

## ボロン法による恐竜卵化石のクリーニング

野田 芳和<sup>1</sup>・金 幸生<sup>2</sup>

<sup>1</sup>福井県立恐竜博物館 福井県勝山市村岡町寺尾51-11

<sup>2</sup>浙江自然博物館 中国浙江省杭州市教工路71號

### 要 旨

恐竜の卵化石のクリーニングにおいて、物理的クリーニング手法による損傷を避けるために、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを用いた化学的クリーニング処理（ボロン法）を実験的に行った。分解効果は明瞭で、少なくとも泥質な岩石の除去にはその効果が期待できる。

キーワード：恐竜，クリーニング処理，卵化石，ボロン法，NaTPB

NODA, Yoshikazu and Xingsheng JIN (2004) Chemical treatment of dinosaur eggshells by using the sodium tetraphenylborate method. Mem. Fukui Pref. Dinosaur Mus. 3: 39 - 45.

Preparation of megafossils has a risk to be damaged by mechanical tools. When we need to observe surface structure in detail, such mechanical damages as tracks of needles could be noisy characters. In this paper, we apply the sodium tetraphenylborate method to clean up the surface of dinosaur eggshells. The method has been used for the microfossil preparation, and is also effective to remove muddy materials from the surface of eggshells.

### はじめに

大型化石の整形（クリーニング）作業は、小型のハンマーとたがね、千枚通しやケガキ針、ミシン針や昆虫針などの先端具やエアースクライバ、デンタルマシーンなどを用いて、物理的に行われるのが一般的で、しばしば化石そのものを破損してしまう、あるいは化石表面に傷をつけてしまうことがある。恐竜の卵化石の研究においては、化石殻の表面の構造を観察することが重要であるが、殻表面に砂や泥の粒が固着していることが多々あり、物理的な整形作業が困難で、針などの鋭利な道具を用いた作業では表面を傷つけてしまうことが多い。

物理的手法以外に、化学的な処理法も大型化石のクリーニング作業に利用される。主として炭酸塩堆積物やノジュール中の化石に対する酢酸水溶液を利用したクリーニングや砂質堆積物中の化石に対する過酸化水素を利用したクリーニングなどである（高橋・小寺，2000）。また脊椎動物化石の場合には蟻酸を用いることもある。こうした酸処理法は、適用できる岩石の種類に限りがある上、化石そのものを溶解する危険があり、その作業には注意が必要であ

る。一方、微化石の処理において、硬質岩石の分解に化学的な処理法の一つである“ボロン法”を用いて良好な結果が得られている（Hanken, 1979; 安田ほか, 1985）。ボロン法は化石をできるだけ傷めないで岩石中から取り出すための方法で、雲母鉱物の層間からカリウムイオンを分離し、ナトリウムイオンや水に補わせることによって粘土鉱物化させるもので、泥質岩の分解に有効であると考えられる。これが大型化石にも利用できるのではないかと考え、実験的に恐竜の卵化石のクリーニングに適用してみた。

### ボロン法

ボロン法は、テトラフェニルホウ酸ナトリウム（NaTPB:  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ）を用いた岩石分解法である。NaTPBは、特にカリウムイオン（ $\text{K}^+$ ）に対して鋭敏に反応して難溶性沈殿を作る。安田ほか（1985）によれば、ボロン法のメカニズムは、TPBの $\text{K}^+$ に対する強い反応特性を利用して強制的に $\text{K}^+$ を取り除くもので、自然界の岩石、特に泥質岩の化学的風化現象で粘土鉱物化する過程に非常によく似ている。

### 試 料

今回用いた試料は、中国浙江省天台县城关（Chengguan, Tiantai County, Zhejiang Province, China）、上三線（Shangsanxian）、および双塘（Shuangtang）から産出

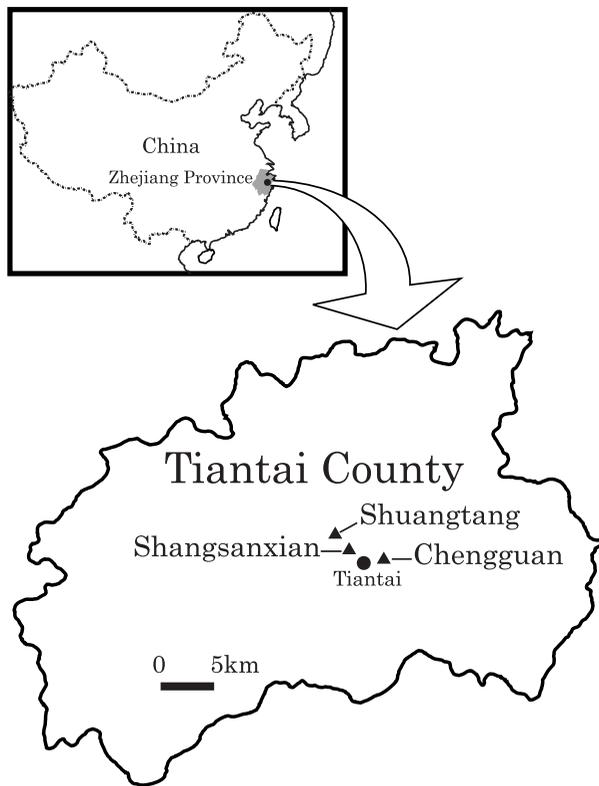


FIGURE 1. Map showing the sampling localities.

した恐竜の卵化石の破片である (Fig. 1, Table 1). これらのうち, 3 試料 (福井県立恐竜博物館蔵FPDM-V155, 158, 159) は, 大型の卵 (巨大蛋) *Macroelongatoolithus* sp. (浙江自然博物館蔵M8704) の殻から分離したものである (Fig. 2). これらの卵化石は, 中生代白亜紀後期の赤色な泥質砂岩層から産し (两头塘组上段: Upper part of the Liangtoutang Formation; 陈ほか, 2002), 赤褐色の泥質砂と白色の粘土が殻表面に固着している. 試料は 1 辺の大きさが 1 ~ 数cm のものを使用した.

#### 処理方法

以下の工程で処理を行った. 今回の場合, 微化石の処理と違い, 岩石全体にボロンを浸透させるのではなく, 化石表面部分のクリーニングであるので, 安田ほか (1985) に基づきつつも, 一部工程を簡略し, 工程 (4) のような処理を追加した.

##### (1) 試料の準備

試料に付着する岩石を, 尖端物などである程度取り除いた後, 電気恒温器に入れ, 100 程度の温度で数時間加熱・乾燥させた. その後試料を冷蔵庫において冷やすが, 特にデシケーターを用いることはしなかった.

TABLE 1. List of eggshell samples.

*FPDM number	Name	Locality	Figure
FPDM V142	Spheroolithidae	Chengguan	Fig. 4
FPDM V151	Dendroolithidae	Shangsansxian	Figs. 5 6
FPDM V155	<i>Macroelongatoolithus</i> sp.	Shuangtang	Fig. 3-1
FPDM V158	<i>Macroelongatoolithus</i> sp.	Shuangtang	Fig. 3-2
FPDM V159	<i>Macroelongatoolithus</i> sp.	Shuangtang	Fig. 3-3

\*FPDM: Fukui Prefectural Dinosaur Museum



FIGURE 2. Dinosaur eggs M8704 from Shuangtang, Tiantai County, Zhejiang Province, China, from which eggshells of FPDM V155, 158 and 159 were sampled. Length of the color scale is 8 inches (=20.32 cm).

##### (2) 薬品

ボロンの標準溶液は, 安田ほか (1985) にしたがって 0.2 N NaTPB - 1N NaCl (6.8g NaTPBと5.8g NaClを100mlの水に溶かしたものを) を用いた. 水は, 冷蔵庫で 2 前後にまで冷やした蒸留水を用いた.

##### (3) 試料を薬品に浸す

工程 (1) で準備した試料に (2) の薬品を注ぐ. その際, 試料が十分に浸るようにするが, 真空デシケーターで減圧することはしなかった. その後冷蔵庫 (2 前後) に放置した. 空気と遮断することが必要なので, ビーカーではなく, 密栓のできるガラス容器を用いた. 放置時間は 1 日ないし数日とした.

##### (4) 超音波洗浄

放置しておいた試料を冷蔵庫から出し, 付着堆積物の分

離を促進する目的で、同じ容器のまま30分の超音波洗浄を行った。

#### (5) 洗浄

卵化石表面に付着した岩石の分解・分離の程度を確認するため、試料を容器から取り出し、水洗を行った。以後、岩石の分解程度を見ながら、工程(3)、(4)、(5)を繰り返した。必要に応じて工程(3)で薬品を追加あるいは交換した。最後の洗浄の後、塩分(NaCl)除去のために試料の水洗を十分に行った。容器内に残った薬品は回収した。

#### 比較実験

ボロン法による効果を比較するため、FPDM-V151について、ひとつの試料はボロン処理を行い、別の試料は同じ

過程で超音波洗浄のみを行った。

#### 分解効果

今回の実験結果の写真をFigs. 3, 4および5に示す。同一標本の処理前と処理後を対照する形で示してある。なお電子顕微鏡は、JOELの「JSM-5500LV」を使用し、高真空モード、5 kVの電圧で、25倍および50倍の倍率で撮影した。なお、試料に蒸着は行っていない。

各写真に見られるように、今回実験した中国浙江省天台県産の恐竜卵化石に付着する岩石の分解は良好で、ボロン法による効果があったと結論できる。特に殻表面に付着する白色の粘土は即座に分解した(Figs. 3-1b, 3-2d)。赤色の泥岩ないし泥質砂岩に対してもボロンの効果は明らかに現れており(Figs. 3-1d, 3-3d, 4, 5-2), FPDM-V154

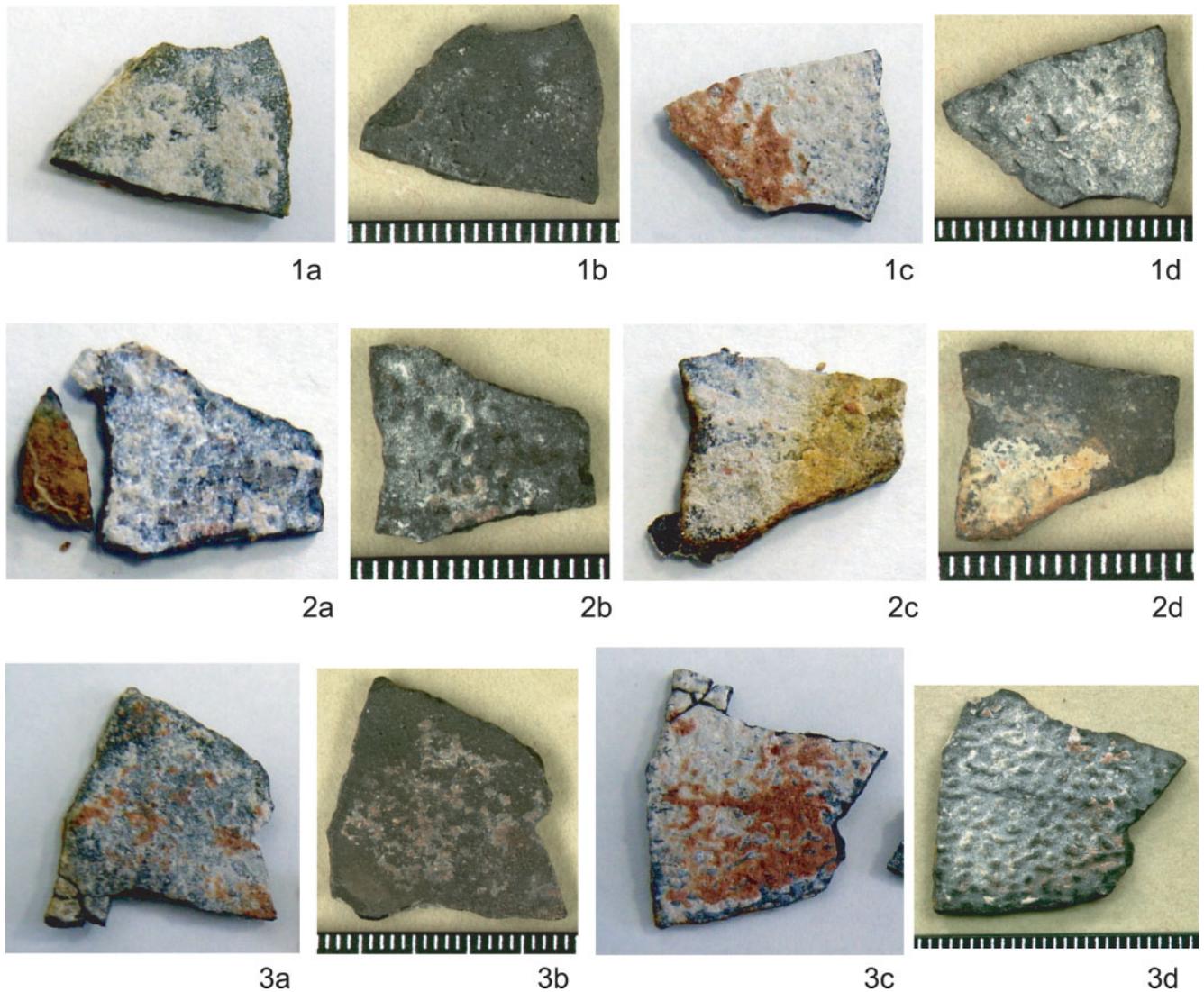


FIGURE 3. Photographs of the eggshell materials. 1, FPDM-V155; 2, FPDM-V158; 3, FPDM-V159. a and b, inside view; c and d, outside (surface) view; a and c, condition before treatment. b and d, result after treatment. Scale bars are graduated in 1mm.

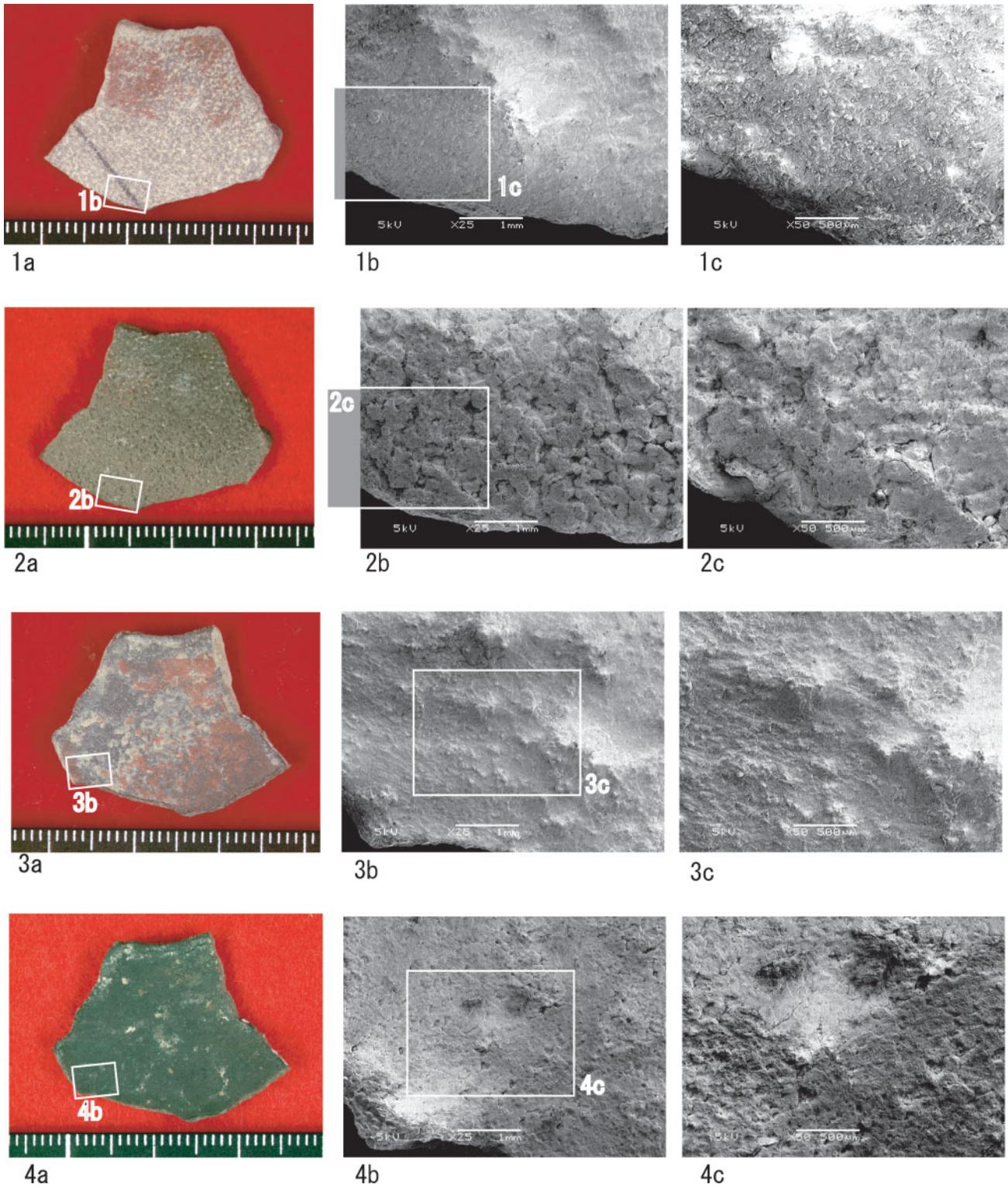


FIGURE 4. Photographs of the eggshell material of FPDM-V142. **1** and **2**, outside (surface) view; **3** and **4**, inside view; **1** and **3**, condition before treatment; **2** and **4**, result after treatment; **a**, scale bar is graduated in 1mm; **b** and **c**, SEM micrographs, scale bar of **b** = 1mm and scale bar of **c** = 0.5mm.

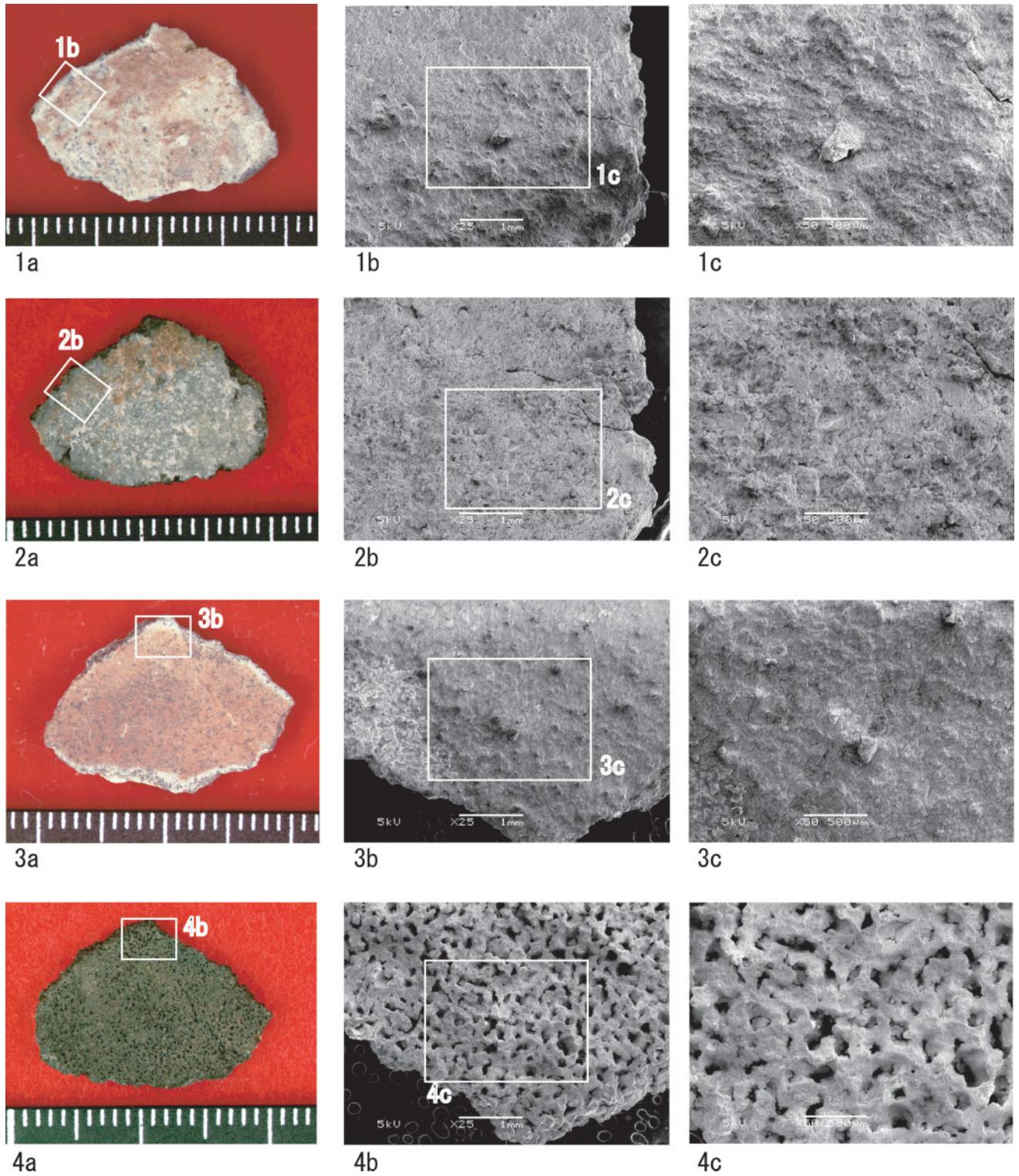


FIGURE 5. Photographs of the eggshell material of FPDM-V151-1. 1 and 2, outside (surface) view; 3 and 4, inside view; 1 and 3, condition before treatment; 2 and 4, result after treatment; a, scale bar is graduated in 1mm; b and c, SEM micrographs, scale bar of b = 1mm and scale bar of c = 0.5mm.

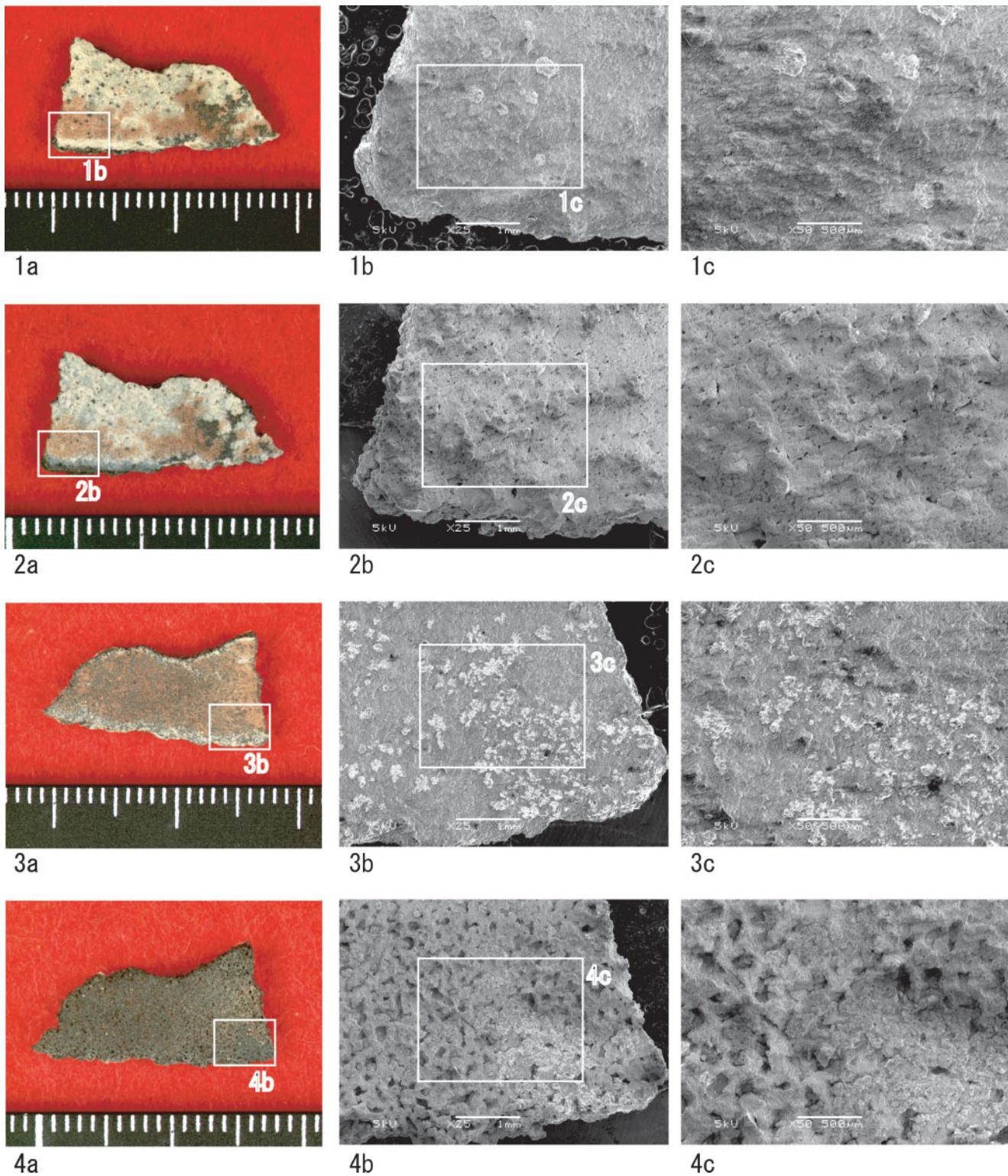


FIGURE 6. Photographs of the eggshell material of FPDM-V151-2 (not applied the sodium tetraphenylborate method, but only the ultrasonic cleaning). 1 and 2, outside (surface) view; 3 and 4, inside view; 1 and 3, condition before treatment; 2 and 4, result after treatment; a, scale bar is graduated in 1mm; b and c, SEM micrographs, scale bar of b = 1mm and scale bar of c = 0.5mm.

(Fig. 3-3d)では、卵化石の外表面の粒状の様子がはっきりと現れているのが肉眼でも観察できる。電子顕微鏡写真でもボロン法による効果は明らかで、FPDM-V142の外表面 (Fig. 4-2) やFPDM-V151-1の内表面 (Fig. 5-4) では非常に良好な結果を得た。

Fig. 6は、ボロン法を用いず、超音波洗浄のみを行った比較実験の写真である (FPDM-V151-2)。この超音波洗浄の比較実験では、2回目以降の超音波洗浄の効果はなく、1回目の超音波洗浄でほとんどの付着岩石の除去がなされていたものと思われる。同じ産地からの試料であるFPDM-V151-1の写真 (Fig. 5) と比較すると、超音波洗浄のみでは卵殻の外表面についてほとんど効果が上がっていないのがわかる (Fig. 6-2)。内表面については、超音波洗浄の効果が見られる (Fig. 6-4) が、電子顕微鏡写真で比較すると、ボロン法を用いたもの (Fig. 5-4) に比べて不十分であることがわかる。

試料の一部において、超音波洗浄を行ったためか部分的に欠けてしまったものもあり (Figs. 3-2, 3-3)、試料の状態によって、超音波洗浄を省略する等、処理の工程を調整しなければいけない。

安田ほか (1985) のボロン法による硬質岩石の分解実験では、泥質分の多い岩石ほど分解効果が著しい。また珪質もしくは石灰質膠着を強く受けた岩石に対しては効果がなかった。このことは今回のような大型化石のクリーニングにおけるボロン法の適用についても当てはまると思われる。今回の実験においても、殻に固着した物質が残ったものが存在する (Figs. 3-2b, 3-2d, 3-3b, 5-2)。これらはおそらく続成によってできた二次的な炭酸塩で、安田ほか (1985) の結果と同様、ボロン法は炭酸塩鉱物の分解には適さないことを示しているのかもしれない。すなわち、ボ

ロン法は今回のような粘土鉱物に富む泥質岩の場合には大いに効果が期待できるが、化石表面に膠着した炭酸塩鉱物は分離できない可能性も高い。また、珪質岩や石灰質ノジュールなどでは格段の効果は期待できない。

ボロン法による化石のクリーニングは、今回の卵の殻化石には十分有効であった。貝化石などにおいても、殻表面に岩石が膠着して物理的なクリーニングが困難なものもあり、こうした化石のクリーニングにもボロン法が応用できる可能性があり、今後さらに実験を試みたい。

#### 謝 辞

今回の実験にあたり、福井県立恐竜博物館宮田和周研究員には、ボロン法についての助言をいただいた。

#### 引用文献

- 陈克樵・王耀忠・蒋严根. 2002. 浙江天台晚白垩世盆地与恐龙化石. 中国地质科学院矿产资源研究所・浙江省水文地质工程地质大队, 71 pp.
- Hanken, N.-M. 1979. The use of sodium tetraphenylborate and sodium chloride in the extraction of fossils from shales. *Journal of Paleontology* 53 (3): 738-741.
- 高橋啓一・小寺春人. 2000. クリーニング・強化; pp. 16-18. 化石研究会 (編), 化石の研究法 採集から最新の解析法まで. 共立出版, 東京.
- 安田尚登・高柳洋吉・長谷川四郎. 1985. NaTPB法による硬質岩石分解法 微化石研究のために. *化石* 39: 17-27.