in Fig. 7) excited by V. Type I spectrum is assigned to REE as shown in the figure.

しかし、V-励起のスペクトルは RE³⁺ のレベルだけでなく、RC2, RC3 と重複していて、これらがいずれも蛍光発生準位にあるので、両タイプの重複した複雑なスペクトルを形成する (Figs. 5, 9, 10 参照)。ところが、RC5 のみは蛍光発生レベルではなくて、ジルコンの発色中心のレベルになっていることが分る (Tomita

and Karakida, 1954)。

この他に、Fig. 8 は RE³⁺ の f-f 電子の遷移のエネルギー準位が電子間反発 (Hee) によってエネルギー項が分れ、さらにスピン-軌道相互作用 (H_{LS}) によって多重項が生じ、結晶場 (H_{CF}) によって線スペクトルの生ずることが説明されている。3d 遷移元素と異なって、

Fig. 10. The photo-luminescence spectra of zircon powder annealed at various temperatures (D=day).

Fig. 11. Intensity (ratio of type I peak/type II spectrum under the type I) changes against the annealed temperature.

RE^{3+} は 5s, 5p などの外殻電子の結晶場に対するしゃへい効果から $H_{ee} > H_{LS} > H_{CF}$ の関係が生じて、Fig. 8 のようなエネルギー準位の分裂が生じる。

一般に、“Radiation center” あるいは “Radiation damage” と呼称されているものが RC2~RC5 レベルに関係しているものと考えられるが、これらの性質については不明な部分が多い。特に、後述するようにこのレベルから発生する蛍光は結晶を加熱すると消滅するが、暗箱に保存した結晶で V-励起の蛍光はすばやく蛍光を回復する。このような現象は単に格子欠陥による発生中心の生成によるものとする説明はできない。格子欠陥と不純物イオンあるいはラジカルとの相互作用があるものと考えられる。

3) タイプ I 蛍光スペクトルの帰属

既に述べたように、タイプ I のスペクトルは線スペクトルを形成して、一定の位置に一定の強度関係を保って出現することから、REE 中の RE^{3+} によると考えられる。ただし、 RE^{2+} によるスペクトルの可能性も残されているが、Ce, Gd, Tb, Lu などは 4f-5d の遷移になり、この場合は線巾が広がることが知られているので、タイプ I のシャープなスペクトル形と矛盾するので、この可能性は少ない。その他の REE も通常の地殻物質の中には RE^{3+} の状態で存在している。

RE^{3+} は外殻電子のしゃへい効果があるので、結晶場による蛍光スペクトルバンドの位置は大きく変化し

ない。例えば、 Eu^{3+} の主発光バンドの場合、 Y_2O_3 : 611 nm, YVO_4 : 619 nm, ジルコン: 616 nm, 有機錯塩溶液 (Taketatsu, 1982): 611 nm などのように液体、固体中でも発光バンドのシフト (マトリックス効果) は少ない。しかし、文献調査によれば、 RE^{3+} の発光バンド位置は必ずしも全部がそろっていない。そこで、 RE_2O_3 の試薬そのものの蛍光を測定して、各元素の発光バンド位置を求め、ジルコンのタイプ I のバンドの同定の参考にした (Table 1)。但し、Ce, Pr, Tb については純粋な 3 価の酸化物は得られないので、表に示す形の酸化物を用いて測定した。また、この方法では発光中心になる元素自体の酸化物であるので、励起光エネルギーを多数の発光中心イオンが分配して受けることになる。そこで、蛍光を発生するイオンの確率は小さくなって (濃度消光)、蛍光強度が弱くなるので不適当であるが、試料が容易に手に入ることからこの方法を用いた。測定条件は表に示す通りほぼ一定であるが、その中で、スリットの中のみが各試料について変っている。各元素の蛍光強度の比較がこの巾の大小から判定できる。

RE^{3+} のスペクトルは Fig. 8 から分るように、エネルギーレベルに多重項があるので、1 つの元素に数本の発光バンド群があることになる。また、蛍光の発生はスピン禁制のレベル間で、上述のエネルギーレベルの分裂間隔が大きい程起り易いことが分っている。

Fig. 12. Variation of the spectral shapes against the geological age of zircon (UV-excitation).

1, pre-Cambrian granite; 2, Cretaceous granite; 3, middle Miocene granite; 4, late Miocene pumice fall; 5, late Pleistocene pumice flow.

このような RE^{3+} のエネルギーレベルの特徴は Dicke (1968) (Marfunin 1979 に引用されている) の CaF_2 中の RE^{3+} のエネルギー準位図から読み取ることができる。この結果、Gd, Ho, Er, Yb などは今回の UV-, V-励起の場合のジルコンの蛍光としては、恐らく検出されない。Pm は人工元素であるので、もちろん検出されない。

Table 1 と上述の考察から、天然のジルコン中の RE^{3+} の蛍光スペクトルの帰属は Fig. 9 のようになっ

た。この図では Tm と Tb は強度が弱くその位置が明らかでないが、それぞれ Figs. 4, 5 にそれらのピークが検出される。Er については Dy のものの一部と重なるもので、そのピークの存否は明らかでないが、567 nm の強度が試料によって著しく変動することから、Er のピークが重複して存在しているのかも知れない。Fig. 9 の下には遷移の起るレベルを Dy と Eu についてのみ記入した。

なお、これらの試料の幾つかは EPMA で化学組成

を検討したが、Zr 以外は U と Hf のみ検出できた。

4) ジルコンの蛍光スペクトルの性質

ジルコンのタイプ I の蛍光は RE^{3+} によることが明らかになった。しかし、タイプ II の蛍光は U, Th の含有量とその崩壊量に関係して、数種のエネルギーレベルを作っていることが考えられたが、これらがどのような性質、あるいは機構をもって蛍光を出しているかは明らかでない。ここではジルコンの偏光蛍光測定、加熱処理したジルコンの蛍光強度測定および地質時代の異なるジルコンの蛍光強度測定などを行った結果を簡単に報告する。

ジルコンの蛍光は著しく偏光性をもっていることが分った。発光中心はジルコンの結晶構造に深く関係している、とくに RE^{3+} は Zr のサイトに入っているものと考えられるがこれ以上のことは不明である。このようなことから、単結晶ジルコンの蛍光測定は一定方位に置いて行なわなければならない。今回はジルコンの C 軸がすべて鏡体に対して左右方向(分光系の偏光性、電場方向 $\text{E} \perp \text{C}$) になるように置いて測定した。

ジルコン試薬の加熱処理と蛍光強度の関係は Figs. 10, 11 に示した。加熱温度が高くなるとタイプ II の蛍光が著しく減少する。そのため、タイプ I の強度がみかけ上、大きくなる。これらのスペクトルは、図に示す温度で与えられた日数空気中で熱処理をして、急冷後 10~15 分後に測定したものである。V-励起の場合、タイプ II の蛍光は 650℃ 以上ではほとんど消滅して一定になるが、一週間位ではば元の状態に回復する*。UV-励起のスペクトルにおいてはタイプ II のスペクトル強度の回復速度が非常に遅く、完全に元の状態になるかどうかは不明である。このような蛍光の消滅と回復の現象は今までに報告例がない。

最後に、ジルコンの地質時代と蛍光強度の関係について、Fig. 12 に UV-励起のスペクトル 5 種を示した。これらはすべて単結晶ジルコンのものである。地質時代の古いもの程、タイプ II のスペクトル強度が強くなる。特に、地質時代が古い方で、タイプ I とタイプ II の強度比は敏感に変化する。しかし、ジルコン中の U, Th, REE の含有量やその単結晶中での不均一性が問題となって、地質時代とジルコンの蛍光強度との関係を定量的に求めるには至っていない。

謝 辞 貴重な REE の試薬の提供や文献をご教示していただいた九州大学教養部化学教室の竹田津富次教授に感謝する。なお、この研究は総合研究(A)代表者柿谷悟「鉱物の物性にかかわる生成条件・成長機構および結晶化学に関する研究」の科研費の一部を当てた。広島大学理学部地鉱教室鉱物学講座の皆様や関係当局に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- Aoki, K. (1982), Microspectrofluorometry of colorless zircons. *Bull. Yamagata Univ. Natural Sci.*, **10**, 325-333.
- Dicke, G.H. (1968), Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. New York Interscience Publishers.
- Gschneidner, K. A. and Eyring, L.R. (1979) Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Vol. 3, Non-metallic compounds-I; Vol. 4, Non-metallic compounds-II. North-Holland Publishing Co.
- Marfunin, A. S. (1979), Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Nagasawa, H. (1970), Rare earth concentrations in zircons and apatites and their host dacites and granites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **9**, 359-364.
- Nicholas, J.V. (1967), Origin of the luminescence in natural zircon. *Nature*, **215**, 1476.
- 塩川二郎, 足立吟也(1974), 希土類元素の化学, N.E. Topp 著, 化学同人.
- 進野 勇(1983), 偏光顕微鏡とマイコンを組込んだ蛍光および可視分光光度計の試作. 九大, 教養, 地研報, **23**, 9-23.
- Speer, J.A. (1980), Zircon, Reviews in Mineralogy. Amer. Mineral. Soc. 67-103.
- Tomita, T. and Karakida, Y. (1954), Effects of heat on the color and structure of hyacinth from Mamutu Formosa. *Japan. J. Geol. Geogra.* **25**, 145-153.
- Trofimov, A.K. (1962), The luminescence spectrum of zircon. *Geochem.* **11**, 1102-1108.
- 柳田博明, 加納 剛 (1980), レア・アース —その物性と応用—技報堂.

* この回復速度は暗室中ではより加速される。詳しくは別報を予定している。