

化石骨中の微量成分に関する化学的研究(第2報) : 水中のフッ素イオンおよびマンガン(II)イオンの化 学物質(骨の化学成分)への濃縮についての模式実験

その他(別言語等) のタイトル	The Chemical' Investigations of the Minor Constituents in the Fossil Bones (2) : The Model Experiments on the Concentration of the Fluorine and Manganese to the Chemical Substances
著者	下田 信男, 遠藤 信也, 井上 守明, 尾崎 博
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	4
号	3
ページ	831-835
発行年	1964-06-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/3217

化石骨中の微量成分に関する化学的研究 (第2報)

水中のフッ素イオンおよびマンガン(II)イオンの化学物質
(骨の化学成分)への濃縮についての模式実験

上田信男・遠藤信也*
井上守明*・尾崎博**

The Chemical Investigations of the Minor Constituents in the Fossil Bones. II

The Model Experiments on the Concentration of the Fluorine
and Manganese to the Chemical Substances.

Nobuo Shimoda, Shinya Endo, Moriaki Inoue
and Hiroshi Ozaki

Abstract

The mechanism of the concentration of the fluorine and manganese to the chemical substances like bone is reported. When the mixture ($\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{PO}_4)_2$) was immersed in the dilute fluoride and manganous solution for 200 days, both ions were concentrated in the same way. When the isotope Mn was added in the CaCO_3 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ suspended solution with carrier, the activity was detected only in the $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$.

I. 緒 言

地下に埋没している骨は周囲から種々の元素をとりいれたり、あるいは骨自体が分解して変化するのであるが、骨の成分と吸着又は化合しやすい元素は長い年月の間に骨の中にとりいれられてしだいに増加していく。その増加の度合は周囲の条件や骨の性質(骨の硬軟、あるいは骨髄が地下水に接触しているかどうか等)によってことなるであろう。

本実験においてはフッ素マンガンが骨に富化する状況を概略的に知るために一定量のフッ素イオンとマンガン(II)イオンを含む溶液中へ、りん酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合物(骨と類似の組成の混合物、以下、単に混合物と記す)を投入し、時間の経過による混合物へのこれらイオンの富化する量を調べた。

また、炭酸カルシウムとりん酸カルシウムを別々に懸濁する溶液中にアイソトープ ^{54}Mn

* (当時) 北海道学芸大学釧路分校

** 国立科学博物館(東京)

を含むマンガン(II)イオンを含む溶液をえて、マンガン(II)イオンが、いずれのカルシウム塩にとりこまれるかをも調べた。

II. 実 験

II. 1 試 薬

II. 1. 1 炭酸カルシウムおよびりん酸カルシウムは関東化学製特級試薬を用いた。

II. 1. 2 模式実験用のフッ素およびマンガン溶液。

特級フッ化ナトリウム 0.66 g と特級塩化マンガン 45.19 g を蒸留水にて 5 ℓ とした。この溶液 1.0 ml は 0.06 mg のフッ素と 2.5 mg のマンガンを含む (比色分析ならびに重量分析により定量した)。

II. 2 実験方法

500 ml のビーカーに炭酸カルシウム 0.25 g と磷酸カルシウム 1.75 g をいれ、前述のフッ素、マンガン溶液 20 ml を蒸留水で 500 ml にうすめたものをそそぎいれ、ガラス棒で十分かきまぜ、時計皿でふたをして放置した。また、同様に、この濃度の 1/10 と 1/100 のものを作製した。自然界においては化石骨は、一定濃度のフッ素およびマンガンを含む溶液と接触すると考え、本実験では 10 日ごとに上澄をすて、新たな溶液ととりかえた。

このような実験溶液を一定期間ごとにろ過し、ろ紙上の沈澱をそのまま時計皿にひろげ 90°C で乾燥した。これらから、一定量をはかりとって、骨の場合と同様の操作により、フッ素およびマンガンを定量した。

III. 実験結果

フッ素およびマンガンの炭酸カルシウム、りん酸カルシウム混合物へ富化する様子を経過日数とともに示す。

第 1 表 フッ素およびマンガンの炭酸カルシウム、りん酸カルシウム混合物への富化 ($F^- = 2.4 \text{ mg}/\ell$, $Mn^{2+} = 100 \text{ mg}/\ell$)

実験番号	経過日数	混合物中のフッ素含有量%	混合物中のマンガン含有量%	実験番号	経過日数	混合物中のフッ素含有量%	混合物中のマンガン含有量%
1	5	0.012	0.77	11	132	0.078	3.44
2	10	0.020	1.40	12	141	0.084	3.68
3	20	0.034	2.28	13	151	0.086	3.63
4	30	0.039	2.64	14	160	0.079	3.76
5	40	0.054	2.72	15	170	0.085	3.72
6	50	0.058	2.96	16	181	0.087	3.80
7	60	0.060	3.10	17	190	0.083	3.68
8	70	0.070	3.28	18	200	0.090	3.63
9	80	0.072	3.24	19	220	0.096	3.72
10	101	0.075	3.12				

第2表 フッ素およびマンガンの炭酸カルシウム, リン酸カルシウム
混合物への富化 ($F^- = 0.24 \text{ mg/l}$, $Mn^{2+} = 10.0 \text{ mg/l}$)

実験番号	経過日数	混合物中の フッ素含有 量%	混合物中の マンガン含 有量%	実験着号	経過日数	混合物中の フッ素含有 量%	混合物中の マンガン含 有量%
1	22	0.005	0.50	5	140	0.026	2.03
2	50	0.011	0.98	6	170	0.030	2.25
3	70	0.013	1.35	7	205	0.032	2.40
4	110	0.020	1.74				

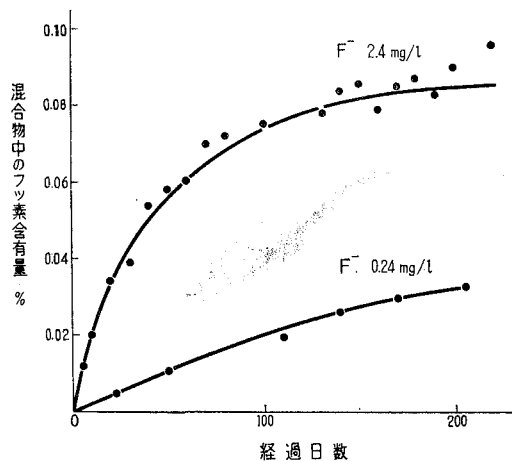
第3表 フッ素およびマンガンの炭酸カルシウム, リン酸カルシウム
混合物への富化 ($F^- = 0.024 \text{ mg/l}$, $Mn^{2+} = 1 \text{ mg/l}$)

実験番号	経過日数	混合物中の フッ素含有 量%	混合物中の マンガン含 有量%	実験着号	経過日数	混合物中の フッ素含有 量%	混合物中の マンガン含 有量%
1	22	定量しえず	定量しえず	5	140	定量しえず	0.26
2	50	"	0.10	6	170	"	0.35
3	70	"	0.14	7	205	"	0.41
4	110	"	0.23				

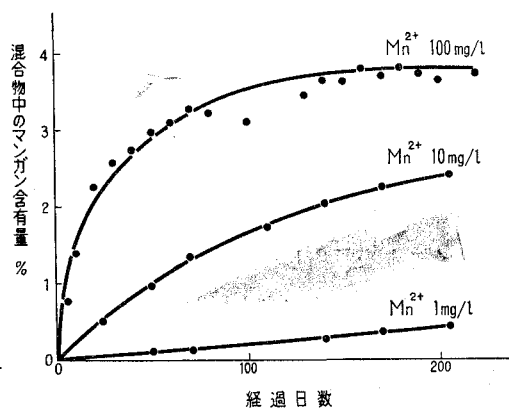
IV. 考 察

混合物中のフッ素含有量(%)およびマンガン含有量(%)と経過日数との関係を第1図および第2図に示す。実験結果ならびに図から次の事柄を推論した。

IV. 1 フッ素もマンガンも混合物にとりこまれる傾向は図において、類似の曲線をたどっているから、いずれも化石骨の新旧の判定に用いられるであろう。本実験では、マンガンについて溶液の濃度がフッ素の場合より大きいので、曲線は早く水平になっている。しかし、い



第1図



第2図

ずれにしても、このことは、年代が古くなると、化石骨中のフッ素およびマンガンの含有量はあまり変化しなくなることを示すものである。自然界に埋没している化石骨中のフッ素およびマンガン含有量に対しては、地下水中のこれら元素の含有量が大きい影響をもっている反面、混合物中にとりこまれるフッ素およびマンガンの量が混合物の表面積に関係していると考えられるから、化石骨の表面と内部、切断面を含むものと含まないもの等、化石骨の表面積がやはり大きい影響をもっていることが推定され、第1報のデータもそうなっている。化石骨中のフッ素やマンガン含有量を比較するとき、その環境と形態について十分な考慮を払わなければならない。

IV. 2 混合物中のフッ素含有量(%)およびマンガン含有量(%)と経過日数との関係は、溶液中のこれら元素の濃度がやや高い場合でも、初めの時期では直線を示し、濃度が低ければ直線となるので、フッ素含有量もしくはマンガン含有量から化石骨の新旧を判定する方法は十分の根拠のあることと思う。

V. マンガンの同位元素 ^{54}Mn によるマンガンの化石骨への富化機構の検討

塩化マンガン溶液 (0.02 mg/l) 50 ml 中に ^{54}Mn (硫酸塩) 溶液 (1500 cpm/ml) を 5 ml 加えた溶液をつくり、その中に炭酸カルシウム粉末とを別々に懸濁させたところ、炭酸カルシウムでは1週間放置後でも僅かの放射能が検出されるにすぎなかったが、りん酸カルシウムでは1日の放置で加えた放射能のほとんどが検出された。このことから、化石骨中にマンガンが富化されるのは、骨の中のりん酸カルシウムであることがわかった。現世の骨にマンガンが極めてすくないこと、マンガンがりん酸カルシウムに富化されやすいことからみて、化石骨中のマンガン含有量を知ることは、その化石骨の新旧の判定に役立つことと思う。

VI. 結 言

水中の微量のフッ素やマンガンがどのような機構で化石骨にとりこまれていくかを研究した。フッ素イオンとマンガン(II)イオンを含むうすい溶液中に、炭酸カルシウムとりん酸カルシウムの混合物(骨の化学組成と類似のもの)を投入し、時間の経過にしたがいとりだして、フッ素およびマンガンを定量し、この2成分が時間の経過にともない指数的に混合物に富化されていくことを見出した。また、マンガンのアイソトープ ^{54}Mn を用いマンガンがきわめてすみやかにりん酸カルシウムに濃縮することを見出した。現在、フッ素が混合物中に富化される機構について研究中であるが、フッ化カルシウムの生成によるとすると、フッ化カルシウムの溶解度その他の性質からみて、フッ素が混合物中にとりこまれる傾向は、マンガンのその傾向より小さいと考えられるので、マンガンの方がフッ素よりも化石骨の新旧を決定するのに有利

ではないかと思う。

文 献

- 1) 化石骨中の微量成分に関する化学的研究 (第1報) 本誌投稿中.