

[原著]

## 恐竜（竜脚類タイタノサウルス類）の珪酸化した卵殻の 鉱物構成と構造

長瀬あゆみ\*・寒河江登志朗\*\*・笥 光夫\*\*\*

### Mineral composition and structure of silicified titanosaurid eggshell

NAGASE, Ayumi, SAKAE, Toshiro and KAKEI, Mitsuo

#### Abstract

Polarizing a microscopy and X-ray diffraction analysis showed that the fossil dinosaur eggshell fragments (titanosaurid from the Argentina) were composed from silica (quartz) and calcium carbonate (calcite). The mineral composition and detailed texture for the silicified dinosaur eggshell have been reported here. The quartz may be formed by the secondary substitution preserving an initial microstructure of the eggshell, and the calcite was seemed to be tertiary deposit filling spaces made by some micro-organic activity or else.

Key words: X-ray diffraction, dinosaur eggshell, Calcite, Quartz, secondary substitution

#### 1. はじめに

今回研究に用いたタイタノサウルス類(Titanosauridae)の卵殻化石は故宇留野勝敏博士より分析依頼を受けた試料である。通常の化石恐竜卵殻は元来炭酸カルシウム系の結晶で構成されているが(Laurence, 1976; Sakae *et al.*, 1995; Mikhailov *et al.*, 1996), 今回の試料は異なった外観と硬さを提示していたため, 特に興味をひいたものである。そのため, 偏光顕微鏡, 微小部X線回折法により鉱物組成と構造を検索したところ従来報告されていない珪酸塩鉱物の存在とその存在様式を知ることができたので, ここに報告する。

#### 2. 材料と方法

材料となる化石恐竜卵殻は故宇留野勝敏博士より提供していただいたアルゼンチン産とラベルされた複数の小片状のものである(図1)。それぞれの小片が灰

色から暗褐色までさまざまな色を呈していることから, これらは1個の卵からの小片ではなく, 複数の卵が集まったいくつかの寄せ集めと考えられる。小片からBuehler diamond sawを用いて厚さ約1mm~数100 $\mu$ mの大きさの薄片をつくり, 砥石による研磨標本を作製し, 実体顕微鏡観察(NikonSMZ1500), 微小部X線回折実験(リガク, RINT2000-SPSC; ローター型X線発生装置, ターゲット: Cu, 加速電圧: 50KV, 加速電流: 200mA, X線ビーム径: 30 $\mu$ m, 計測範囲: 3~160°/2 $\theta$ , 計数時間: 10分)を行った。X線透過像による観察は日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設(LEBRA)のパラメトリックX線, Parametric X-ray, を用いた。測定条件は鈴木・寒河江(2003)に準拠した。

2006年6月12日受付, 2006年8月17日受理

\* 〒274-8501 千葉県船橋市習志野台7-24-1 日本大学電子線利用研究施設

Laboratory for Electron Beam Reserch and Application, Institute of Qoantum Science, Nihon University, Narashinodai Funabashi-shi, Chiba 274-8501, Japan

\*\* 日本大学松戸歯学部

Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Sakae-cho Nishi, Matsudo-Shi, Chiba 271-8587, Japan

\*\*\* 明海大学歯学部

Meikai University School of Dentistry, Keyakidai, Sakado-shi, Saitama 350-0283, Japan



図1 タイタノサウルス類化石恐竜卵殻(長径 3 cm)

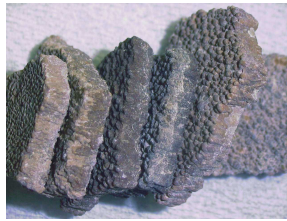


図2 タイタノサウルス類化石恐竜卵殻の写真

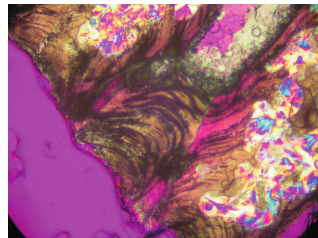
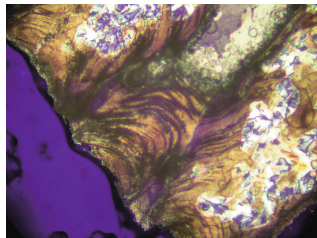
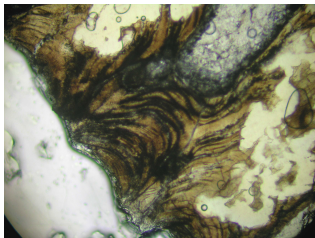
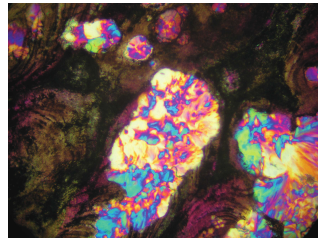
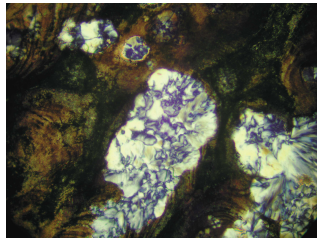
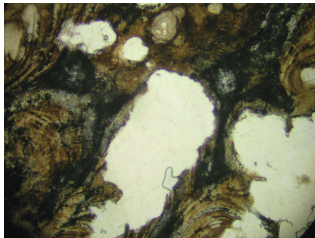


図3 タイタノサウルス類の偏光顕微鏡像 (左: 平行ニコル 中: 直交ニコル 右: 検板)

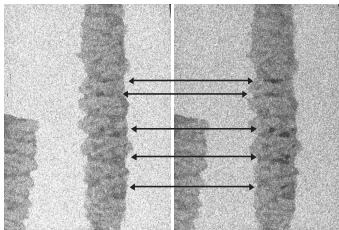


図4 X線透過像 (左図: 16.0 KeV、右図: 16.2 KeV)

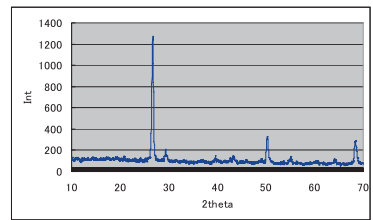
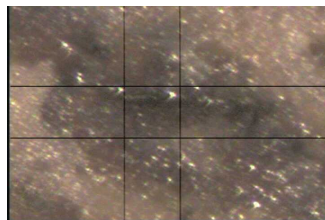
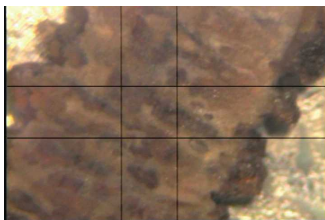


図5 左: タイタノサウルス類褐色部分の顕微鏡弱拡大像  
中: タイタノサウルス類褐色部分の顕微鏡強拡大像 右: タイタノサウルス類X線回折パターン

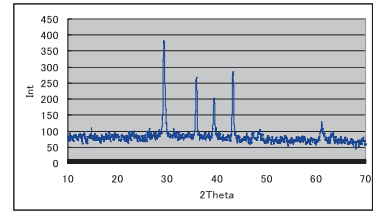
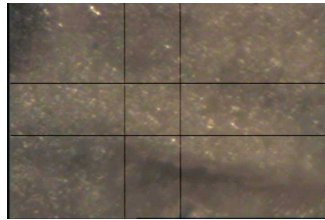
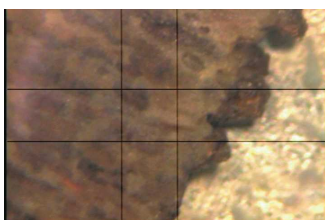


図6 左: タイタノサウルス類白色部分の顕微鏡弱拡大像  
中: タイタノサウルス類白色部分の顕微鏡強拡大像 右: タイタノサウルス類X線回折パターン

表1 タイタノサウルス類卵殻のX線回折データ  
(観測ピークの位置、強度、標準石英データのピークと強度、標準カルサイトデータのピークと強度)

| ピーク # | 褐色部測定値30μm |       |      |     |       | Quartz |     | 灰白色部測定値30μm |       |     |     |       | Calcite |     |
|-------|------------|-------|------|-----|-------|--------|-----|-------------|-------|-----|-----|-------|---------|-----|
|       | 2θ         | d(Å)  | 強度   | I%  | 半価幅   | d(Å)   | I%  | 2θ          | d(Å)  | 強度  | I%  | 半価幅   | d(Å)    | I%  |
| a     | 26.70      | 3.336 | 1165 | 100 | 0.354 | 3.3435 | 100 | —           | —     | —   | —   | —     | —       | —   |
| b     | 29.38      | 3.038 | 98   | 8   | 0.419 | —      | —   | 29.34       | 3.042 | 293 | 100 | 0.413 | 3.0355  | 100 |
| c     | —          | —     | —    | —   | —     | —      | —   | 35.88       | 2.501 | 189 | 65  | 0.345 | 2.4948  | 15  |
| d     | 39.60      | 2.274 | 50   | 4   | 0.312 | 2.2815 | 8   | 39.46       | 2.282 | 125 | 43  | 0.404 | 2.2846  | 20  |
| e     | 43.30      | 2.088 | 50   | 4   | 0.508 | —      | —   | 43.28       | 2.089 | 216 | 74  | 0.346 | 2.0944  | 16  |
| f     | 50.22      | 1.815 | 248  | 21  | 0.415 | 1.818  | 13  | 61.14       | 1.515 | 59  | 20  | 0.532 | 1.5178  | 3   |
| g     | 55.12      | 1.665 | 69   | 6   | 0.450 | 1.6592 | 2   | —           | —     | —   | —   | —     | —       | —   |
| h     | 64.24      | 1.449 | 50   | 4   | 0.476 | 1.4529 | 2   | —           | —     | —   | —   | —     | —       | —   |
| i     | 68.46      | 1.369 | 214  | 18  | 0.528 | 1.3719 | 5   | —           | —     | —   | —   | —     | —       | —   |

Quartz (PDF # 46-1045)

Calcite (PDF # 47-1743)

### 3. 結果

#### 1) 実体顕微鏡観察による結果 (図2)

標本は大きさは切手大。形は四角形、五角形、台形と一つ一つが様々な形をしている。黒、灰色、白、明褐色と同じ色はなく多様な色が認められた。卵殻の厚さは約4mm、卵殻最内層にあたる卵殻円錐の先端部分に乳頭状突起が観察された。卵殻表層には多数の低い隆起があり、隣接した隆起の間のくぼみに呼吸口が観察された。

#### 2) 偏光顕微鏡による観察 (図3)

白い部分は直交ニコルにより高次の干渉色を示し、複屈折が大きいことがわかる。ステージを回転させるにつれて色が変化する。その変化の仕方も観察部位によって様々であったことから結晶の向きが同一ではないコロフォーム組織であることがわかる。褐色の部分は直交ニコル下でグレーの色調で変化し複屈折が小さいことがわかった(黒田, 1968)。

卵殻の柱状構造を残している部分は石英が主体であり、そこに穿孔された空隙に大小の微晶質あるいは放射状の微小結晶集合体のカルサイトがもとの柱状構造を破壊しながら置換していることが判明した。

#### 3) X線透過像による観察 (図4)

それぞれの元素はX線の吸収に関して波長が長くなるほど吸収が大きくなる性質を持っているが、その吸収の程度は元素に固有であり、さらにそれぞれの元素には特定のX線波長を境に吸収の程度が極端に変化する“X線吸収端”という固有の現象を示すことが知られている。この現象を観察することによって物質中の元素を同定することが可能である。そのためPXRにより撮影した。この波長可変性を利用して、物質中の元素の吸収端を探し出し、元素の同定が行え

る。今回この方法を利用して恐竜化石卵殻としては珍しいケイ酸塩化した卵殻に認められた白色物質について検索を行ったところ、Srを含有することが明らかとなった。図4に16.0 KeV(0.775 Å)と16.2 KeV(0.765 Å)のLEBRA-PXRで撮影したeggshellのX線透過像を示した。両者を比較すると、矢印の両端に示した部位では、16.0 KeV(0.775 Å)におけるよりも16.2 KeV(0.765 Å)で撮影した場合のほうがX線不透過になっていることが認められる。

このX線波長に依存した不透過性の変化については、異なる薄切試料を使用したり検出を変えたり実験日を変えたりしても認められたことから、Srの吸収端を捉えたことは間違いがないと考えられる。

図4の写真から不規則な柱状構造の明暗が認められた。明部の面積が比較的多い。もしこの標本が1種類の鉱物により構成されていた場合、X線の透過率の違いはないためこのような明暗が認められない。したがってこの標本は同一の物質ではなく2種類以上の物質で構成されているということがわかる。この断面では表層から内層まで続いている柱状は認められない(Wiedemann and Reller, 2000)。

#### 4) 微小部X線回折実験による結果

微小部X線回折実験による結果から灰白色と褐色部分の各々の測定値よりカルサイトと石英のピークの一致を図5、図6、表1に示した。

X線照射ビーム径30μmΦの微小部X線回折実験から表1に示すようにピークからの同定により、褐色部分は石英で構成されていることが判明した。

褐色部のピーク# a, d, f, g, h, iと石英のピークが一致している。白色部の測定値# b, c, eはカルサイト、# d, fのピークは石英とカルサイトと一致しているこ



とからそれぞれが石英、カルサイトであると考えられる。表1から灰白色は炭酸カルシウム（カルサイト）で構成されていることが判明した。

また、IP（イメージングプレート）型微小部X線回折実験から得られたX線回折パターンは完全なリングにならないで半弧状あるいはスポット状であることから各々の成分は単結晶に近いものであることが明らかとなった（図7）。

#### 4. 考察

従来行われてきた化石恐竜卵殻の構造については以下の文献に詳しい(Tayler, 1969; Erben, 1969, 1970; Pooley, 1979; Hirsch and Packard, 1987; Sahni, 1993; Zhao, 1993; Hirsch, 1994; Chiappe and Dingus, 2001; Arias *et al.*, 2003; Garsia *et al.*, 2006)。これらの研究によれば化石の保存状態が良い場合には本来の構造が保たれている例が多い。恐竜化石の鉱物組成はカルサイトの報告が多い(Laurence, 1976; Sakae *et al.*, 1995)。今回の化石恐竜卵殻はその表面の色調及び硬さから炭酸カルシウム結晶のみからなるものとは考えられなかった。この場合、恐竜の卵殻は、その卵殻の構造はすでに崩壊し、外形のみが保存されているのではないかと考えることが多いかもしれない。しかし、今回X線透過像写真から明暗が認められ、1種類ではなく2種類以上の物質が不規則な柱状構造を構成していることが結果より得られた。光学顕微鏡からも垂直に走る灰白色と淡褐色のまだら状（幅各々2~3mm）柱状構造が認められた。



図7 タイタノサウルス類 IP 微小部 X 線回折像

この構造は Zhao の分類（図8）の B か D に相当すると思われる。そうであると仮定すると表層から内層まで柱状構造が続いていることになる。今回の試料は切片内で1つ1つの柱は途中で終わり表面まで達するものであるか否かは不明である。今回の試料における柱状構造の不連続性は斜断面であった可能性もある。これについては更に検討を要する。

今回の分析の結果、珪酸化した恐竜卵殻が元来有していたと考えられる柱状構造をほぼ保持しながら、その一部がカルサイトで置換されたものとする。これは採掘された場所の地形の影響もあるが今回、産出場所の特定ができていないためこれ以上の解析はできなかった。

偏光顕微鏡の結果からもカルサイトについても二次的な変性を受けている可能性が考えられるが、検討を要す。100 $\mu\text{m}$ のビームで測定したがカルサイトが混じって検出され、100%の強さのピークを検出できなかった。これは結晶の向きが違うことと褐色部分と灰白色部分とが規則的に存在していないこともあり、ビームの直径が100 $\mu\text{m}\Phi$ ではビームが広がっているから混じった結果となった。100 $\mu\text{m}\Phi$ のX線ビームが大きいと試料を傾けて測定したため、周辺部分の結晶も測定してしまっているのではないかと考え、さらにビーム径を30 $\mu\text{m}\Phi$ に絞ったがおおまかに石英とカルサイトに分けられていることはわかっているが、完全に分離測定することは出来なかった。偏光顕微鏡観察の結果からも基盤となる石英と斑状に分布するカルサイトの分離は困難であることが知られた。

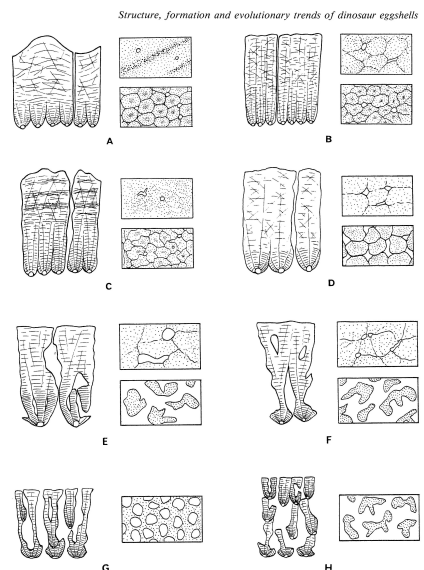


Fig.2 Structural types of dinosaur eggshell corresponding to A: Elongatoolithidae, B: Hypsilophodontidae, C: Ovaltoolithidae, D: Spheroolithus, E: Shixingoolithus, F: Dendroolithidae, G: Faveoolithidae, H: Dictyoolithidae.

図8 Zhao(1993)の分類

今回の検討で、石英の中に斑状にカルサイトが存在していることがわかった。恐竜の卵殻は元来カルサイトで出来ているはずであるが、今回の標本では成長線の存在から石英で二次的な置換が行われたことが明らかであり、斑状のカルサイトはその二次的な石英が何かの原因で穿孔され、その穿孔の空隙を三次的に沈着したものであると結論した。

#### 謝辞

この研究を進める上で、微小部X線回折装置を利用させていただいた日本大学電子線利用研究施設(LEBRA)の佐藤 勇教授はじめ多くの研究所員の方々に厚くお礼申し上げます。研究経費の一部は日本大学学術研究補助金(総合04-019, TS)を使用しました。

#### 引用文献

- Arias, J. L., Wiff, J.P., Fuenzalida, V. and Fernandez, M.A.(2003) Molecular regulation of avian eggshell biomineralization. In: Kobayashi, I. and Ozawa, H. (eds) *Biomineralization (BIOM 2001) — Formation, diversity, evolution and application* p.221 – 225, Tokai Univ. Press, Kanagawa.
- Chiappe, L. M. and Dingus, L.(2001) *Walking on eggs : the astonishing discovery of thousands of dinosaur eggs in the badlands of Patagonia*, Scribner, New York, 219 pp.
- Erben, H. K.(1969) Dinosaurier : Pathologische Strukturen der Eischale als Letalfaktor. *UMSCHAL* **17**, 552 – 553.
- Erben, H. K.(1970) Ultrastructures and mineralisation. *Biomineralization* **1**, 1 – 66.
- Garcia, G., Marivaux, L., Pelissie, T. and Vianey-Liaud, M. (2006) Earliest Laurasian sauropod eggshells. *Paleontologica Polonica* **51**(1), 99 – 104.
- Hirsch, K.F. and Packard, M.J.(1987) Review of fossil eggs and their shell structure. *Scanning Microscopy* **1**(1), 383 – 400.
- Hirsche, K.F.(1994) The fossil record of vertebrate eggs. In: Donovan, S.K.(ed) *The Paleobiology of Trace Fossils* p.269 – 294, Wiley, New York.
- 化石研究会編 (2000) 化石の研究法 – 採集から最新の解析法まで –, 共立出版, 東京, 338pp.
- 黒田吉益 (1968) 偏光顕微鏡と岩石鉱物, 共立出版, 東京, 95pp.
- Laurence, H.(1976) Chemistry of fossilization. *Journal of Chemical Education* **53**(5), 270 – 273.
- Mikhailov, K. E., Bray, E. S. and Hirsch, K. F.(1996) Parataxonomy of egg remains (Veterovata) : principle and application. *J Vertebrate Paleontology* **16**(4), 763 – 769.
- Pooley, A.S.(1979) Ultrastructural relationships of mineral. *Scanning Electron Microscopy* **II**, 475 – 482.
- Sakae, T., Mishima, H., Suzuki, K., Kozawa, Y. and Sahni, A.(1995) Crystallographic and chemical analyses of eggshell of dinosaur (Sauropod Titanosaurids sp.). *J Fossil Res* **27**, 50 – 54.
- Sahni, A. (1993) Eggshell ultrastructure of Late Cretaceous Indian dinosaurs. In: Kobayashi, I., Mutvei, H. and Sahni, A.(eds) *Structure, Formation and Evolution of Fossil Hard Tissues* p.187 – 194, Tokai Univ. Press., Tokyo.
- 鈴木秀敏・寒河江登志朗 (2003) エナメル質結晶解析に関する顕微フーリエ変換赤外分光分析法と微小部X線回折法の二次元的微小領域分析への応用. 日大口腔科学 **29**, 101 – 117.
- Taylor, C.(1969) Avian egg shells. *Int Rev of Gen and Experim. Zool.* **4**, 81 – 130.
- Wiedemann, H.G. and Reller, A.(2000) Thermal reactivity of fossilized dinosaur eggshells. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **60**(3), 1045 – 1053.
- Zhao, Z. K.(1993) Structure, formation and evolutionary trends of dinosaur eggshells. In: Kobayashi, I., Mutvei, H. and Sahni, A.(eds) *Structure, Formation and Evolution of Fossil Hard Tissues* p.195 – 212, Tokai Univ. Press., Tokyo.