

# モンゴルゴビ砂漠の恐竜化石を産する白亜系堆積物の 石英の酸素空孔量と堆積環境

網本真奈・豊田新\*・実吉玄貴\*\*・高橋勇人\*\*\*・寺田智也\*\*\*・石垣忍\*\*

Khishigjav Tsogtbaatar\*\*\*\*・Buuvei Mainbayar\*\*\*\*・Batsaikhan Buyantegsh\*\*\*\*

岡山理科大学大学院理学研究科応用物理学専攻

\*岡山理科大学古生物学・年代学研究センター

\*\*岡山理科大学生物地球学部生物地球学科

\*\*\*岡山理科大学大学院生物地球科学研究科生物地球科学専攻

\*\*\*\* Institute of Paleontology, Mongolian Academy of Science

(2020年11月2日受付、2020年12月11日受理)

## 1. 序論

中国とモンゴルにかけて広がるゴビ砂漠の上部白亜系からは、多数の脊椎動物化石を産出される。しかし、火成岩や示準化石が乏しく、恐竜化石の産出層準に関する層序学的、地質年代学的研究は限定的であり<sup>1)</sup>、古生物学的研究において、大きな障害となってきた。そのため、新たな年代層序学的に対比可能な地質学的手法が希求されている。

地表に普遍的に存在する石英中に電子スピン共鳴(E SR)によって観測される常磁性格子欠陥の信号は、石英の結晶化年代を示すなど、石英固有の性質を特徴化することができ、第四紀堆積物の起源の推定、河川堆積物の混合の議論などに用いられてきた。今回、この手法を、恐竜化石を産するモンゴルゴビ砂漠の中生代堆積層の石英に適用し、一連の層序の堆積環境の変化とどのように対応するかを調べた。

## 2. 石英中のE<sub>1</sub>' 中心と酸素空孔

電子スピン共鳴(E SR)は、物質中の不対電子を測定する物理的な方法である。不対電子は磁気モーメントを持つ。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、対応する位置エネルギーを持つ(ゼーマン分裂)。そして、低いエネルギー状態の電子は、このエネルギーレベルの差に等しいエネルギーの光子(マイクロ波)を吸収して高いエネルギー状態に遷移する。これを電子スピン共鳴という。

石英(SiO<sub>2</sub>)の結晶格子中の酸素が脱離し、その空孔に不対電子が捉えられている状態がE<sub>1</sub>' 中心である<sup>2)</sup>。これは、熱的に準安定な状態であり、2個の電子がそこに存在し、両側のケイ素同士が化学結合している反磁性の(E SR信号を示さない)状態が最も安定であると考えられている<sup>3)</sup>。

通常、常磁性格子欠陥は熱的に準安定な状態であるため、加熱するとより安定な反磁性の状態へと遷移し、

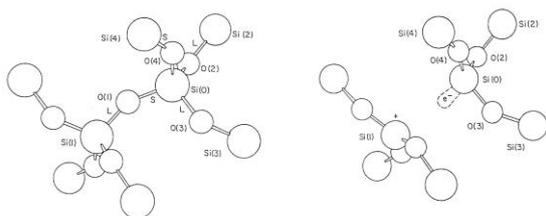


図1 石英の結晶格子とE<sub>1</sub>' 中心のモデル<sup>3)</sup>。

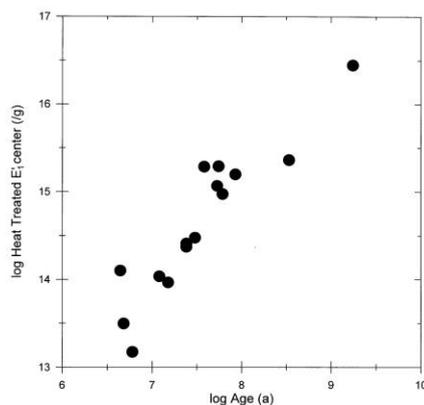


図2 様々な花崗岩の年代と含まれる石英の酸素空孔量との相関<sup>7)</sup>。

信号は減少する。しかし、この $E_1'$ 中心は、加熱によって増加することが、この常磁性格子欠陥の発見の初期から観測されていた<sup>4)</sup>。これは、石英に、ケイ素を置き換えて不純物として含まれるアルミニウムにとらえられた電気的なホールが、加熱によって動き、反磁性の酸素空孔にある2個のうち1個の電子と再結合することにより、常磁性の(不対電子をもつ) $E_1'$ 中心が生成するためである<sup>5)</sup>。

この、 $E_1'$ 中心の加熱に対して増大する性質を利用し、石英中の酸素空孔量の相対値を定量する方法が提案された<sup>6)</sup>。これは、十分な量のホール中心を生成するために200 Gy以上のガンマ線を照射した後、300℃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。

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<sup>6)</sup>。また、一方で、花崗岩中の石英の酸素空孔量は、数千万年から十億年の範囲で年代と相関して増加することが見いだされた<sup>7)</sup>。すなわち、ESRによって観測される石英中の酸素空孔量は石英の結晶年代を大まかに示す。石英が風化して堆積物になっても、この値が保存されると考えられるため、この値

を用いて石英を特徴化し、後述のように堆積物の起源を求める研究に用いられるようになった。

観測される $E_1'$ 中心は、スピン格子緩和時間が長いために0.01 mW程度の低いマイクロ波出力で飽和する。 $g$ 値は3軸異方性を持つ( $g$ 値の主値:2.0003, 2.0005, 2.0018)<sup>5)</sup>が、0.1 mT程度の通常の磁場変調幅のESR測定条件では後述のように軸対称の異方性をもつ $g$ 値の場合と同様の、2つのピークを示す粉末スペクトルとなる。

### 3. 酸素空孔量を用いた堆積物の起源推定

日本列島のMIS1(完新世)とMIS2(最終氷期)の風送堆積物の石英の酸素空孔量が、体系的に調べられ、MIS1ではタクラマカン砂漠がその起源と考えられる一方、MIS2では、地域によってその起源が異なることが示唆された<sup>8-10)</sup>。

ESRによって計測される酸素空孔量に加えて石英の結晶化度を指標とし、日本海の半遠洋性堆積物にある泥サイズの碎屑性堆積物が分析された。中国からの風送塵、中国東北部及びシベリア、日本列島の3つの起源からの混合割合を定量し、気候変動との関連が議論された<sup>11,12)</sup>。

また日本列島に飛来した近現代の黄砂を分析し、中

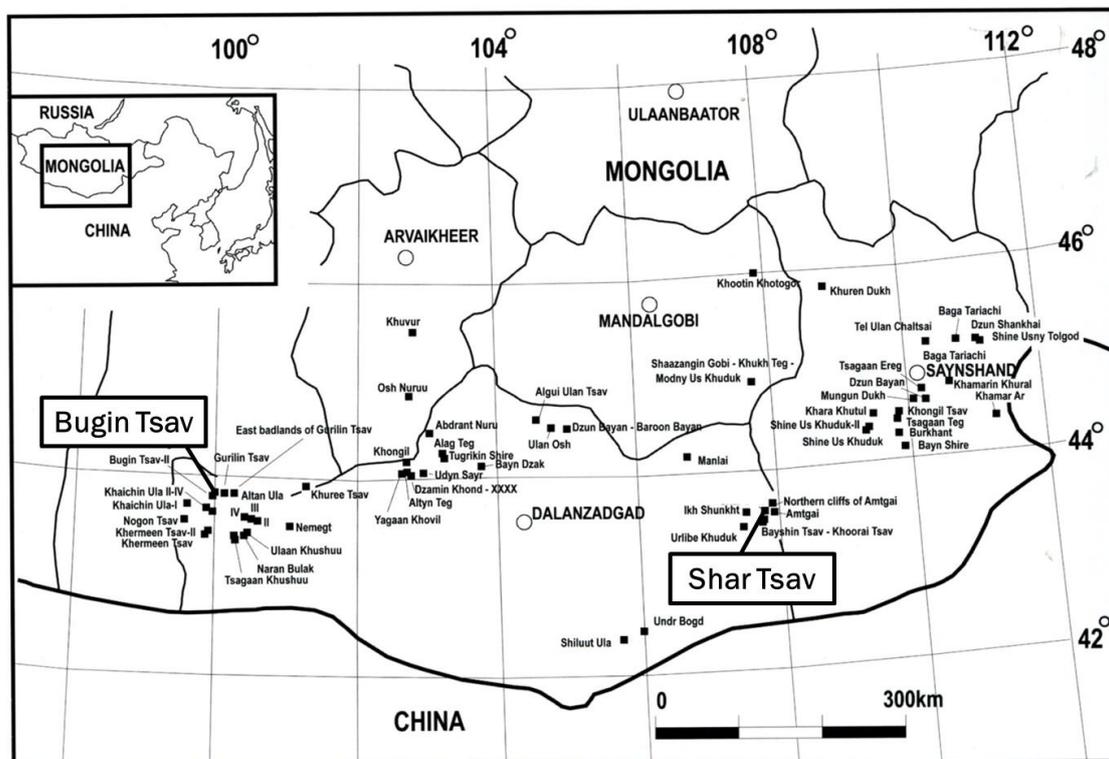


図3 モンゴルゴビ砂漠における恐竜化石の発見地点、及び本研究の試料採取地点<sup>16)</sup>。

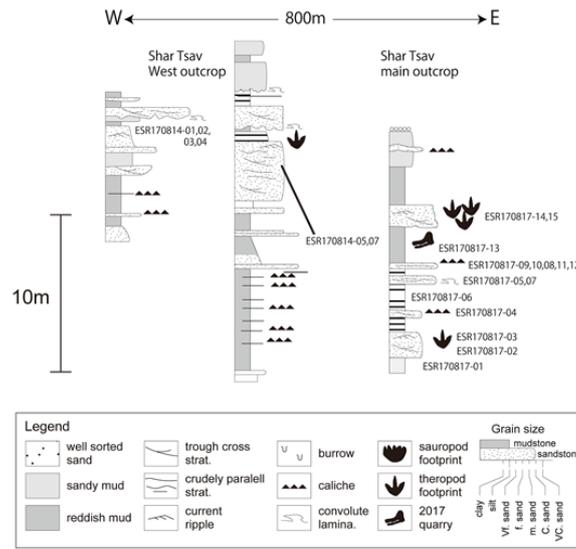


図4 Shar Tsav付近堆積層の柱状図。

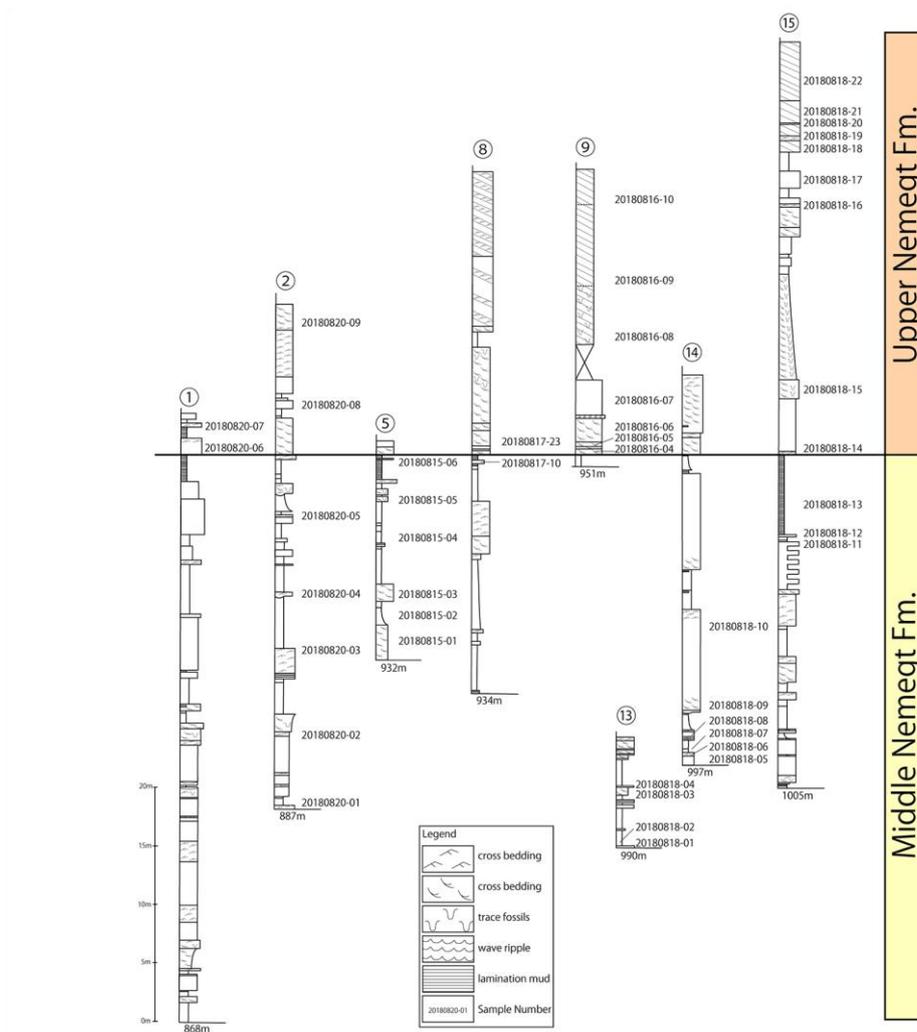


図5 Bugin Tsav付近堆積層の柱状図。

国におけるダストストームの経時変化との対応を調べた例<sup>13)</sup>もある。河川堆積物の分析結果については、風送堆積物のように単純に議論できるものではないが、複数の河川からの堆積物の寄与を定量的に議論できる可能性が示されている<sup>14,15)</sup>。

今回、石英の酸素空孔量を用いたこの手法を、恐竜化石を産するモンゴルゴビ砂漠の中生代堆積層の石英に適用し、一連の層序の堆積環境の変化との対応について調べた。

#### 4. 実験方法

##### 4-1 試料

モンゴルゴビ砂漠の恐竜化石が産出する地域<sup>16)</sup>を図3に示した。本研究では、Shar Tsav、及びBugin Tsavで採取された堆積物試料を分析した。これらの地点における柱状図を図4及び図5に示す。両地域とも白亜紀後期最上部Nemegt層とされている<sup>17)</sup>。

##### 4-2 石英の抽出

試料を500 ml ビーカーに取り分け、1000  $\mu\text{m}$ –500  $\mu\text{m}$ 、500–250  $\mu\text{m}$ 、250–125  $\mu\text{m}$  の3種類の粒径に篩い分けた。篩い分けた試料を6molの塩酸に一晩浸した。よく水で洗い、60  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥させた。ポリタングステン酸ナトリウム水溶液 (SPT重液) を用いて比重2.62よりも軽いものを取り除いた。再度水洗いし、60  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥させた。ネोजウム磁石 (NbBFe) とマグネットセパレータを用いて、磁性鉱物を除去した。20%のフッ化水素酸に2時間浸し、長石などを除去した。

##### 4-3 加熱・照射処理

それぞれの粒径の試料を250–75  $\mu\text{m}$  に粉砕し、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所コバルト60ガンマ線照射施設でガンマ線照射を行った。

線量率を3 C/kgとし、2.5 kGyの吸収線量となるように照射した。試料を、測定前に約300  $^{\circ}\text{C}$  で15分間加熱し、信号強度を増大させた<sup>6)</sup>。

##### 4-4 ESR測定

各々の試料について、岡山理科大学総合機器センターの日本電子製ESR測定装置JES-PX2300を用いて測定を行った。E<sub>1</sub>'中心の測定については室温 (25  $^{\circ}\text{C}$ ) で磁場変調を100 kHz、磁場変調幅を0.1 mT、時定数を0.03秒、掃引時間を30秒、マイクロ波出力は0.01 mWとし測定した。

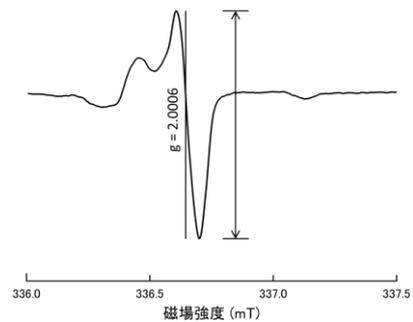


図6 観測されたE<sub>1</sub>'中心のESRスペクトルの例 (20180820-09 C)。図に示すピーク高さを信号強度とした。

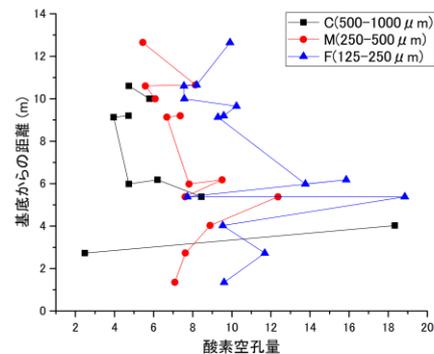


図7 Shar Tsavにおける基底からの高さに対する酸素空孔量の変動。酸素空孔量は  $1.3 \times 10^{15}$

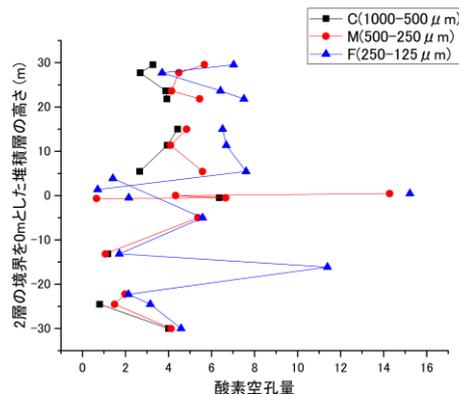


図8 Bugin Tsavにおける2層の境界を0mとした堆積層の高さに対する酸素空孔量の変動。酸素空孔量は  $1.3 \times 10^{15}$  spin/gを単位として表した。

## 5. 結果と考察

### 5-1 酸素空孔量の定量

観測された $E_1'$ 中心のESRスペクトルの例を図6に示す。図中に示したピーク高さを信号強度として読み取った。

スピンの数既知の石英の標準試料について同様の測定を行い、測定時の拡大率、試料の質量などを補正してピーク高さを比較し、 $1.3 \times 10^{15}$  spin/g を1ユニットとする単位<sup>10)</sup>で各試料中の酸素空孔量を求めた。

### 5-2 層序に対応した酸素空孔量の変動

図7、図8に、試料の垂直方向の位置に対して、粒径ごとに得られた石英の酸素空孔量を示す。図7がShar Tsavについて、図8がBugin Tsavについて得られた結果である。Fは250~125  $\mu\text{m}$ 、Mは500~250  $\mu\text{m}$ 、Cは500~1000  $\mu\text{m}$ の粒径のフラクションを示す。ほぼどの試料についてもFの酸素空孔量が、Cより高くなっているように見える。どちらの地点についても層序と対応した、石英中の酸素空孔量の変動が見られた。

### 5-3 Shar Tsavの堆積環境変化との対応

Shar Tsavより採取された試料より示された石英粒子の酸素空孔量(図7)から、いずれの粒子径においても、基底から5.4 mの位置で全体として値が大きく、その上下では相対的に小さいという傾向が得られた。石英中の酸素空孔量は、石英の結晶化年代と相関する<sup>7)</sup>。よって本結果から、起源の異なるより古い年代の石英が堆積したと考えられる。一方で、試料を採取した地層の特徴から、河川堆積物の直上に湖成堆積物が累重するといえる。試料を採取した層準における湖成堆積物中には、一方向流を示す堆積物も認められることから、陸上環境から、直接流入する環境が存在したことも示唆される。以上の堆積過程と、先ほど示した石英の酸素空孔量の変化は、必ずしも一致しない。しかし、湖成堆積物の堆積時、陸上から碎屑物が直接流入される場であることを考慮すると、後背地の変化が起こっているものの、陸上堆積物の再移動と再堆積に影響された酸素空孔量の変化と解釈できる。

### 5-4 Bugin Tsavの堆積環境変化との対応

Bugin Tsavに分布するNemegt層は、氾濫原堆積物を含む蛇行河川環境を示す中部Nemegt層、および風成層を碎屑物起源とする大型河川堆積物上部Nemegt層に区分される<sup>18)</sup>。本研究で得られた石英の酸素空孔量の変化は、異なる粒度においても、中部Nemegt層から上部Nemegt層の境界付近から変動することがわかる(図8)。したがって、これは、堆積過程の違いとそれともなう後背地の変化を反映していると考えられ、これまで

考えられてきた堆積過程の違いと後背地の変化<sup>18)</sup>と整合的といえる。

### 5-5 粒径フラクションによる酸素空孔量の差異

Bugin TsavのMiddle Nemegt層の試料ではそれほど顕著でないが、今回測定を行った試料について、一般に、粒径が小さいフラクションほど酸素空孔量の値が高いという結果になった。粒径ごとに堆積物の供給源が異なる可能性も考えられるが、小さい粒径でそもそも酸素空孔量の値が大きくなる可能性も考えられる。花崗岩中の石英の酸素空孔量が年代と相関がある<sup>7)</sup>のは、自然放射線によって非常に低い効率で酸素空孔が石英中に生成したことが原因と考えられる<sup>19)</sup>。自然放射線の $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線のうち、 $\alpha$ 粒子は飛程が短く表面からの深さ20  $\mu\text{m}$ くらいにのみ寄与がある。石英抽出作業の際のフッ化水素酸処理によってこの厚さの表面は取り除かれるため、この寄与は無視できる。 $\gamma$ 線は岩石中で数cm以上透過し、粒径による線量の差には寄与しない。 $\beta$ 線の飛程は2 mm程度であり、これが粒径によって受ける吸収線量の差、従って生成する酸素空孔量の差に寄与して、小さい粒径の石英で酸素空孔量が大きくなる原因となる可能性がある。この解析は今後の課題である。

## 6. まとめ

モンゴルゴビ砂漠の恐竜化石産出域のうち、Shar Tsav及びBugin Tsavで採取された堆積物中の石英の酸素空孔量を調べた。堆積の層序に対して酸素空孔量の変動が観測され、堆積時の河川の規模や、環境の変遷と対応した供給源の変化があったことを示唆する。現時点で、供給源の場所を具体的に議論することはできないが、風化して供給源となった岩石の相対的な火成年代の差が示唆される。

## 謝辞

本研究は文部科学省による私立大学研究ブランディング事業「恐竜化石の国際的な拠点形成—モンゴル科学アカデミーとの協定に基づくブランディング—」の一環として行われた。ガンマ線照射は、原研施設共同利用研究(18002, 19002)によって行われた。

## 参考文献

- 1) Kurumada, Y., Aoki, S., Aoki, K., Kato, D., Saneyoshi, M., Tsogbaatar, K., Windley, B. F., Ishigaki, S.: Calcite U-Pb age of the Cretaceous vertebrate-bearing Bayn Shire Formation in the Eastern Gobi Desert of Mongolia: Usefulness of calcite for age determination, *Terra Nova*, 32, pp246-252 (2020).
- 2) Feigl, F.J., Fowler, W.B., Yip, K.L.: Oxygen vacancy model for the  $E_1'$  centre in  $\text{SiO}_2$ , *Solid State Communications*, 14, pp225-229 (1974).

- 3) Rudra, J. K., Fowler, W. B.: Oxygen vacancy and the  $E_1'$  center in crystalline  $\text{SiO}_2$ , *Physical Review B*, 35, pp8223-8230 (1987).
- 4) Weeks, R. A., Nelson, C. M.: Trapped electrons in irradiated quartz and silica: II. Electron spin resonance, *Journal of American Ceramic Society*, 43, pp399-404 (1960).
- 5) Jani, M. G., Bossoli, R. B., Halliburton, L. E.: Further characterization of the  $E_1'$  center in crystalline  $\text{SiO}_2$ , *Physical Review B*, 27, pp2285-2293 (1983).
- 6) Toyoda, S., Ikeya, M.: Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz, basis for ESR dating of thermal history, *Geochemical Journal*, 25, pp437-445 (1991).
- 7) Toyoda, S. and Hattori, W.: Formation and decay of the  $E_1'$  center and of its precursor, *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 1351-1356 (2000).
- 8) Naruse, T., Ono, Y., Hirakawa, K., Okashita, M., Ikeya, M.: Source areas of eolian dust quartz in East Asia: a tentative reconstruction of prevailing winds in isotope stage 2 using electron spin resonance, *Geographical Review of Japan*, 70A-1, pp15-27 (in Japanese with English abstract) (1997).
- 9) Ono, Y., Naruse, T., Ikeya, M., Kohno, H., Toyoda, S.: 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 (1998).
- 10) Toyoda, S., Naruse, T.: 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, pp811-820. (2002)
- 11) Nagashima, K., Tada, R., Matsui, H., Irino, T., Tani, A., Toyoda, S.: Orbital and Millennial-scale variations in Asian dust transport path to the Japan Sea, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 247, pp144-161 (2007).
- 12) Nagashima, K., Tada, R., Tani, A., Toyoda, S., Sun, Y., Isozaki, Y.: Contribution of Aeolian dust in Japan Sea sediments estimated from ESR signal intensity and crystallinity of quartz, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8, Q02Q04 (2007).
- 13) Yamamoto, Y., Toyoda, S., Nagashima, K., Igarashi, Y., Tada, R.: 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), pp355-359 (2013).
- 14) Shimada, A.: Characteristics of ESR Signals and Thermoluminescence Color Images of Quartz Grains to Study the Provenance of Sediments (in Japanese, Japanese Title Translated), (Ph. D. thesis), Nara Women's University, Japan (2008).
- 15) Nosohara, Y., Toyoda, S., Takada, M., Shimada, A., Yoshida, M.: Characteristics of ESR signals from quartz in the present fluvial sediments in the Kizu river basin, western Japan, *Advances in ESR applications*, 30, pp4-11 (in Japanese with English abstract) (2014).
- 16) Watabe, M., Tsogtbaatar, K., Suzuki, S., Saneyoshi, M.: Geology of dinosaur-fossil-bearing localities (Jurassic and Cretaceous: Mesozoic) in the Gobi Desert: Results of the HMNS-MPC Joint Paleontological, Hayashibara Museum of Natural Sciences Research Bulletin, 3, pp.41-118 (2010).
- 17) Shuvaloh, V. F.: The Cretaceous stratigraphy and palaeobiogeography of Mongolia. In: Benton, M. J., Shinkin, M. A., Uwin, D. M. and Kurochin, E. N. eds., *The Age of Dinosaurs in Russia and Mongolia*, pp256-278 (2000).
- 18) Eberth, D. A.: Palaeogeography, *Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 494, pp29-50 (2018).
- 19) Toyoda, S., Rink, W.J., Schwarcz, H.P., Ikeya, M.: Formation of  $E_1'$  precursors in quartz: applications to dosimetry and dating, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, pp1393-1398 (1996).

# The oxygen vacancies in sedimentary quartz and the temporal transition of sedimentary conditions in Mongolian Mesozoic sedimentary sequences hosting Dinosaur fossil

M. Amimoto, S. Toyoda\*, M. Saneyoshi\*\*, S. Ishigaki\*\*, T. Terada\*\*\*,

Y. Takahashi\*\*\*,

Khishigjav Tsogbaatar\*\*\*\*, Buuvei Mainbayar\*\*\*\* and

Batsaikhan Buyantegsh\*\*\*\*

*Department of Applied Physics, Graduate School of Science, Okayama University of Science*

*\* Institute of Paleontology and Geochronology, Okayama University of Science*

*\*\* Department of Biological Earth, Faculty of Biological Earth, Okayama University of Science*

*\*\*\* Department of Biogeoscience, Graduate School of Biogeoscience, Okayama University of Science  
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

*\*\*\*\* Institute of Paleontology Mongolian Academy of Sciences, P.O.B: 46/650, S.Danzan street 3/1, 4th  
khoroo, Chingeltei district, Ulaanbaatar-15160, Mongolia*

(Received November 2, 2020; accepted December 11, 2020)

ESR signals were examined in sedimentary quartz extracted from sand layers, hosting dinosaur fossil, in Shar Tsav and Bugin Tsav of Eastern Mongolian Gobi Desert. The number of oxygen vacancies measured the ESR signal intensity of the heat treated  $E_1'$  center in quartz varies with sedimentary sequence, indicating the temporal variation of the sediment sources, which corresponds to the change of the sedimentary conditions such as the river sizes and to whether they are alluvial or lacustrine.

**Keywords:** Mongolian dinosaur ; sediment ; oxygen vacancy ; ESR.