

論文審査の結果の要旨

氏名 向井 広樹

本論文は4章からなり、各章はそれぞれ下記の内容に関して述べている。

第1章 本学位論文の研究に関連した過去の研究、本研究で明らかにすべき課題、用いた試料及び実験手法の説明

第2章 軟体動物真珠層下部に形成される針状層 (fibrous layer) の微細構造

第3章 軟体動物真珠層を構成する霰石結晶の構造的特徴

第4章 軟体動物真珠層の積層構造の形成メカニズム (ミネラルブリッジモデルの再検証)

また各章の詳細と学問的価値は以下のようなものである。

第1章

軟体動物の真珠層は、板状の炭酸カルシウム結晶 (CaCO_3 , 多形は霰石) と薄い有機膜が互層した、高度に制御された有機-無機複合体となっており、生体鉱化作用 (バイオミネラリゼーション) の分野ではこれまで最も研究されてきたもののひとつである。しかしながらその構造や形成機構にはいまだ定説が定まらず、議論が続いている問題点がいくつかある。本章ではそのような問題点をレビューし、本学位論文で解決すべき課題を設定している。またそのために用いた試料や分析手法について記載している。これらは本学位論文の導入として適切なものであり、要領よくまとめられている。

第2章

本章では、真珠層の下部に存在する、針状の霰石結晶で構成される針状層 (fibrous layer) の微細構造を FIB-TEM 法を駆使して解析している。また比較として無機的に合成した針状霰石結晶についても解析を行い、その類似点を議論している。針状層内の霰石の c 軸配向は、霰石の c 軸に伸びた晶癖に起因する幾何学的選択 (geometrical selection) で起こり、また {110} 面と平行な方向に放射状に成長した層内の平面構造は無機的に形成した霰石にも見られるものであり、有機基質等の寄与は関係ないものであると結論づけている。これは、生体鉱物の様々な構造的特徴の要因を、安易に有機-無機間の相互作用をもとに議論すべきではないことを提案したものであると言える。

第3章

本章では、真珠層を構成する板状霰石結晶の構造について論じている。真珠層の板状霰石結晶は、例えば最近ではナノサイズの微結晶がその方位を揃えて集まった構造であるなどの新しい考えが提唱されており、その真偽を含めて信頼できる解析が必要と考えられていた。論文提出者は走査電子顕微鏡による板状結晶の正確な形状解析、電子後方散乱回折、さらに FIB によるひとつの板状結晶からの完全な平面試料の作製とその TEM 観察等の結果をもとに、板状霰石結晶はその形状

に関係なく、双晶密度の小さいほぼ完全な単結晶であることを示した。これは、その他の霰石の生体鉱物が概して大きな双晶密度をもつのに比べて、むしろ非常に特異的なものであり、おそらく真珠層内の板状結晶の形成メカニズムと深く関連しているものではないかと推論している。これらの結果は、FIBの平面サンプリングというこれまで行われなかった新しい手法とそのTEM観察で得られたものであり、真珠層を構成する板状霰石結晶の真の構造を示すことができた重要な成果と言える。

第4章

この章では、真珠層に見られる板状霰石結晶の積層構造がどのように形成されるかを、主にFIB-TEM法より得られた新しい観察結果をもとに論じている。過去の研究において、この板状結晶が積層した構造は、結晶に挟まれた有機薄膜に形成された穴から下部の結晶が“種結晶”としてつながっていくことにより、その多形と結晶方位が引き継がれるという“ミネラルブリッジモデル”が提唱されてきた。本研究では、その結晶方位の完全な引き継ぎをTEM菊池パターン解析によって示すとともに、成長初期の小さな板状結晶の直下を観察する試料をFIB法で作製し、これをTEM観察することにより、そこには常に0.5~1 μm程度の結晶の繋がりが存在することを見いだした。この“ミネラルブリッジ”は、従来提案されていた微小で高密度に存在するものとは異なっており、生体は何らかのメカニズムで結晶間有機膜の特定の箇所はこの大きな穴を形成することにより、巻き貝あるいは二枚貝特有の積層構造を形成していくことが示唆された。これもFIB-TEM法を駆使することによって初めて報告された成果であり、学問的に価値の高いものである。

また本学位論文の第3章は猿渡和子氏、長澤寛道氏、小暮敏博氏との共著論文を基としているが、いずれも論文提出者が主体となって研究を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上の理由により、向井広樹氏に博士（理学）を授与できると認める。