

二枚貝の貝殻における示差熱分析結果の1資料

小林 巖^{*} 雄

I はしがき

貝殻の物質組成及び形態的構造についての知見は、最近様ざまな観点から多くの分野の研究者によって蓄積されている。しかしながら、貝殻の物理的性質に関する数値が報告されたことはあまりないようにみうけられる。

示差熱分析によるような、貝殻の熱的变化の情報には貝殻中の有機物質の性質や、化石化過程における物質変化の状態を推定する1資料になるであろう。

アコヤガイの貝殻で示差熱分析を試みた和田(1961)は、250℃～550℃の間にある2つの発熱反応のピークを確認し、それらが有機物質の変化によって生じた発熱であることを方解石との比較及び化学的処理からあきらかにした。又神谷(1973)はアコヤガイとエゾタマキガイの貝殻の分析をしたところ、350℃～500℃にかけて大きな発熱ピークがあることがわかり、有機物質の酸化燃焼によるものと推定した。

筆者は貝殻の構造形態型別の有機物質組成に差異があるという、これまでの結果にもとづき、示差熱曲線の特徴が形態型別にどのように現われるかを調べてみることにした。

II 試料・分析法

分析試料は第1表の通りで、トウキョウホタテを除いてはすべて現生標本である。

貝殻の構造形態型を考慮して、殻質層別に貝殻の任意の部分から殻片をとり、鉄及びメノウ乳鉢で粉末にした。

分析法は示差熱分析の一般的方法に準じている。使用機器：三田村自動記録式示差熱分析装置。昇温率300℃/時間。

III 分析結果

第1図に分析結果を示す。以下で構造形態型別に示差熱曲線の特徴を記載する。

せんい稜柱構造 図1-1：イガイの外殻

100℃の前後に巾広い吸熱帯、200℃～500℃の間に3つのピークをもつ発熱帯及び600℃～800℃の間に巾広い発熱帯がある。

稜柱構造 図1-2～4：ハボウキ、タイラギ、シロチョウガイの外殻層

100℃の前後に巾広い吸熱帯、200℃～500℃付近に2或いは3の巾広いピークをもつ発熱帯及び600℃～800℃にかけて巾広い発熱帯がある。ハボウキとシロチョウガイでは、この他に著しく大きい発熱ピークと小さい発熱ピークが500℃～650℃の間であって、他の種類の貝殻ではみとめられない特異な点である。

葉状構造 図1-5～8：エゾホタテ、ヒオウギの外殻層、ナミマガシワの左殻、化石標本のトウキョウホタテ。

エゾホタテとヒオウギはよく類似した曲線を示す。ナミマガシワはそれらと異なる曲線を示す。ヒオウギでは100℃前後の吸熱帯、約300℃の巾広い発熱ピーク及び600℃～750℃にかけて巾広い発熱帯とがあり、エゾホタテでは100℃前後の吸熱帯を欠除している他は、前者とほぼ類似している。ナミマガシワでは約110℃、310℃、380℃、520℃に、巾広い発熱ピークをもつ、かなり複雑な様相を示す曲線である。

トウキョウホタテは約100℃からなだらかに上昇し、700℃で最大値となる発熱曲線をえがく。現生標本でみられるような発熱ピークを欠いている。

真珠構造 図1-9～12：イガイ、アコヤガイ、ハボウキ、タイラギの内殻層

100℃の前後に巾広い吸熱帯、約300℃に巾広い発熱ピーク、400℃の前後に1或いは2のやや

* 新潟大学地質学鉱物学教室

鋭い発熱ピーク及び750℃前後に弱い発熱ピークをもつ。600℃～800℃の間にある巾広い発熱帯とである。

4列ともによく類似した曲線を示す。

混合稜柱構造 図1-13 : カガミガイの外殻層

100℃の前後に巾広い吸熱帯, 250℃～350℃の間に2つの小さいピークをもつ発熱帯及び600℃～750℃の間に巾広い発熱帯がある。

交差板構造 図1-14～16 : ウチムラサキ, ホッキガイ, ハマグリの外殻層

ウチムラサキとホッキガイは類似した曲線を示し, 250℃～350℃の間の発熱曲線がハマグリと異なる。

ウチムラサキとホッキガイでは100℃前後に巾広い吸熱帯, 約300℃と400℃に巾広い発熱ピーク及び600℃～750℃の間に巾広い発熱帯がある。ハマグリでは250℃～400℃の間に細かいピークをもつ巾広い発熱帯がある。750℃～780℃の間に小さい発熱ピークが3種に共通してあらわれて

いる。

均質構造 図1-17 : カガミガイの内殻層
約250℃に巾広い吸熱帯, 310℃と400℃にかなり顕著な発熱ピーク, 600℃～750℃の間に巾広い発熱帯及び765℃に小さい発熱ピークがある。

複合交差板構造 図1-18 : ウチムラサキの内殻層

100℃前後の吸熱帯, 300℃～400℃にかけていくつかの小さい発熱ピークをもつ発熱帯, 600℃～750℃の間に巾広い発熱帯及び795℃の小さい発熱ピークである。

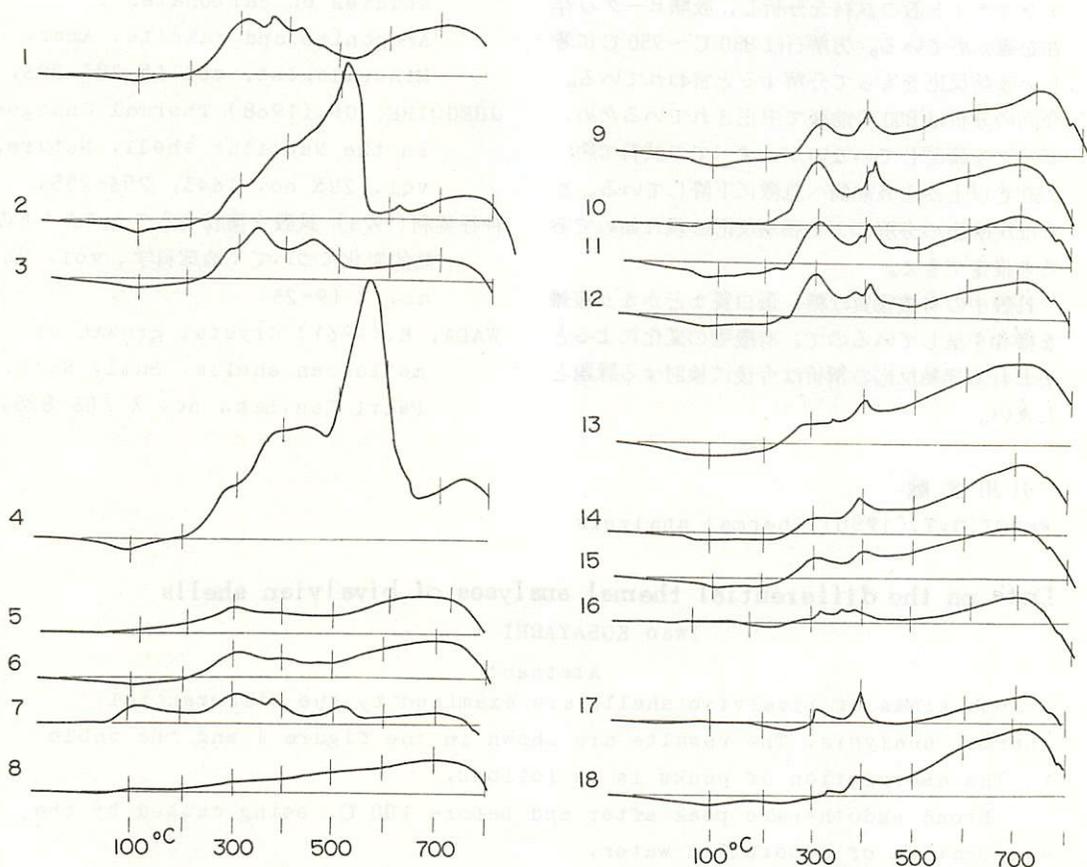
結果を総合すると,

1. 100℃の前後に巾広い吸熱帯がある。
2. 250℃～500℃の間に発熱帯があり, その中に約300℃, 400℃の温度で, 巾広い或いはやや鋭いピークをみることが多い。
3. 600℃～800℃の間に約700℃を頂点とする巾広い発熱帯がある。
4. アラゴナイトの殻の多くは750℃～800℃の間に小さい発熱ピークがある。

Table 1 Materials

Species	Layer	Morphological Type	No. of fig. 1
Mytilus coruscus	O	fibrous prismatic st.	1
	I	nacreous st.	9
Pinctada maxima	O	prismatic st.	4
P. martensii	I	nacreous st.	10
Anomia sp.	L	foliated st.	7
Atrina pectinata	O	prismatic st.	3
	I	nacreous st.	12
Pinna attenuata	O	prismatic st.	2
	I	nacreous st.	11
Chlamys nobilis	O	foliated st.	6
Patinopecten yessoensis	O	foliated st.	5
P. tokyoensis*	O	foliated st.	8
Meretrix meretrix lusoria	O	crossed lamellar st.	16
Dosinia japonica	O	composite prismatic st.	13
	I	homogeneous st.	17
Saxidomus purpuratus	O	crossed lamellar st.	14
	I	complex crossed lamellar st.	18
Spisula sachalinensis	O	crossed lamellar st.	15

* Fossil O:outer shell layer I:inner shell layer L:left valve



第1図 貝殻の示差熱分析結果(番号は第1表を参照)

5. 750℃付近から吸熱側へ急激に下降する。

6. 特徴的な曲線型を示すものとしては、ハボウキとシロチョウガイの稜柱構造のパターン、真珠構造のパターン、エゾホタテとヒオウギの葉状構造のパターン、ウチムラサキとホッキガイの交差板構造のパターンなどをあげることができる。これらは250℃～500℃の間の曲線の形に差異があることが多い。

IV 考察

和田(1961)はアコヤガイの外殻層(稜柱構造)と内殻層(真珠構造)の示差熱分析をおこない、250℃～550℃の間に巾広い2つのピークをもつ発熱帯と920℃に鋭い吸熱ピークとがあることを示し、両層では基本的にかわる点がないとのべている。今回の分析結果によると、両層は共通した点もあるが、曲線の形やピークの位置でかなりの違いがみとめられる。構造形態型と関連させると、示差熱曲線の形について共通する点が多いとともに、形態型の間にも異なる点もある。

発熱、吸熱ピーク或いは帯が示す物質変化の内容を実験的に確かめるに至らなかったため、和田(1961)の結果を参考にして考察してみる。

100℃前後の吸熱帯は付着、吸着水の蒸発による吸熱反応であると推定できる。250℃～500℃の間にみられる発熱帯は、和田が指摘する、貝殻の有機物質の分解・燃焼による発熱反応の緩和であろう。ハボウキとシロチョウガイにみられる500℃～600℃の間にある大きな発熱ピークの原因は、やはり有機物質の変化によると思われる。600℃以上の発熱帯は機械的な誤差による疑いもあるけれども、Gregoire(1968)による貝殻の加熱実験結果からみると、有機物質の燃焼が原因である可能性も大きく残されている。

アラゴナイトは470℃付近において方解石への移転による吸熱ピークをもつが(Faust, 1950)、今回の場合にはそのピークが有機物の大きい発熱のために隠されたものと判断される。和田(1961)は貝殻を H_2O_2 処理することで、有機物を除いた

アラゴナイト殻の試料を分析し、吸熱ピークの存在を確かめている。方解石は 850℃～950℃に著しい吸熱反応をもって分解すると言われている。今回の分析は 800℃前後で中止されているため、ピークを確認していないが、すべての試料で約 750℃以上から吸熱側へ急激に下降している。これは炭酸塩の分解による吸熱反応の現れ始めであると推定できる。

貝殻中の有機物質は糖、蛋白質などかなり複雑な様相を呈しているため、有機物の変化によると思われる発熱反応の解析は今後検討する課題としたい。

引用文献

FAUST, G. T. (1950) Thermal analysis

studies on carbonates I

Aragonite and calcite. Amer. Mineralogist, vol. 35, 207-223.

GREGOIRE, Ch. (1968) Thermal Changes in the Nautilus shell. Nature, vol. 203, no. 1643, 253-255.

神谷英利 (1973) 貝殻を構成するアラゴナイトの熱的变化について. 地球科学, vol. 27, no. 1, 19-23.

WADA, K. (1961) Crystal growth of molluscan shells. Bull. Natl. Pearl Res. Lab., no. 7, 703-828.

Data on the differential thermal analyses of bivalvian shells

Iwao KOBAYASHI

Abstract

Some kinds of bivalvian shells are examined by the differential thermal analysis. The results are shown in the figure 1 and the table 1. The description of peaks is as follows.

1. Broad endothermic peak after and before 100℃, being caused by the evaporation of adsorption water.
2. Exothermic zone between 250℃ and 500℃ with broad or sharp peaks at about 300℃ and 400℃, by the total of exothermic reactions due to the disintegration and combustion.
3. Broad exothermic zone between 600℃ and 800℃ with the maximum point of about 700℃, may be by the combustion of organic matters.
4. Small exothermic peak between 750℃ and 800℃ in most of aragonite shell.
5. The endothermic reaction rapidly and seriously occurs above 750℃, by the decomposition of calcite.
6. The endothermic peak due to the transformation from aragonite into calcite can not be recognized, because the peak is superimposed by strong and broad exothermic zones.
7. Each thermal curve of the prismatic layer, the crossed lamellar layer and so, in characteristic, mostly differing at the pattern between 250℃ and 500℃.