

陸生甲殻類オカダンゴムシの外骨格における炭酸カルシウムの結晶学的解析 Crystallographic analyses of exoskeletal calcium carbonate in *Armadillidium vulgare* (Crustacea, Isopoda)

横尾 直樹^{1*}, 磯部 雅子¹, 鈴木 道生¹, 長澤 寛道², 小暮 敏博¹

YOKOO, Naoki^{1*}, Masako Isobe¹, SUZUKI, Michio¹, Hiromichi Nagasawa², KOGURE, Toshihiro¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学, ² 東京大学大学院農学生命科学研究科

¹Earth & Planetary Science, Univ. Tokyo, ²Agricultural & Life Sciences, Univ. Tokyo

炭酸カルシウム (CaCO₃) は、軟体動物や節足動物、棘皮動物など非常に多くの生物で見られる代表的な生体鉱物として盛んに研究が行われている。従来、生体鉱物としての炭酸カルシウム結晶は過飽和の溶液から析出しているものと考えられてきた。しかしながら近年では、一部の種においてその前駆体として非晶質炭酸カルシウム (ACC) が存在し、ACC から結晶に転移することが示唆されている。しかしながら、前駆体としての ACC の存在を明確に示した例はあまり見られない。本研究では、先行研究より ACC を前駆体とした結晶性炭酸カルシウム (カルサイト) が含まれると考えられるオカダンゴムシ *Armadillidium vulgare* を対象とし、その結晶学的特徴について X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子後方散乱回折 (EBSD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) などを用いて調べた。TEM 試料作製は集束イオンビーム装置 (FIB) で作製した。

FIB-TEM の観察結果から、オカダンゴムシの外皮 (exocuticle) の最外層 (distal layer) は厚さ約 0.5 μm、幅数 μm の板状のカルサイト単結晶で形成されていることが確認された。SEM-EBSD を用いて最外層のカルサイトを外皮表面から解析したところ、表面に見られる鱗片状の領域が一つの単結晶であることが示唆された。また、カルサイトの c 軸は概ね頭部 - 尾部の方向に配向しているが、ほぼ外皮表面に平行なものから 50° 程度立っているものも存在しており、結晶方位は完全に制御されていない可能性が示された。一方その下部の厚さ 5 μm 程度の遷移層 (transition zone) には細粒なものから最大で直径 0.5 μm 程度の紡錘状結晶が形成されており、電子回折パターンからカルサイトであることが確認された。このカルサイトは、最外層のものとは明らかに形態や特徴が異なっており、これは形成過程の違いに起因すると考えられる。そしてその下部の内皮 (endocuticle) では、電子回折パターンや元素分析の結果からカルサイトではなく ACC が存在することが示唆された。TEM での X 線組成分析の結果、最外層のカルサイトにはリン (P) などの ACC の安定化要因とされる元素が全く含まれなかったが、遷移層ではリンの存在が確認され、ACC が含まれる内皮では、かなりのリンが検出された。これらの結果から、外皮最外層のカルサイトは体液から有機基質上に直接結晶が析出したものであり、外皮遷移層のカルシウムは ACC から結晶成長したものであることが考えられる。また内皮では ACC の安定化につながる元素を十分保持しているため、カルサイトへの転移が起こらないと考えられる。

キーワード: カルサイト, 非晶質炭酸カルシウム, SEM-EBSD, FIB-TEM, 相転移

Keywords: calcite, ACC, SEM-EBSD, FIB-TEM, phase transition