

# 生物起源あられ石における Na 置換による格子定数変化

奥村 大河\*, 吉村 真裕, 小暮 敏博 (東大・院理)

## Variation of lattice constants with Na substitution in biogenic aragonites

Taiga Okumura\*, Masahiro Yoshimura, Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo Sci.)

Lattice constants of many biogenic aragonites are known to be different from those of abiogenic ones. To reveal the origins of the differences, we measured the lattice constants of 14 biogenic and five abiogenic aragonites. Axial ratios ( $a/b$  and  $c/b$ ) of terrestrial molluscan shells (land snails) were similar to those of abiogenic aragonites, however, marine molluscan shells showed the largest axial ratios, followed in order by brackish- and fresh-water molluscan shells. The aragonites with larger axial ratios showed a higher concentration of Na. Furthermore, the axial ratios of a marine molluscan shell decreased and became comparable to those of abiogenic aragonites by heating at 250°C. Na was homogeneously distributed inside the crystals before heating, whereas it was diffused out of the aragonite crystals and locally concentrated after heating. These results infer that variation of the lattice constants in biogenic aragonites is caused by the substitution of Na<sup>+</sup> for Ca<sup>2+</sup>.

多くの生物起源あられ石は非生物起源のものとは異なる性質を持つと考えられている。特に、直方晶系 ( $Pmcn$ ,  $a < c < b$ ) における軸率 ( $a/b$  および  $c/b$ ) が生物起源あられ石では大きいという報告があり、この原因は結晶内に含まれる有機分子に起因する格子歪みであると提唱された (Pokroy *et al.*, 2007)。しかし、この先行研究で調べたのは海水生の3種の軟体動物貝殻のみであり、生物起源のあられ石に普遍的な特徴であるかは不明である。また、無機結晶に含まれる有機分子が軸率の変化を起こす機構も明らかでない。本研究では、非生物起源のあられ石5種 (鉱物及び合成)、陸生の貝殻3種、淡水生の貝殻4種、汽水生の貝殻1種、海水生の貝殻6種 (貝殻はすべて軟体動物門) のあられ石について、格子定数変化とその原因について調べた。

粉末 X 線回折により各試料の格子定数を測定した結果、非生物起源あられ石からの軸率のずれは、陸生 < 淡水生 < 汽水生 < 海水生の貝殻の順であった。また、Na の含有

量が多いほど軸率が大きかった (概して  $b$  軸は変化しないか短くなり、 $a$  軸と  $c$  軸が長くなる)。よって、格子定数変化の原因は Na<sup>+</sup> による Ca<sup>2+</sup> の置換が関係していることが推測された。次に、海水生のアワビ (*Haliotis discus*) の貝殻真珠層を 250°C で加熱すると、軸率が小さくなり非生物起源あられ石と同等な値になった。加熱前後の貝殻の元素分布を走査透過電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型 X 線検出器により調べると、加熱前は Na が結晶内に均一に分布していたのに対し、加熱後は結晶のほとんどの領域でその濃度が減少し、局所的に濃集していた。これは結晶中に固溶していた Na が加熱によって結晶格子から抜けたことを示す。以上から、生物起源あられ石に特徴的な格子定数は、Ca<sup>2+</sup> を置換した Na<sup>+</sup> によって誘起されると考えられる。これに伴う電荷の補償のため、海水中の 1 価の陰イオンが O<sup>2-</sup> を置換していると推測される。Cl はほとんど検出されないことから、OH<sup>-</sup> による置換の可能性が考えられる。

Keywords: biogenic aragonite, sodium, lattice constant, axial ratio, biomineralization

\*Corresponding author: okumura@eps.s.u-tokyo.ac.jp