

二酸化炭素雰囲気中で焼成したホタテガイ貝殻の蛍光特性

下野 功・高村 巧・保坂知世子*・小林淳哉**・都木靖彰***・山元 明****

北海道立工業技術センター, 041-0801 函館市桔梗町 379

*(株)エルフィン, 041-0824 函館市西桔梗町 589-242

**函館工業高等専門学校, 041-8501 函館市戸倉町 14-1

***北海道大学大学院, 041-8611 函館市港町 3-1-1

****東京工科大学, 192-0982 八王子市片倉町 1404-1

Fluorescence Properties of Scallop Shells Fired in a Carbon Dioxide Atmosphere

Isao SHIMONO, Takumi TAKAMURA, Chiyoko HOSAKA,* Junya KOBAYASHI,**
Yasuaki TAKAGI*** and Hajime YAMAMOTO****

Hokkaido Industrial Technology Center, 379, Kikyo-cho, Hakodate-shi 041-0801

*ELFIN Corporation Ltd., 589-242, Nishikikyo-cho, Hakodate-shi 041-0824

**Hakodate National College of Technology, 14-1, Tokura-cho, Hakodate-shi 041-8501

***Hokkaido University, 3-1-1, Minato-cho, Hakodate-shi 041-8611

****Tokyo University of Technology, 1404-1, Katakura-cho, Hachioji-shi 192-0982

We studied new preparation conditions for scallop shell phosphors to suppress weathering and the disappearance of fluorescence, and measured the fluorescence properties of these phosphors. When a shell was fired to 900°C in a carbon dioxide atmosphere, weathering and the disappearance of fluorescence could be suppressed. It was found that the higher brightness of the shell phosphor fired at 860°C was about 6cd/m², when the power of irradiated UV light was about 1.6 W/m². The emission spectrum shows three bands, with peaks at about 420 nm, 485 nm and 585 nm. The bands at 420 nm and 485 nm are presumed to be due to Cu, and the band at 585 nm is presumed to be due to Mn.

[Received December 1, 2005; Accepted January 19, 2006]

Key-words : Scallop shell, Fluorescence, Firing, Carbon dioxide atmosphere, Brightness, Emission spectrum

1. 緒 言

我が国のホタテガイ水揚げ量は年間約50万トンであり、ホタテガイを食した後の貝殻の量は毎年約25万トンにも上る。ホタテガイの多くは水産加工会社で剥き身の状態とされ、不要となった貝殻は水揚げされた地域に毎年のように排出され続ける。貝殻の一部は土壌改良材や暗渠資材等として再生利用されているが、その再生利用率は全体の約40%ほどであり、残りは産業廃棄物として保管又は処分される。貝殻の再生利用を目的とする研究開発は、ホタテガイ漁の盛んな地域の環境問題に関連した重要なテーマと考えられる。

著者らは、貝殻を付加価値の高い機能性材料として有効利用することを目的とした研究の過程で、貝殻の成分や結晶型が蛍光鉱物の一種である方解石と類似していることに気が付き、貝殻の光物性に着目し研究を行った。その結果、焼成した貝殻が蛍光特性を示すことを新たに見出した¹⁾。種々の温度で焼成した貝殻の発光スペクトルは、低温(100~300°C)で焼成したもののよりも、高温(900~1100°C)で焼成したもののほうが強いことが知られた。更に、高温で焼成した貝殻の母相は、焼成直後はCaOであるが、室温に放置するとCa(OH)₂へと相変化する事が知られた。また、分光蛍光光度計とフォトルミネッセンス測定装置による発光スペクトルに違いが見られたが、この違いは、両者の焼成から測定までの時間が異なることによる母相の変化(CaO→Ca(OH)₂)に起因するものと考え、貝殻蛍光体の経時変化に対するさらなる研究の必要性について言及した。

本研究では、前報¹⁾で系統的に示すことができなかった焼成後の貝殻の蛍光特性変化について示し、貝殻から作られた蛍光体の経時変化を抑制するための製造方法について検討した。次に、新しい製造方法で作製した貝殻焼成物の蛍光特性を測定

し、貝殻に含まれる微量元素中で付活材の役割を担うと考えられる元素(発光中心)について考察した。

2. 実 験

2.1 試料の作製

本研究では、大きさ約6~8cmのホタテガイ貝殻(右殻)を用いた。表面の付着物を除去した貝殻を純水で超音波洗浄した後、室温にて乾燥させた。その後、貝殻をアルミナ製焼成容器に入れて蓋をし、マッフル炉を用いて1000°Cで1h保持し、焼成を行った。昇温速度と冷却速度は5°C/minとし、容器の蓋は完全に密閉せずに少し隙間を開けて焼成を行った。焼成後の貝殻は電動式粉碎機とめのう乳鉢を用いて粉碎し、90メッシュのふるいを通すことで分級を行った。その後、この粉碎粉を直径20mmのアルミ製キャップ内に充填し、プレス成形することで蛍光特性測定用の試料とした。

次に、新しい製造方法について説明する。表面の付着物を除去した貝殻を、純水で超音波洗浄した後、室温にて乾燥させた。洗浄後の貝殻をアルミナ製焼成容器に入れて蓋をし、マッフル炉を用いて大気中600°Cで1h保持し、仮焼を行った。昇温速度と冷却速度は5°C/minとし、容器の蓋は完全に密閉せずに少し隙間を開けて仮焼を行った。その後、貝殻をアルミナ製のポート型焼成容器内に立て掛け、ガスフロー式管状炉内にセットした後、いったん炉内圧力を5Pa以下まで下げ、続いて炉内に純度99.5%以上の二酸化炭素ガスを0.1MPaに達するまで導入し、焼成を開始した。焼成は、昇温速度と冷却速度を5°C/minとし、実測温度785~958°C(設定温度800~975°C)で1h保持した。なお、二酸化炭素ガスは約1hフローさせた後、フローを止めた。焼成後の貝殻は、上述の粉碎、分級、成形を

行い、測定に供した。

2.2 キャラクターゼーション

測定上の都合から、一試料(焼成温度:835°C)のみ、励起スペクトル、発光スペクトル、及び残光時間の測定を行った。分光蛍光光度計(日本分光製,FP6500)を用い、室温と77 Kの2点の温度で測定した。ここで、励起スペクトルを測定する際には受光側の光学系を発光スペクトルのピーク波長に固定し、発光スペクトルを測定する際には照射光側の光学系を励起スペクトルのピーク波長に固定した条件で測定した。残光時間は、開閉式のシャッターを用いて励起光を試料に照射し、シャッターを閉じた後の発光強度の時間変化を測定した。

次に、全試料について輝度と分光スペクトルの測定を行った。輝度測定には輝度計(コニカミノルタ製,LS-100)を、分光スペクトルの測定にはマルチチャンネル分光システム(オーシャンオプティックス製,USB2000)を用いた。励起光源にはUVランプ(アズワン製,SUV-4)を用い、スペクトルライン干渉フィルター(シグマ光機製)を使用して中心波長が254 nm、半値幅が10.0 nmの励起光を取り出した。測定の際、試料に照射した紫外線の強度は約1.6 W/m²であった。なお、空气中1000°Cで焼成した試料と二酸化炭素雰囲気中900°C以上で焼成した試料の測定は、風化と消光の影響を避けるために、焼成後直ちに行った。

適切な仮焼条件を決定する目的で、熱分析法(セイコーインスツルメンツ製,TG/DTA300)を用いて熱重量変化(TG)を測定した。昇温速度は仮焼条件と同じ5°C・min⁻¹で測定した。焼成後の試料の結晶相の同定と格子定数の精密測定は、粉末X線回折法(XRD;日本電子製,JDX-8020)を用いて行った。粉末状の試料を試料ホルダーに充填し、Cu K α 線(40 kV, 25 mA)を用い、結晶相の同定には2 θ を15~70°まで0.04°×3 sの条件で、格子定数の精密化には2 θ を15~90°まで0.02°×5 sの条件で測定した。ここで、格子定数の精密化にはRIETAN-2000²⁾を使用した。発光中心の考察を目的としたMnとCuの定量分析は、ICP質量分析法(ICP-MS,セイコーインスツルメンツSPQ9000)で行った。10 mgの貝殻粉末を硝酸水溶液中に溶解し、分析精度に及ぼすCaの影響を抑える目的で10万倍に希釈した試料を作製し、5種類の濃度の標準試料から作製した検量線を用いて定量値を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 貝殻製蛍光体の経時変化

空气中1000°Cで焼成した貝殻成形体の概観と蛍光の様子について、焼成直後のもの、25°C・50%RHの室内に3日間放置したもの、15日間放置したものを図1に示す。ここで、上段の3枚の写真は蛍光ランプの下で撮影したもので、下段の3枚の写真は暗室内にてUVランプ(波長254 nm)の下で撮影したものである。焼成直後の貝殻に紫外線を照射すると蛍光が見られ、輝度は2.3 cd/m²を示した。ところが、焼成から3日後、試料は膨張を伴って風化し、輝度は0.1 cd/m²まで低下した。15日後には更に風化が進み、蛍光は見られなくなった。

そこで、風化と消光の原因を探るために、XRD測定を行った。これらの試料のXRDパターンを図2に示す。ここで、図2(a)は図1(a)の焼成直後の試料と、図2(b)は図1(c)の3日後の試料と、図2(c)は図1(e)の15日後の試料と対応する。図2(d)については、後述する。なお、(b)と(c)の回折強度は、(a)や(d)と比較して弱かったため、強度を5倍にして記載した。図2より、焼成直後の母相はCaOであった。焼成から3日後、CaOは急激に減少し、Ca(OH)₂へと変化した。更に15日後、CaOは

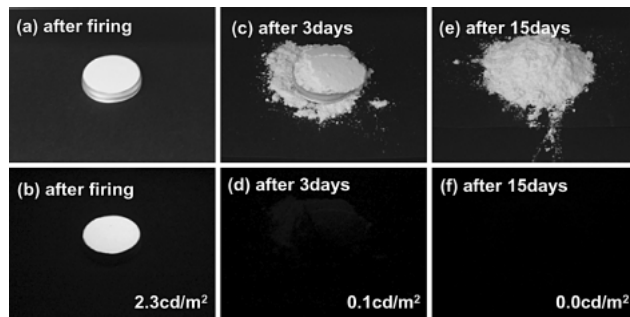


Fig. 1. Photographs of the scallop shell fired at 1000°C during storage in open air. Top: under Fluorescent Light, bottom: under Ultra-Violet Light. (a) and (b): after firing, (c) and (d): after 3 d, (e) and (f): after 15 d.

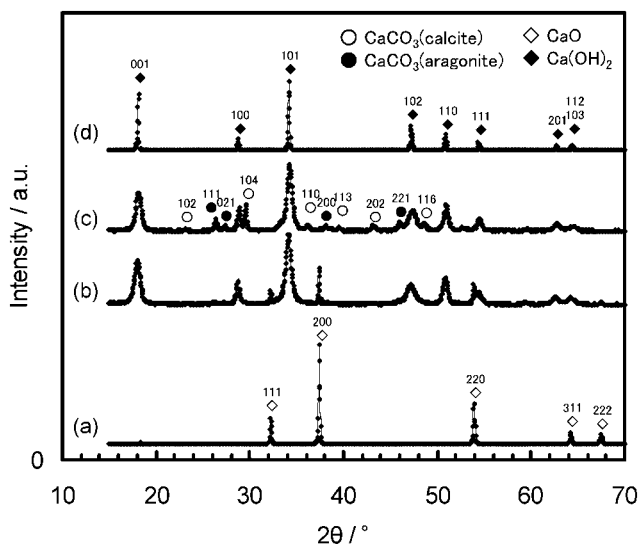


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of the scallop shell fired at 1000°C during storage in open air. (a): after firing, (b): after 3 d, (c): after 15 d, (d): after soaked in distilled water.

ほとんど認められず、新たにカルサイト型及びアラゴナイト型CaCO₃が生成した。これより、蛍光の消失とともに、CaOからCa(OH)₂へと相変化する事が知られた。

石灰(CaCO₃)を焼成して生成した生石灰(CaO)は空气中の水分と容易に反応し、消石灰(Ca(OH)₂)へと相変換し、その際に体積膨張を伴い風化することが知られている。更にLehmann³⁾は、CaOに種々の付活材を添加し、その蛍光特性と経時変化について研究を行い、CaOを母相とする蛍光体は風化を伴い消光することを報告している。

確認のため、空气中1000°Cで焼成した直後の貝殻を純水中に浸漬し、その後乾燥させ、母相の同定と蛍光特性の測定を行った。XRD測定の結果を図2(d)に示す。純水中に浸漬した試料の母相はCa(OH)₂であり、更にこの試料に紫外線を照射しても蛍光を示さないことが確認された。以上より、焼成した貝殻の風化と消光は、CaOからCa(OH)₂への相変換が原因と考えられる。

3.2 貝殻製蛍光体の製造方法の検討

空气中で焼成した貝殻は風化に伴って蛍光特性を失うことを示した。ところで、方解石を室内に放置しても風化と消光は起

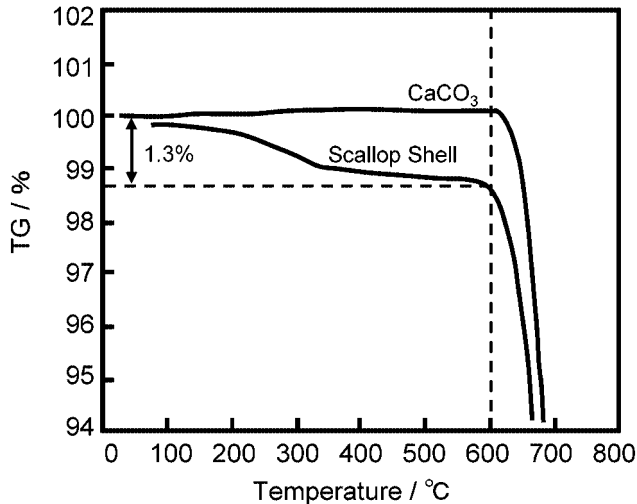
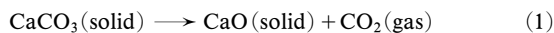


Fig. 3. Thermo-gravimetric curves of the scallop shell powder sample and the commercial CaCO_3 reagent sample.

こらない。その理由として、方解石は室温で安定な CaCO_3 からなるためと考えられる。これより、焼成した貝殻の風化と消光を抑制するためには、 CaCO_3 の状態を維持しつつ高温で焼成する必要がある。

高温で CaCO_3 から CaO が生成する反応は、以下の反応式で表される。



(1)式の反応が平衡状態を保つための温度と CO_2 分圧との関係は、以下の式⁴⁾で表される。

$$P_{\text{CO}_2} = \exp((-168410 + 143.9T)/RT) \quad (2)$$

ここで、 $R(=8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})$ はモル気体定数、 $T(K)$ は温度である。(2)式より、炉内の雰囲気圧を0.1 MPaの CO_2 で満たすことにより、 CaCO_3 は900°C以下で安定に存在することが分かる。

CO_2 雰囲気中で焼成を行うには、貝殻に含まれる有機物を事前に灰化させる必要がある。そこで、仮焼温度を決めるに当たり、貝殻の熱重量変化 (TG) を測定した。その際、比較のために純度99.99%の CaCO_3 試薬の測定も行った。貝殻と CaCO_3 試薬のTGの結果を図3に示す。なお、 CaCO_3 試薬において100~200°Cに見られるわずかな重量増加は、装置に伴うドリフト現象によるものである。両試料共に600°C以上で急激な重量減少が見られるが、これは(1)式の右辺へ向かう反応が生じたためである。 CaCO_3 試薬では、600°C以下の温度範囲で重量変化は見られない。一方、貝殻は100°Cから600°Cまでの間に約1.3%の重量減少が見られる。更に、600°Cで仮焼した貝殻の色は白色から灰色へと変化しており、仮焼後の貝殻断面を顕微鏡で観察すると、黒い筋状の縞模様が見られた。この模様は、貝殻に含まれている有機質が灰化したものと考えられる。以上の結果から、最適な仮焼温度は600°Cと判断した。

次に、仮焼した貝殻を CO_2 雰囲気にて785°Cから958°Cの計8点の温度で焼成を行った。代表的な試料の例として、885°Cと910°Cで焼成した試料のXRDパターンを図4に示す。885°Cの試料の回折ピークは、すべてカルサイト型 CaCO_3 に帰属する。一方、910°Cの試料からは、 CaCO_3 の他に CaO に帰属するピークが認められる。以上の結果から、炉内の雰囲気圧を0.1 MPaの CO_2 で満たすことにより、 CaCO_3 は900°C以下で安定に存在す

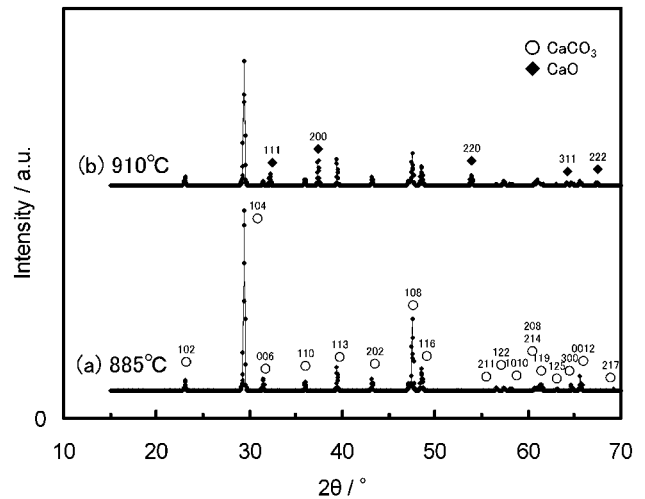


Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns of the scallop shells. (a): fired at 885°C, (b): fired at 910°C.

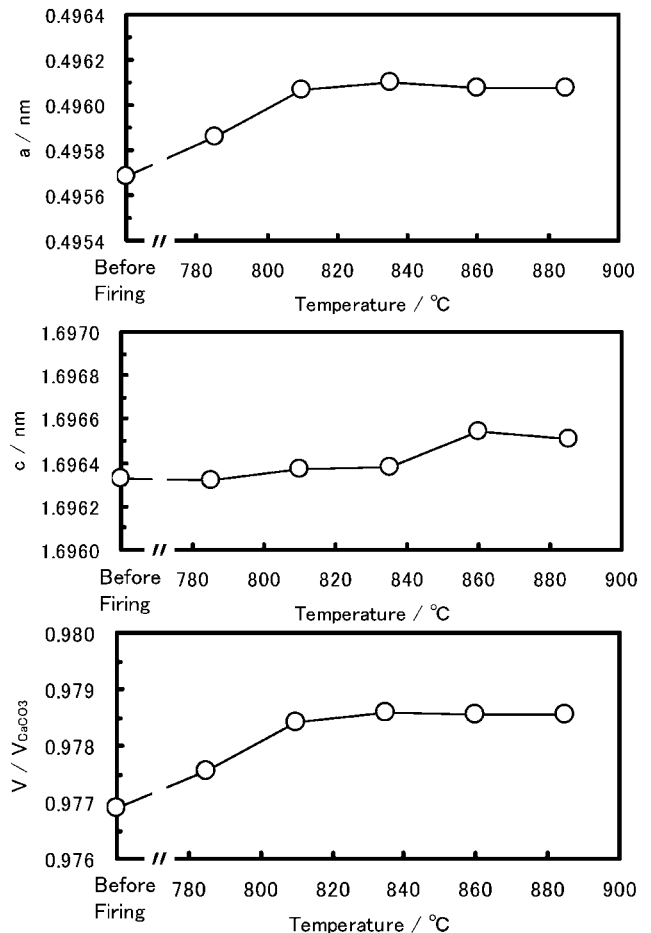


Fig. 5. Firing temperature dependence of the lattice parameters.

ることが確認された。

次に、焼成前の貝殻粉末と、900°C以下の5点の温度 (785~885°C) で焼成した貝殻粉末の格子定数を、リートベルト解析により求めた。焼成温度による格子定数の変化を図5に示す。ここで、各試料の単位格子体積は、 CaCO_3 試薬の格子定数 (a

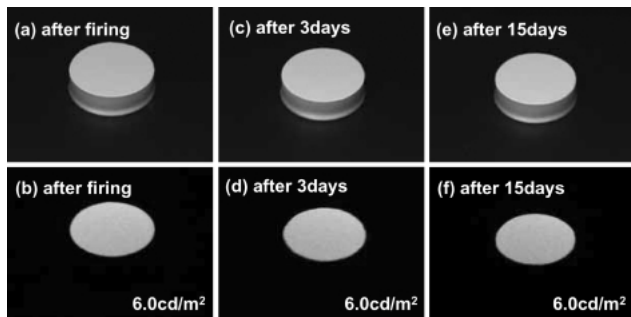


Fig. 6. Photographs of the scallop shell fired at 860°C during storage in open air. Top: under Fluorescent Light, bottom: under Ultra-Violet Light. (a) and (b): after firing, (c) and (d): after 3 d, (e) and (f): after 15 d.

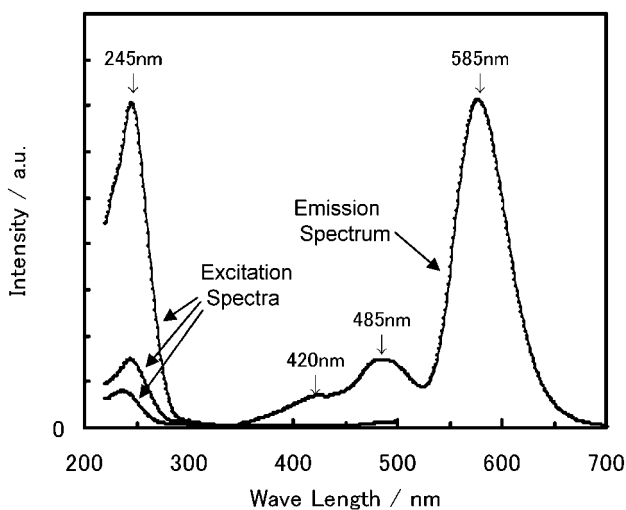


Fig. 7. Excitation and emission spectra of the scallop shell fired at 835°C.

= 0.4997 nm, $c = 1.7088$ nm) を求め、次に CaCO_3 試薬の単位格子体積で割った値をプロットした。貝殻の単位格子体積は、焼成温度とともにわずかに増加し、810°Cではほぼ一定となる傾向を示す。単位格子体積の変化は、焼成により貝殻に含まれる微量元素が CaCO_3 に置換型又は侵入型固溶したことを示唆している。なお、貝殻の格子定数は、焼成前後にかかわらず、 CaCO_3 試薬の格子定数と比較して短い。これは、貝殻にはIIA族のMgとSrが含まれ、両者の含有率は酸化物換算で $\text{MgO} \approx 0.4\%$ と $\text{SrO} \approx 0.1\%$ ¹⁾ であることから理解される。

CO_2 雰囲気にて900°C以下で焼成した貝殻の経時変化を、25°C・50%RHの室内に放置し調査した。860°Cで焼成した貝殻粉末の結果を、図6に示す。焼成直後の輝度は6.0 cd/m²を示し、15 d後においても輝度の変化は見られず、風化も起こっていない。以上の結果から、焼成時の炉内を CO_2 雰囲気 ($P_{\text{CO}_2} = 0.1$ MPa) とすることにより、900°C以下の温度で CaCO_3 の状態を維持したまま貝殻を高温で焼成することができ、これにより焼成した貝殻蛍光体の風化と消光を抑制することが可能となった。

3.3 貝殻製蛍光体の特性

CO_2 雰囲気にて835°Cで焼成した貝殻の発光スペクトルと励起スペクトルを図7に示す。励起光の波長を245 nmに固定し

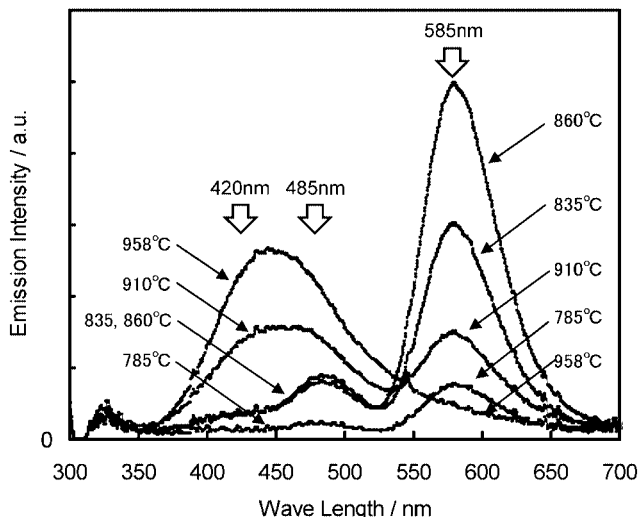


Fig. 8. Emission spectra of the scallop shells fired at various temperatures.

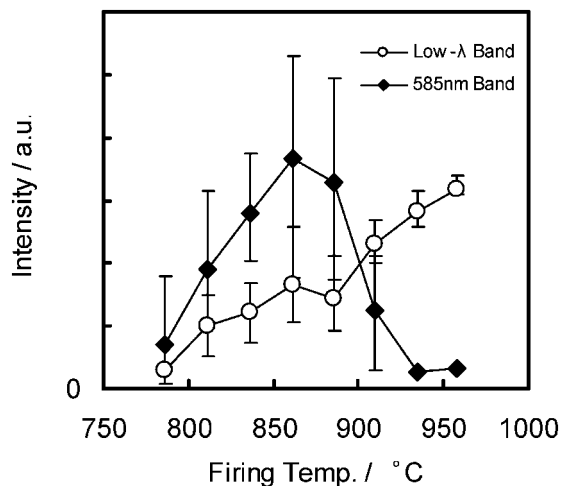


Fig. 9. Firing temperature dependence of the emission intensity.

測定した発光スペクトルは、420 nm と485 nm と585 nm にピークを持つ三つの発光帯からなることが分かる。貝殻蛍光体の最適な励起光波長が、水銀ランプから放たれる紫外線の波長254 nmに近いことから、以後の発光スペクトル測定の励起光源には波長254 nmのUVランプを用いた。参考までに、波長254 nmで励起した585 nmの発光帯の強度を100とすると、254 nmでは約85となる。

波長254 nmの紫外線を照射し得られる貝殻焼成物の発光スペクトルを図8に示す。ここで、330 nm付近の小さな発光帯はフィルターでカットしきれなかったUVランプの光である。三つの発光帯の強度は、焼成温度により変化することが分かる。そこで、これら三つの発光帯をおおのガウス関数で近似し、最小二乗法を用いて面積強度を求めた。なお、900°C以上で焼成した貝殻は、420 nm と485 nmの発光帯の正確な分離が困難なため、両者の和を短波長側発光帯の強度として求めた。焼成温度による各発光帯強度の変化を図9に示す。ここで、各焼成温度における強度は5試料(860°Cと885°Cは10試料)の平均値、最大値、最小値で表した。図9より、短波長側発光帯の強

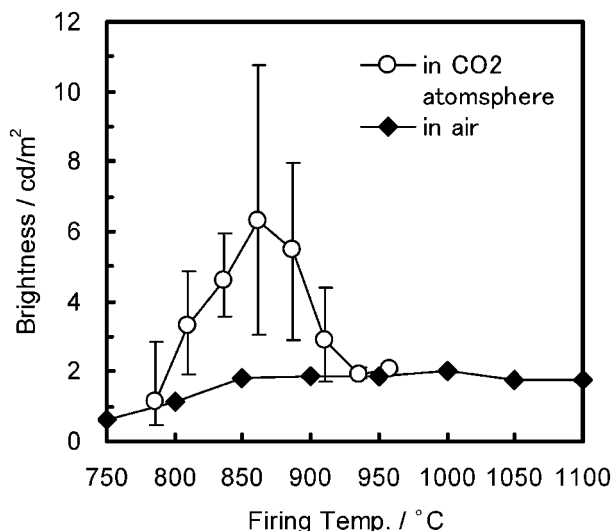


Fig. 10. Firing temperature dependence of the brightness.

度は、焼成温度の上昇に伴い増加の傾向を示す。一方、長波長発光帯の発光強度は、焼成温度の上昇に伴い増加し、860°Cで最大となり、900°C以上で減少の傾向を示す。

続いて、これらの試料について輝度を測定した。焼成温度に伴う輝度の変化を図10に示す。比較のため、図10には空気中で焼成した試料の輝度も併記した。空気中で焼成した貝殻の輝度は、850°Cではほぼ飽和し、その値は約2 cd/m²であった。一方、CO₂雰囲気中で焼成した貝殻の輝度は860°Cで最大となり、平均で約6 cd/m²、最大で約11 cd/m²を示す。参考までに、同一条件で測定した市販のランプ用白色蛍光体（ハロリン酸カルシウム系）の輝度は、約34 cd/m²であった。更に焼成温度を上げると輝度は低下し、910°C以上では空気中で焼成した貝殻の結果に近づく。ここで、焼成温度による輝度の変化は図9に示した585 nm 発光帯の強度変化の傾向と一致し、試料の輝度は短波長側発光帯の強度よりも585 nm 発光帯の強度に強く依存していることが分かる。このことは、標準比視感度 V_λ の波長依存性から理解される。

3.4 発光中心についての考察

ホタテガイは外敵から身を守る等を目的として貝殻を形成するのであり、蛍光体を生成している訳ではない。しかし、例えるなら、ホタテガイは貝殻を形成することであたかも蛍光体原料の精製、及び母材や付活材の混合を行っているかのように見なすことができる。焼成した貝殻の格子定数にわずかな変化が見られたことから、この工程でCaCO₃に不純物元素が固溶し、不活したものと考えられる。貝殻に含まれる元素の中から不活材となる元素を決定するのは容易ではないが、ここではその推察を試みる。

835°Cで焼成した貝殻試料を液体窒素中で測定した発光スペクトルを図11に示す。図7の発光スペクトルとの比較から、420 nm と485 nm の発光強度比は室温の場合と逆転することが分かる。420 nm と485 nm の発光帯について減衰時間の測定を試みたが、装置の仕様から測定することができず、両者とも1 ms以下の比較的短い減衰時間であることが知られた。Lehmann⁵⁾によると、CaS: Cuの発光スペクトルは、430 nm と480 nm にピーク波長を持つ二つの発光帯からなり、室温と低温では両者の発光強度が逆転し、更に、減衰時間は約50 μ s と報告されている。本研究の結果は、CaS: Cuの結果と良い一致を示す。

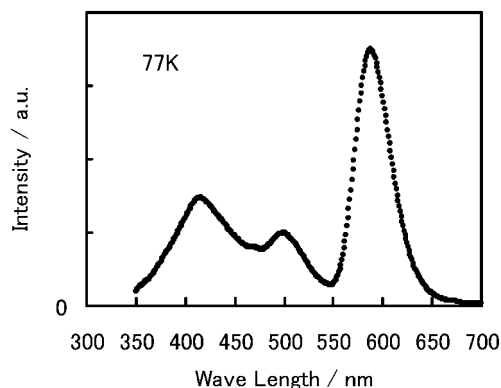


Fig. 11. Emission spectrum measured at 77 K of the scallop shell fired at 835°C.

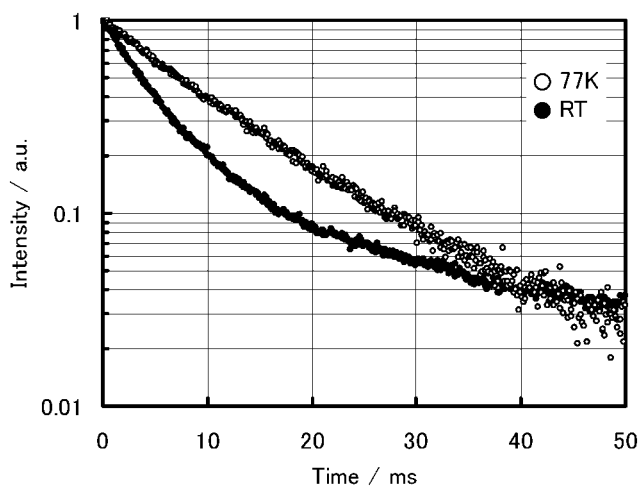


Fig. 12. Decay curves measured at room temperature and 77 K of the scallop shell fired at 835°C.

次に、585 nm の発光帯について考察する。835°Cで焼成した貝殻を用い、585 nm の発光帯の減衰時間を測定した結果を図12に示す。この結果から、発光強度が1/eとなる減衰時間は、室温で約6 ms、77 Kで約11 msと求められる。Lehmann⁶⁾によると、CaS: Mnの発光スペクトルはピーク波長が585 nm のブロードな発光帯からなり、減衰時間は4 ms と報告されている。本研究の結果は、CaS: Mnの結果と良い一致を示す。

ホタテガイ貝殻に含まれる微量元素についてのこれまでの報告は見当たらないものの、ドブガイやムラサキガイの貝殻には微量のCuやMnが含まれると報告されている⁷⁾。更に、著者らは前報¹⁾において、ICP-MSによる半定量分析の結果から、ホタテガイ貝殻にも数ppmのCuとMnが含まれることを報告した。そこで、本研究ではICP-MS分析における検量線法を用い、ホタテガイ貝殻に含まれるCuとMnの含有量を正確に求めた。その結果、分析に用いたホタテガイ貝殻には7ppmのCuと、6ppmのMnが含まれていることが明らかとなった。以上の結果から、420 nm と485 nm の発光帯の付活材はCu、585 nm の発光帯の付活材はMnに帰属するものと考えられる。しかしながら、焼成した貝殻蛍光体の発光中心の究明は、人工的に合成された蛍光体とは異なり、まだ推測の域を出ず、今後更なる研究が必要と考えている。

4. 結 論

本研究では、空气中焼成した貝殻の蛍光特性の経時変化について示し、この経時変化を抑制するための製造方法について検討した。更に、新しい製造方法で作製した貝殻焼成物の蛍光特性を測定し、貝殻に含まれる微量元素中で付活材の役割を担う元素について考察した。

(1) 空气中で高温焼成した貝殻を25°C・50%RHの室内に放置したところ、試料は膨張を伴って風化し、紫外線を照射しても蛍光は見られなくなった。蛍光強度の低下は、CaOからCa(OH)₂への相変化が原因と考えられる。

(2) 焼成時の炉内をCO₂雰囲気(P_{CO₂}=0.1 MPa)とすることにより、900°C以下の温度でCaCO₃の状態を維持したまま貝殻を高温で焼成することができ、これにより焼成した貝殻蛍光体の風化と消光を抑制することが可能となった。

(3) CO₂雰囲気で焼成した貝殻の発光スペクトルは、420 nmと485 nmと585 nmにピークを持つ三つの発光帯から成り、この三つの発光帯強度は焼成温度により変化した。輝度は860°Cで最大となり、平均で約6 cd/m²、最大で約11 cd/m²を示した。

(4) 室温と低温(77 K)における発光スペクトルと減衰時間の測定結果から、420 nmと485 nmの発光帯の付活材はCu、585 nmの発光帯の付活材はMnに帰属するものと考えられる。

謝 辞 本研究を推進するに当たり多くのご助言を頂きました東京工科大学の上田恭太先生、北海道大学大学院の武田隆史先生、室蘭工業大学の長谷川靖先生、分光蛍光光度測定にご協力頂きましたジャスコエンジニアリング株式会社の森島綾子氏、ICP-MS分析にご協力頂きました北海道大学大学院学生小林 豊氏、熱分析測定にご協力頂きました北海道立工業技術センターの小林孝紀氏に衷心より感謝申し上げます。本研究はノーステック財団「研究開発助成事業」の補助を受けて実施されたものであり、関係各位に衷心より感謝申し上げます。

References

- 1) Shimono, I., Takamura, T. and Nishino, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 112, pp. 184-188 (2004) [in Japanese].
- 2) Izumi, F. and Ikeda, T., *Mater. Sci. Forum*, Vol. 198, pp. 321-324 (2000).
- 3) Lehmann, W., *Journal of Luminescence*, Vol. 6, pp. 455-470 (1973).
- 4) Mukai, K., "Kagaku-Netsurikigaku no Tsukaikata," Kyoritsu Shuppan (1992) pp. 4-18 (ISBN 4-320-04286-7) [in Japanese].
- 5) Lehmann, W., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117, pp. 1389-1393 (1970).
- 6) Lehmann, W., *Journal of Luminescence*, Vol. 5, pp. 87-107 (1972).
- 7) Wada, K. and Kobayashi, I., "Biom mineralization and Hard Tissue of Marine Organisms," Tokai University Press (1987) pp. 299-310 (ISBN 4-486-01377-8) [in Japanese].