

アコヤ貝稜柱層の鉱物学的評価 - 生体高分子を含んだ calcite 結晶の特徴 -

Mineralogical characterization of calcite in the prismatic layer of pearl oyster

奥村 大河 [1]; 鈴木 道生 [2]; 長澤 寛道 [3]; 小暮 敏博 [4]

Taiga Okumura[1]; Michio Suzuki[2]; Hiromichi Nagasawa[3]; Toshihiro Kogure[4]

[1] 東大・理・地惑; [2] 東大・農・応生化; [3] 東大・農・生科; [4] 東大・理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Science, Univ. of Tokyo; [2] Applied Biological Chemistry, The University of Tokyo; [3] Agricultural and Life Sciences, Univ. of Tokyo; [4] Earth and Planetary Sci., Univ Tokyo

生体鉱物の多くは純粋な無機結晶ではなく、その結晶内にある程度の量のタンパク質などの生体高分子を含んでいる。これにより生体鉱物にはその形態や機械的性質に、無機的な鉱物には見られない特徴が現れる。今回我々は分子生物学的に最も多くの研究が行われており、真珠養殖に使われるアコヤ貝 (*Pinctada fucata*) の稜柱層 (外層) を構成する calcite (CaCO_3) を様々な手法で調べ、そこに含まれる生体高分子がどのような結晶学的特徴を誘導しているかを調べた。

まず TG-DTA 分析の結果、稜柱層の calcite (c 軸を高さ方向とする平均径数十 μm の柱状結晶で、表面を覆う有機基質はすべて次亜塩素酸で取り除いたもの) は、結晶内に約 2 wt.% の有機基質を含むと見積もられた。また EDTA で表面を軽くエッチングすることにより、稜柱層が厚くなるとその上部表面には不規則な曲線の粒界が観察されるようになる。高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 観察では、この粒界に有機膜の存在は確認されなかった。この表面を電子後方散乱回折 (EBSD) で解析すると、この粒界で結晶は 15° 程度方位を変化させていた。またこの粒界で区画された結晶内でも、数 $^\circ$ の連続した方位の変化が起きていた。一方貝の形成初期の薄い稜柱層の表面ではこのような粒界は見られないが、EBSD 解析により結晶内で最大 25° 程度、その方位が連続的に変化していることが明らかになった。またこの柱状 calcite の粉末 X 線回折 (XRD) におけるピーク半値幅の拡がりには、結晶子サイズとともに格子歪み (D/d) の寄与が大きいことが明らかになった。TEM 像ではこのような格子歪みに対応すると考えられる高密度な "まだら" なコントラストが観察された。

このような結果よりアコヤ貝稜柱層の結晶内高分子は、calcite 内の格子歪みとそれに伴う結晶方位分布を引き起こし、さらには結晶が成長する過程で柱状結晶内にあらたな結晶粒界を誘導すると考えられる。