

# 誕生石の鉱物科学

## — 6月 真珠 (2) —

奥山康子<sup>1)</sup>

6月の誕生石「真珠」について昨年は、生物が作り出す生体鉱物という点と、本来は不安定なあられ石がなぜか沈殿するという、2つのミステリアスな要素の上に成り立っていることを紹介しました。あられ石に限らず鉱物が形を成すまでには、まず鉱物の核が作られ、次いでそれが結晶成長するプロセスをたどります。石灰華を伴う温泉水は、構成鉱物である方解石あるいはあられ石に対して過飽和であり、飽和Ca濃度の違いはわずかでした。したがって、鉱物形成の始まりである核形成の段階であられ石の核ができれば、方解石ではなくあられ石が沈殿する可能性があります。鉱物の核形成と結晶成長は多くの要因に影響され、真珠のような生体鉱物の場合は生物特有の働きが重要と予想されますが、まずは水溶液からの無機的なあられ石の形成を見ていきましょう。

斜方晶系の鉱物であるあられ石は、いかにもそれらしい形の柱状結晶が3個、束のように集まって、一見六角柱のような結晶(三連晶)を成すことがあります(第1図)。では、第2図の鉱物は何でしょうか？ あられ石三連晶と同じように見えますね。しかしこれはあられ石ではありません。炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>(あられ石や方解石)のCaをSrに置き換えた鉱物、ストロンチウムSrCO<sub>3</sub>です。あられ石同様、斜方晶系の鉱物です。2価の金属イオンM<sup>2+</sup>と炭酸

イオンが結びついた、一般式MCO<sub>3</sub>であらわされる鉱物は、金属イオンMのイオン半径により2種類の結晶構造をとることが知られています。Caよりイオン半径の大きいSrやBaの炭酸塩は斜方晶系のあられ石型に、Caより小さいMgやFeの炭酸塩は三方晶系の方解石型の結晶構造に限られます。境界であるCaには、両方の結晶系の鉱物が存在します。

仮に、炭酸カルシウムの沈殿が起きる条件下で、炭酸ストロンチウム—ストロンチウム石—の核ができたならどうなるでしょうか？ 過飽和で存在する炭酸カルシウムは、あられ石型の炭酸ストロンチウムの核を土台に成長し、あられ石として沈殿しないでしょうか？ こういったあられ石の形成機構はすでに論じられていますが、私はCO<sub>2</sub>地中貯留研究の一環として大阪府南部、和泉山脈地域の炭酸塩鉱物脈の研究で、あられ石に微量のSrが含まれることを見つけ、この説がもっともらしく思えるようになりました。和泉山脈地域は、CO<sub>2</sub>地中貯留で鉱物固定を論じるときに話題となる鉱物「ドーソン石」(奥山, 2014)が、日本で初めて報告された場所です。この産地のドーソン石はあられ石とともに晶出し、これらに引き続いて方解石が形成されています。ここであられ石にはごく微量のSrが含まれていたのに対し、方解石にはそれは見当たりませんで



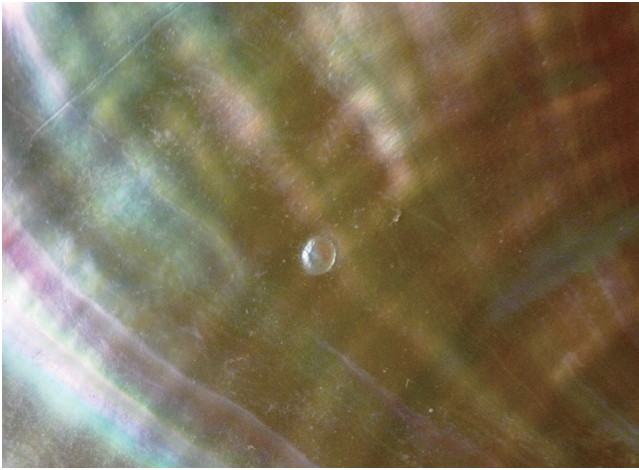
第1図 群生するあられ石三連晶。モロッコ産。画面横幅が約4 cm。



第2図 群生するストロンチウム石三連晶。イギリス産。画面横幅が約4 cm。

1) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード：宝石、誕生石、真珠、あられ石、ストロンチウム石、核形成、微量成分、生体鉱物、たんばく質



第3図 あわびにできた小さな半球状真珠(画面中央)。径2mm弱。画面横幅が約2cm。

した。この関係は、微量のSrが炭酸カルシウムとしてのあられ石の沈殿を助けた可能性を示唆します。詳しくは Okuyama and Take (2011) をご覧ください。

より広く見られる温泉に伴うあられ石石灰華の形成機構で、現象論的に本ボシ(?)と目されるのはMgです。たとえば大分県長湯温泉はMgが大量に存在する温泉として有名で、この水は主要溶存成分であるMgとNaから商品名をとったミネラルウォーターとして店頭に並んでいます。温泉水は1リットルあたり最大350mgものMgを含み、Naの溶存量をしのぎます。そしてこの温泉のいたるところにできている炭酸カルシウム沈殿物は、方解石ではなくあられ石なのです。こんなところならさもありなんと思ってしまう。石灰華だけではなく、実験室で何かの用途に人工的なあられ石型炭酸カルシウムがほしい場合にも、溶液に少量のMgを添加して沈殿を得ることがあります。

SrにせよMgにせよ、わずかな化学的擾乱で安定な方解石ではなくあられ石を沈殿させることができるのは、水溶液での両者の飽和度が近接するからなのでしょう。鉱物の核形成、結晶成長および組織形成の速度論では、鉱物形成の場のちょっとした差異—微量成分や水溶液の攪拌など—が、沈殿する鉱物の種類や形態に影響することもあるのです。

無機的なあられ石形成に対して、生体鉱物としてのあられ石—真珠—の形成メカニズムについては、真珠に特有のたんぱく質に注目した研究が進んでいます。真珠は本来、貝が身内に入り込んだ異物から軟らかい自身の体を守るために、貝殻の最も内側の層と同じ物質を形成して異物を守るみこんだものでした(第3図)。真珠には炭酸カルシウムに加え、必ず2%ほどのたんぱく質が存在することが、1960年代には知られていました。貝殻や真珠の真珠層で

は、平たいブロックのようなあられ石の結晶に対して、それらを接着し積みあげるセメントのような格好で、たんぱく質が分布することが知られています。

東京大学の長澤寛道氏の研究グループは、アコヤガイの真珠層からあられ石結晶に特異的に結合する新しいたんぱく質Pifを同定しました。そのうえで、このたんぱく質の形成に関する遺伝子が働かないようにした(ノックダウン)貝を使った実験を行い、問題のたんぱく質が真珠層の形成に欠かせないことを確かめました(Suzuki *et al.*, 2009)。Pifはアコヤガイの外套膜から分泌され、成長しつつある真珠層の有機質基質に結合する役割と、炭酸カルシウムを濃縮する役割を持つとされています(詳しくはwebページを参照：<http://www.a.u-tokyo.ac.jp/topics/nagasawa090813> 2014/05/09 確認)。

では、このたんぱく質が濃縮した炭酸カルシウムはなぜ方解石ではなくあられ石になるのでしょうか？これはまだ謎のようです。炭酸カルシウムを濃縮する際に何らかの微量元素があられ石の核形成を促すのかもしれないし、たんぱく質の立体構造が $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{CO}_3^{2-}$ イオンをあられ石の形成に都合よく配置するのかもしれない。真珠のあられ石形成と生体物質の関与を解明するには、関係する物質の構造解析などサブ・ナノレベルの研究が必要なのでしょう。真珠のような生体鉱物の科学は、現代鉱物科学の先端分野の1つです。この分野でも、日本の研究が世界をリードしてほしいものです。なにしろ生体鉱物の商業的生合成である真珠養殖は、日本発祥の技術なのですから。

## 文 献

- 奥山康子(2014)  $\text{CO}_2$  鉱物固定のナチュラル・アナログにあたる鉱物脈。GSJ地質ニュース, 3, no. 5, 表紙および目次(表紙説明)。
- Okuyama, Y. and Take, S. (2011) Dawsonite-aragonite association in the Cretaceous Izumi Group, SW Japan: evidence of  $\text{CO}_2$ -rich fluid invasion in the strata of classical study. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **106**, 79–84.
- Suzuki, M., Saruwatari, K., Kogure, T., Yamamoto, Y., Nishimura, T., Kato, T. and Nagasawa, H. (2009) An acidic matrix protein, Pif, is a key macromolecule for nacre formation. *Science*, **325**, 1388–1390. DOI:10.1126/science.1173793.

OKUYAMA Yasuko (2014) Mineralogical science of birthstones — June; Pearl, part 2 —.

(受付: 2014年5月9日)