

アメリカ・カリフォルニア産および日本・蓑輪産の *Desmostylus* のエナメル質の鉱物学的性質の比較*

寒河江 登志朗**

はじめに

長鼻類化石に限らず化石試料の鉱物学的性質を記載した報告は形態学的な報告に比べて圧倒的に少ない現状にある。このおもな理由は、化石が埋没後に受けたと考えられるさまざまな影響が化石の鉱物質に修復不可能なほどの修飾を与えているのであろうという予断が広く行き渡っているためと考えられる。確かに、化石を分析した例では骨や歯の象牙質は周囲の環境に影響されやすいことが示されているが、エナメル質においては化石骨や化石象牙質の続成作用に特徴的にみられるFなどの元素の置換が少ない (McConnell, 1960; Parker & Toots, 1980)。

骨や歯の象牙質は一般的に60wt %程度の無機質しか含まないが、エナメル質は95wt %以上の無機質結晶を含むため骨などに比べて有機質が分解した後の孔隙率ははるかに小さく、化学的な作用に対して抵抗性があると考えられる。また、一般にエナメル質アパタイトは骨や象牙質のアパタイトに比べて結晶性が良いことが知られている。結晶性が良いと化学的により安定である。したがって同じ環境下にあってもエナメル質は骨や象牙質より安定していて続成作用の影響は少ないと考えられる。もし、それでも続成作用がエナメル質に認められるとすればエナメル質表層に最も顕著なはずであるが、保存の良い長鼻類化石の歯のエナメル質を内外層に分けて分析した結果、化石も現生のものと同じ傾向にあることが示された (Sakae *et al.*, 1991; 寒河江・小澤, 1991)。このため、化石のエナメル質には本来の鉱物学的性質が残されている可能性が高いと言える。このような化石のエナメル質の特徴を利用した系統学的な研究を進めるためには、現生動物を含めてエナメル質の鉱物学的データの収集が必要である。

ここでは化石のエナメル質の鉱物学的データ集積の一環として、保存の良いアメリカ・カリフォルニア産の *Desmostylus* の臼歯化石と続成作用のすすんだ日

本の富山県八尾層群産の *Desmostylus* の臼歯化石とを比較した結果を報告する。

試料および方法

試料は犬塚則久氏から提供されたアメリカ・カリフォルニア産の *Desmostylus* Sp. の臼歯化石および富山県八尾層群蓑輪産の *Desmostylus japonicus* の臼歯化石の一部である。蓑輪産 *Desmostylus* の臼歯化石の産状については金子・犬塚 (1992) に記載されている。

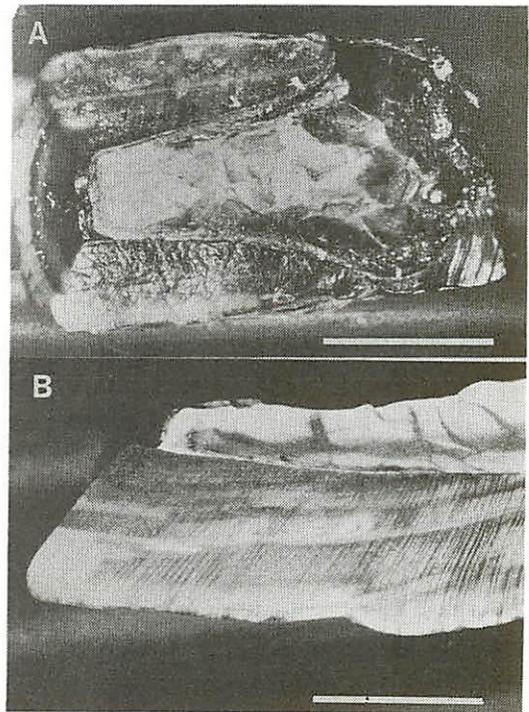


図1 カリフォルニア産の *Desmostylus* の臼歯化石。
A) 破損欠落していた象牙質側からの外観 (スケールは2cm)。
B) 縦断面 (スケールは4cm)。

Toshiro Sakae: Comparison of Mineralogical Characteristics of Tooth Enamels of *Desmostylus* from California, USA, and Minowa, Japan

* 1991年度化石研究会新潟例会にて一部発表。

** 日本大学松戸歯学部 Nihon University School of Dentistry at Matsudo.

彼らの記載にもあるようにこの臼歯化石の保存状態は良くない。

カリフォルニア産の *Desmostylus* の臼歯（一部欠損）は、歯根部が欠落し咬頭部は咬耗して、歯軸方向に3分割したような咬柱の約1/3の外形を示す（図1）。破損していた歯髄腔側からの実体顕微鏡観察では、中心部に円錐状に象牙質があり、その外側のエナメル質は中間の成長線によって2層に大別される。歯は硬く、エナメル質の全体に光沢と透明感がある。エナメル質表面に周波条が良く発達している。エナメル質の色は白色～黒色～アメ色と変化する。エナメル質の厚さは約4mmに達し、良く発達した成長線によって外層が白色～黒色系統で内層が褐色系統の2層に分けられる。内層と外層にはそれぞれさらに細かい周期の成長線が見られる。シュレーゲル条がエナメル象牙境からエナメル質表面までエナメル質の全体にわたって良く発達している。シュレーゲル条の方向はエナメル象牙境からやや咬頭方向に向かって整然と伸びている

が、歯頸部では歯根側方向に転じる。咬耗面はシュレーゲル条の方向とほぼ一致していた。象牙質の断面は白色～乳白色で、エナメル象牙境にそって帯状の灰色の部分が見られ、細かい多数の亀裂にそって茶褐色を呈していた。これらのことからエナメル質の保存状態は良いと推定された。しかし、エナメル質の着色は化石に特有であると考えられていることから、保存状態が良いといってもある程度の続成作用は受けていると見なされる。カリフォルニア産の *Desmostylus* のエナメル質の縦断および横断薄片を Buehler 社製 Isomet slow speed saw と diamond disk を用いて作成した。横断薄片からエナメル質部分を切り出し、メノウ乳鉢で粉碎して試料 A とした。

蕤輪産の *Desmostylus* の臼歯化石は白色～灰白色でもろく、メノウ乳鉢で簡単に砕いて粉末状とすることができる。したがって、この試料は続成作用の影響を

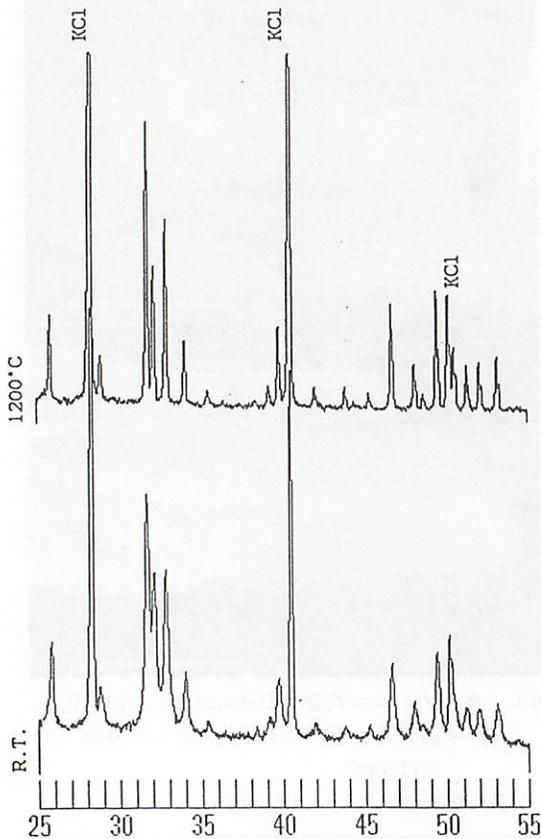


図2 カリフォルニア産 *Desmostylus* のエナメル質（試料 A）の加熱前（R.T.）と1200°C 加熱後の X 線粉末回折パターン。KCl：塩化カリウムのピーク。横軸は $2\theta^\circ$ （ $\text{CuK}\alpha$ ）。

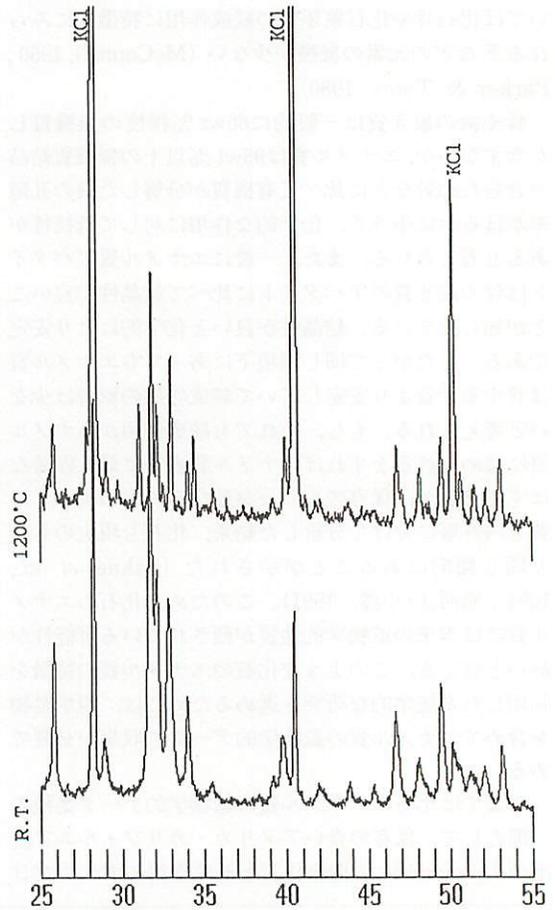


図3 蕤輪産 *Desmostylus* のエナメル質（試料 B）の加熱前（R.T.）と1200°C 加熱後の X 線粉末回折パターン。KCl：塩化カリウムのピーク。横軸は $2\theta^\circ$ （ $\text{CuK}\alpha$ ）。

強く受けたと言える。エナメル質の粉末を試料 B とした。

各々の粉末試料を用いて X 線回折 (XRD), 熱重量示差熱分析 (TG-DTA) ならびに赤外線吸収分光分析 (IR) を行った。横断薄片は砥石による研磨を施し、カーボン蒸着をして走査型電子顕微鏡観察 (SEM) とエネルギー分散型元素分析 (EDS) を行った。結晶の格子定数は最小二乗法による計算 (寒河江, 1986) で求めた。

比較のために現生のゾウの *Elephas maximus* と *Loxodonta africana* の臼歯のエナメル質を用いて同様の実験を行った。

結果および考察

粉末 X 線回折実験から試料 A と B はともにアパタイト結晶で構成されていることが明らかとなった (図 2, 3)。続成作用に伴うアパタイトから他の鉱物相への変化は X 線回折法では検出されなかった。

粉末 X 線回折パターンにおけるアパタイト結晶の 002 および 300 のピークの半価幅 (FWHM, 2θ) は、試料 A が FWHM (002) = 0.19° , FWHM (300) = 0.27° , 試料 B は FWHM (002) = 0.20° , FWHM (300) = 0.37° であった (表 1)。この結果はアパタイトの c 軸方向, 002, ではあまり差がなく, a 軸方向, 300, において試料 A の方が結晶性が良いことを意味している。両者のピーク幅の違いは 45° (2θ) 以上の角度領域の回折ピークに表れている (図 2, 3)。肉眼的な特徴では試料 B は相当に結晶性が低いことが予想されたが, X 線回折実験からは試料 A より a 軸方向でやや悪いが, 現生のゾウのエナメル質の結晶性 (*Elephas*: FWHM (300) = 0.35° , *Loxodonta*: FWHM (300) = 0.33° ; 表 1) あるいはヒトのエナメル質 (FWHM (300) = 0.30° - 0.35° (2θ); Sakae, 1988) と比較しても, 試料 B の結晶性が並外れて低いわけではなかった。むしろ, 試料 A の結晶性が良いと言える。この良い結晶性が続成作用によるものか, あるいは固有の特徴なのか, 現段階では結論を下せない。

試料 A のアパタイトの格子定数として $a=9.495(6)\text{Å}$, $c=6.8915(5)\text{Å}$, また, 試料 B のアパタイトの格子定数として $a=9.417(3)\text{Å}$, $c=6.833(2)\text{Å}$ を最小二乗法で得た (表 1)。試料 B の方が有効桁数が少なくなっているのは, ピークの幅が広がっているためピーク位置の精度が悪いことによる。

これらの *Desmostylus* のエナメル質の a 軸長の値はヒトの約 9.446Å (Sakae, 1988), *Elephas* の 9.445Å あるいは *Loxodonta* の 9.445Å (表 1) より小さい。動物によって歯のエナメル質アパタイトの格子定数が異なることはすでに幾つかの動物において示されてきて

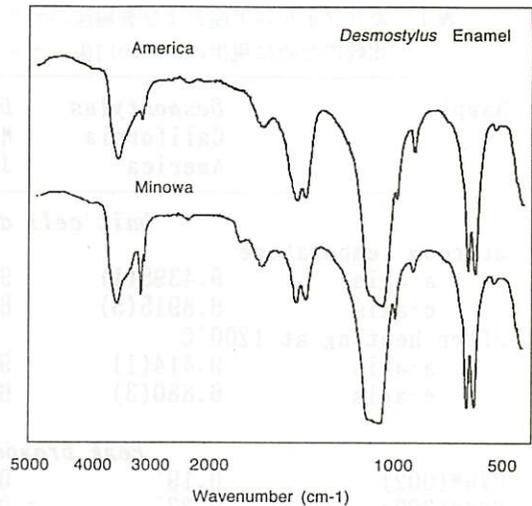


図 4 *Desmostylus* のエナメル質の赤外吸光スペクトル。America: カリフォルニア産 (試料 A), Minowa: 蕨輪産 (試料 B)。

いる (Sakae & Sekikawa, 1990; Sakae *et al.*, 1991)。

結晶の格子定数の変化は結晶中の元素置換がおもな要因である。生体アパタイトにおいては, CO_2 の OH 位置 (A-site) あるいは PO_4 位置 (B-site) での置換が確認されている (Le Geros & Le Geros, 1984)。A-site への CO_2 の置換は 1wt% で 0.026Å a 軸長を伸長させ, B-site への置換は 1wt% で 0.0059Å a 軸長を収縮させることが知られている (Young & Brown, 1982)。しかし, アパタイト結晶は元素置換が多いことで知られているように, 多種多様な置換ならびに格子不整が生じている場合には格子定数の変化から元素置換を特定することはほとんど不可能に近い。したがって, ここに得られたような格子定数の変化は, 化学組成についての情報が少ないときは, 置換が生じていることの証拠として示すだけにとどめて置く方が安全である。

試料 B のアパタイトの格子定数が試料 A のものより小さくなっていることは, もし *Desmostylus* のエナメル質が元々あまり違いがないと仮定すれば, 肉眼的に認められた続成作用の影響と見なすことが出来る。

図 4 に試料 A および試料 B の赤外吸収パターンを示した。550-600 cm^{-1} および 1000-1100 cm^{-1} の領域に P-O による吸収が現れており, このパターンはアパタイトのものと同様一致している。1400-1700 cm^{-1} の領域に現れている吸収バンドは C-O によるものである。2800-3600 cm^{-1} の領域に試料の吸着水による吸収が見られる。全体のパターンはヒトのエナメル質のパターンと同様似ており, この *Desmostylus* のエナメル質ア

表1 カリフォルニア産および囊輪産のデスマスチルスの臼歯エナメル質の鉱物学的データ。
比較のために現生のゾウの臼歯エナメル質のデータも載せてある。

Sample	<i>Desmostylus</i> California America	<i>Desmostylus</i> Minowa Japan	<i>Elephas</i> (Recent)	<i>Loxodonta</i> (Recent)
Unit cell dimensions (Å)				
at room temperature				
a-axis	9.4395(1)	9.417(3)	9.445(1)	9.445(1)
c-axis	6.8915(5)	6.883(2)	6.8883(7)	6.8850(5)
after heating at 1200°C				
a-axis	9.414(1)	9.385(1)		
c-axis	6.880(3)	6.897(1)		
Peak broadening (FWHM)*1				
FWHM(002)	0.19°	0.20°	n.d.	n.d.
FWHM(300)	0.27°	0.37°	0.35°	0.33°
Carbonate content (%)**2				
	5.9	3.0	4.0	4.0
Thermal weight losses (%)**3				
R.T. - 200°C	2.7	3.0		
200 - 600°C	2.7	3.7		
600 - 1000°C	3.1	3.3		
1000-1200°C	1.1	2.5		
EDS analysis				
Inner-Outer layers				
(Ca+Mg)/P	1.74- 1.67			
Ca atomic %	24.4 -22.8			
Mg atomic %	1.53- 0.63			
P atomic %	14.3 -14.5			

() 内の数字は計算された推定標準偏差である。*1:ピークの半価幅。FWHM, Full Width at Half Maximum. n.d.: not determine. *2: 赤外吸収スペクトルからの計算による値。*3: 熱重量分析による値。

パタイトが炭酸含有アパタイトであることを示している。

LeGeros の式 (Private communication, 1990 および Featherstone *et al.*, 1984) % CO₂ = 13.6 (E₁₄₁₅/E₆₀₀) - 0.002 に従って赤外吸収パターンから CO₂ 量を求めると、試料 A で約 5.9%, 試料 B で約 3.0% であった。これらの値はヒトの約 3.0% (LeGeros & LeGeros, 1984), *Elephas* と *Loxodonta* の約 4.0% (表 1) と比較して試料 A は極めて高い含有量を示している。一方、試料 B は試料 A に比べて低い値を示しているが、ヒトと同じ程度の含有量である。

図 5 に試料 A および試料 B の示差熱・熱量分析曲線を示した。試料 A のエナメル質の示差熱分析曲線には、85°C を中心とする吸着水の脱水反応、200°C-600°C の温度範囲に有機質の燃焼をおもな原因とする緩や

かな発熱反応が認められ、それに伴って重量減少が認められる。さらに、860°C 付近に発熱・吸熱の複合した複雑な反応がみられ、これに伴って明らかな重量減少が記録されている。この 860°C 付近の熱反応はヒトのエナメル質 (Sakae, 1988) やブタのエナメル質 (未公表) には認められないものであるが、ウマのエナメル質に似たような反応がみられる (未公表)。試料 B の示差熱・熱重量分析曲線ではこの 860°C 付近の発熱・吸熱の複合した複雑な反応がみられない。

Calcite, CaCO₃, は 895°C に吸熱・重量減少反応を示す (Smykatz-Kloss, 1974) が、ここにみられたような複雑な発熱・吸熱反応ではなく、今回の試料 A および試料 B の X 線回折パターンには calcite のピークは認められないので、この 860°C 付近の熱反応は calcite によるものではないと言える。試料 A のエナ

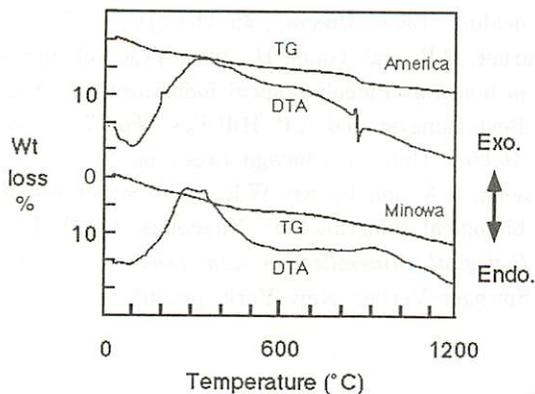


図5 *Desmostylus* のエナメル質の示差熱・熱重量分析曲線。America: カリフォルニア産(試料A), Minowa: 蕨輪産(試料B)。Exo.: 発熱, Endo.: 吸熱。

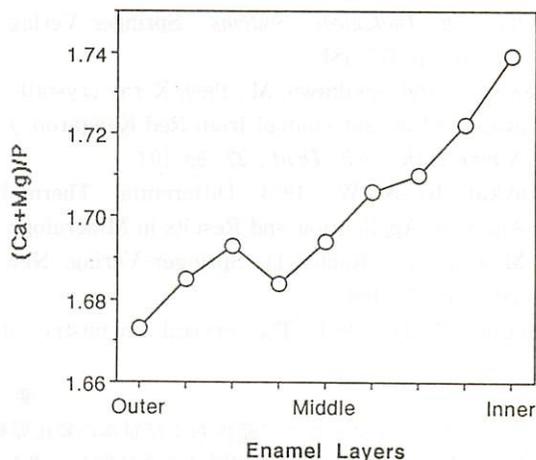


図6 カリフォルニア産 *Desmostylus* のエナメル質の内層から外層までの層ごとの(Ca+Mg)/Pモル比。

メル質アパタイトは試料Bより多量のCO₂を含むことから、この複雑な熱反応はアパタイト結晶中のCO₂の脱出を示していると考えた方が自然であろう。

試料Aの横断研磨薄片を用いてエナメル質の層ごとの元素分析をSEM-EDSで行った(表1)。図6に層ごとの(Ca+Mg)/Pモル比の変化を示してある。それによると(Ca+Mg)/Pモル比は内層で高く、1.74、外層で低い、1.67。Cl濃度は内層で低く、外層が高い。Mgは内層で高く、外層で低い。これらの傾向はヒト・サル・ウシなどのエナメル質と同じである(Sakae, 1992)。(Ca+Mg)/Pモル比はエナメル質の平均として約1.70を得た。この値はヒトの約1.58よりきわだって大きい。この違いがなにを意味するものか今後の検討に委ねたい。内層と外層の関係から試料Aは続成作用の影響をあまり受けていないことが示唆される。

以上の結果から、試料Bの蕨輪産の*Desmostylus*の白歯エナメル質は肉眼的および鉱物学的性質に続成作用の影響が認められるのに対して、試料Aのカリフォルニア産の*Desmostylus*のエナメル質は比較的良く保存されていることが鉱物学的特徴から示唆された。*Desmostylus*のエナメル質がヒトのエナメル質よりはゾウのエナメル質に近い性質を示すことが知られたが、今回明らかにした*Desmostylus*のエナメル質の性質が固有のものであると断言するには至っていない。

謝辞

今回の研究に用いたカリフォルニア産および蕨輪産の*Desmostylus*の白歯を提供して頂いた東京大学の犬塚則久氏に厚く感謝の意を表します。また、比較に用いたゾウの白歯エナメル質を提供して頂いた日本大学

松戸歯学部の小澤幸重氏、研究に際して助言頂いた松戸歯学部の三島弘幸氏ならびに千葉県立松戸高校の鈴木久仁博氏に感謝いたします。

文献

- Featherstone, J. D. B, Pearson, S. and LeGeros, R. Z., 1984, An infrared method for quantification of carbonate in carbonated apatites. *Caries Res.*, 18, 68-66.
- 金子一夫・犬塚則久, 1992, 富山県八尾層群産東柱目化石とその古環境. *地球科学*, 46, 153-164.
- LeGeros, R.Z. and LeGeros, J.P., 1984, Phosphate Minerals in Human Tissues. In: Nriagu, J.O. and Moore, P.B. eds., *Phosphate Minerals*, Springer-Verlag, New York, pp. 351-385.
- 寒河江登志朗, 1986, 最小二乗法による格子定数計算プログラム. *地球科学*, 40, 207-220.
- Sakae, T., 1988, X-ray diffraction and thermal studies of crystals from the outer and inner layers of human dental enamel. *Archs Oral Biology*, 33, 707-713.
- Sakae, T., 1992, Comparison of tooth enamel apatites from several animals. *Apatite*, 1, 31-36.
- 寒河江登志朗・小澤幸重, 1991, 長鼻類のエナメル質の結晶. 日本の長鼻類化石. 亀井節夫編著, 築地書館, 212-215.
- Sakae, T., Mishima, H. and Kozawa, Y., 1991, Proboscidea fossil teeth suggest the evolution of enamel crystals. In: Suga, S. and Nakahara, H. Eds., *Mechanisms and Phylogeny of Mineraliza-*

tion in Biological Systems. Springer-Verlag, Tokyo, pp. 477-481.

Sakae, T. and Sekikawa, M., 1990, X-ray crystallography of incisor enamel from Red Kangaroo. *J. Nihon Univ. Sch. Dent.*, 32, 99-103.

Smykatz-Kloss, W., 1974, Differential Thermal Analysis. Application and Results in Mineralogy. Minerals and Rocks, 11. Springer-Verlag, New York, pp. 24-106.

McConnell, D., 1960, The crystal chemistry of

dehlite. *Amer. Mineral.*, 45, 209-216.

Parker, R.B. and Toots, H., 1980, Trace elements in bones as Paleobiological indicators. In: A.K. Behrensmeyer and A.P. Hill Eds., *Fossils in the Making*, Univ. of Chicago Press, pp. 197-207.

Young, R.A. and Brown, W.E., 1982, Structures of biological minerals. In: Nancollas, G. H. Ed., *Biological Mineralization and Demineralization*, Springer-Verlag, New York, pp. 101-141.

要 旨

アメリカ・カリフォルニア産出および日本の富山県産出の *Desmostylus* の歯のエナメル質について X 線結晶学的な性質を調べた。両者の肉眼的特徴は明かに異なっており、アメリカ産の *Desmostylus* エナメル質(試料 A) は保存状態が良く、一方、藁産のもの(試料 B) は続成作用の影響を強く受けていると判断された。粉末試料の X 線回折パターンから両者のエナメル質はともに比較的結晶性の良いアパタイトから構成され、特に試料 A は現生のゾウやヒトのエナメル質より結晶性が良かった。試料を 1200°C まで加熱した後では、試料 A のアパタイトはさらに結晶性が良くなったのに対して、試料 B はアパタイトの結晶性が良くなるとともにフィットロッカイトが新たに形成されていた。前者は現生のゾウのエナメル質の場合と似ており、後者はヒトのエナメル質の場合と似ている。これらの違いはアパタイトの化学組成に起因したものであろう。すなわち、続成作用はエナメル質アパタイトに強い影響を与えることを示している。試料 A のエネルギー分散型分析装置による分析の結果は (Ca+Mg)/P モル比が平均 1.70 とヒトより高く、赤外吸収スペクトルから求めた CO₂ 量は約 5.9% であり、エナメル質アパタイトの格子定数は a=9.4395(6) Å, c=6.8915(5) Å であった。これらの値はヒトよりも現生ゾウの値に近い。これらのことから *Desmostylus* のエナメル質アパタイトは現生のゾウのものと似ていることが示唆された。

◆本の紹介◆

Geoffrey H. Sperber 著
江藤一洋, 後藤仁敏訳
頭蓋顔面の発生—正常と異常—

288頁, 6,000円, 医歯薬出版 1992

頭蓋顔面の発生についてこれほど系統的に詳細に日本語で記述してある教科書は他にない、と思われる。医学部、歯学部および生物学系の学校で発生学を学ぶ者にとって見すごすことのできない本となるであろう。また著者は個体発生の過程に表われる系統発生の反映

についても注意をはらっており、随所で説明している。また、特に頭蓋の発生、成長についてくわしい記述があり、古生物学徒、研究者にとってもきわめて重要な文献と思われ、おすすめするしだいである。

内容は次のとおりである。

第1部 発生学総論：顎口腔複合体、初期の胚子発生、口腔顔面の初期発生、鰓弓、咽頭嚢と鰓溝、骨の発生と成長。

第2部 頭蓋顔面の発生：頭蓋冠、頭蓋底、顔面の骨格、口蓋、副鼻腔、下顎骨、顎関節、頭蓋骨の成長、舌と扁桃、口腔腺、筋の発生、感覚器、歯の発生。

(笹川一郎)