

Molluszkahéjak elemzése derivatográfias fingerprint módszerrel

Szőőr Gyula

(19 ábrával, 3 táblázattal)

Összefoglalás: Szerző recens és fosszilis molluszkum héjakat összehasonlító derivatográfias módszerrel elemzte. Nyilvánvalóvá vált, hogy a megfelelő programmal és érzékenységgel készített felvételt reprodukálhatóan tükrözi a héjak taxonómiai specifikitást hordozó tulajdonságait. A héjstruktúrákat alkotó szerves és szervesetlen összetevők heterogén voltából adódóan a termoanalitikai részfolyamatok nehezen értelmezhetők külön-külön, de összességükben jellegzetes „fingerprint”-et szolgáltatnak. A derivatográfias fingerprintek elemzését szolgálja a DTG-, TG-viszonyok koordináta-rendszerben történő összehasonlítása. A molluszkum héjak ilyen jellegű elemzésével mód nyílt a recens fajok evolúciós-filogenetikai vonatkozású értékelésére, illetve fosszilis fajok töredékanyagának határozására.

I. A probléma felvetése

A kagylók és csigák lágy részei (eltekintve néhány specializált csoporttól) szerves és szervesetlen anyagokból felépülő szilárd váz borítja. Ebből a szerves és szervesetlen összetevőkből válasszunk ki egy alkotót, a héjakban található fehérje anyagot a konchiolint.

A molekuláris-biológiai, komparatív-biokémiai kutatás utolsó évtizedekben lejártszódó rohamos fejlődése magával hozta a biokémiai képződmény végleges tisztázását. ROCHE et al. (1951), TANAKA et HATANO (1953), TANAKA et al. (1960), GREGOIRE et al. (1955), BEEDHAM (1958), PIEZ (1961), HARE (1962, 1963, 1965), HARE et ABELSON (1964, 1965, 1967) HARE et MITTERER (1966), DEGENS et LOVE (1965), DEGENS et PARKER (1965) változatos mintaanyagon tisztázták a héj szilárd anyagába zárt konchiolin felépítését. Az általuk használt módszer, a fehérje molekulákat felépítő aminosavak kvantitatív és kvalitatív összehasonlítása — az aminosav-spektrum elemzés — az eddig ismert váz-fehérjétől eltérő, a rendszertani egységen belül jelentkező specifikitást hordozó anyagról számol be. Ezt a rendszertani specifikitást indikáló tulajdonságot más módszerekkel is bizonyították. WILBUR és WATABLE (1963) röntgen diffrakciós elemzéssel vizsgált konchiolin izolátumai fajonkénti karakterisztikus jelleggel bírtak. GREGOIRE (1957, 1958, 1959, 1960) a dekalcifikált konchiolin elektronmikroszkópos vizsgálatával tárta fel a szubmikroszkópos szöveti felépítést és utalt arra, hogy ez rendszertani egységenként jellemző képet ad.

A kutatáshoz csatlakozott a molluszkumhéj általános fiziológiai vizsgálata. SOGNAES (1960, 1964) összefoglaló tanulmányaiban ismerteti a biológiai rendszerek kalcifikációs folyamatait a héjképzést és regenerációt.

Így alakulhatott ki a héjra vonatkozó gondolat: a héjprotein genetikailag vezérelt egység, mint templát szabad savas és bázikus végcsoportjaival gondoskodik a szervesetlen anionok és kationok kötési pozícióról, kialakítva így számtalan variációban a héjakat felépítő struktúrákat, megszabva az egész váz szemünk elé táruló morfológiáját. Természetes, hogy napjainkban egyre gyakoribbá válnak azok a törekvések, hogy az evolúciós szisztematikai problémákat, az egyes fejlődési viszonyok eldöntését ne a külső morfológiai elemzéssel közelítsék meg, hanem elsődlegesen a konchiolint vizsgálják. DEGENS et SCHMIT (1966), DEGENS, SPENCER et PARKER (1967), GHISELIN et al. (1967) a héj aminosav-spektrum elemzés legújabb módszerével a komputeres faktorelemzéssel számos esetben tisztázott vagy éppen revidiált egy-egy fejlődési sort.

Mint minden neoszisztematikai evolúciós ismeret mely a paleoszisztematikában gyökerezik és abból táplálkozik, a molekuláris evolúciónak is paleobiokémiai ismeretekkel adhat lényeges támpontot. Az előző gondolatokkal párhuzamosan vetődött fel, a vizsgálatok fosszilis mintaanyagra való kiterjesztésének igénye. A konchiolin úttörő paleobiokémiai kutatása P. H. ABELSON (1954a, b, 1955, 1956, 1957a, b, 1959, 1962) nevéhez fűződik, aki elsőnek bizonyította, hogy a fehérje bomlástermékek oligopeptidok, peptidok, aminosavak nyomon követhetők, az át nem kristályosodott, fel nem oldódott, ter-

milis vagy baktériumok lebontást nem szenvedett fosszilis héjakban. Az itt felsorolt kutatók szinte valamennyi a recens mintaannyal párhuzamosan fosszilis mintaannyal is felmérték a lehetőségeket. Mérlegelve az általuk használt módszerek komplex jellegét, az egyes vizsgálatok nagy munkaiágnyát, felmerült egy olyan módszer kiválasztásának, és kidolgozásának szükségessége, amelynek segítségével mód nyílna a határozási folyamat leegyszerűsítésére.

Az ismeretes, hogy egy szerves és szervetlen komponensekből álló heterogén rendszer termoanalitikai vizsgálata a rendszer kémiai és fizikai tulajdonságairól hű képet nyújt. (Jó példa erre BERÉNYI [1967] vizsgálata, ki urológiai kövek — mint biogén heterogén rendszerek — derivatográfias elemzését dolgozta ki.) (A PAULIK és ERDEY (1958, 1960, 1968) nevéhez fűződő termogravimetriát (TG), derivatívtermogravimetriát (DTG), differenciális termoanalitikát (DTA) és termodilatometriát (TD) egyesítő hazai műszer és derivatográfias módszer elért eredmények tanulmányozása készítetett az alapfeltételezésre: A molluszkumhéjról, megfelelő programmal és érzékenységgel készített derivatográfias felvételt a héj bonyolult specifikus-heterogén voltából eredően, ha részfolyamataiban nem is elkülöníthető, de összképében jellegzetes DTA, DTG, TG, TD viszonyokat fog szolgáltatóni.

II. A módszer kidolgozása, recens és fosszilis Mollusca fajok vizsgálata

A vizsgálati anyag kiválasztása

A mintaananyagot a Mollusca törzs, Lamellibranchiata osztályból választottam ki, bár néhány recens *Gastropoda* héj elemzésére is sor került. Ezt a döntést a következők indokolták:

- a) a kagylók kisebb fajszámú rendszere
- b) a nagyobb tömegű, így általában jobb megtartású héjanyag
- c) az egyszerűbb strukturális felépítés,

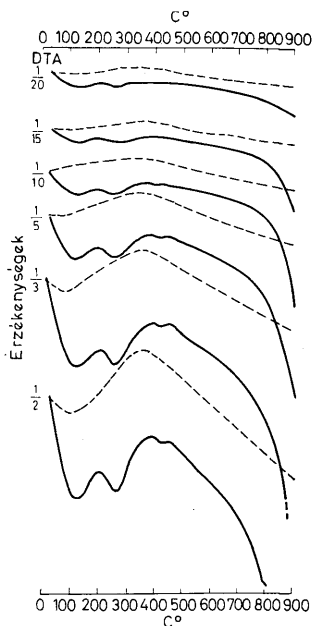
és az a tény, hogy a héjak mikroszkópos struktúraelemzését már többen összefoglalták. (BOGGILD 1930, ÖBERLING 1964, TAYLOR et al. 1969). A kísérlet során 26 recens és 34 fosszilis fajt vizsgáltam meg, az ismétlés és az átlagmintákból történő kiindulás a vizsgálat számát 250 db-ra növelte. A vizsgálat tájékozódó jellegének és a kitűzött kutatási célnak megfelelően változatos rendszertani besorolását, különböző korokból és lelőhelyekről származó fajokat jelöltem ki. A vizsgált fajok megnevezését, idő és lelőhely-adatait a megfelelő ábrák magyarázójában közlöm.

A módszer ismertetése

A fosszilis minták vizsgálata során csak jó megtartású, át nem kristályosodott, vasas vagy kovás oldatokkal át nem itatott mintákat elemeztem. Ennek érdekében és azért, hogy a strukturális felépítést észleljem a héjak harántmetszetét mikroszkóppal vizsgáltam, ásványos összetételt infravörös spektroszkópiás módszerrel elemeztem (Szöör, 1969). A szerveskémiai felépítést aminosav-spektrum analízissel (Szöör, 1967), a nyomelem-tartalom törvényszerűségeit kvarc-spektrográfias módszerrel (Szöör, 1968) vizsgáltam.

A derivatográfias vizsgálathoz a héjakat „spektrográfias tisztaság” figyelembevételével készítettem elő. 6 n NaOH-os áztatással, 2 n HCl-as mosással majd bőséges desztillált-vizes öblítéssel távolítottam el a héjakra tapadó üledéket és a periosztrakum réteget. A periosztrakum eltávolítása lényeges. A tájékozódó derivatográfias felvételek azt mutatták, hogy a héjakon maradt periosztrakumréteg bizonytalanná teszi egy faj több egyedének egybehangzó derivatográfias képét. A periosztrakumréteg vastagsága és kémiai állapota, egy élő faj egyedeit tekintve különböző. Függ az életkortól és a biotóp mechanikai, fiziko-kémiai ráhatásaitól. Elpusztult jelenkori, de a fosszilizáció útján elindult héj esetében a környezet hatásai egyedekre nézve teljesen kiszámíthatatlan változékonysággal felerősödnek, csupán a véletlen szabja meg a partra dobott és a múzeum mintaananyagába került egyedek periosztrakum állapotát. Ez a tény és az, hogy az idősebb rétegekből származó fossziliák héján csak a legtrikább esetben találtak periosztrakum réteget — a recens fajok összehasonlító modellanyag szerepét töltötték be — indokolta a

réteg maradéktalan eltávolítását. A desztilláltvízes mosást 60 C°-os levegő áramban majd exsikkátorban történő szárítás követte. Az anyagot 0,06 mm Ø alatti szemcseméret-tartományra őröltem achát őrölőkészülékben (FRITSCH típus, melegedés 1 C°/1 óra). Egy-egy derivatográfiai felvételhez az egész héjanyagot feldolgoztam és ennek átlagolt



1. ábra. A DTA-görbe alakulása változó érzékenységek függvényében. Jelmagyarázat: szaggatott vonal = a mintatartóban Al_2O_3 műszeralapgörbe; folytonos vonal = *Tridacna elongata* (L.) héjörlemény

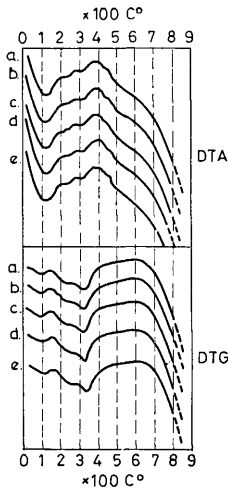
Fig. 1. DTA curve versus variable sensitivities. Explanation of signs: Dotted line — Al_2O_3 in the sample holder, original curve of apparatus. Continuous line — grinding product of *Tridacna elongata* (L.) shell

mintáját használtam. Számos programlehetőséget és érzékenységi viszonyt kipróbálva a minták derivatográfiai felvételét rendre a következő „programmal” oldottam meg:

Bemérés: a vizsgált minták bemért súlya 1,5–2,0 g között változott, többségben 1,85 g közéérték között ingadozott. Az inert Al_2O_3 bemért súlya 1,85 g volt. (Ezzel a mennyiséggel vettem fel a műszer alapgörbét is, mind a két mintatartóban Al_2O_3 -at használva).

A mérések során az inert Al_2O_3 térfogata és tömörítése megegyezett a vizsgálandó anyagával. Tégely: II. sz. platina tégely. Érzékenységek: T = 900 C° (a mintában mérve), TG = 100 mg, DTG = 1/2 érzékenység, DTA = 1/2 érzékenység. Fűtés: 1. számú kemencében. Kezdő feszültség 90 V. Orsó Ø: 15 mm, nagy tárcsa. Szegek helyzete: 3-as szegsor. Sebességváltó helyzete: 100'. Dobbességváltó helyzete: 100'. Kemence atmoszfera: levegő atmoszfera, elszívás nélkül, kvarcporhár alatt. Felfűtés sebessége: 10 C°/min. A T skálát $\alpha \text{SiO}_2 \leftrightarrow \beta \text{SiO}_2$ átalakulással hitelesítettem.

A vizsgálatok folyamán gondosan ügyeltem arra, hogy minden egyes minta előkészítése és derivatográfias felvétele a legapróbb részletekben is megegyezzek. Így, azonos volt a szemcséméret a tömörítés, a tégely, a kemence, a kvarcpehár alkalmazása, a program és érzékenységi viszonyok, a laboratóriumi helyiség hőmérséklete. Ezek során derült



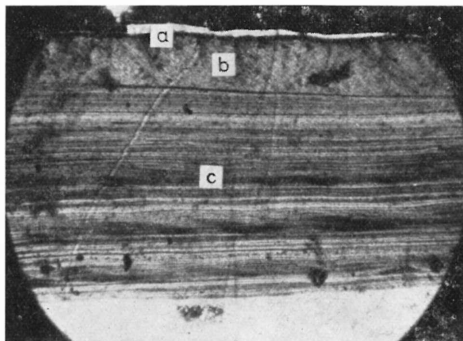
2. ábra. *Cardium edule* (L.) kagylóhéj különböző lelőhelyről származó egyedeinek derivatográfias fingerprintje. Jel-magyarázat: a = Várna, b = Galata, c = Burgasz, d = Rijeka, e = Dubrovnik

Fig. 2. Derivatographic fingerprint of individual *Cardium edule* (L.) shells originating from various occurrences. Explanation of signs: a - Varna, b - Galata, c - Burgas, d - Rijeka, e - Dubrovnik

ki, hogy a nagy érzékenységek megfelelően a műszer DTA-alapgörbéjében számottevő hajlat tapasztalható. Viszont 1/2-ed DTA-érzékenységet választva a burkolt termoanalitikai folyamatok is szemünk elé tárulnak. Ezt a jelenséget az 1. ábra szemlélteti. Az ábrán a műszer DTA-alapgörbe változást hasonlított össze a recens *Tridacna elongata* (L.) kagylóhéj DTA-görbe alakulásával, változó DTA-érzékenységek függvényében. Jól látható a kemence aszimmetrikus viszonyaiból adódó alapvonal torzulás, viszont a héj esetében látszik, hogy az általában használatos 1/20, 1/15, 1/10 DTA-érzékenységek használatakor nem észlelhető, viszont nagyobb érzékenység esetén jelentkezik egy 450 °C hőmérsékleti értéknél jelentkező endoterm minimum.

A módszer kialakítása során elsődlegesen azt kell tisztázni, hogy egy faj különböző lelőhelyekről származó egyedeinek héjörleményei nem különböznek-e egymástól. A 2. ábra a recens *Cardium edule* (L.) kagylófaj öt különböző lelőhelyről származó egyedének derivatogramját ábrázolja. Az a) minta Várna, b) minta Galata, c) minta Burgasz térségéből a bolgár tengerpartról, illetve a d) minta Rijeka és az e) minta Dubrovnik térségéből az Adriai-tenger partjairól származott. A mintákat nem egyidőben gyűjtötték, tehát életkoruk, fosszilizációs múltjuk más-más volt. Ezt alátámasztja az is, hogy a héjakon található periosztrakum-réteg más-más vastagságú volt és a teknők nagysága különböző volt egymástól. Ennek ellenére a periosztrakumtól előzőleg megszabadított héjak derivatográfias képe közel megegyezett. (Hasonló összehasonlítást végeztem *Anodonta cygnea*, *Unio pictorum*, *Mytilus edulis* egyedeivel az eredmény minden esetben közel azonos volt. (A felvételeket elemezve a DTA-, DTG-görbe minimum és maximum értékei ± 5 °C-kal tértek el.)

A továbbiakban azt bizonyítottam, hogy a héjakat felépítő struktúra egységeit nemcsak optikai (BOGGILD 1930, OBERLING 1964, TAYLOR et al. 1969) vagy aminosav spektrum (PIEZ 1961, HARE 1963) módszerrel lehet érzékelni, de derivatográfiai módszerrel is. A kísérlet során, e célra modellanyagként azon genuszok héját használtam, amelyeknél az egyes rétegek nem fonódnak össze, mechanikai úton (pattintással) szétválaszthatók. (*Unio*, *Anodonta*, *Meleagrina*, *Mytilus*). Példaként a *Mytilus edulis* (L.) héja periosztraktum, homogén-kalcit és homogén-aragonit rétegekből épül fel (3. ábra). A tel-



3. ábra. *Mytilus edulis* (L.) recens kagylóhéj harántmetszetének mikroszkópos képe (nagyítás 21×). J e l m a g y a r á z a t: a = periosztraktum réteg, b = oszlopos réteg, homogén kalcit-struktúra, c = gyöngyházréteg, homogén aragonit struktúra

Fig. 3. Microscopic view of a cross section of recent *Mytilus edulis* (L.) shells. 21×. Explanation of signs: a — periostracum layer, b — columned layer, homogeneous calcitic structure, c — mother of pearl layer, homogeneous aragonitic structure

jes héjról (4. ábra) és szétválasztott struktúraegységekről 5. és 6. ábra) készített derivatogramok jól szemléltetik az eltérő fiziko-kémiai felépítésből adódó különbségeket.

Ezek után számos recens *Mollusca* héjörlemény derivatogramját összehasonlítva alakult ki az a vélemény, hogy a felvételek jól érzékeltek a taxon-specifitást species-szintig, illetve ha mód van az egyes struktúra-egységek szétválasztására és külön-külön elemzésére, szubspecies-szintig (Szőőr, 1969).

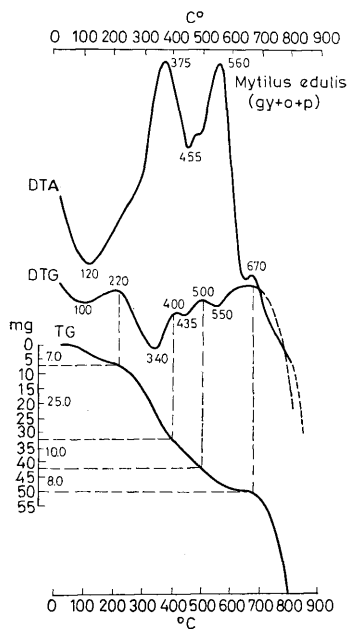
Itt nincs mód arra, hogy a vizsgált összes recens faj derivatogramját bemutassam, de néhány példa jól szemlélteti ezt a megállapítást. A 7, 8, 9. ábra a *Taxodonta* rendbe, *Arcidae* családba tartozó fajok derivatogramját szemlélteti. A 10. és 11. ábra a *Taxodonta* rend *Pectinidae*, illetve a 12. ábra az *Ostreidae* családokat képviselő fajok derivatogramját ábrázolja. A 13. ábra egy *Murex* sp. képét adja. Valamennyi faj a jugoszláv tengerpart térségéből homokos tengerparti üledékből származott és a self cönózisába tartoznak. Eltekintve itt a termoanalitikai viszonyok részletes elemzésétől, az egyes ábrákat összehasonlítva szembevetjük, hogy minden faj derivatogramja más és más, az azonos genuszba tartozó fajok termoanalitikai karaktere hasonló de merőben különbözik más genuszokat képviselő fajokétól. Ez a hasonlóság és különbség fokozatosabban érvényesül magasabb taxonokat szemlélve. Hasonlítsuk össze a főleg kalcitből felépülő, hasonló alapstruktúrát hordozó *Ostrea* és *Pecten* fajok képeit. Ez a példa nemcsak a héjak ilyen jellegű diagnosztizálási lehetőségét szemlélteti, de felhívja a figyelmet, hogy a különbségek nemcsak a szeretlen struktúrák változatosságából adódnak, de a szerves anyag különbségeiből is ered.

A termoanalitikai folyamatok értékelése

A pirólízis során lejátszódó termoanalitikai reakciók igen bonyolultak, az egyes folyamatok nehezen differenciálhatók. Ez elsősorban a héj bonyolult szerves-szeretlen heterogén összetételéből adódik, illetve a következő módszertani megfontolásból is követke-

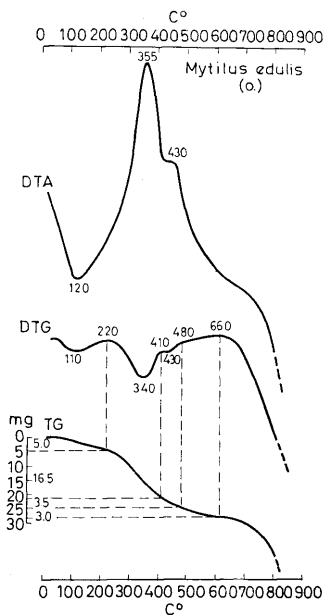
zik. A minták hevítését platinatégelyben erős tömörítéssel végeztem, ilyen körülmények közt szerves anyag nem ég el gyorsan, mintegy krakkolódik.

BERÉNYI (1969) az általam megvizsgált mintákat más készüléken platinatégelyben izzítva azonos eredményeket kapott (bizonyítva az eljárás reprodukálhatóságát DTA, DTG-vizonyokra), de tányérkás mintatartót alkalmazva a DTA-vizonyok lényegesen leegyszerűsödtek és igen sok kisebb effektus nem játszódtott le. E sorok írása közben korund tégellyel végzett mérések azt látszanak igazolni, hogy platinatégelyt használva,



4. ábra. *Mytilus edulis* (L.) periosztrakumot is tartalmazó héjrieménységnek derivatogramja

Fig. 4. Derivatogramme of grinding product of *Mytilus edulis* (L.) shell containing periostracum as well



5. ábra. *Mytilus edulis* (L.) kagylóhéj oszlopos rétegének derivatogramja

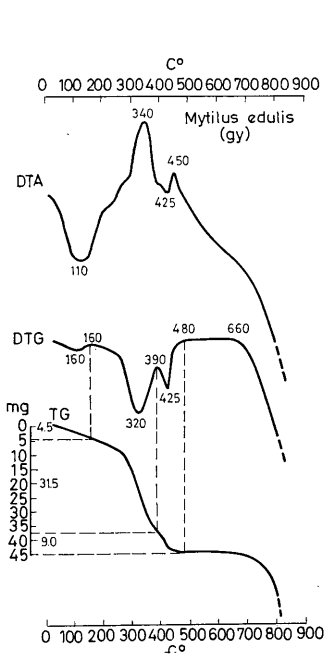
Fig. 5. Derivatogramme of columellar layer of a *Mytilus edulis* (L.) shell

számolni kell a platina mintatartó katalikus hatásával is. Az elmondottakból kiderül, hogy a pirolízis során lejátszódo változások tényleges értelmezése egy hosszabb, csupán e problémát megoldó kísérletsorozat nyomán valósulhat meg, ennek ellenére szükségesnek láttam az eddigi elképzeléseket rögzíteni. Több recens és fosszilis puhatestű derivatogramos fingerprintjét elemezve az adott kísérleti feltételek közt a következő terminológiai folyamatokkal számolhatunk (Szőr, 1969).

a) Súlyvesztéssel járó endoterm reakciók
1. Adszorbtív víz leadása, 20°C–200°C hőmérsékleti tartományban. A vizsgált minták mindegyikénél tapasztalható.

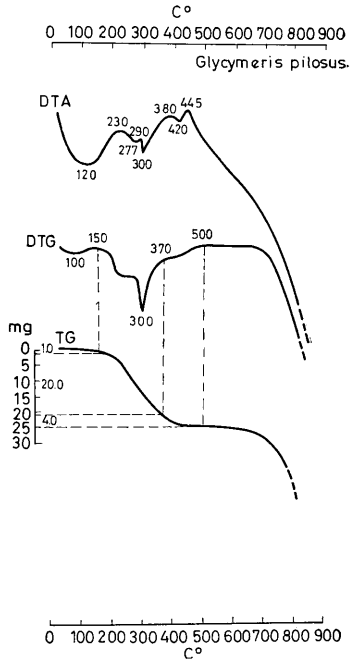
2. Kolloidálisan, a szerves makromolekulák felületéhez kötött víz leadása. BERÉNYI (1969) szerint feltételezhető, hogy a tartományba eső bomlási pontú „szabad” aminosavak (glutaminsav = 177 C°, aszparaginsav = 212 C°, glicin = 185 C°, etc.) dekarboxilizációja és dezaminációja is kapcsolódik, ami az *Arcidae*, *Cardiidae*, *Veneridae* családok és egyes *Gastropoda* fajok esetében érzékelhető.

3. Az aragonitlemezek közé befogott víz, „trapped water” (HUDSON, 1967) leadása. Minden aragonittartalmú *Lamelli-*



6. ábra. *Mytilus edulis* (L.) kagylóhéj gyöngyházrétegének derivatogramja

Fig. 6. Derivatogramme of the mother of pearl layer of a *Mytilus edulis* (L.) shell



7. ábra. A recens *Glycymeris pilosus* (L.) kagylóhéj derivatogramja

Fig. 7. Derivatogramme of a recent *Glycymeris pilosus* (L.) shell

branchiata esetében észlelhető. Ez a folyamat minden esetben egybeesik az aragonit → kalcit irreverzibilis átalakulást jelző DTA-görbe endoterm minimumértékkel.

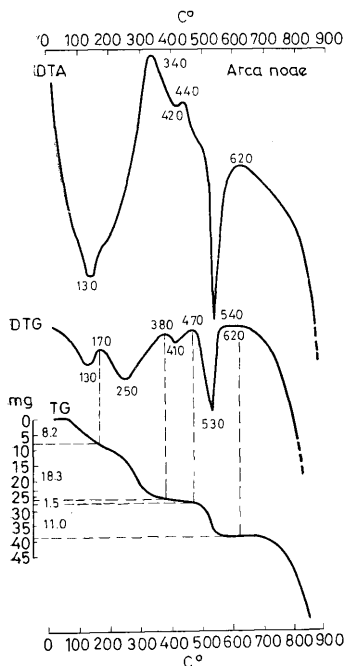
4. Ismeretlen endoterm súlyvesztéssel járó változások 500 C°–600 C° hőmérséklet-tartományban. Erősen jelentkezik az *Arca* genusz esetében.

b) Súlyvesztéssel járó exoterm folyamatok

1. 340 C°–375 C°-os hőmérsékleti tartományban a szerves anyag széteséséből eredő lassú égési folyamat.

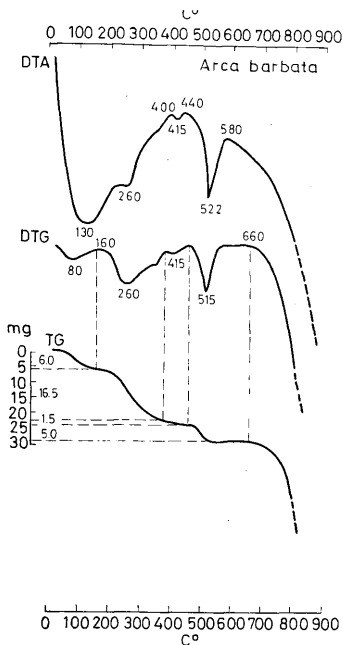
2. Az 500 C°–700 C°-os hőmérsékleti tartományban a szerves anyag mennyiségétől függően esetenként éles (*Ostreidae*, *Pinnidae*, *Mytilidae* családok), egyébként fokozatos exoterm változás.

3. Alig észrevehető de reprodukálható exoterm változások, amelyeknek eredő oka nem tisztázott; lehetséges, hogy a héj anyagába beépült szerves festékek kiégését jelöli. Pl. *Murex* sp, *Mytilus* sp, *Pecten* sp, esetében észlelhető.



8. ábra. A recens *Arca noae* (L.) kagylóhéj derivatogramja

Fig. 8. Derivatogramme of a recent *Arca noae* (L.) shell



9. ábra. A recens *Arca barbata* (L.) kagylóhéj derivatogramja

Fig. 9. Derivatogramme of a recent *Arca barbata* (L.) shell

c) Szerkezeti változás. Az aragonit → kalcit irreverzibilis átalakulás FAUST (1950) és SUBBA RA et YOGANARASIMHAU (1965) szerint 400 C°–500 C° között játszódik le a szennyező kationok jelenlétének függvényében.

Az összes megvizsgált puhatestű fajnál az aragonit → kalcit átalakulás ebben a hőmérsékleti tartományban játszódott le.

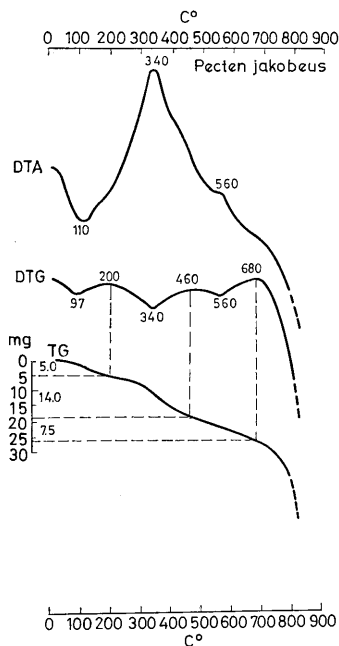
d) 700 C°-tól a héj kalciumkarbonát tartalma bomlik, CO₂ távozik el.

Ezeknek a változásoknak egymáshoz viszonyított jellege az egyes folyamatok jelenléte, vagy hiánya, erőssége, vagy rejtett volta eredményezi a fajok eltérő derivatogram-

jait. Ezeket a derivatogramokat mivel részfolyamataikban csak hozzávetőlegesen értelmezhetjük, de összképükben reprodukálhatóak és jellemzők a héjanyagra, derivatográfiai „fingerprint”-eknek nevezhetjük.

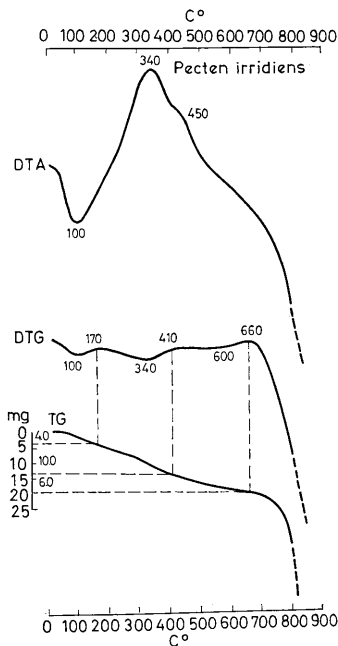
A DTG—TG-adatok koordináta-rendszerben történő összehasonlítása

Az eddig elmondottakat igazolja, illetve módot ad a taxon-vonatkozású csoportösszehasonlításra a DTG- és TG-adatoknak a következő megfontolás szerint történő



10. ábra. A recens *Pecten jacobus* (L.) kagylóhéj derivatogramja

Fig. 10. Derivatogramme of a recent *Pecten jacobus* (L.) shell

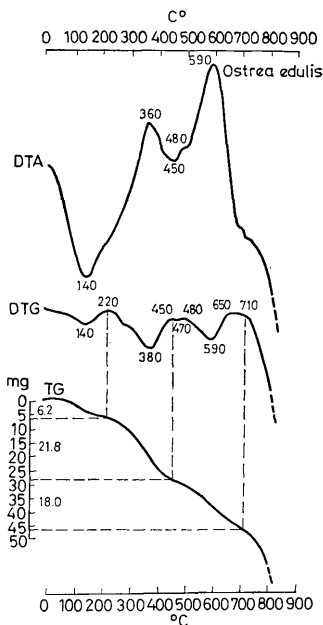


11. ábra. *Pecten irradians* (LAM.) recens kagylóhéj derivatogramja

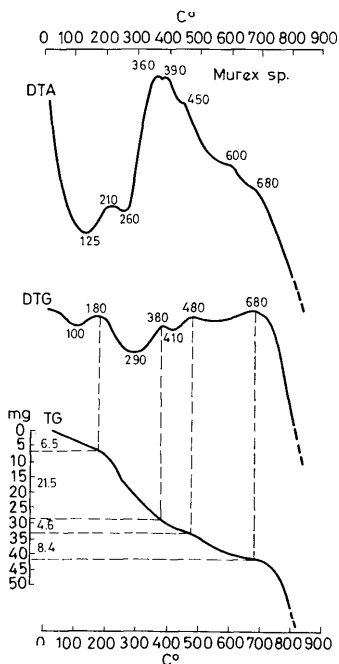
Fig. 11. Derivatogramm of a recent *Pecten irradians* (LAM.) shell

elemzése. A pirólizist a 20°C—900°C-os hőmérsékleti tartományban végeztem el. Ebből a tartományból a legspecifikusabb jelzéseket a 200°C—700°C-ig terjedő intervallum adja. Hiszen 20°C—200°C-ig a héjörleményből az adszorbeált nedvességtartalom (jelzése = Va) távozik el, amely mintánként a külső környezettől és előéletétől függően változik. 700°C után a CaCO₃ bomlik, CaO-ra és CO₂-ra. A 200°C-től 700°C tartományban játszódik le a specifikus fehérjeanyag és általa megszabott specifikus struktúraelemek szétbomlása.

A TG-görbe mg-értékeit súly % értékekre számítottam át és úgy csoportosítottam, hogy a DTG-görbe minimumértékei által megszabott alábbi hőmérsékleti tartományokhoz rendeltem (Szöőr, 1969). Ezek az intervallumok 200 C°–300 C°-ig, jelzése = C₁ súly%, 300–400 C° jelzése = C₂ súly%, 300–400 C° jelzése = O₁ súly%, 500–700 C° jelzése = O₂ súly%. Így a C₁ + C₂ + O₁ + O₂ = ΣA–Va súly% érték a 200 C°–700 C° hőtartományra jellemző összes kötött anyag leadást jelöli. (Példaként szolgáljon az itt bemutatott derivatogramok ilyen megfontolásban történő elemzése, az I. táblázatban feltüntetve.) A részfolyamatok súly%-os anyagvesztés értékeit úgy hasonlítotam össze, hogy kétváltozás függvényében az abszcisszára az O₁ + O₂ súly% értékeket



12. ábra. *Ostrea edulis* (L.) recens kagylóhéj derivatogramja
Fig. 12. Derivatogramme of a recent *Ostrea edulis* (L.) shell



13. ábra. *Murex* sp. recens csigahéj derivatogramja
Fig. 13. Derivatogramme of a recent *Murex* sp. shell

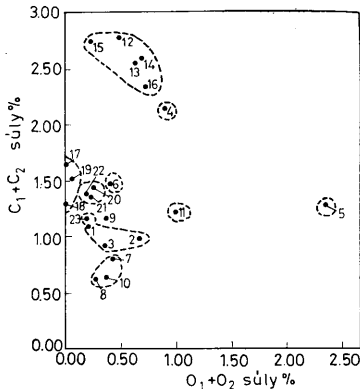
az ordinátára a C₁ + C₂ súly% értékeket vittem fel. Lényegében a kis hőmérsékleten lejátszódó anyagvesztést és a nagy hőmérsékleten történő anyagvesztést, a vízleadást, krakkolódást és égést hasonlítottam össze. Az ordinátáról és abszcisszáról merőlegeseket húzva az eredők metszéspontjait összekötve a koordináta-rendszerben elhelyezkedő pontok törvényszerűen helyezkedtek el. A 14. ábra 23 recens kagylófaj koordináta-rend-

Recens Lamellibranchiáták DTG, TG fingerprintjei

Ordo	Familia	Minták Samples	V _a	DTG _{min.}	C ₁	DTG _{min.}
			súly %	C°	súly %	C°
TAXODONTA	Arcidae	<i>Glycymeris pilosus</i> (L.)	0,054	100	1,094	300
		<i>Arca noae</i> (L.)	0,443	130	0,990	250
		<i>Arca barbata</i> (L.)	0,345	90	0,938	260
ANISOMYARIA	Pectinidae	<i>Pecten jacobaeus</i> (L.)	0,287	97	—	—
		<i>Pecten irradians</i> (LAM.)	0,254	98	—	—
	Ostreidae	<i>Ostrea edulis</i> (L.)	0,348	120	—	—

szemben történő elhelyezkedését mutatja be. Az egyes familiákat képviselő fajok koordináta-pontjai egymás közelébe esnek, a vizsgált minták számszerű korlátainak megfelelően jól elhatárolható mezők válnak el. (A jelen munkába még be nem épített új eredmények ezt a képet maradéktalanul megerősítik).

Ezzel a módszerrel a familia-taxon specificitás jól érzékelhető, egyben jó összehasonlíthatási lehetőséget nyújt a fajok hájéba zárt organikus anyag tulajdonságáról és mennyiségéről, valamint az organikus anyaghoz kötött struktúrába zárt víztartalom viszonyáról.



14. ábra. Recens Lamellibranchiata fajok $C_1 + C_2/O_1 + O_2$ koordinata-rendszerben történő elemzése (Ft = Földközi-tenger, Fkt = Fekete-tenger, Ét = Északi-tenger, É = Édesvíz). Vetületi pontok: 1. *Glycymeris pilosus* (L.), Ft; 2. *Arca noae* (L.), Ft; 3. *Arca barbata* (L.), Ft; 4. *Meleagrina* (= *Pteria* = *Pinctada*) *margaritifera* (L.), Perzsa-öböl; 5. *Pinna nobilis* (L.), Ft; 6. *Mytilus edulis* (L.), Fkt; 7. *Pecten jacobaeus* (L.), Ft; 8. *Pecten maximus* (L.), Ét; 9. *Chlamys opercularis* (L.), Ét; 10. *Pecten irradians* (LAM.), Ft; 11. *Ostrea edulis* (L.), Ft; 12. *Unio pictorum* (L.), É; 13. *Unio tumidus* (RETZ.), É; 14. *Anodonta cygnea* (L.), É; 15. *Pseudanodonta* (= *Anodonta*) *complanata* (ROSSM.), É; 16. *Margaritana* (= *Margaritifera*) *margaritifera* (L.), É; 17. *Cardium tuberculatum* (L.), Ft; 18. *Cardium edule* (L.), Ft; 19. *Tridacna elongata* (L.), Vörös-tenger; 20. *Venus verrucosa* (L.), Fkt; 21. *Venus gallina* (L.), Ft; 22. *Donax anatum* (LAM.), Ft; 23. *Tellina tenuis* (L.), Ft.

Fig. 14. Analysis of recent Lamellibranchiata species in $C_1 + C_2/O_1 + O_2$ coordinate system (Ft = Mediterranean, Fkt = Black sea, Ét = North sea, É = fresh water) Projection points: 1. *Glycymeris pilosus* (L.), Ft; 2. *Arca noae* (L.), Ft; 3. *Arca barbata* (L.), Ft; 4. *Meleagrina* (= *Pteria* = *Pinctada*) *margaritifera* (L.), Persian gulf; 5. *Pinna nobilis* (L.), Ft; 6. *Mytilus edulis* (L.), Fkt; 7. *Pecten jacobaeus* (L.), Ft; 8. *Pecten maximus* (L.), Ét; 9. *Chlamys opercularis* (L.), Ét; 10. *Pecten irradians* (LAM.), Ft; 11. *Ostrea edulis* (L.), Ft; 12. *Unio pictorum* (L.), É; 13. *Unio tumidus* (RETZ.), É; 14. *Anodonta cygnea* (L.), É; 15. *Pseudanodonta* (= *Anodonta*) *complanata* (ROSSM.), É; 16. *Margaritana* (= *Margaritifera*) *margaritifera* (L.), É; 17. *Cardium tuberculatum* (L.), Ft; 18. *Cardium edule* (L.), Ft; 19. *Tridacna elongata* (L.), Red sea; 20. *Venus verrucosa* (L.), Fkt; 21. *Venus gallina* (L.), Ft; 22. *Donax anatum* (LAM.), Ft; 23. *Tellina tenuis* (L.), Ft.

DTG, TG fingerprints of recent Lamellibranchiata species

I. táblázat — Table I.

C ₂		O ₁		O ₂		ΣA	
súly %	DTG _{min.} C°	súly %	DTG _{min.} C°	súly %	DTG _{min.} C°	súly %	ΣA—V _a súly %
—	—	0,218	420	—	—	1,366	1,512
—	—	0,081	410	0,595	530	2,109	1,666
—	—	0,086	415	0,287	515	1,656	1,311
0,805	340	—	—	0,431	560	1,523	1,236
0,636	340	—	—	0,382	600	1,272	1,018
1,224	380	ny	470	1,011	590	2,583	2,235

III. Fosszilis *Mollusca* fajok vizsgálata

Miután recens mintaanalygum bizonyítást nyert, hogy a derivatográfias fingerprintek segítségével a taxonspecifitás nyomonkövethető, fosszilis mintaanalygumra is kiterjesztettem a vizsgálatokat. Itt a rendszertani-specifikumok felderítése volt a főszempont, de tájékozódni kívántam a héjanyag foszilizáció során végbemenő változásairól is.

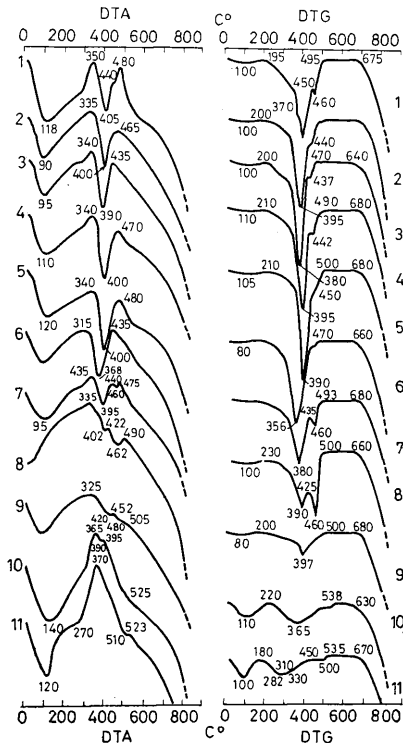
Az itt megvizsgált fosszilis fajok jó megtartásúak voltak. A héjstruktúrák a foszilizáció során nem oldódtak fel, illetve nem kristályosodtak át. Az áttekinthetőség kedvéért a fosszilis fajok derivatogramjait csoportokba foglaltam.

A többségben *pliocén* (egyetlen pleisztocén) fossziliák fingerprintjeit Lemutató 15. ábrát és I. táblázatot áttekintve, szembevetünk a DTA-, DTG-, TG-viszonyok változatosága. Az 1–8. minták *Unio* sp.-k, a 9., 10. minták *Congeria* sp.-k, a 11. minta egy *Glycymeris* sp. héját képviseli. Az *Unio* genuszra jellemző termoanalitikai folyamatok a következőkben foglalhatók össze. 20°C–200°C-ig főleg adszorbeált nedvességtartalom leadása (V_a), 300°C–400°C-ig az aragonit-gyöngyáz struktúrába fogott víz leadása (C₂), 400°C–500°C-ig aragonit → kalcit átalakulás és szerves anyag kiégés (O₁). A TG-viszonyokra a C₂ szakaszhoz kapcsolódó súlyvesztés uralkodó volta a jellemző. A *Congeria* sp.-k DTA-, DTG-viszonyai eltérnek az előző csoporttól. Bár a *Congeria unguis caprae* DTA-görbe típusa hasonló a 7. és 8. minta *Unio* sp.-k DTA-görbe típusához, de ez esetben is a DTG-, TG-viszonyok merőben eltérnek. A *Congeria* sp.-k esetében adszorbeált nedvességtartalom (V_a) és egy 325°C, 365°C hőmérsékleti értékkel jelzett anyagleadás tapasztalható (C₂). A *Glycymeris* sp. (11. minta) derivatográfias fingerprintje mind az *Unio* sp.-ek, mind a *Congeria* sp.-ek képétől eltér. Ezt az eltérést főképpen a C₂ tartományban történő anyagleadás szemlélteti.

(A C₁ + C₂/O₁ + O₂ koordináta-rendszer szerinti összehasonlítás a pliocén esetében C₂/O₁ összehasonlításra szűkül) (16. ábra). Az *Unio* sp.-ek koordináta-pontjai egymás közelébe esnek (kivéve a 7., 8. mintát) elkülönítve a két *Congeria* sp. és *Glycymeris* sp. pontjaitól.

A 17. ábra és II. táblázat a miocén kagylók derivatográfias fingerprintjeit elemzi. Az 1. és 2. minta specieresre különböző, de azonos lelőhelyről származó *Venus* sp. képét szemlélteti a 3. és 4. minta a *Megaxinus incrassatus* kagyló két különböző lelőhelyről származó egyedének fingerprintjét közli. A lelőhelyi adottságoktól függetlenül a *Venus* genus két faja hasonló egymáshoz és különbözik a *Megaxinus incrassatus* képétől. A két *Megaxinus incrassatus* DTA-viszonyai szinte teljesen azonosak a különböző lelőhelyek ellenére. Az 1., 2., 3. mintaszámmal jelölt különböző fajok azonos lelőhelyről származnak, de derivatográfias fingerprintjük különbözik. Ugyanez vonatkozik a 4. mintaszámmal jelölt *M. incrassatus* és 5.-el jelölt *Arca diluvii* azonos lelőhelyről gyűjtött, azonos fáciesből megvizsgált mintákra. A 7., 8., 9. minták különböző lelőhelyekről, és különböző emeletkből gyűjtött kalcitvázú fajokat mutatnak be. Ez esetben a hasonlítás előző értelemben nem történhet meg. A II. táblázat tanúskodik arról, hogy a mintákat két csoportra lehet osztani. A *Veneridae*, *Lucinidae*, *Arcidae* familiák esetében C₁ és O₁ termoanalitikai folyamatok jellemzőek. Az *Ostreidae* és *Pectinidae* familiák esetében csupán O₂ típusú anyagvesztés észlelhető. (Ezek alapján a C₁ + C₂/O₁ + O₂ koordináta-rendszer szerint történő összehasonlítás itti C₂/O₁ és O₂ összehasonlítási rendszerré módosult.) A 18. ábrán feltüntetett koordináta-rendszerben két csoport válik el. Az egyik mező az 1.–5. mintákat a másik 6–9. mintákat foglalja magába. A miocén fajokat elemző koordináta-rendszert összehasonlítva a recens illetve pliocén fajokat elemző koordináta-rendszerekkel

(14. és 16. ábrák) a következő tanulságok vonhatók le. A fosszilizációval és idővel egyenes arányban a vetületi pontok sűrűsödése következik be. Míg a recens és pliocén minták esetében a fajok jól elkülönültek a miocén minták esetében már alig. A *Veneridae*, *Lucinidae*, *Arcidae* család képviselői szorosan egymás mellett az *Ostreidae* és *Pectinidae*



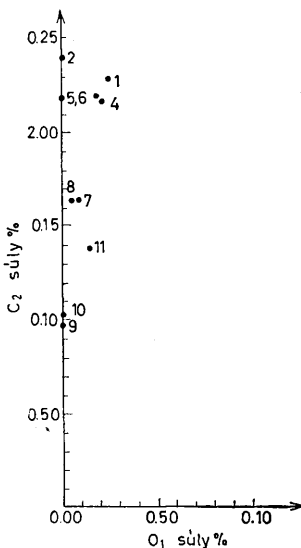
15. ábra. Pliocén *Lamellibranchiata* fajok DTA-, DTG-fingerprintjei. Magyarázat: 1. *Unio* sp., pleisztocén, mezőzombori terasz, 2. *Unio hasneri* (PENK), levanteli, Malino, Jugoszlávia, 3. *Unio thalassimus* (BRUS.), levanteli, Malino, Jugoszlávia, 4. *Unio parlovichi* (PARTSCH), levanteli, Malino, Jugoszlávia, 5. *Unio michalovich* (BRUS.), alsópannon, Radmanesti, Románia, 6. *Unio* sp., alsópannon, Vösendorf, Bécsi-medence, 7. *Unio wetzleri* (DUNKL.), felsőpannon, Kislhér, 8. *Unio atavus* (PARTSCH), felsőpannon, Köttse, 9. *Congeria unguis caprae* (PARTSCH), felsőpannon, Tihany, Fehérvár, 10. *Congeria subglobosa* (PARTSCH), alsópannon, Vösendorf, Bécsi-medence, 11. *Glycymeris bimaculata* (POLI) asti, Torino, Olaszország

Fig. 15. DTA, DTG fingerprints of Pliocene *Lamellibranchiata* species. Explanation: 1. *Unio* sp., Pleistocene, Mezőzombor terrace, 2. *Unio hasneri* (PENK), Levantian, Malino, Yugoslavia, 3. *Unio thalassimus* (BRUS.), Levantian, Malino, Yugoslavia, 4. *Unio parlovichi* (PARTSCH), Levantian, Malino, Yugoslavia, 5. *Unio michalovich* (BRUS.), Lower Pannonian, Radmanesti, Rumania, 6. *Unio* sp., Lower Pannonian, Vösendorf, Vienna-basin, 7. *Unio wetzleri* (DUNKL.), Upper Pannonian, Kislhér, Hungary, 8. *Unio atavus* (PARTSCH), Upper Pannonian, Köttse, Hungary, 9. *Congeria unguis caprae* (PARTSCH), Upper Pannonian, Tihany, Fehérvár, Hungary, 10. *Congeria subglobosa* (PARTSCH), Lower Pannonian, Vösendorf, Vienna-basin, 11. *Glycymeris bimaculata* (POLI), Astian, Torino, Italy

család egy másik csoportban helyezkednek el). A miocén héjak esetében ezzel az összehasonlítási móddal csak a nagy-alapstruktúrából eredő különbségek észlelhetők. Részletezve, a kalcitvázú *Ostrea*, *Pecten* sp.-t a szerves anyag dúsabb jelenléte; és a víztartalom csökkenése, az aragonitos héjakat (a *Venus*, *Lucina*, *Arca* sp.-t) a víztartalom dúsabb volta és szerény organikus anyagtartalma jellemzi.

IV. Eredmények megbeszélése, általános következtetések

A recens *Mollusca* héjak derivatográfiás fingerprint módszerrel történő vizsgálata mint új vizsgálati módszer alkalmassá tehető a filogenezis során kialakult rendszertani változatosság nyomonkövetésére. A termoanalitikai elemzés során igazolódott, hogy a fajonként változó derivatográfiás fingerprint egyedekre vonatkoztatva is reprodukálhatóan jelentkezik. A taxon-specifikus jelzések a héjak evolúció során kialakult eltérő biokémiai, strukturális felépítésből következnek. A $C_1 + C_2/O_1 + O_2$ koordináta-rendszerben történő ábrázolás igazolta, hogy a jelenlegi morfológiai szisztematikai besorolásnak megfelelően a héjanyag kémiai, fiziko-kémiai felépítése is tükrözi a filogenetikai rokonsági kapcsolatokat. A recens mintaanyag elemzése, mint modell, már alapjában biztosítja, a fosszilis mintaanyag rendszertani azonosításának ilymódon történő elemzését, azokban az esetekben, amikor a héjanyag mélyreható változást nem szenvedett a fosszilizáció során. Ennek közvetlen bizonyítására hoz példákat a fosszilis mintaanyag elemzése. A pliocén különböző emeleteiből, litofáciéseiből gyűjtött C_2/O_1 viszonyai egymás-

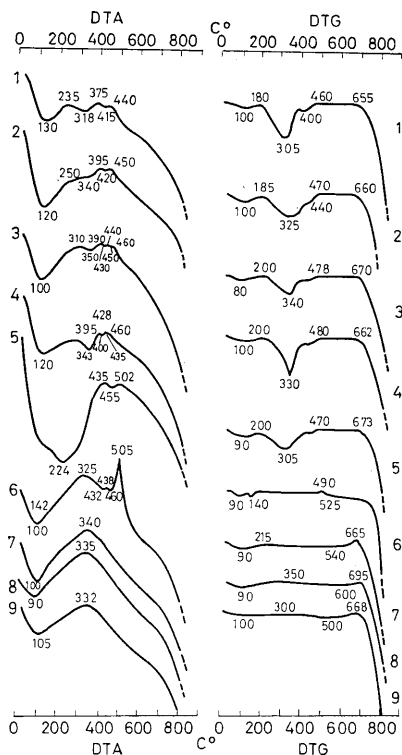


16. ábra. Pliocén *Lamellibranchiata* fajok C_2/O_1 koordináta rendszerben történő elemzése (a vetületi pontok jelölése megegyezik a 15. ábra minta-számaival)

Fig. 16. Analysis of Pliocene *Lamellibranchiata* species in C_2/O_1 coordinate system (Signs of projection points correspond to signs of samples of Fig. 15.)

hoz hasonlóak, de élesen különböznek a megfelelő korból és litofáciából gyűjtött más *Lamellibranchiata* genusok termoanalitikai viszonyaitól. Ezt a tényt úgy érzékelhetjük, hogy pliocén puhatestű anyag esetében genusztaxon szintig azonosíthatjuk az előkerülő töredékanyagot.

(A módszert tökéletesítve esetleg faj-taxonok megállapítása is lehetséges.)



17. ábra. Miocén *Lamellibranchiata* fajok DTA-, DTG-fingerprintjei. M a g y a r á z a t: 1. *Venus multilamella* (LAM.) torton, Lapugy, Románia, 2. *Venus clathrata* (DUBOIS), torton, Lapugy, Románia, 3. *Megaxinus incrassata* (DUBOIS), torton, Lapugy, Románia, 4. *Megaxinus incrassata* (DUBOIS), torton, Bujtúr, Románia, 5. *Arca diluvii* (LAM.), torton, Bujtúr, Románia, 6. *Ostrea crassissima* (LAM.), torton, Várpalota, 7. *Pecten praebenedictus* (TOURN.), torton, Dévényüjfalu, Szlovákia, 8. *Chlamys scabrella* burdigaljai, Mogyoród, 9. *Ostrea* sp., burdigaljai, Budafok

Fig. 17. DTA, DTG fingerprints of Miocene *Lamellibranchiata* species. E x p l a n a t i o n: 1. *Venus multilamella* (LAM.) Tortonian, Lapugy, Rumania, 2. *Venus clathrata* (DUBOIS), Tortonian, Lapugy, Rumania, 3. *Megaxinus incrassata* (DUBOIS), Tortonian, Lapugy, Rumania, 4. *Megaxinus incrassata* (DUBOIS), Tortonian, Bujtúr, Rumania, 5. *Arca diluvii* (LAM.), Tortonian, Bujtúr, Rumania, 6. *Ostrea crassissima* (LAM.), Tortonian, Várpalota, Hungary, 7. *Pecten praebenedictus* (TOURN.), Tortonian, Dévényüjfalu, Slovakia, 8. *Chlamys scabrella*, Burdigalian, Mogyoród, Hungary, 9. *Ostrea* sp., Burdigalian, Budafok, Hungary.

Pleistocén és pliocén Lamellibranchiáták DTG., — TG — fingerprintjei — DTG, TG fingerprints of Pleistocene and Pliocene Lamellibranchiata species

II. táblázat — Table II.

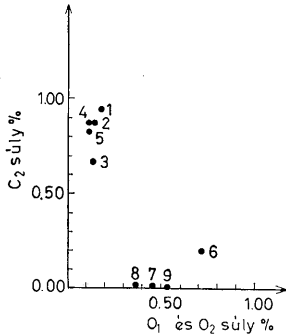
Ordo	Familia	Minták Samples	V _a		C ₂		O ₁		ΣA	ΣA—V _a	Kor Epoch	
			súly %	C°	súly %	C°	súly %	C°	súly %	súly %		
SCHIZO- DONTA	<i>Najadidae</i>	<i>Unio</i> sp.	0,182	100	2,282	395	0,255	460	2,719	2,537	neolit	Pleistocén Pleistocene
		<i>Unio haemeri</i> (PENK)	0,137	100	2,396	390	ny	~	2,533	2,396	ny	
		<i>Unio thalassimus</i> (BRUS.)	0,185	90	2,207	380	0,183	437	2,573	2,390	Neolithic	
		<i>Unio pavlovichi</i> (PARTSCH)	0,098	110	2,157	390	0,210	442	2,473	2,385		
		<i>Unio michalovichi</i> (BRUS.)	0,110	105	2,180	390	ny	~	2,290	2,290	levantei	
		<i>Unio</i> sp.	0,133	80	2,174	355	ny	~	2,307	2,174	Levantian	
		<i>Unio wetzleri</i> (DUNKL.)	0,083	~	1,627	380	0,813	460	2,440	2,523		
ANISOMYA- RIA	<i>Mytilidae</i>	<i>Congerina unguia caprae</i> (PARTSCH)	0,117	80	0,868	397	—	—	0,985	0,868	pannon	Pliocén Pliocene
		<i>Congerina subglobosa</i> (PARTSCH)	0,467	100	1,098	365	ny	~	1,565	1,098	Pannonian	
TAXO- DONTA	<i>Arcidae</i>	<i>Glycymeris bimaculata</i> (POLI)	0,636	100	a) 0,603 b) 0,776 + 1,379	282 330	0,139	500	2,154	1,518	levantei, asti (?) Levantian, Astian(?)	

Miocén Lamellibranchiáták DTG. — TG — fingerprintjei — DTG, TG fingerprints of Miocene Lamellibranchiata.

III. táblázat — Table III.

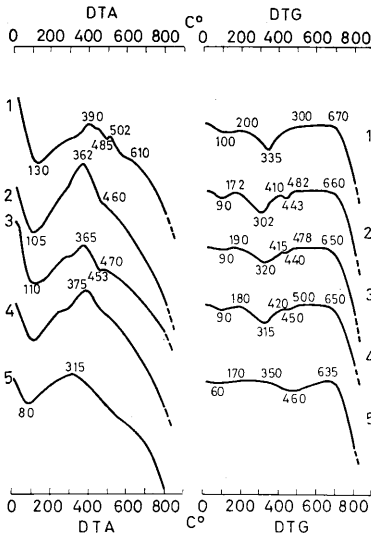
Ordo	Familia	Minták Samples	V _a		C ₂		O ₁		O ₂		ΣA	ΣA—V _a	Kor Epoch	
			súly %	C	súly %	C	súly %	C	súly %	C	súly %	súly %		
HETERO- DONTA	<i>Veneridae</i>	<i>Venus multiamella</i> (LAM.)	0,184	100	0,938	305	0,172	400	—	—	1,294	1,110	torton	
		<i>Venus clathrata</i> (DUBOIS)	0,217	100	0,869	325	0,144	440	—	—	1,230	1,013		
		<i>Megaxinus incrassata</i> (DUBOIS)	0,229	80	0,660	340	0,143	440	—	—	1,032	1,803		
			0,152	100	0,857	330	0,118	440	—	—	1,127	0,975		
TAXO- DONTA	<i>Arcidae</i>	<i>Arca diluvii</i> (LAM.)	0,247	90	0,820	305	0,112	440	—	—	1,179	0,932	Tortonian	
ANISOMY- ARIA	<i>Ostreidae</i>	<i>Ostrea crassissima</i> (LAM.)	0,084 0,056 + 0,140	90 140	0,190	375	—	—	—	—	—	—	Miocén Miocene	
		<i>Pecten praebenedictus</i> (TOURN.)	0,299	90	—	—	—	—	0,447	540	0,746	0,447		burdigal
		<i>Chlamys scabrella</i>	0,369	90	—	—	—	—	0,369	600	0,738	0,369		Burdigalian
		<i>Ostrea</i> sp.	0,160	130	—	—	—	—	0,530	500	0,690	0,530		

Szócska: Molluszkum héjak elemzése derivatográfias ...



18. ábra. Miocén *Lamellibranchiata* fajok $C_2/O_1 + O_2$ koordinata rendszerben történő elemzése (a vetületi pontok jelölése megegyezik a 17. ábra minta-számaival)

Fig. 18. Analysis of Miocene *Lamellibranchiata* species in $C_2/O_1 + O_2$ coordinate system (Signs of projection points correspond to signs of samples of Fig. 17.)



19. ábra. Paleogén *Lamellibranchiata* fajok DTA-, DTG-fingerprintjei. Magyarázat: 1. *Cardium cingulatum* (GOLDF., oligocén, katti emelet, Eger, 2. *Cardita planicosta* (LAM.), eocén, lutéciai emelet, Grignon, Párizsi-medence, 3. *Cytherea semisulcata* (LAM.), eocén, lutéciai emelet, Grignon, Párizsi-medence, 4. *Azinea pulvinata* (DEPH.), eocén, lutéciai emelet, Grignon Párizsi-medence, 5. *Gryphaea obliqua* (GOLDF.), jura, alsóliás, Pécs

Fig. 19. DTA, DTG fingerprints of Paleogene *Lamellibranchiata* species. Explanation: 1. *Cardium cingulatum* (GOLDF.), Oligocene, Chattian, Eger, Hungary, 2. *Cardita planicosta* (LAM.), Eocene, Lutetian, Grignon, Paris-basin, 3. *Cytherea semisulcata* (LAM.), Eocene, Lutetian, Grignon, Paris-basin, 4. *Azinea pulvinata* (DEPH.), Eocene, Lutetian, Grignon, Paris-basin, 5. *Gryphaea obliqua* (GOLDF.), Jurassic, Lower Lias, Pécs, Hungary.

A miocén tortonai emelet homokos litorális fácieséből származó *Lamellibranchiata* mintaananyag vizsgálata biztató eredményt hozott. Jelentős megállapítás, hogy a *Megazinus incrassatus* különböző lelőhelyekről származó egyedeinek derivatográfias fingerprintje azonosnak tekinthető. A jelenség fajtaxon szintig történő azonosítás lehetőségét veti fel, amit megerősít az a korábbi megállapítás (Szöőr, 1968.), hogy a minták nyomelem-spektruma is azonos. Azonos fáciesen belül a pliocén mintákkal megegyezve genosztaxon szintig történő azonosítás bizonyított itt is. Ezt igazolja az itt nem közölt, korábban elemzett (Szöőr, 1969a) *Gastropoda* anyagon végzett vizsgálat is, amely egyben felhívja a figyelmet, hogy a rendszertani azonosítás szigorúan csak azon litofácies mintaananyagán végezhető el, a derivatográfiai aminosav-spektrum és nyomelem-spektrum elemzéssel együttesen alkalmazva.

A kísérlet során számos paleogén mintát is megvizsgáltam. A héjak annak ellenére, hogy jó megtartásúaknak látszóttak organikus maradványt nem vagy csak nyomokban tartalmaztak. Ezzel ellentétben a miocén fajok héjában még az aminosavak spektrumalkotó mennyiségekben kimutathatók (Szöőr, 1967). A derivatográfias elemzés azt a meglepő eredményt hozta, hogy az azonos lelőhelyről gyűjtött lényegesen eltérő rendszertani besorolású fajok termoanalitikai sajátosságai megegyeznek. Jól szemlélteti ezt a 19. ábrán látható, azonos korból és litofáciesből gyűjtött *Cardia planicosta*, *Cytherea semisulcata* és *Arinea pulvinata* közel azonosnak mondható DTA-, DTG-fingerprintje. A paleogén fajok esetében a rendszertani azonosítás derivatográfias fingerprint módszerrel nem végezhető el.

Ezek alapján feltételezhető, hogy a derivatográfias módszerrel történő azonosítás töredékanyag-diagnosztizálás csak akkor végezhető el, ha a héjaminsavak spektrumalkotó mennyiségben vannak jelen, tehát a holocénben, pleisztocénben, pliocénben és a miocén fiatalabb emeleteiben. A filogenetikai kapcsolatok feltérésének vagy eldöntésének záloga pedig az, hogy a konchiolin fehérje állomány viszonylag ép, le nem bomlott állapotban legyen jelen. Az aminosav illetve fehérje mintegy indikátor szerepét tölti be, mely jelenlétével bizonyítja a struktúrák kedvező fosszilizációs állapotát.

A fosszilis mintaanymagra vonatkozó eredményeket értelmezve ki kell hangsúlyozni, hogy az itt közölt adatok a rendszertani azonosításnak csak a lehetőségét vetik fel. A fosszilis töredékanyag rendszertani azonosítását szolgáló derivatográfias analitika kifejlesztése körültekintő, hosszas kutatási sor nyomán alakulhat ki.

Első lépésként a recens összehasonlító mintaananyag kibővített vizsgálatára és az alapvető termoanalitikai folyamatok tisztázására kell törekedni.

Második lépésként „fel kell térképezni” korról-korra a kontroll-fáciesek fosszilis anyagát. Az így kapott adatokat össze kell hasonlítani egymással minden esetben mérlegelve a beágyazó közeg diagenetikum múltját és ellenőrizni az eredményeket a már kidolgozott biokémiai, optikai rutin módszerekkel.

Irodalom — References

- ABELSON, P. H. (1954/a): Amino acids in fossils, *Science*, 119: 578.
 ABELSON, P. H. (1954/b): Annual report of the director, Geophysical Laboratory (1953—54), Carnegie Inst. Wash. Year Book 53; 97—101.
 ABELSON, P. H. (1955): Annual report of the director, Geophysical Laboratory (1954—55), Carnegie Inst. Wash. Year Book 54; 107—109.
 ABELSON, P. H. (1956): Paleobiochemistry, *Sci. American*, 195; 83—92.
 ABELSON, P. H. (1957/a): Some aspects of paleobiochemistry, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 69; 276—285.
 ABELSON, P. H. (1957/b): Organic constituents of fossils, *Geol. Soc. America Memoir* 67; 87—92.
 ABELSON, P. H. (1959): Geochemistry of organic substances, *Researches in Geochemistry* (Edited by P. H. ABELSON) pp. 79—102. (John Wiley and Sons.)
 ABELSON, P. H. (1962): Geochemistry of amino acids, *Organic Geochemistry. Monograph No. 16. Earth Science Series* (Edited by I. A. BRÉGER) Pergamon Press
 BOGILD, O. B. (1930): The shell structure of the Mollusks, *Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Skrifter Naturvidenskab Math. Afdel.* 2; 222—325.
 BERÉNYI, M. (1960): Szóbeli közlés.
 BERÉNYI, M. et LIPTAY, G. (1967): Derivatograph in the analysis of nephroliths, *Hungarian Scientific Instruments* 10; 29—33.
 DEGENS E. T. et PARKER R. H. (1965): Significance of shell protein variation to environment and Molluscan phylogeny, *Bull. Geol. Soc. Am. (Abstr.)* p. 43.
 DEGENS, E. T. et LOVE, S. (1965): Comparative studies of amino acids in shell structures of *Gyraulus trochiformis*, shells from the Tertiary of Steinheim, Germany, *Nature* 205; 876—878.
 DEGENS, E. T. et SCHMIDT, H. (1966): Die Paläobiochemie, ein neues Arbeitsgebiet der Evolutionsforschung, *Paläont. Zeitschr.* 40; 215—229.
 DEGENS, E. T., SPENCER, D. W. et PARKER, R. H. (1967): Paleobiochemistry of molluscan shell proteins, *Comp. Biochem. Physiol.* 20; 553—579.
 FAUST, G. T. (1950): Thermal analysis studies on carbonates I. (aragonite and calcite) *American Miner.* 35; 207—224.
 GHISELIN, M. T., DEGENS, E. T. et PARKER, R. H. (1967): A phylogenetic survey of molluscan shell matrix proteins, *Breviora Museum of Comp. Zoology* 262; 1—35.

- GREGOIRE, C. (1957): Topography of the organic components in mother of pearl. Journ. Biophys. Biochem. Cytology 3; 797—806.
- GREGOIRE, C. (1958): Essai de detection au microscope electronique des dentales organiques dans des nacres fossiles (Ammonites, Cephalopoda, Gastropodes et Pelecypodes). Archives. Internat. Physiologie Biochim. 66; 674—676.
- GREGOIRE, C. (1959): Conchiolin remnants in mother-of-pearl from fossil Cephalopoda. Nature 184; 1157—1158.
- GREGOIRE, C. (1960): Further studies on structure of the organic components in mother-of-pearl especially in Pelecypods (Part I). Bull. Inst. Roy. Sci. Nat. Belg. 36; 1—22.
- GREGOIRE, C., DUCHATEAU, G. et FLORKIN, M. (1955): La trame protidique des nacres et des perles. Ann. Inst. Océanogr. (Paris). 31; 1—36.
- HALL, D. A. (Editor) (1963—64): International review of connective tissue research. Academic Press, New York
- HARE, P. E. (1962): The amino acid composition of the organic matrix of some recent and fossil shells of some West coast species of *Mytilus*. Thesis. Calif. Inst. Tech. Div. Geol. Sci., Pasadena, Calif.
- HARE, P. E. (1963): Amino acids in the proteins from aragonite and calcite in the shells of *Mytilus californianus*. Science 139; 216—217.
- HARE, P. E., et ABELSON, P. H. (1964): Protein in Mollusk shells. Carnegie Inst. Wash. Year Book (1963—64) 1140; 267—270.
- HARE, P. E. et ABELSON, P. H. (1965): Amino acid composition of some calcified proteins. Carnegie Inst. Wash. Year Book. (1964—65) 1453; 223—232.
- HARE, P. E. et ABELSON, P. H. (1967): Racemisation of amino acids in fossil shells. Carnegie Inst. Wash. Year Book 1966—67) 1499; 526—528.
- HARE, P. E. et MITTBERG, R. M. (1966): Nonprotein amino acids in fossil shells. Carnegie Inst. Wash. Year Book (1965—66) pp. 362—364.
- HUDSON, J. D. (1967): The elemental composition of the organic fraction and the water content of some recent and fossil Mollusk shells. Geoch. Cosm. Acta 31; 2361—2378.
- MOSS, N. L. (Editor) (1963): Comparative biology of calcified tissue. Ann. N. Y. Acad. Sci. 109; 410.
- MOSS, N. L. (1964): The phylogeny of mineralized tissues. Int. Rev. Gen. Exp. Zool. 1; 297—331.
- OBERLING, J. J. (1964): Observations on some structural features of the Pelecypod shells. Mitt. Naturforsch. Ges. Bern. 20; 1—60.
- PAULIK F. et PAULIK J. (1963): Termoanalízis. Műszaki Könyvkiadó.
- PAULIK, F. PAULIK, J. et ERDEY, L. (1958): Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausführung der Differentialthermoanalyse, der thermogravimetrischen und der derivativthermo gravimetrischen Untersuchungen. Z. Anal. Chem. 160; 241—252.
- PAULIK, F., PAULIK J. et ERDEY L. (1960): Derivatográfia. B. M. E. Tud. Évkönyve, Budapest
- PREZ, K. A. (1961): Amino acid composition of some calcified proteins. Science 135; 841—842.
- ROCKE, J., RANSON, G. et EYSSERIE-LAFON, M. (1951): Sur la composition des scléroprotéines des coquilles des Mollusques (conchiolines) Compt. Rend. Soc. Biol. 145; 1474—1477.
- SOGNNAES, R. F. (1960): Calcification in biological systems. Am. Assoc. Adv. Sci. No. 64.
- SUBBA RAO, M. et YOGANARASIMHAU, S. R. (1965): Preparation of pure aragonite and its transformation to calcite. American Miner. 50; 1489—1493.
- SZŐR GY. (1967): Mészhéjd fossziliák aminosav spektruma. Acta Biologica Debrecina Tom. V; Ser. 2. 111—117.
- SZŐR GY. (1968): Recens és fosszilis *Mollusca* héjak nyomelemvizsgálata (I.). Acta Biologica Debrecina Tom. VI. Ser. 2. (Nyomás alatt)
- SZŐR GY. (1969): Molluszkum héjak aminosav, nyomelem, derivatográfias elemzése. (Doktori disszertáció KLTE. Debrecen)
- SZŐR GY. (1969a): Fácieselemzés, fáciesindikáció új lehetősége. Acta Geogr. Debrecina Tom. 15. Ser. 7. (Nyomás alatt)
- TAYLOR, I. D., KENNEDY, W. J. et HALL, A. (1969): The shell structure and mineralogy of the Bivalva. Bulletin of the British Museum (Natural History), Zoology Supp. 3. London
- TANAKA, S., HATANO, H. et ITASAKA, O. (1960): Biochemical studies on pearl. IX. Amino acid composition of conchiolin in pearl and shell. Bull. Chem. Soc. Japan 33; 543—545.
- TANAKA, S. et HATANO, H. (1953): Analysis of amino acids in conchiolin of pearls and the Japanese pearl oyster. J. Chem Soc. Japan (Pure Chem. Sect.) 74; 193—197.
- WILBUR, K. M. (1960): Shell structure and mineralisation in Mollusc. In „Calcification in biological Systems.” (Edited by R. F. SOGNAES) pp. 15—40. Am. Assoc. Adv. Sci.
- WILBUR, K. M. (1964): Shell formation and regeneration. (In „Physiology of Mollusca”, Editor: K. M. WILBUR and C. M. YONGE) pp. 243—282. (Academic Press)
- WILBUR, K. M. et WATABLE, N. (1963): Experimental studies on calcification in Molluscs and the alga *Coccolithus huxleyi*. Ann. N. Y. Acad. Sci. 109; 82—112.

Derivatographic analysis of Molluscan shells by fingerprint method

Gy. Szőr

Recent and fossil shells of Mollusks have been investigated in a series of experiments by a new thermoanalytical method. The equipment applied was the “Derivatograph” system constructed by F. PAULIK, J. PAULIK and L. ERDEY.

The essentials of the new method may be given as follows.

The high differential thermal analysis (DTA), derivativethermogravimetry (DTG) and thermogravimetry (TG) sensitivities, carried out by suitably programmed derivatographic method, will give a characteristic picture of the Molluscan shells.

The DTA, DTG conditions, the chemical processes involving exothermic and endothermic losses of weight, as well as the irreversible aragonite → calcite polymorphic inversion overlap one another, and cannot be separated into their partial processes. However, being reproducible, as founded on the taxonomic specificity of the shell, they may render a characteristic derivatographic fingerprint. The method resembles in character the “fingerprint” — “peptide-mapping” methods, widely used in investigations on proteins.

The derivatographic fingerprint analysis can essentially be regarded as a comparative derivatographic analysis. The derivatographic fingerprints taken from different taxonomic units by identical programmes and sensitivities are suitable to indicate the similarities and diversities of the taxonomic units. The integral part of the analysis, i.e. comparison, is secured by the correlation of the maxima and minima of the DTA, DTG curves, as well as by the comparison according to the system of co-ordinata, $C_1 + C_2/O_1 + O_2$ (C_1, C_2 weight % originates from combined water and O_1, O_2 weight % from decomposition of organic material), calculated through the analysis of DTG, TG curves and the differences in the $\Sigma A - V_a$ values (ΣA weight % = total loss, V_a weight % = adsorption water).

Investigations on recent and fossil Molluscan shells gave the following results.

Derivatographic analysis is convenient for the evolutionary phylogenetic-taxonomic analysis of recent *Lamellibranchiata*. Analysis of the various structures composing the shell, and a further improvement of the method and working up a great number of samples will give a generally accepted means of unveiling the debated evolutionary relations. Present investigations prove the possibility of the specification of the species.

The establishment of phylogenetic evolutionary relations of fossil species by comparison with recent species is possible within certain taxonomic units only, or at the initial stage of fossilization during the Holocene, Pleistocene or Pliocene epochs. For the specification of the evolutionary phylogenetic relations a prerequisite condition is required, i.e. the conchioline content of the shell must be present in its original undissolved form. For fossil shells the derivatographic fingerprint method can afford an opportunity for taxonomic identification within a given geological epoch and facies. This result implies identification possibilities for fragmentary fossil material too.

Taxonomic identification is applicable from the Holocene to the Oligocene. The condition of applicability, however, is the requirement that the structural units building up the shell should not be dissolved and recrystallized and that the "free" amino acids bound to the shell structures should be present in a quantity suitable for yielding a spectrum.