

# 化石と現生動物のエナメル質結晶の多様性と普遍性 —そして、よく見受ける誤解—

寒河江登志朗\*

## Diversity and universality of recent and fossil dental enamel crystallites —and the often seen misunderstandings—

SAKAE, Toshiro\*

### 要旨

歯のエナメル質は生物制御型鉱物形成の典型であるが、そこにはいくつもの組織構造と組成および結晶の変異が見られる。化石として発見される機会が多い歯のエナメル質について、教科書では書かれていない生体アパタイトに中でも特殊な実際の姿を再確認し、化石のエナメル質研究において注意すべき幾つかの点を述べた。

キーワード： エナメル質，生体アパタイト，結晶，組成，変異

### Abstract

Dental enamel is the result of typical “Biologically Controlled Mineralization”, but having several varieties in morphological texture, chemical compositions, and crystallography. Fossil enamel is frequently found and described but sometimes misunderstanding. In this paper, true characteristics of enamel crystallites was re-confirmed as a special type of biological apatite, and the understanding will be necessary for study of fossil enamel as well.

key words: Dental enamel, biological apatite, crystallites, chemical composition, variation

### 1. はじめに

化石として骨や歯などの硬組織が残りやすいのは無機質成分が多く含まれていて、それらの無機質成分は地層中で比較的安定で周囲の環境とそれほど大きな相互作用、化学反応を起こさない、という理由が挙げられる。骨や歯の象牙質、エナメル質を構成する無機質成分は生体アパタイトである。生体アパタイトは組織毎に大きさや組成、結晶性が異なる組織依存性と動物種ごとの種差がある。化石情報からこれらを汲み取ることが容易ではないが、残された情報の活用は貴重である。

歯のエナメル質結晶は生体アパタイトの中でもっと

も大きく結晶性が高く、そのため生体アパタイトの研究材料として昔から多くの研究者によって調べられてきている。エナメル質結晶が大きいといっても長さが約1000 Åで幅は数十 Å程度であり、このことから他の生体アパタイトがいかに微細で研究が困難であるか窺える。生体結晶の研究を困難にしているのは大きさばかりでなく、ほとんどの硬組織は無機質と有機質が複雑にかみ合った複合体を形成していることによる。すなわち、無機質を研究しようとするときには有機質が邪魔であり、しかし、有機質を何らかの手段で除去することは大概において無機質への何らかの影響を及ぼすことになる。この独特の硬組織の研究にむけたいく

2010年8月10日受付，2010年9月17日受理

\* 〒271-8587 千葉県松戸市栄町西2-870-1 日本大学松戸歯学部，組織・発生・解剖学講座

Department of Histology, Nihon University School of Dentistry at Matsudo, 2-870-1, Sakaecho-Nishi, Matudo-shi, Chiba 271-8587, Japan

つかの研究法の成書, 例えば『化石の研究法 (化石研究会編, 1971, 2000)』, 『歯の研究法 (須賀ほか(編), 1973)』, 『Methods of Calcified Tissue Preparation (Dickson, 1984)』が出されている。

骨や歯の象牙質, エナメル質をつくる結晶がアパタイトの1種の炭酸含有アパタイトであることが証明されたのは約50年前のことである (LeGeros, 1965)。それ以前に硬組織をつくる結晶がアパタイト様結晶であることは1926年に DeJong (1926) が骨で Gross (1926) が歯の象牙質とエナメル質で X線回折法により確かめていたが, 当時の知識では硬組織に必ず含まれている炭酸イオンがアパタイト結晶構造中には入らないと思われていたため, 骨や歯はリン酸カルシウムと炭酸カルシウムでつくられているという誤った考察がなされた。骨や歯の分析値から計算するとアパタイト組成 (Ca/P=1.67) からずれた組成式 (大概において低い Ca/P 値) となり, また, 動物種や歯の部位によって様々な分析値を示すことから “不定比組成” non-stoichiometry として研究者を悩ませた (Chow and Eanes, 2001)。しかし, 現在では生体アパタイト biological apatite は高濃度の炭酸イオン含有が特徴であり, そのことが結晶構造に歪を持たせて多くのイオン置換が生じていることも明らかとなっている (LeGeros, 1991)。

化石のエナメル質について形態的, 電子顕微鏡観察

の形態学的な研究は数多いが, 結晶についての研究は少ない。今回は, 2010年化石研究会総会シンポジウムで発表した内容を増補し, 現生動物のエナメル質結晶に見られる多様性と普遍性について現在までに知られていることをレビューし, これらのことを基盤として化石のエナメル質研究から知ることができる事柄について概観したい。

## 2. エナメル質結晶の特徴と生体アパタイト

アパタイトは地殻を構成する鉱物の第9位を占めていて, 多様な同型イオン置換 (固溶体) を特徴として一般式  $M_{10}(RO_4)_6X_2$  であらわされる1大鉱物グループの名称である。M,  $RO_4$ , Xには表1のようなイオンが入り, ハイドロキシアパタイト (端成分) は  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  であらわされる。このように多様なイオン置換がアパタイトにみられる理由は, 結晶構造の “ゆるさ” にある。例えば, カルシウム・アパタイトの結晶構造には Ca 原子が取り囲んだ “Ca-三角” と呼ばれる場所があり, この “Ca-三角” は結晶の c 軸方向に60度づつ回転しながら連なって “トンネル” をつくる (図1)。このトンネルの中は F や OH あるいは Cl などが納まるが, トンネル状であるため原子は極めて出入りしやすい環境にある。このため, むし歯でアパタイトが溶解する最初の場所と考えられている。

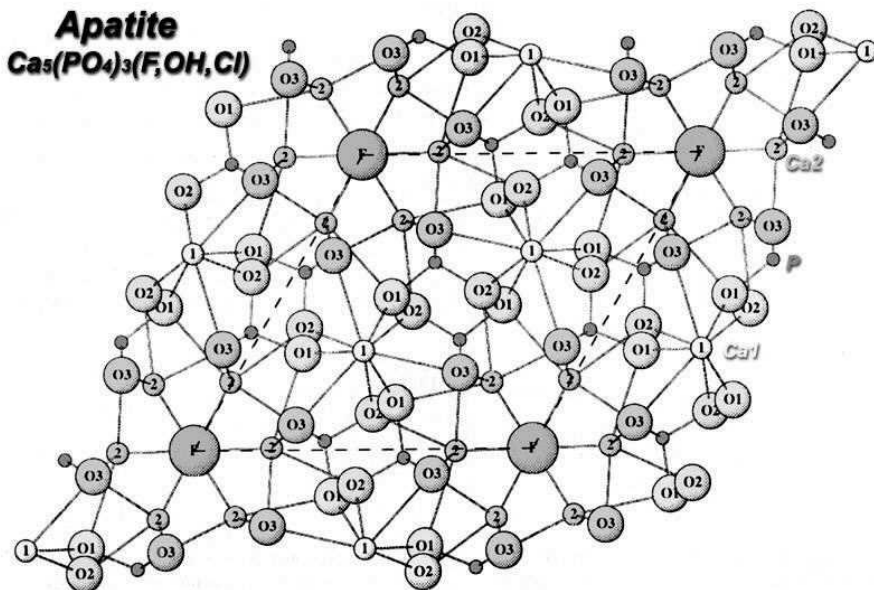


図1. アパタイトの結晶構造 (Louisiana State University のHP から)  
一番大きい球がF, 一番小さい球がP, それよりやや大きい球がCa (Ca1, Ca2) を表している。Fの周りに6個のCaが見えるが, “Ca-三角” が60度回転しながら積み重なっているため, この部分が連なってFが入る “トンネル” になる。

表1. アパタイト M10(RO4)6X2にみられる同型イオン置換

サイト	置換するイオン
M	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ra <sup>2+</sup> ...
	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
RO4	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , BO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ...
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>4-</sup>
X	OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , ...
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O

各サイトの2段目は生体アパタイトでの置換が確認または推定されているイオン。

表1のアパタイトにおける同型イオン置換のグループで2段目に並んでいるイオンは生体アパタイトで確認あるいは推測されているものである。生体アパタイトはリン酸イオンの位置に炭酸イオンが置換する(Bサイト置換またはtypeBと呼ばれる)ことが特徴といわれている(図2)。このBサイト置換は低温で合成した場合と生体アパタイトに特徴的にみられる(LeGeros, 1991)。炭酸イオンはアパタイト結晶構造中ではOHの位置で置換するAサイト置換(Type A)も知られているが、このタイプの置換は合成アパ

タイトでは確かめられているが、生体アパタイトにAサイト置換があるかないかは議論になっている(LeGeros, 1991; Young and Elliott, 1966; Elliott *et al.*, 1985; Fleet *et al.*, 2004; Boskey, 2005; Awonusi *et al.*, 2007)。

生体アパタイトには鉱物アパタイトにはあまり見られないMg, Na, Kなどさまざまなイオンが含まれているため, (Ca, Mg, Na...)10(PO4)6(OH, CO3...)2のように表すことができる(McConnell, 1973)。この多様なイオン置換は、純粋に近い鉱物アパタイトある

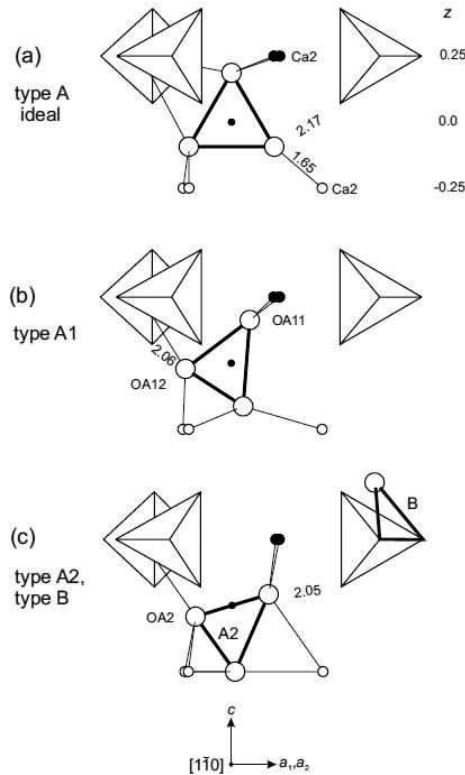


図2. アパタイトの結晶構造中の炭酸イオン (原図 Fleet *et al.*, 2004)。

図中の太い線で描かれたところが炭酸イオンの場所。Type AはOHの位置(いわゆるCa三角で囲まれたスペース)で置換、type BはPO4の位置で置換(a, c)。Type Aはさらに細かく、Type A1の低温型、Type A2の高温型に分けられる(a, b, c)。Type Bは骨や歯の生体アパタイトにみられる。Type Bの炭酸イオンのつくる三角はPO4の四面体の1つの面に近いが、若干ずれている(c)。

いは合成アパタイトからは推測できないような特別の性質を生体アパタイトに付加している (Young, 1975)。これはまた、生体材料として使われている合成アパタイトが、意外なことに、生着という生体親和性が乏しいことと関連していると考えられている (Leventouri, 2006)。

このような生体アパタイトにおけるイオン置換の多さは、生体アパタイトが出現する組織ごとに組成や結晶性が異なるという組織特異性と、同種の組織でも組成や結晶性が変化する組織多様性の基本となっている。

エナメル質の結晶は他の硬組織の結晶と比較して極めて巨大な結晶であるが、それでも電子顕微鏡で見るスケールである。生体アパタイトの電子顕微鏡による格子像観察では結晶粒子に歪や格子欠損などの格子不整が多くみられる (一条, 1995)。この格子不整は、いわゆる生物起源リン鉱床などの低結晶性の場合を除いて、鉱物アパタイト結晶では一般に少ない。鉱物アパタイト結晶の場合は地層中で安定化されたためと考えられる。

エナメル質結晶に限らず生体アパタイト結晶にはセントラルダークライン (CDL) が結晶の中心に見えることが多い。これは生体制御型鉱物形成作用 (Biologically Controlled Mineralization: Lowenstam and Weiner, 1989) の証拠と考えられる (Nakahara and Kakei, 1984)。CDL を生体アパタイト形成の前駆物質 OCP (オクタカルシウムフォスフェート) の名残であると考えられる研究者が多い (Brown *et al.*, 1987) が、まだ決着はみていない (寛・三島, 2010)。

### 3. エナメル質結晶の多様性と普遍性

多くの解剖学・組織学の教科書には歯のエナメル質は約96%の無機質を含み、それらは生体アパタイトであると記述されている。エナメル質が他の硬組織に比

べて際立って高い無機質含有量が強調され、一部の教科書 (Williams and Elliott, 1979. Schroeder, 1991) を除いて部分的な変化や歯種、動物種による変動は省略されている。ヒトのエナメル質の結晶データとしては、Young and Mackie (1980) の解析が精密であると広く引用されている。しかし、彼らの分析法を見ると比重分画を行った比重の高い (結晶性が良いと思われる) 部分だけを解析したものであった。はたしてこれがヒトエナメル質全体を代表しているのだろうか。

Brudevold and Soremark (1967) は文献からエナメル質の分析値を集め、Ca は33.6~39.4wt%, P は16.1~18.0wt%, Ca/P 重量比は1.97~2.17まで変化に富んでいることを示している。彼らは有機質量についても0.5~2.0wt%まで変化しており、無機質量としては永久歯で95~96wt%, 乳歯で92~93wt%とであるとして、個体歯ごとの差異あるいは乳歯と永久歯の差異が存在することを記している。その後も歯種差 (Schoeder, 1991) や動物種差 (奥田ほか, 1984; Sakae, 1992) についてデータは蓄積されており、エナメル質には個体差、部位差 (Robinson *et al.*, 1971) など多様性が普遍的に存在することは歯の研究者にとって常識と考えられていた (図3)。

組成以外にもエナメル小柱パターンの形態学的な変異は多数報告されており、エナメル小柱の断面形態は動物種を決定する上でもまた歯の進化学上でも重要な手がかりとなっている (後藤, 1986. Kamiya, 1993. Kamiya and Kato, 2003)。化石の生体アパタイトは多少とも環境変化による影響を受けていると考えられ、化石内部でのそれらの影響の広がりや程度は組織構造に大きく依存していると考えられる。そのため、このようなエナメル質の微細構造と組成の多様性は、化石動物の古生態復元において十分に注意深く考慮されるべきであろう。

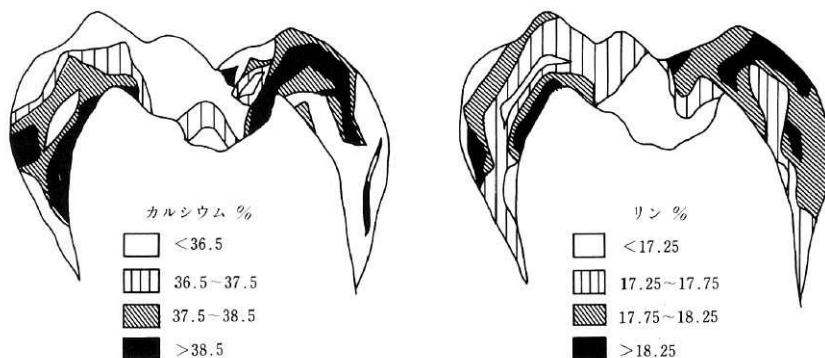


図3. 歯のエナメル質内部に見られる組成変動 (Weatherell *et al.*, 1967)。

しかし、最近になってもエナメル質の多様性に無関心な、あるいは逆行するような報告が出されることがある。1例として、Kallaste and Nemliher (2005) はエナメル質の X 線回折 Reitveld 解析法による精密な結晶格子解析 (これは組成を反映している) の結果 (a 軸長: 9.369~9.449 Å, c 軸長: 6.872~6.889 Å) を示しながら、結論としてこれらの値には差が見られないとした。c 軸長でも小数点第 2 位の桁に差があり、a 軸長では小数点第 1 位の桁で数値が異なるのになぜそのような結論になったのか不思議である。さらに、彼らは 4 個人のエナメル質を分析してもそれらは互いにはほぼ同じ値を示したとしている。

一方、奥田ら (1987) は 10 人から抜去した永久歯 (小白歯) を分析しただけで大きな差異を示したことを報告している。1 個体歯内のエナメル質の組成の変動はよく知られた事実であると思われたが、専門分野が異なる結晶学者には伝わっていなかったようである。さらに忘れてならないことは、試料の前処理として脱有機処理を施している報告が多いことである。Sakae *et al.* (1988) はエナメル質より結晶性が低い象牙質を NaOCl で脱有機処理をすると象牙質結晶に変化を認めている。エナメル質はもともと有機質量が少ないから、X 線回折法では無処理で実験解析を行うべきであろう。この点に注意がされていないで何らかの処理を施している X 線結晶学的な報告が見受けられる。化石エナメル質を扱う場合はなおさら慎重な取扱いが望ましいことは明らかである。

#### 4. 化石エナメル質と続成作用

最近の研究によれば、古生態復元や古環境推定に使われてきた骨の元素組成比はいかに最新の溶解度プロファイリング法を応用したとしても信頼に値しないことが分かってきた (Sponheimer *et al.*, 2005; Sponheimer and Lee-Thorp, 2006)。その結果、続成作用の影響を受けにくいエナメル質が再度脚光を浴びるようになった。エナメル質はまったく続成作用を受けないということではなく、いくつかの研究から化石エナメル質での組成の変化が推定できることが示されてきている。

DeJong (1926) が現生動物の骨はアパタイト様結晶であることを示したよりも早く Rogers (1924) は化石の骨が colophon (アパタイトの旧名) であることを偏光顕微鏡観察法で示した。井尻 (1955) は X 線回折法で「化石と現生の歯の結晶には差がない」ことを指摘した。現在の分析精度からいえばそれぞれの結晶には差が認められるのであるが、当時の X 線回折分析精度からみれば基本的に正しいといえる。その後、Doberenz and Wyckoff (1967) も同様の結論を

導いた。Botha *et al.* (2004) は三畳紀の化石のエナメル質中の結晶構造中の炭酸イオンの位置は現生のエナメル質とほぼ変わらないとしている。Sponheimer and Lee-Thorp (1999) は化石化作用に伴うエナメル質中の炭酸イオンを FTIR で研究している。

現生動物のエナメル質は表層から深層へ結晶性の低下などの結晶学的性質の一定の変化傾向が認められる (奥田ほか, 1984; Sakae, 1988)。この傾向は化石のエナメル質においても確認された (奥田・寒河江, 1985; 寒河江, 1991)。

エナメル質結晶も生体アパタイトであるため、組成は複雑なイオン置換を示している。鈣物アパタイトは地質環境中で十分に安定化されているため 1000°C を超える高温で灼熱しても結晶は変化しない。しかし、エナメル質を 800°C 以上の高温で焼結すると、組成を反映して 2 次的な whitlockite 結晶が晶出してくる (LeGeros *et al.*, 1998)。現生動物のエナメル質を焼結した後の whitlockite:apatite の比は動物によって異なった値を示した (LeGeros *et al.*, 1996)。さらに、長鼻類化石のエナメル質においては地質時代を遡ると whitlockite の比率が高くなる傾向が認められ、エナメル質の進化と組成の関連が示唆された (寒河江, 1991; Sakae *et al.*, 1997. 図 4)。

化石の歯や骨にはフッ素が濃集していると考えられてきた (McConnell, 1973)。これは化石化作用、続成作用、風化作用などによってもととの生体アパタイトにフッ素が置換しより安定化したために生じたというものである (Behrensmeyer and Hill, 1980)。Rogers (1924) は 300 個の化石の骨を観察して、リン酸カルシウム (colophon) 以外に炭酸カルシウムとわずかに 3 例ではあるが石英を見出した。彼は骨の有機質成分が脱却された後に炭酸カルシウム、リン酸カルシウムその他の鈣物質が 2 次的に沈着したと結論した。Kohn *et al.* (1999) は化石の歯のアパタイトでは OH が減少して F が増加することを報告している。Puceat *et al.* (2004) は化石の埋没後の変化は結晶性に表れることを示した。Nemliher *et al.* (2004) はこのような変化が再結晶化と結晶粒子の大きさの増加に現れるとしている。

Kohn *et al.* (1999) は化石の歯の続成作用として、2 次的な鈣物の沈着とともに元来存在したアパタイトの組成変化もあるとした。鈴木 (1997) は炭酸カルシウムを主成分とする化石の続成作用について具体的な例を挙げて解析を進めた。その結果は、元来の鈣物の種類 (方解石、霰石) によって「交代 (初生鈣物の溶解と交代鈣物の形成が同時進行)」あるいは「充填 (初生鈣物が消失した後に新鈣物形成)」の進行の様子が異なることを述べている。元来が生体アパタイ

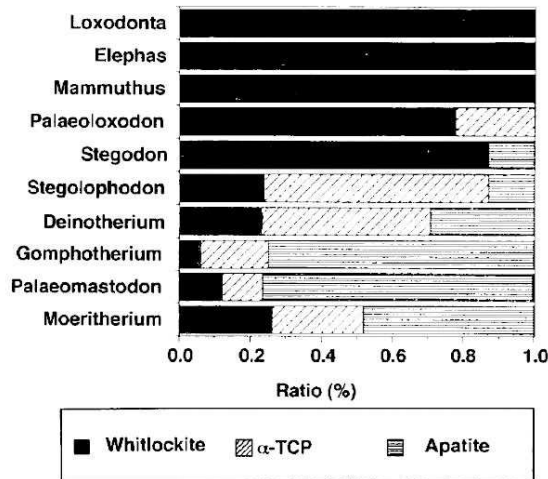


図4. 長鼻類化石エナメル質の加熱後の組成。(Sakae *et al.*, 1997)

トで構成されていた場合は、このような鉱物種の明らかな変化として記録が残されることよりも例えば化石アパタイト中のF含有量の増加などに見られるような組成のわずかな変化として現れることのほうが可能性は高い。そのため、化石のエナメル質の研究は現生動物のエナメル質の研究よりさらに慎重な分析と考察が求められている。化石化 taphonomy において注意すべき点は、化石のほとんどは元来の構造や組成が一部失われている状態で発見されていることである (Lyman, 1994; Behrensmeyer *et al.*, 2000)。

一方で、元来の構造や組成に付加される2次的な鉱物沈着も化石化では避けられないものである (Behrensmeyer *et al.*, 1980)。これは、化石の歯や骨が閉鎖系の生体制御型鉱物形成作用で、厳密な条件制御の下で形成されたものであるのに対して、化石の置かれた環境は開放系で物理化学的反応の結果であることに起因している。2次的な鉱物の見分け方はまだ確立したものではない。しかし、現生動物からの類推には一定の限度はあるが、組織構造との調和と生物が利用する元素構成などを考慮すれば、2次的な鉱物を見分けることが可能であると考えられる。今後、このような研究の発展が待たれる。

#### 引用文献

Awonusi, A., Morris, M.D. and Tecklenburg, M.M.J. (2007) Carbonate assignment and calibration in the Raman spectrum of apatite. *Calcif. Tissue Int.* **81**, 46-52.

Behrensmeyer, A.K. and Andrew P. Hill, A.P. (1980) *Fossils in the making*, University of Chicago Press, Chicago, 345 pp.

Behrensmeyer, Anna K., Kidwell, S.M. and Gastaldo, R.A. (2000). Taphonomy and Paleobiology. *Paleobiology* **26**, Supplement: 103-144.

Boskey, A.L. and Mendelsohn, R. (2005) Infrared spectroscopic characterization of mineralized tissues. *Vibrational Spectroscopy* **38**, 107-114.

Botha, J., Lee-Thorp, J. and Sopenheimer, M. (2004) Examination of Triassic cynodont tooth enamel chemistry using Fourier Transform Infrared spectroscopy. *Calcif. Tissue Int.* **74**, 162-169.

Brown, W.E., Eidelman, N. and Tomazic, B. (1987) Octacalcium Phosphate as a Precursor in Biomineral Formation. *Adv. Dent. Res.* **1**, 306-313.

Brudevold, F. and Soremark, R. (1967) Chemistry of the mineral phase of enamel. In: Miles A.E.W. (ed) *Structural and Chemical Organization of Teeth*. vol.2, pp.247-277, Academic Press, New York.

Chow, L.C. and Eanes, E.D. (2001) *Octacalcium Phosphate*, Karger, Basel, 167 pp.

DeJong, W.F. (1926) Le substance mineral dans les os. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **45**, 445-448.

Dickson, G.R. (1984) *Methods of Calcified Tissue Preparation*, Elsevier, Amsterdam, 764 pp.

Doberenz, A.R. and Wyckoff, R.W.G. (1967) The microstructure of fossil teeth, *J. Ultrastr. Res.* **18**, 166-175.

Elliott, J.C., Holcomb, D.W. and Young, R.A. (1985) Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel. *Calcif. Tissue Int.* **37**, 372-375.

Fleet, M.E., Liu, X. and King, P.L. (2004)

- Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2-4 GPa. *American Mineralogist* **89**, 1422-1432.
- 後藤仁敏 (1986) 歯の形態・組織の進化. 後藤仁敏・大泰司紀之編, 歯の比較解剖学, 199-214頁, 医歯薬出版, 東京.
- Gross, R. (1926) *Die kristalline Struktur von Dentin und Zahnschmelz*, *Festschr. Zahnärztl. Inst. Univ. Greifswald*, Berlin, 59 p.
- 一条尚 (1995) 歯と骨の結晶構造—1000万倍の世界—. 医歯薬出版, 東京, 129頁
- 井尻正二 (1955) 化石の歯の結晶学的考察. 地質学雑誌 **61**, 180-182.
- Kamiya, H. (1993) The enamel texture of the fossil molar of so-called "Parastegodon", advanced Stegodont, Proboscidea, Mammalia. In: Kobayashi, I., Mutvei, H. And Sahni, A. (eds) *Structure, Formation and Evolution of Fossil Hard Tissues*, pp.147-150, Tokai University Press, Tokyo.
- Kamiya, H. and Kato, K. (2003) Enamel texture in some species of Elephas, evolved Proboscidea. *J. Fossil Res.*, *Spec* **3**, 1-6.
- Kallaste, T. and Nemliher, J. (2005) Apatite varieties in extant and fossil vertebrate mineralized tissues. *Appl. Cryst.* **38**, 587-594.
- Kohn, M. J., Schoeninger, M. J. and Barker, W. W. (1999) Altered states: Effects of diagenesis on fossil tooth chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2737-2747.
- 寛光夫・三島弘幸 (2010) 脊椎動物の歯と石灰化—生体アパタイト結晶の構造と形成機構の進化. 化石研究会誌 **42**, 175-181.
- 化石研究会編 (1971) 化石の研究法. 共立出版, 東京, 710頁.
- 化石研究会編 (2000) 化石の研究法. 共立出版, 東京, 388頁.
- LeGeros, R.Z. (1965) Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite. *Nature* **206**, 403-404.
- LeGeros, R.Z. (1991) *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*. Karger, Basel, 201 pp.
- LeGeros, R.Z., Sakae, T., Bautista, C., Retino, M. and LeGeros, J.P. (1996) Magnesium and Carbonate in Enamel and Synthetic Apatites. *Adv. Dent. Res.* **10**, 225-231.
- Legeros, R.Z., Sakae, T., Rohanizadehc, T.R., Kijkowska, R. and Legeros, J.P. (1998) Thermal Stability of Human Enamel: Compositional Effects. *Connective Tissue Research* **38**, 59.
- Leventouri, Th. (2006) Synthetic and biological hydroxyapatites: Crystal structure questions. *Biomaterials* **27**, 3339-3342.
- Lowenstam, H.A. and Weiner, S. (1989) *On Biomineralization*. Oxford University Press, 324 pp.
- Lyman, R. E. (1994) *Vertebrate taphonomy*. Cambridge University Press, 528 pp.
- McConnell, D. (1973) *Apatite; its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and geologic and biologic occurrences*, Springer, New York, 111 pp.
- Nakahara, H. and Kakei, M. (1984) Central dark line and carbonic anhydrase: problems relating to crystal nucleation in enamel. In: Fearnhead, R. W. and Suga, S. (eds) *Tooth Enamel IV*, pp.42-46, Elsevier, Amsterdam.
- Nemliher, J. G., Baturin, G. N., Kallaste, T. E. and Murdmaa, I. O. (2004) Transformation of hydroxyapatite of bone phosphate from the ocean bottom during fossilization. *Lithol. Miner. Res.* **39**, 468-479.
- 奥田綾子・寒河江登志朗ほか (1984) ヒトおよび長鼻類エナメル質結晶の比較. 日大口腔科学 **10**, 185-195.
- 奥田綾子・寒河江登志朗 (1985) 長鼻類エナメル質のアパタイト結晶について. 化石研究会誌特別号: 66-70.
- 奥田綾子・岡田一記・寒河江登志朗・平井五郎 (1987) ヒトのエナメル質アパタイト結晶の格子定数について. 日大口腔科学 **13**, 317-323.
- Puceat, E., Reynard B. and Leccuyer, C. (2004) Can crystallinity be used to determine the degree of chemical alteration of biogenic apatites? *Chem. Geol.* **205**, 83-79.
- Robinson, C., Weatherell, J.A. and Hallsworth, A.S. (1971) Variation in Composition of Dental Enamel Within Thin Ground Tooth Sections. *Caries Research* **5**, 44-57.
- Rogers, A.F. (1924) Mineralogy and petrology of fossil bone. *Bull. Geol. Soc. Am.* **35**, 535-556.
- Sakae, T. (1988) X-ray diffraction and thermal studies of crystals from the outer and inner layers of human dental enamel. *Archs. oral Biol.* **33**, 707-13.
- 寒河江登志朗 (1991) 長鼻類のエナメル質の結晶. 亀井節夫編著, 日本の長鼻類化石, 212-215頁, 築地書館, 東京.
- Sakae, T., Suzuki, K. and Kozawa, Y (1997) A short review of studies on chemical and physical properties of enamel crystallites. In: v.Koenigswald, W. and

- Sander, P.M.(eds) *Tooth Enamel Microstructure*, pp.31-39, Balkema, Rotterdam.
- Schroeder, H.E.(1991) *Oral Structural Biology*. Thieme, 424 pp.
- Sponheimer, M. and Lee-Thorp, J.A. (2006) Enamel diagenesis at South African Australopith sites : Implications for paleoecological reconstruction with trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 1644-1654.
- 須賀昭一・田熊庄三郎・佐々木哲編 (1973) 歯の研究法. 医歯薬出版, 東京, 857頁.
- 鈴木清一 (1997) 化石硬組織の続成作用と埋没環境解析. 平成7, 8年度科研費(基盤研究(B)(2))研究成果報告書.
- Weatherell, J. A. and Robinson, C. (1973) The inorganic composition of teeth. In: Zipkin, I.(ed) *Biological Mineralization*, pp.43-74, Wiley, New York.
- Weatherell, J.A., Robinson, C. and Hallsworth, A.S. (1974) Variations in the chemical compositions of human enamel. *J. Dent. Res.* **53**, 180.
- Williams, R.A.D. and Elliott, J.C. (1979) *Basic and Applied Dental Biochemistry*. Chrchill Livingstone, 311 pp.
- Young, R.A.(1975) Biological apatite vs hydroxyapatite at the atomic level. *Clin. Orthop. Rel. Res.* **113**, 249-262.
- Young, R.A. and Elliott, J.C.(1966) Atomic-scale bases for several properties of apatites. *Archs. Oral Biol.* **11**, 699-707.
- Young, R.A. and Mackie, P.E.(1980) Crystallography of human tooth enamel initial structure refinement. *Mat. Res. Bull.* **15**, 17-29.