

加熱処理した貝殻におけるアラゴナイトからカルサイトへの変化と、有機ちっ素量の測定

神 谷 英 利*

はじめに

筆者はこの2, 3年, 化石化作用に関する問題についておもに二枚貝を対象として検討を進めてきた。そのうち, 化石の二枚貝についての観察の結果は, 化石研究会第47回例会で報告し, 会員の方々からいろいろと, ご批判をいただいた。これとあわせておもに, 現生の貝殻試料について, 加熱処理を行ない貝殻の内部構造や鉱物組成, その他の変化について観察を行なったので, その一部をここに報告する。

なお, 貝殻の内部構造の変化については, おもに顕微鏡による観察を行なって, いくつかの興味ある事実をみいだしたが, それについては別の機会に報告することとし, 今回は鉱物組成と有機物の変化についてのみ報告する。

試料と方法

アラゴナイトからなる貝殻構造をもつ試料をえらび, そのカルサイト(方解石)への変化をみた。試料は次の通りである。

Glycymeris albolineata (現生, 死殻)

Anadara subcrenata (現生, 死殻)

産地: 東京湾, 貝殻構造はともに外層が交叉板構造, 内層が複合構造。

Pinctada martensii (現生, 死殻)

産地: 志摩半島英虞湾, 貝殻構造: 外層は稜柱構造でカルサイト, 内層は真珠構造でアラゴナイトであるため, 外層を削りとり内層のみにして用いた。

それぞれの貝殻試料を, 約1cm四方の大きさに切断し, そのまま磁性ルツボに入れ, さらに電気炉に入れて, 所定の温度で, いろいろな時間, 加熱した。加熱温度は, 200℃, 300℃, 400℃とした。

加熱した試料は, 一部を内部構造の観察のために, 樹脂に包埋し, 一部をX線分析および有機分析用に使用した。

X線分析は, ディフラクトメーターにより, 有機ちっ素の測定はミクロ・ケルダール法(田崎, 1967)によった。

結 果

1) アラゴナイト質からカルサイト質への変化
各温度における加熱時間と, 加熱により生じた

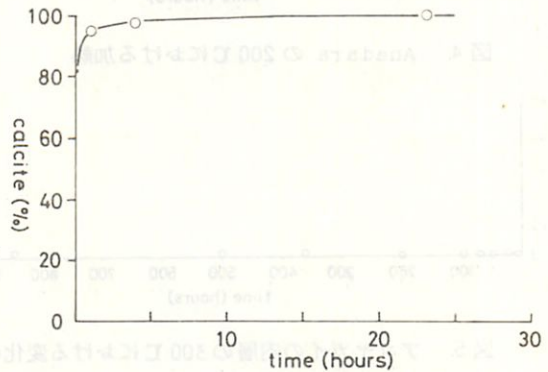


図1. *Glycymeris* の400℃における加熱

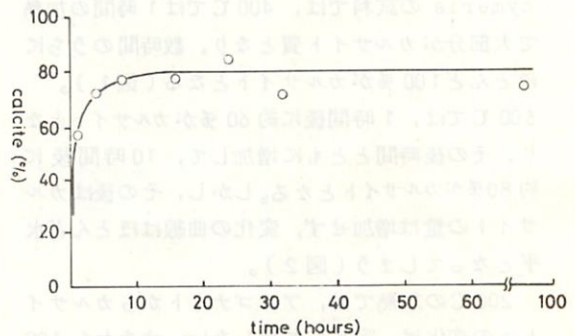


図2. *Glycymeris* の300℃における加熱

* 東京教育大学理学部地鉱教室

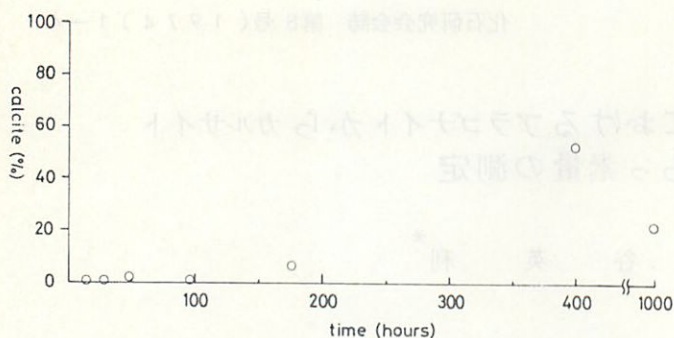


図3. Glycymeris の200℃における加熱

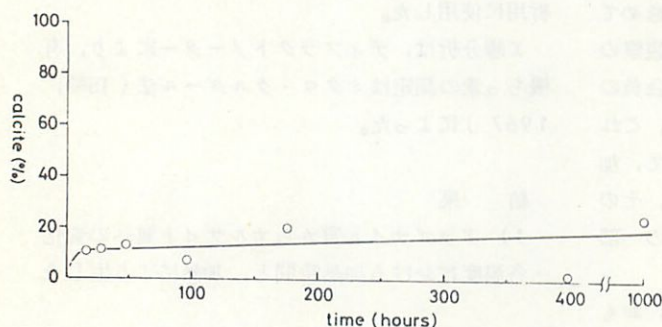


図4. Anadara の200℃における加熱

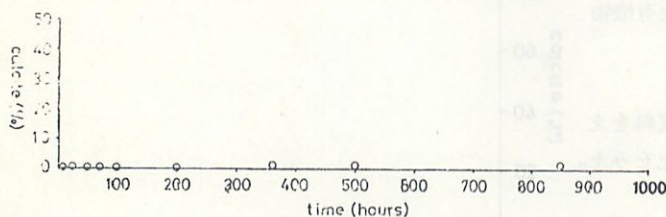


図5. アコヤガイの内層の300℃における変化の様子

カルサイトの量の関係を図1～図5に示す。Glycymeris の試料では、400℃では1時間の加熱で大部分がカルサイト質となり、数時間のうちにほとんど100%がカルサイトとなる(図1)。300℃では、1時間後に約60%がカルサイトとなり、その後時間とともに増加して、10時間後に約80%がカルサイトとなる。しかし、その後はカルサイトの量は増加せず、変化の曲線はほとんど水平になってしまう(図2)。

200℃の加熱では、アラゴナイトからカルサイトへの変化は、容易に進行しない。すなわち、100時間で2～3%、175時間で10%以下、1000時間加熱した後も約25%である。この値は、300℃

の場合にくらべて、はるかに小さい(図3)。

Anadara subcrenata の試料を、200℃で加熱した場合の変化は、図4の通りである。10～20時間でカルサイトが約10%となっている。

Pinctada martensii の内層を300℃で加熱した場合の結果を図5に示す。これから明らかなように、アラゴナイトからカルサイトへの変化は極めて少なく、約800時間加熱した後も、カルサイトが約2～3%にすぎない。これは、Glycymeris における場合にくらべて、はるかに少ない値である。

2) 有機ちっ素量の変化

上述の加熱試料について、有機ちっ素の量を測定して比較した。その結果は、図6～図9に示す通りである。すなわち、300℃の加熱では、時間とともにちっ素の量は減少する。ただし、一定時間をすぎると、あまり減少はしなくなる。これは、Glycymeris, Pinctada とも同様である。200℃の加熱では、1000時間の加熱でも、ほとんどちっ素量の減少は認められない。

考 察

1) アラゴナイトからカルサイトへの変化のパターン

アラゴナイトは不安定な鉱物で、

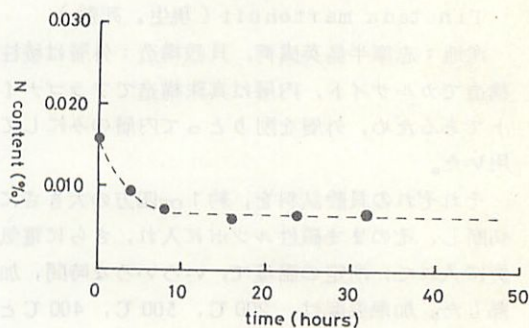


図6. 300℃で加熱した Glycymeris 中のちっ素量の減少

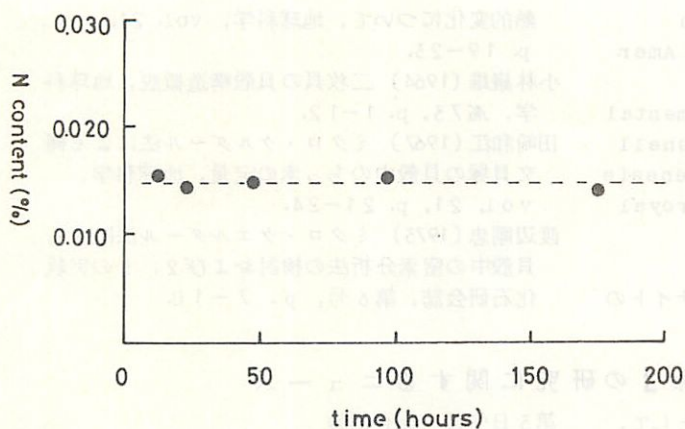


図8. Anadara を 200 °C に加熱したときのちっ素量の变化

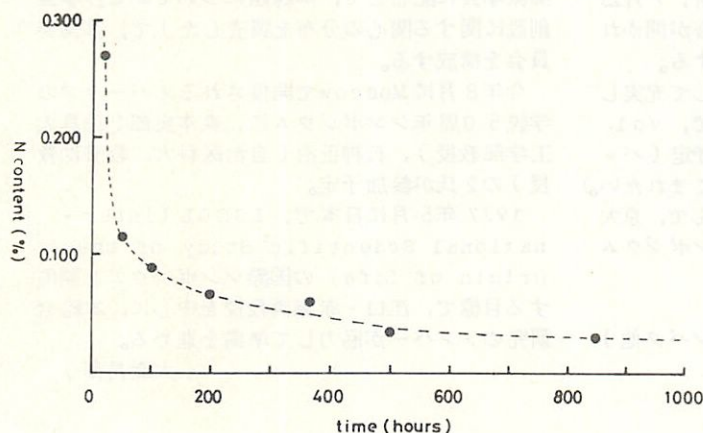


図9. Pinctada の内層を 300 °C で加熱した時のちっ素の減少

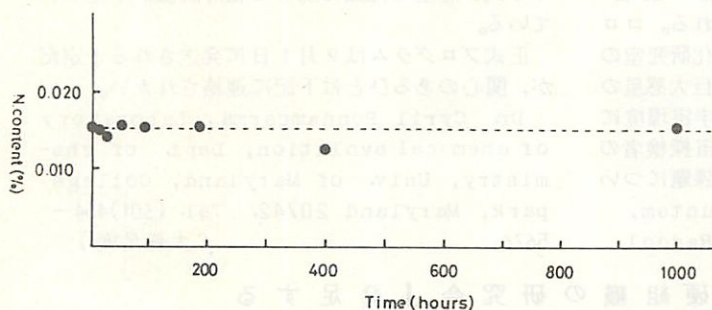


図7. 同上 (200 °C の場合)

加熱その他の原因で、安定なカルサイトに転移する。その条件については、いろいろ実験的研究が行なわれている (BISCHOFF, 1968 他)。また神谷 (1973) は、貝殻を粉末にして、加圧加熱条件下でその変化をみた。

今回の処理では、Glycymeris で 300 °C で一

定時間のうち、カルサイトへの変化がほとんど停止することが認められたが、これは今後、検討されるべき問題を含むと思われる。また、200 °C での加熱で、Glycymeris と Anadara では、同一条件での加熱にもかかわらず、Anadara の方がカルサイトへの変化がやや大きい。これが種のちがいによる貝殻の性質 (貝殻構造は同じだが、鉱物単位の大きさなどは異なる) によるものか、どうかはまだ判らない。

さらに、Pinctada の内層は、きわめて熱的に安定であることが言える。Gregoire (1968) は、Pinctada の内層と同じ真珠層からなる Nautilus (オウムガイ) について加熱実験をして非常に熱的に安定だとのべている。真珠層はアラゴナイトでできているが、Glycymeris の交叉板構造とは、貝殻内部の鉱物粒子の配列などが非常に異なっている (小林, 1964)。このようなちがいが、おそらく熱的な安定性にも関係していると思われるが、くわしくは今後の問題である。

2) ちっ素の減少とカルサイトへの変化との関係

Glycymeris と Anadara では、カルサイトへの変化とちっ素の減少とは、関係をもっているように思われる。200 °C では、かなりの時間熱しても減少はなく、曲線はほとんど水平である。

300 °C で Glycymeris の場合、すぐに一定量 (現生の約 60% の値) になると減少がとまり水平な曲線になる。これは、カルサイトへの変化が、一定量でストップするのと、よく対応している。渡辺 (1973) も、加熱による貝殻中のちっ素量の変化について検討を行ない、かなりの高温まで、有機物が保存されるとしている。また、田崎 (1967) による縄文貝塚の貝のちっ素測定の結果とも、よくそのパターンが類似している。

以上のように、変化のパターンを比較すると、鉱物質の変化と、有機物の変化が、相関していることが明らかだが、くわしくは今後さらに検討したい。

文 献

Bischhoff, J. L. and W. S. Fyfe (1968)

Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem. *J. Amer. J. Sci.*, vol. 266, p. 65 - 79.

Gregoire, J. et al (1968) Experimental alteration of the Nautilus shell by factors involved in diagenesis and metamorphism. Pt. 1 *Inst. royal Sci. Nat. Belg. Bull.*, vol. 44, p. 1 - 69.

神谷英利 (1973) 貝殻を構成するアラゴナイトのニュース

熱的变化について, 地球科学, vol. 21, p. 19-23.

小林巖雄 (1964) 二枚貝の貝殻構造概説, 地球科学, 73, p. 1-12.

田崎和江 (1967) ミクロ・ケルダール法による縄文貝塚の貝殻中のちっ素の定量, 地球科学, vol. 21, p. 21-24.

渡辺剛忠 (1973) ミクロ・ケルダール法による貝殻中の窒素分析法の検討および2, 3の実験化石研会誌, 第6号, p. 7-10.

「生命の起源」の研究に関するニュース

今堀宏三氏 (阪大教養教授) を代表者として, 「地球上における生命の起源および原始生命体に関する総合研究A」が, 今年度から実施されることになった。7月9日京大原子炉実験所, 7月23日東大理学部生化学教室で研究打合せ会が開かれたが, そこで話題になったことを紹介する。

機関誌 *Viva origino* を連絡誌として充実していく。現在 vol. 2, 2. 2. を校正中で, vol. 3, 2. 1. を10月末に, 2. 2. を来春に発刊予定 (バックナンバー等の希望者は, 大森迄申しこめたい)。

11月中旬~12月中旬の3日間を選んで, 京大原子炉実験所で, 総研課題についてシンポジウムを開催する。

- 第1日午後 放射線と生命
- 第2日午前 代謝系の成立 (核酸・タンパク他)
- 第2日午後 細胞の成立
- 夜 懇親会
- 第3日午前 進化とは何か

第3日午後 総合討論

「生物の起源と進化」に関する学会の創設準備を始める。そのため, 趣意書を8月末迄に作成し, 関係学会に配布して, 本課題についておよび学会創設に関する関心の分布を調査した上で, 準備委員会を構成する。

今年8月にMoscowで開催されるオパーリンの学説50周年シンポジウムに, 森本史郎 (徳島大工学部教授), 石神正治 (自治医科大, 教養助教授) の2氏が参加予定。

1977年5月に日本で, ISSOL (International Scientific Study of the Origin of Life) の国際シンポジウムを開催する目標で, 江口・赤堀両教授を中心に, 本総合研究のメンバーが協力して準備を進める。

(大森昌衛)

巨大惑星の化学進化に関するコロキウム

表題のコロキウムが, 今年の10月23-26日の4日間, メアリーランド大学で催される。コロキウムのCombinorは同大学の化学進化研究室のボナンペルマ教授で, その内容は「巨大惑星の惑星学」, 「巨大惑星の化学」, 「極宇宙環境における生命物質存在の可能性」, 「宇宙探検者の報告」が予定されている。この4つの課題について, T. Gehrels, R. Gody, D. M. Huntem, M. B. McElroy, T. Owen, S. T. Rasool

の6氏が惑星の知識に関する招待講演が予定されている。

正式プログラムは9月1日に発送される予定だが, 関心のあるひとは下記に連絡されたい。

Dr. Cyril Ponnamperna, Laboratory of chemical evolution, Dept. of chemistry, Univ. of Maryland, College park, Maryland 20742. Tel. (301) 454-5676 (大森昌衛)

新潟に「硬組織」の研究會」発足する

「カルシウム代謝・硬組織研究會」が新潟大学の医学・歯学部解剖, 整形外科, 病理教室の人を中心につくられた。その第1回例会が去る7月15日にもたれ, 日本歯科大学, 農学部, 近在の病院から約40名の参加者があり, 10席の報告がなされた。

カエル表皮の水受容器におけるCa²⁺イオンの役割, 形成期骨端軟骨におけるCa⁴⁵の取込み, 山羊骨軟症骨の組織学的研究, その他臨床からの報

告もあり, 治療法などについての討論もおこなわれた。#玄米ミルク#使用によるビタミンD欠乏性くる病の報告が小児科の先生からなされたのが印象に残っている。

今後, 年3回の例会をもち, 要旨を雑誌「骨代謝」に掲載していく。

連絡先 新潟大医学部整形外科 高橋栄明氏 (小林巖雄)