地 球 化 学 40, 287-300（2006）
Chikyukagaku（Geochemistry）40, 287-300（2006）

総 説

古環境指標としての腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成の有用性

山 本 和 幸*,†・井 龍 康 文*・山 田 努*

（2006年３月16日受付，2006年７月８日受理）

Evaluation of carbon and oxygen isotopic compositions of brachiopod shells as paleoenvironmental indicators

Kazuyuki YAMAMOTO*,†, Yasufumi IRYU* and Tsutomu YAMADA*

* Institute of Geology and Paleontology, Graduate School of Science, Tohoku University, Aobayama, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

Carbon and oxygen isotopic compositions of brachiopod shells have been used for the reconstruction of Paleozoic global carbon cycles and seawater temperatures. Brachiopods occur throughout the Phanerozoic and their secondary shell layer consists of low-magnesium calcite. It is assumed that the shells were precipitated in isotopic equilibrium with ambient seawater. Recent studies, however, showed that isotopic composition of secondary shell layer varies due to “vital effects” and that the criteria proposed in previous studies to distinguish the diagenetic alteration of fossil brachiopod shells are not always perfect.

In order to increase the reliability of the isotopic composition of brachiopod shells as a proxy for ancient seawater conditions, it is necessary to clarify variations in isotopic composition in a single shell and within and between species by studying modern brachiopods and to compare the variations to the measured environmental conditions such as temperature, salinity, and isotopic composition of seawater. This will allow selection of species and shell portions that best reflect the isotopic composition of ambient seawater. The information about shell ultrastructure, isotopic and trace elemental compositions of modern specimens are also needed to quantify the degree of modification of original isotopic composition resulting from diagenetic alteration by examining fossil forms.

Key words: brachiopod, carbon isotope, oxygen isotope, vital effect, paleoceanography, diagenesis

1. はじめに

海棲生物が形成する炭酸塩骨格の炭素・酸素同位体組成は，古環境を復元するために最も重要な情報のひとつである。炭酸塩骨格の炭素同位体組成の変化要因の一つは，海水の溶存無機炭素の同位体組成の変化であり，有機炭素の埋没量の増減や生物生産活動の指標として有用であると考えられてきた（例えば，Holser, 1997）。また，炭酸塩骨格の酸素同位体組成は，古水温の指標として用いられてきたが，これは骨格形成時における骨格（炭酸カルシウム）と海水との間の同位体分別が温度依存性をもつという原理（Urey, 1947; Epstein *et al.*, 1953）に基づいている。従来，有孔虫，軟体動物，サンゴなどの化石骨格の炭素・酸素同位体組成に基づいた古海洋環境の復元が数多く行われ，大きな成果を上げてきた。しかしながら多くの場合，生

* 東北大学大学院理学研究科地学専攻地圏進化学講座
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区青葉山
† kazu@dges.tohoku.ac.jp

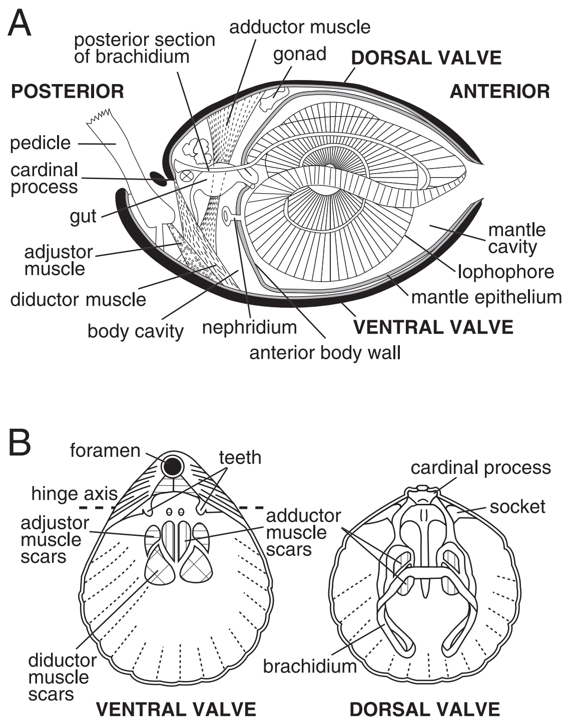


Fig. 1　Recent terebratulid brachiopod (Rhynchonellata), *Magellania flavescens*. A) Anatomy in median section. B) Internal morphology of ventral and dorsal valves. Modified from Clarkson (1986).

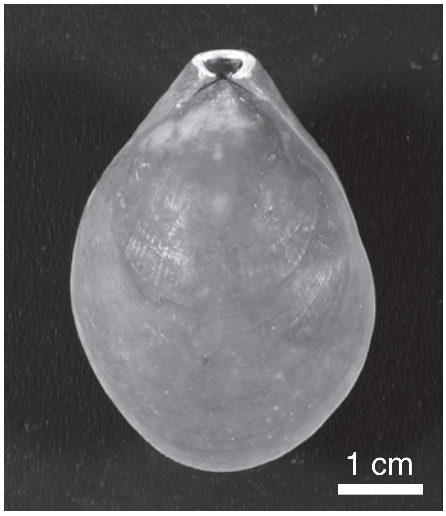


Fig. 2　Dorsal view of a modern terebratulid brachiopod *Terebratulina crossei* collected at a depth of 70 m near the mouth of Otsuchi Bay, Iwate Prefecture.

物骨格の初生的同位体組成は，より古い地質時代のものほど続成作用により改変されている可能性が高まることや，その古環境指標としての有用性を確認するための同種もしくは近縁の現生種が少なくなることが，研究を推進するための大きな障壁となっている。そこで，このような問題とは無縁な数少ない生物群の一つとして，注目されてきたのが，本論で取り上げる腕足動物殻（brachiopod shell）である。

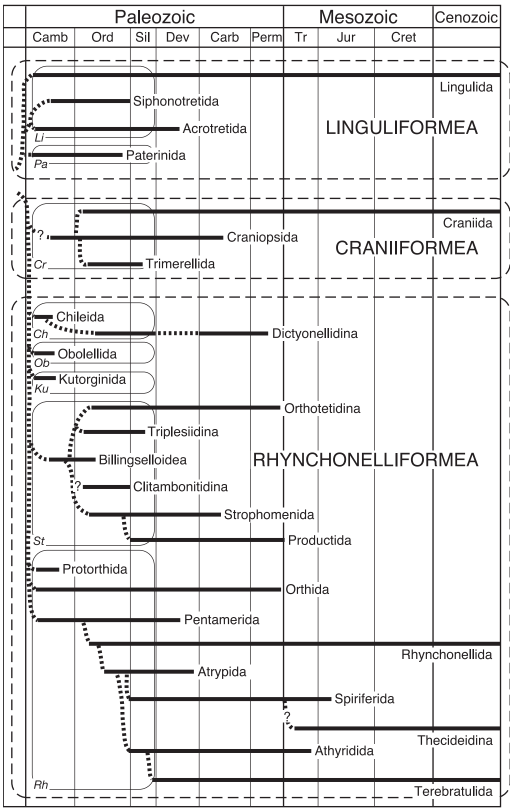
腕足動物は，分類学的には腕足動物門（Phylum Brachiopoda）に属し，背殻（dorsal valve）と腹殻（ventral valve）と呼ばれる形態の異なる２枚の殻を有する（Figs. 1，2）。腕足動物の多くは，腹殻の殻頂部に認められる茎孔（foramen）から肉茎（pedicle）を出し（Figs. 1，2），固い底質に固着して生活する。この生物は，地球史の中ではカンブリア紀初期に出現し，顕生代の全期間に渡って連続的で豊富な化石記録を有する（Fig. 3；Williams *et al.*, 1996）。なかでも古生代において産出頻度および多様性が最も高く，ペルム紀／三畳紀境界で多くの種が絶滅したものの，現在の海洋から112属380種の腕足動物が報告されている（Eming, 1992）。現生腕足動物の約90%は有関節綱のリンコネラ亜門（Rhynchonelliformea）に属し，それらは，リンコネラ目（Rhynchonellida），テシデア目（Thecideidina），テレブラチュラ目（Terebratulida）に区分される（Fig. 3；Williams *et al.*, 1996）。また，腕足動物の生息域は，赤道域から極域まで，沿岸域から深海までの広い範囲に及ぶが，多くの種は大陸棚などの比較的浅い海底で固着性底生生活を営んでいる（Rudwick, 1970）。

本論では，これまで行なわれた腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成に基づく古環境復元の成果を紹介し，それらの問題点，特に続成作用による初生的同位体組成改変の問題を議論する。次いで，近年行なわれ始めた，現生試料を用いた腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成の環境指標としての有用性の検討に関する研究成果を総括する。そして最後に，今後，顕生代における正確な海洋環境復元のために，現生および化石試料を用いてどのように研究を進めるべきかを示す。

2．化石試料の検討に基づく古環境復元とその問題点

2.1　化石試料の検討に基づく古環境復元

腕足動物は，蝶番（hinge）の有無に基づいて，有関節綱（Articulata）と無関節綱（Inarticulata）の２綱に大別される。前者の殻は初生的に低マグネシウム方解石からなり，後者は主にリン灰石とキチン質の



Li, Lingulata; *Pa*, Paterinata; *Cr*, Craniata; *Ch*, Chileata; *Ob*, Obolellata; *Ku*, Kutorginata; *St*, Strophomenata; *Rh*, Rhynchonellata.

Fig. 3　Stratigraphic range chart and tentative hypothesis of evolutionary relationships among brachiopod orders. Modified from Williams *et al.* (1996).

殻よりなる。有関節類は無関節類に比べて産出頻度が圧例的に高く，古環境復元に用いられるのは，ほとんどが有関節類である。本論では特に言及しない限り，腕足動物殻は有関節類のものを指すこととする。有関節類の殻構造は緻密であり，炭酸塩生物骨格を有する生物群の中でも，初生的にあられ石や高マグネシウム方解石の骨格を有する生物に比べて続成作用を被りにくいとされてきた（Compston, 1960）。また，1960年代始めに，現生腕足動物の殻は，酸素同位体に関して生息地の海水と同位体平衡下で形成され，古水温指標として有用であるという報告がなされた（Lowenstam, 1961）。この２点を拠りどころとして，1980年代以降，腕足動物が最も繁栄した古生代を中心として，それらの殻の炭素・酸素同位体組成に基づく古環境復元が精力的に進められてきた。

従来の研究では，腕足動物殻の炭素同位体組成から，海洋における炭素循環，特に有機炭素埋没量や生物生産活動の増減の復元がなされている（例えば，Brenchly *et al.*, 1994; Bruckschen *et al.*, 1999）。一方，殻の酸素同位体組成からは，水温，海水の酸素同位体組成，氷床発達の時期や規模が推定され（例えば，Veizer *et al.*, 1999, 2000），炭素・酸素同位体組成の組み合わせから，海洋の循環様式などの復元がなされてきた（例えば，Bickert *et al.*, 1997）。その結果，古生代においては，腕足動物殻の炭素・酸素同位体比とも，時代が新しくなるに従い増加傾向にあることが明らかにされている（Wadleigh and Veizer, 1992; Popp *et al.*, 1986a; Veizer *et al.*, 1986, 1999）。Veizer *et al.*（1999, 2000）は，腕足動物殻（古生代および現世），初生的鉱物組成が保持された海棲軟体動物殻（石炭紀および三畳紀～ジュラ紀），サンゴ骨格（三畳紀），ベレムナイトの鞘（ジュラ紀～白亜紀），底生および浮遊性有孔虫殻（白亜紀～新生代）の炭素・酸素同位体組成に基づいて，顕生代の全期間における低緯度海域の海棲生物炭酸塩骨格の炭素・酸素同位体組成の変遷史を復元した（Fig. 4）。それによれば，古生代には炭素同位体比は増加傾向にあり，－1± 1‰（PDB；以下，同位体比のスケールは省略する）から4± 2‰まで増加するが，ペルム紀／三畳紀境界付近で約 2‰の急激な減少を示し，中生代以降は＋ 2‰前後の値を示すことが明らかにされた。また，酸素同位体比は顕生代を通じて－ 8‰から 0‰までの増加傾向を示し，その中で，オルドビス紀末～シルル紀初期，石炭紀～ペルム紀，ジュラ紀後期～白亜紀前期，および新生代が表層海水温の低下期として特定され，これは氷河性堆積物の分布や規模などの地質学的証拠から推定される寒冷期とよく一致することが示された。また，特に古生代の前半において，腕足動物殻の酸素同位体比は軽い値を示し，もし海水の酸素同位体組成が現在と等しいと仮定して海水温を復元した場合，海棲無脊椎動物の生息可能水温の上限とされる38 ℃（Brock, 1985）を超えてしまうことが示された。このことから，古生代前半では，現在よりも海水温が高かっただけでなく海水の酸素同位体比が軽かったと考えられた（Veizer *et al.*, 1986, 1999; Shields *et al.*, 2003）。

2.2　従来の古環境復元の問題点

前節では，これまで行なわれてきた腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成に基づく古環境復元の成果の一部を紹介した。しかしながら，これらの研究で常に問題となるのは，検討された腕足動物殻の初生的同位体組

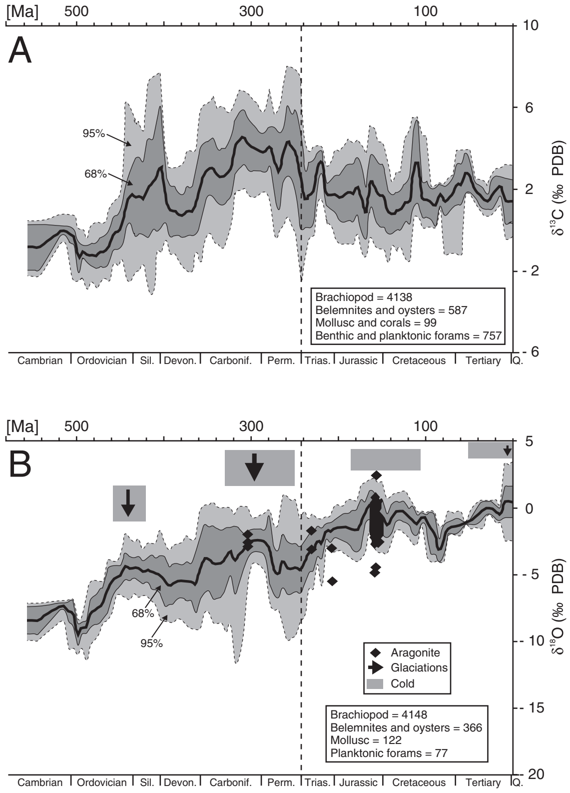


Fig. 4　Phanerozoic δ^{13}C and δ^{18}O trends for low magnesium calcite skeletons (brachiopods, belemnites, oysters, and foraminifers) with a minor constitute of aragonite skeletons (mollusks and corals). The running mean is based on 20 Ma window and 5 Ma forward step. The shaded areas around the running mean include the 68% (±1σ for a strictly Gaussian distribution) and 95% (±2σ) of all data. Modified from Veizer *et al.* (1999).

成が続成作用により改変されているか否かの判断の妥当性である。従来の研究では，腕足動物殻が続成作用を受けていないことの判定基準として，１）走査電子顕微鏡（SEM）像観察で，殻の微細構造の保存状態がよいこと（例えば，Veizer *et al.*, 1997），２）カソードルミネッセンス（CL）で発光が認められないこと（例えば，Grossman *et al.*, 1991; Mii *et al.*, 1997），３）殻に初生的に含まれているストロンチウムの含有量が著しく低下しておらず，続成作用により付加されやすい元素であるマンガンや鉄の含有量が低いこと（例えば，Brand and Veizer, 1980, 1981; Bruckschen *et al.*, 1999）が用いられてきた。

しかしながら，Popp *et al.*（1986b）は，デボン紀中期の北米産の腕足動物殻について上記の３つの判定基準を適用した結果，基準を満たした殻とそうでない殻の炭素・酸素同位体組成に有為な差異がないことを示した。また，Rush and Chafetz（1990）は，陸上干出面を挟有する北米ニューヨークのデボン紀の地層より産する腕足動物殻，棘皮動物（初生的に高マグネシウム方解石よりなるウミユリ），陸水性続成作用で形成された等粒状セメント，全岩（石灰岩）の炭素・酸素同位体組成を検討した。陸上に干出し，地表の土壌層近傍で陸水性続成作用を受けた炭酸塩岩は軽い炭素同位体比を示し，そのような陸上干出面が地層中に認められる場合は，同面から下位に向かって炭素同位体比は重くなり，海成炭酸塩堆積物の炭素同位体比の値に近づくという同位体比プロファイルを示すことが知られている（Allan and Matthews, 1982）。Rush and Chafetz（1990）は，干出面を挟んだ上下の地層から産するウミユリ，等粒状セメントおよび全岩の炭素同位体比プロファイルが，上記のような陸水性続成作用に特有のパターンを示すだけでなく，微細構造の保存状態がよく，CL で発光が認められない腕足動物殻も同様のパターンを示すことを見出した。また，同一層準から産する腕足動物殻の中で，微細構造の保存状態がよく，CL で発光の認められない殻と，微細構造の保存状態が悪く，CL で発光の認められる殻の炭素・酸素同位体組成に差異が認められない場合があることを見出した。このような結果に基づき，彼らは，従来の研究で用いられてきた続成作用による腕足動物殻の初生的同位体組成改変の有無を判断するための基準に対して疑義を呈した。同様の結果は Banner and Kaufman（1994）によっても報告された。彼らは，北米の石炭紀前期の腕足動物殻の炭素，酸素，ストロンチウム同位体比を検討した結果，同一層準から産出した CL で発光の認められない殻において，それらの同位体比に分析誤差を超えるばらつきが認められることを見出し，CL で発光の認められない殻も，続成作用により初生的同位体組成が改変されている場合があることを示した。また，Bruckschen *et al.*（1999）は，ヨーロッパの石炭紀の腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成および金属元素含有量を検討した。その結果，続成作用により殻に付加すると考えられるマンガンの含有量が200 ppm 未満である殻を保存状態が良好であると判定した場合にも，保存状態がよい殻とそうでない殻の炭素・酸素同位体組成に有為な差異が認められないことが明らかとなった。

このように，従来の研究で示された続成作用による

腕足動物殻の初生的同位体組成改変の有無を判断するための基準を適用したにも関わらず，続成作用により殻の初生的同位体組成が改変されていた原因として，１）微細構造の保存状態についての判定が研究者間で一致していないこと，２）同一殻内において分析用サンプルを採取した部位と続成作用を被った度合いの観察がなされた部位が異なること，３）古生代の化石試料のほとんどは絶滅種であるため，殻の初生的な炭素・酸素同位体組成およびストロンチウムやマンガンなどの金属元素含有量が不可知であること，といった問題点が指摘される。よって，従来の研究における続成作用による腕足動物殻の初生的同位体組成改変の有無を判断するための基準は必ずしも適格なものではない。また，近年行なわれ始めた現生試料を用いた研究から，腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成は，殻形成時の生物学的要因（代謝や殻の成長速度）による同位体効果（例えば，McConnaughey, 1989; McConnaughey *et al.*, 1997）によって大きく変化し，腕足動物の殻は，炭素・酸素同位体に関して必ずしも周囲の海水と同位体平衡下で形成されるわけではないことが指摘されている（例えば，Auclair *et al.*, 2003)。

以上より，腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成に基づく古環境復元の問題点として，１）続成作用により腕足動物殻の初生的同位体組成が改変されたか否かの判定が適格さを欠いており，改変された同位体組成に基づいて古環境が復元されている可能性があること，２）腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成が，海洋環境をどの程度正確に記録しているのか明らかにされないまま環境指標として用いられていること，の２点が挙げられる。よって，同一層準から得られた腕足動物殻の同位体組成が大きくばらつくことや，特定の層準から採取された試料の同位体比が，その前後の層準から採取された試料の同位体比に比べて大きく異なる値を示すことは，上述の続成作用や殻形成時の生物学的要因による同位体効果の影響が十分評価されていないことに起因している可能性がある。したがって，従来の腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成に基づく過去の海洋循環や海水温の復元に関する研究は，少なからず見直す必要が生ずるかもしれない。

３．続成作用による初生的同位体組成改変の有無の判定

本章では，続成作用による化石試料の初生的同位体組成改変の有無を判定するために，従来の研究で最も普遍的に用いられてきた３つの手法を紹介し，それらの問題点を整理し，改善策について言及する。

3.1　殻の微細構造の SEM 像観察

腕足動物の殻体構造は属・種レベルで異なるが，基本的に殻の大部分は，繊維状構造（あるいは葉状構造）の二次層（secondary layer）よりなり，二次層の外側は，微粒構造の一次層（primary layer），有機質の殻皮（periostracum）により薄く覆われてる（Fig. 5）。また，属・種によっては，二次層の内側に稜柱構造の３次層（tertiary layer）をもつものも認められる。二次層が変形した特殊部位と呼ばれる部位には，蝶番（hinge），腕骨（brachidium），茎孔（foramen），筋肉痕（muscle scar）が含まれる（Fig. 1）。腕足動物の殻の大部分は，軟体部の外側上皮（outer epithelium）から分泌される。外側上皮は，殻の前縁部では有機質の殻皮（periostracum）と一次層を分泌する。また，外側上皮を構成する細胞は，成長につれて後縁部に向かって移動しながら，

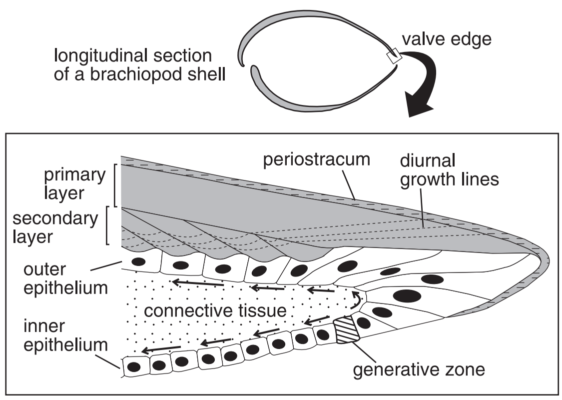


Fig. 5　Longitudinal section through a valve edge of *Notosaria* showing the relationship among connective tissue, outer and inner epithelia, and periostracum, primary and secondary shell layers. As each cell is released on to the outer mantle lobe from a generative zone located between the inner and outer mantle lobes, it performs the operations in sequence as it progresses along the “conveyor belt” system of proliferation. Each cell of the outer epithelium performs a series of operations that contribute to building the three successive layers of an outer organic periostracum, a calcareous primary layer and an inner calcareous-organic secondary layer. Modified from Williams (1971) and Hiller (1988).

一次層の内側に二次層を付加成長させる（Fig. 5；Williams，1971; Hiller，1988）。二次層を構成する方解石の繊維の成長方向は，一次層に対して約10度傾いている（Fig. 5）。

腕足動物の殻の微細構造，特に二次層を構成する方解石の繊維の SEM 像観察は，殻の保存状態を確認するための最も基本的な手法である。しかしながら，先に述べたように，二次層の繊維の保存状態がよいと判断されたにも関わらず，初生的同位体組成が明らかに改変されたことを示唆する結果が報告されている（Popp *et al.*, 1986b; Rush and Chafetz, 1990）。その原因の一部は，繊維の保存状態の良否を判定する手法にあると指摘される。多くの研究では，まず腕足動物の殻を物理的に砕き，次に実体顕微鏡下で保存状態がよいと判断された二次層の破片を拾いだし，それらを SEM 観察用と化学分析用に分けるという手法が用いられている（例えば，Veizer *et al.*, 1997）。この手法には，1）同一殻内であっても，被った続成作用の度合が一様であるという保証はなく，SEM 観察用の破片と分析用の破片の保存状態は必ずしも等しいとは限らないこと，2）研究者によって微細構造の保存状態についての判定が一致していないこと，といった問題点がある。また，二次層の中でも殻形成時の生物学的要因による同位体効果の影響が大きい部位と小さい部位があるため（Auclair *et al.*, 2003），個々の破片間の初生的炭素・酸素同位体組成が大きく異なっている可能性がある。したがって，分析用試料の採取は，二次層の中でも殻形成時の生物学的要因による同位体効果の小さい部位を用い，微細構造の観察を行った部位に出来るだけ近く接した部位で行う工夫が必要である。

また，物理的に殻を砕くと，殻を構成する繊維の伸長方向に沿って割やすいため，従来の微細構造の観察では，主に繊維の表面の観察（Fig. 6–A）が行われてきた。化石試料と現生試料の微細構造を詳細に比較した Samtleben *et al.*（2001）は，続成作用により溶解作用や再結晶作用が進行すると，繊維間の境界が不明瞭になり，隣接する繊維が融合することを見出した。このことから彼らは，このような繊維同士の融合の程度を判断するためには，従来行われてきた繊維の表面観察よりも，繊維の伸長方向に垂直な断面の観察（Fig. 6–B）が適していると主張した。この手法を用いれば保存状態のよい繊維と悪い繊維を識別することが容易であり，両者の割合から微細構造の保存状態を定量的に明らかにすることができる。

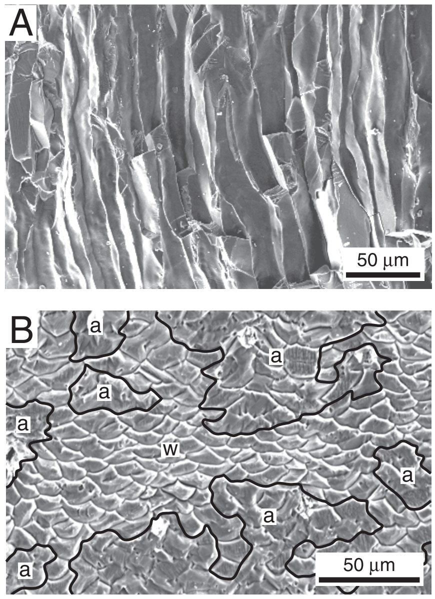


Fig. 6　Scanning photomicrographs of ultrastructures of the secondary shell layer of a Pleistocene brachiopod, *Kikaithyris hanzawai*. A) Surface view of calcite fibres. B) Transverse section through calcite fiber. Note that well-preserved (w) and altered (a) fiber can be identified in transverse section.

3.2　カソードルミネッセンス

殻の微細構造の SEM 像観察に次いで，続成作用の有無の判断に用いられてきたのが，カソードルミネッセンス（CL）像の観察である。CL による発光の有無や程度は，基本的には発光の賦活元素（activator）であるマンガンと阻害元素（inhibitor）である鉄の量比で決まるとされている（Machel *et al.*, 1991）。陸水には，海水と比較してマンガンが多く含まれており，マンガンは陸水続成作用の過程で，炭酸塩鉱物の結晶中に取り込まれやすい（Brand and Veizer, 1980）。このことから，腕足動物殻の CL 像観察により，発光の認められない部位は続成作用を被っていないと判断されてきた（例えば，Grossman *et al.*, 1991; Mii *et al.*, 1997）。また，前述した二次層の微細構造の SEM 像観察による保存状態の判定法では，観察を行った部位と分析を行った部位が異なるという問題点があるが，CL 像観察の場合，やや試料の厚さが厚い薄片を用いて発光の認められない部位を特定し，直接その薄片から分析用試料を採取することが可能である（例えば，Mii *et al.*, 1997）。しかしながら，CL によ

る発光の有無や程度は，続成作用の程度よりも，続成環境の酸化還元状態や続成作用に関与した間隙水に含まれるマンガンや鉄の量比に依存しているため，著しい続成作用を被っても，CL による発光が認められない場合があり，CL による発光の有無や程度は，必ずしも被った続成作用の程度の指標とはなり得ない（Land, 1995; Wenzel, 2000）。

また，現生腕足動物殻の二次層の CL 像観察を行った Barbin and Gaspard（1995）は，腕足動物殻には，初生的に帯状に発光する部位をもつものがあることを見出した。彼らは，この発光部位は腕足動物殻の成長速度が極めて遅くなった時期に形成された部位であり，他の部位よりマンガンの濃度が高いために発光すると考えた。

以上のように，腕足動物殻の CL 像観察により発光が認められないことは，必ずしも続成作用の影響を受けていないこと保証するものではない。しかしながら，例外的な場合を除いて，CL により発光する部位は，続成作用により初生的同位体組成の改変が起こった可能性が高い部位であるとみなすことができる。

3.3 金属元素含有量

CL 像観察は，陸水中に多く含まれるマンガンが続成作用により殻に取り込まれやすいことを利用した手法であるが，続成作用により殻内の含有量が変化する金属元素はマンガンだけではない。殻に含まれる金属元素の含有量は続成環境の違いにもよるが，一般には，続成作用の進行に伴い，ストロンチウム，ナトリウム，マグネシウムなどの元素が溶脱し，マンガンや鉄などの元素は付加する傾向にある。よって，腕足動物殻に含まれるこれらの金属元素の含有量は，続成作用の程度を評価するための重要な指標の一つとされてきた（例えば，Brand and Veizer, 1980, 1981; Bruckschen *et al.*, 1999）。現生腕足動物殻の金属元素含有量は，例外的な値を除けば，ストロンチウムが450～2,000 ppm，ナトリウムが550～6,600 ppm，マグネシウムが600～18,000 ppm，マンガンが約200 ppm 以下，鉄が約140 ppm 以下の範囲にある（Morrison and Brand, 1986; Popp *et al.*, 1986b; Brand *et al.*, 2003）。これまでの研究では，現生試料の金属元素含有量と類似した試料，すなわちストロンチウム，ナトリウム，マグネシウム含有量が高く，マンガン，鉄の含有量が低い試料が保存状態がよいとされてきた（例えば，Bruckschen *et al.*, 1999; Brand and Brenckle, 2001）。しかしながら，金属元素含有量に基づき，保存状態がよいと判断された試料と悪いと判断された試料の炭素・酸素同位体比に有為な差異が認められないという結果が示されている（Bruckschen *et al.*, 1999; Korte *et al.*, 2005）。また，金属元素含有量に基づく殻の保存状態の判断の基準は各研究者に委ねられており，多くの研究者によって採用されている統一された基準がある訳ではない。特に古生代の化石試料では，そのほとんどが絶滅種であり，初生的な金属元素含有量は不可知であるため，同含有量に基づく保存状態の判断には，常に不確実性が伴なうと指摘される。

また，現生試料の研究では，腕足動物殻の金属元素含有量は，殻形成時の生物学的要因により，同一殻内においてもその含有量は均一でないことが示されている（Buening and Carlson, 1992; Lee *et al.*, 2004）。今後，続成作用の進行に伴い腕足動物殻の初生的な金属元素含有量がどのように変化するのかを明らかにするためには，まず，現生試料を用いて，初生的な金属元素含有量とその殻内における不均一性を明らかにした上で，検討を行なった現生試料と同一種あるいは近縁種の化石試料の金属元素含有量を比較することが必要である。

4．現生腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成

これまで化石試料の続成作用に関する問題について議論してきた。しかしながら，腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成が古環境指標として有用であるか否かを評価するためには，現生腕足動物の殻の炭素・酸素同位体組成が生息域の海洋環境をどの程度正確に反映しているのかを明らかにする必要がある。

Lowenstam（1961）は，低緯度～高緯度域の広い範囲で採取された６属10種の現生腕足動物を用い，生息地の海水と殻の酸素同位体比から求められた海水温は，海水温の実測値の範囲内に収まることから，腕足動物の殻（低マグネシウム方解石）は酸素同位体に関して周囲の海水と同位体平衡下で形成されていると結論づけた。しかしながらその後，現生試料を用いた研究は，1990年代半ばに至るまでほとんど行われなかった。Carpenter and Lohmann（1995）は，さまざまな海域に生息する13属18種の現生腕足動物を用いて，殻の部位ごとの炭素・酸素同位体組成を検討した。その結果，一次層と特殊部位は，炭素・酸素同位体に関して，周囲の海水と同位体平衡下で形成された場合よりも著しく軽い値を示すことが明らかにされ，生物学

的要因による同位体効果が腕足動物でも認められることが示された。これに対して，殻の二次層は，炭素・酸素同位体に関して海水とほぼ同位体平衡下で形成されていることが明らかにされた。このため，これ以降行われた化石試料を扱った研究のほとんどにおいて，殻の二次層が分析に用いられるようになった。

4.1 異種間，同種個体間の炭素・酸素同位体組成の差異

Carpenter and Lohmann（1995）は，北米ワシントン州の金曜湾に生息するテレブラチュラ目の *Terebratalia transversa* 5個体の腹殻および背殻の二次層から計101試料を採取し，それらの酸素同位体比を測定した。その結果，酸素同位体比の差異は最大約2‰に達し，一部の値は海水と同位体平衡下で形成された場合の低マグネシウム方解石の範囲内に収まらないことから，*T. transversa* の殻の二次層は，酸素同位体に関して海水とほぼ同位体平衡下で形成されているものの，生物学的要因による同位体効果がわずかながら認められることを指摘した。Marshall *et al.*（1996）は，南極シグニー島ボルジ湾の水深10～15 m で採取されたテレブラチュラ目の *Liothyrella uva* の殻（一次層と二次層の区別はされていない）の酸素同位体組成を検討した。そして，同湾の水深10 m において観測された水温データと海水の酸素同位体比の実測値より，*L. uva* の殻は，酸素同位体に関して周囲の海水と同位体平衡下で形成されていないと結論した。Rahimpour-Bonab *et al.*（1997）は，オーストラリア南部のラセペーデ陸棚の水深85～350 m より採取した腕足動物10個体（種名は明らかにされていない）の全殻の炭素・酸素同位体組成を検討した。その結果，腕足動物殻は，炭素同位体に関して海水とほぼ同位体平衡下で形成されていることが明らかにされたが，酸素同位体に関しては，海水と同位体平衡下で形成された場合の値よりも約1‰重い値をとることが明らかにされた。一方，James *et al.*（1997）は，同陸棚の水深40～300 m から採取されたテレブラチュラ目に属する *Magellania flavescens, Anakinetica*（*Magadina*）*cumingi, Magadinella mineuri, Cancellothyris hedleyi* の4種48個体を分析に用いた。それら4種の殻の大きさは最大で約2 cm にすぎず，全殻の中で一次層の占める割合は6%以下であることから，全殻の炭素・酸素同位体組成が検討された。その結果，それらの殻は，酸素同位体に関して海水とほぼ同位体平衡下で形成されていることが明らかにされたが，同一地点に生息する同一種でも，個体間の殻の炭素・酸素同位体比の差異は，それぞれ0.81‰，0.60‰に達することが示された。同様の個体間の差異は，ニュージーランド南島沿岸の潮下帯に生息する *Calloria inconspicua* でも報告されている。Curry and Fallick（2002）は同腕足動物8個体の背殻と腹殻を分離して，殻の二次層の炭素・酸素同位体比を測定した。その結果，炭素同位体比は，腹殻で0.07～1.71‰，背殻で1.00～2.10‰の範囲にあることが示された。また，酸素同位体比は，腹殻で−0.31～0.81‰，背殻で0.38～1.07‰の範囲にあり，腹殻に比べて薄く，成長速度が遅い背殻の同位体比は，より収束し，かつ重い値を示すことを明らかにした。Brand *et al.*（2003）は，さまざまな海域の30地点から採取された36属39種276個体の腕足動物殻の二次層の酸素同位体比を分析し，これまで報告された41属64種374個体の腕足動物殻の二次層の酸素同位体組成（Lowenstam, 1961; Wefer, 1985; Morrison and Brand, 1986; Grossman *et al.*, 1991; Carpenter and Lohmann, 1995; Buening and Spero, 1996; Rao, 1996; James *et al.*, 1997; Curry and Fallick, 2002）と合わせて，腕足動物殻の二次層は，酸素同位体に関して海水と同位体平衡下で形成されているかどうかについて検討を行った。その結果，テレブラチュラ目とテシデア目に属する種の多くの二次層は，酸素同位体に関して周囲の海水とほぼ同位体平衡下で形成されていることが明らかとなったが，リンコネラ目に属する種の二次層には，海水と同位体平衡下で形成されていないものが認められることが示された。Parkinson *et al.*（2005）は，さまざまな海域で採取された10属12種122個体の腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成を検討し，テレブラチュラ目の *Liothyrella uva* を除き，テレブラチュラ目とリンコネラ目に属する種の二次層および3次層は，酸素同位体に関して海水と同位体平衡下で形成されていることを示した。また，すべての種において，炭素同位体組成の個体間差異は酸素同位体組成の場合より大きいことより，炭素同位体組成には，殻形成時の生物学的要因による同位体効果の影響がより顕著に認められることを指摘した。

このように，腕足動物殻の二次層は，属・種レベルで，炭素・酸素同位体に関して海水と同位体平衡下で形成されるかどうかに差異があることや，同一環境下に生息する種でも，個体間で1‰を超えるような炭素・酸素同位体組成の差異が生じることが指摘されて

いる。よって，今後，どの分類群が生息域の炭素・酸素同位体組成の指標として適しているのかを明確にする必要がある。そして，指標となる分類群が明らかになった場合には，それらと生息環境や殻体構造が類似している点，系統関係が近縁である点を判断基準として，絶滅した分類群から生息域の炭素・酸素同位体組成の指標として適切な分類群を慎重に選定することが必要と思われる。

4.2　同一殻内における炭素・酸素同位体組成の不均一性

1990年代以降の研究により，腕足動物殻の二次層では，同一殻であっても，殻の成長速度の違いや生理学的な要因により，炭素・酸素同位体組成が大きく異なることが報告されている。

Carpenter and Lohmann（1995）は，マゼラン海峡で採取されたテレブラチュラ目 *Terebratella dorsata* １個体を用いて，殻の成長方向に沿って二次層の炭素・酸素同位体組成を検討し，個体成長に伴って炭素同位体比が約0.5‰増加することを認め，これは腕足動物の代謝速度が個体成長に伴い，遅くなったためであるとした。Buening and Spero（1996）は，カリフォルニア沖の水深80 m と130 m から採取したテレブラチュラ目の *Laqueus californianus*（４個体）を用いて，二次層の殻の成長方向に沿った酸素同位体組成の変化を検討した。その結果，二次層は酸素同位体に関して海水と同位体平衡下で形成されていることを明らかにし，酸素同位体比が大きく負にシフトする時期はエルニーニョイベントによる海水温の上昇期に対応すると述べた。Auclair *et al.*（2003）は，北米ワシントン州サンジュアン諸島の潮間帯に生息するテレブラチュラ目 *Terebratalia transversa* の腹殻の３次元的な微小サンプリングを行い，炭素・酸素同位体組成の殻内変化を検討した。その結果，二次層上部（殻の外側；Fig. ７）の酸素同位体比は，成長方向に沿って海水温の季節変化を反映し，正弦カーブ状の変動パターンを示した。しかし，その値は二次層が酸素同位体に関して海水と同位体平衡下で形成された場合の値から大きく外れ，最大で6‰も軽い値となることが明らかにされた（Fig. ７）。さらに，二次層上部の炭素・酸素同位体比には，強い正の相関関係が認められることが示された（Fig. ８）。同様の相関関係は，サンゴなどの生物骨格の炭素・酸素同位体組成においても知られている（McConnaughey, 1989; McConnaughey *et al.*, 1997）．McConnaughey

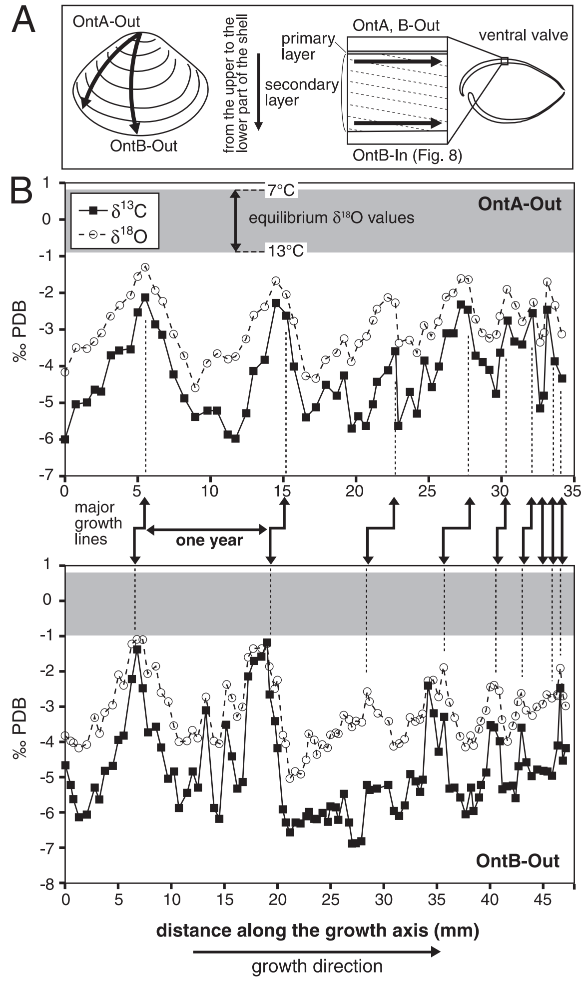


Fig. ７　A) Sketches of *Terebratalia transversa* showing the position of the investigated profiles. Dotted lines in the secondary layer represent orientations of calcite fibers. B) Ontogenetic evolution of the carbon and oxygen isotopic compositions at the uppermost part of the secondary layer. Time series OntA-Out corresponds to area with low growth rates whereas OntB-Out was sampled in area of higher growth rates. Note the lateral correspondence between the two series and the position of major growth lines. Modified from Auclair *et al.* (2003).

（1989）は，炭酸塩生物骨格の炭素・酸素同位体組成にみられる生物学的要因による同位体効果を，光合成・呼吸の代謝による同位体効果（metabolic isotope effects）と，反応速度論的な同位体効果（kinetic isotope effects）の２つの効果の足し合わせで説明できることを示した。前者は，生の代謝により，生物体内の石灰化の母液の組成（特に炭素同位体）が変化する

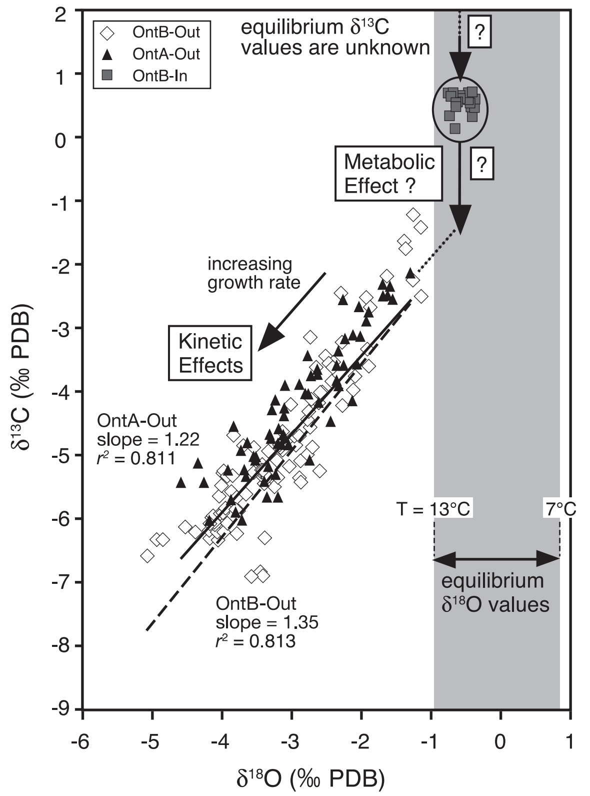


Fig. 8　Cross-plots of δ^{13}C vs. δ^{18}O values for time series OntA-Out and OntB-Out (Figs. 7A and 7B), and for the inner series OntB-In (Fig. 7A). Values within expected equilibrium values were measured on the inner face of the secondary layer, whereas the outermost part of this layer displays the largest disequilibrium values due to kinetic effects, as illustrated by the positive correlation between carbon and oxygen isotope compositions. Modified from Auclair *et al.* (2003).

ことで起きる同位体効果であり，後者は，殻の成長速度が速いほど，軽い炭素・酸素同位体比を持つ炭酸イオンが結晶中に取り込まれやすくなる同位体効果であるとされ，炭素・酸素同位体組成の相関関係は，特に後者に起因するものと考えられた（McConnaughey, 1989）。このことより，Auclair *et al.*（2003）は，*T. transversa* の二次層上部の炭素・酸素同位体組成には，反応速度論的な同位体効果の影響が顕著に認められると結論した（Fig. 8）。一方，二次層上部（殻の外側）から下部（殻の内側）に向かって，炭素・酸素同位体比はより重い値となり，二次層の下部は酸素同位体に関して周囲の海水と同位体平衡下で形成されることも示された（Fig. 8 の OntB-In）。これは，二次層の下部に向かって殻の成長速度は遅くなり，反応速度論的な同位体効果の影響が小さくなったためであると考えられた。さらに，Auclair *et al.*（2003）は，二次層上部の炭素・酸素同位体比のプロットの回帰直線（Fig. 8 の OntA-Out および OntB-Out）は，二次層下部の炭素・酸素同位体比の領域（Fig. 8 の OntB-In）とは交わらず，その回帰直線上の同位体比が重い方の端成分の炭素同位体比は，二次層下部の炭素同位体比よりも約1‰軽い値を示すことを示した（Fig. 8）。このことより，海水と同位体平衡下で形成された低マグネシウム方解石の炭素同位体比の値が検討されていないため，炭素同位体比も代謝による同位体効果の影響を受けている可能性が否めないものの，少なくとも二次層上部の炭素同位体比は，光合成以外の代謝による同位体効果よって，二次層下部より約1‰軽い値を示している可能性が示唆された（Fig. 8）。

このように，腕足動物殻の酸素同位体組成は海水温の季節変化を明瞭に記録していることが明らかとなった反面，従来，炭素・酸素同位体に関して海水と同位体平衡下で形成されると考えられていた二次層も，反応速度論的な同位体効果（一部は代謝による同位体効果）の影響を受けていることが明らかとなった。しかしながら，同一殻内における二次層の炭素・酸素同位体組成の変化を詳細に検討した研究は，潮間帯に生息した *T. transversa* の１種１個体を扱った Auclair *et al.*（2003）の研究があるにすぎない。今後，腕足動物殻の同位体組成に基づいて海水温の季節変化や平均海水温を求めるためには，さらに多くの種について Auclair *et al.*（2003）と同様の検討を行い，腕足動物殻の中で生物学的要因による同位体効果の小さい部位を特定し，殻のどの部位をどのようにサンプリングすればよいかを明らかにする必要がある。

5．今後の課題

環境指標としての現生腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成の有用性に関する論争は，40年以上もの長い間続けられているにも関わらず，いまだに根本的な解決には至っていない。その理由として，１）３次元的な微小サンプリングにより，同一殻内の二次層における炭素・酸素同位体組成の変異を詳細に検討した研究がほとんど行われていないこと，２）腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成が海洋環境をどの程度反映するの

かを正確に見積もるために必要不可欠な腕足動物の生息地の詳細な海水データが十分取得されていないこと，という２つの問題点が指摘される。特に問題なのは後者である。古環境復元で用いられる化石試料の多くは，潮間帯〜潮下帯といった極浅海域ではなく，陸棚などのやや深い海域に生息した個体であるため，殻の炭素・酸素同位体組成を比較する現生腕足動物も，同様の環境に生息する近縁種が望ましい。しかしながら，そのような海域は，潜水によるアプローチが難しく，ドレッジにより現生個体が確保できたとしても，その生息地近傍での年間を通じた採水や海水温・塩分データの取得は容易ではない。このことが，問題解決の大きな障壁となっている。例えば，腕足動物の殻は炭素同位体に関して海水と同位体平衡下で形成されるのか，あるいは，分類群によって殻の炭素同位体組成に影響を与える代謝による同位体効果に違いがあるのかといった問題は，本来ならば，過去の海洋循環の復元や炭素同位体層序を確立する前に解決しておかなければならない課題である。しかしながら，海水の溶存無機炭素の炭素同位体組成と殻の炭素同位体組成とを直接比較した研究例は Rahimpour-Bonab *et al.*（1997）の一例に過ぎず，未だに腕足動物の殻が炭素同位体に関して海水と同位体平衡下で形成されるか否かについては不明なままである（Brand *et al.*, 2003; Parkinson *et al.*, 2005）。海水中の溶存無機炭素の炭素同位体組成は海域や水深ごとに異なることから（Kroopnick, 1985; Grossman and Ku, 1986），腕足動物の生息地近傍の海水の炭素同位体比を実測し，殻の炭素同位体組成と比較することが必須である。また，腕足動物殻の酸素同位体組成に関しては，炭素同位体組成に比べて多くの研究がなされているものの，生息地から遠く離れた地点あるいは離散的な海水温・塩分の観測データに基づく議論が行われてきた。また，多くの研究では，海水の酸素同位体組成は，近接する海域で得られた塩分と酸素同位体比の関係式（例えば，Schmidt，1999）から計算により求めているが，厳密な議論を行うためには，海水の酸素同位体比を実測することが必要である。

よって，腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成の環境指標としての有用性を正確に検討するためには，同一殻内における二次層の炭素・酸素同位体組成の詳細な検討を多くの分類群に対して行うだけでなく，それらの腕足動物の生息地の年間を通じた海水温・塩分データの取得，および採水による海水の炭素・酸素同位体比の実測が必要不可欠と指摘される。このような研究を行うことで始めて，環境指標としての腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成の有用性に関する問題が解決できると期待される。

また，従来の古生代の絶滅種を扱った研究では，初生的な微細構造の状態や金属元素含有量は不可知であるため，初生的同位体組成の改変の有無を判断する基準は厳密さを欠くものであると言わざるを得ない。この問題を解決するためには，検討を行った現生試料と同一種あるいは近縁種の化石試料を用いて，続成作用の進行に伴い，炭素・酸素同位体比，微細構造の保存の度合い，CL の発光の程度，金属元素含有量がどのように関連しながら変化するのかを解明する必要がある。

6．おわりに

腕足動物は顕生代を通じた古環境復元に有用な数少ない生物群の一つであり，特に古生代の海洋環境の復元には最も重要な生物群として多くの研究で用いられてきた。しかしながら，その有用性に関してはさまざまな問題点も指摘される。今後，腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成が海洋環境をどの程度正確に反映するのかを明らかにするために，現生試料を用いた研究を進めていく必要がある。そして，検討を行った現生試料と，同種あるいは近縁種の化石試料を用いて，炭素・酸素同位体比，微細構造の保存の度合い，CL の発光の程度，金属元素含有量を比較することにより，続成作用による初生的同位体組成改変の有無や程度を判断するための確かな基準を確立することができると期待される。

また近年，炭素・酸素同位体組成の検討に加えて，腕足動物殻のストロンチウム同位体比に基づく過去の海洋地殻の生産量および大陸地殻の隆起・浸食量の変化の復元や，高精度な地層対比（Bruckschen *et al.*, 1999; Veizer *et al.*, 1999; Brand and Brenckle, 2001; Korte *et al.*, 2003; Shields *et al.*, 2003），硫黄同位体比を用いた地球環境表層における硫黄循環の復元（Veizer *et al.*, 1999; Kampschulte *et al.*, 2001），ホウ素同位体比を用いた海水の pH や大気二酸化炭素分圧の推定（Lécuyer *et al.*, 2002; Joachimski *et al.*, 2005）などの多岐に渡った研究が進められている。本論で議論した腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成に基づく，殻形成時の生物学的要因による同位体効果や続成作用の検討は，他の化学組成を用いた古環境復元

にも応用できると思われる。

謝 辞

産業技術総合研究所の鈴木 淳博士，匿名の査読者には，本論文を査読していただき，適切なコメントを数多くいただいた。また，編集幹事である東京大学海洋研究所の川幡穂高教授には有益な助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。なお，本研究の一部には，東北大学21世紀 COE プログラム「先端地球科学技術による地球の未来像創出」の研究助成を用いた。

引 用 文 献

Allan J. R. and Matthews R. K. (1982) Isotope signatures associated with early meteoric diagenesis. *Sedimentology* **29**, 797–817.

Auclair A., Joachimski M. M. and Lecuyer C. (2003) Deciphering kinetic, metabolic and environmental controls on stable isotope fractionations between seawater and the shell of *Terebratalia transversa* (Brachiopoda). *Chem. Geol.* **202**, 59–78.

Banner J. L. and Kaufman J. (1994) The isotopic record of ocean chemistry and diagenesis preserved in non-luminescent brachiopods from Mississippian carbonate rocks, Illinois and Missouri. *Geol. Soc. Am. Bull.* **106**, 1074–1082.

Barbin V. and Gaspard D. (1995) Cathodoluminescence of recent articulate brachiopod shells. Implications for growth stages and diagenesis evaluation. *Geobios Mem. Spec.* **18**, 39–45.

Bickert T., Pätzold J., Samtleben C. and Munnecke A. (1997) Paleoenvironmental changes in the Silurian indicated by stable isotopes in brachiopod shells from Gotland, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2717–2730.

Brand U. and Veizer J. (1980) Chemical diagenesis of a multi-component carbonate system-1: Trace elements. *J. Sediment. Petrol.* **50**, 1219–1236.

Brand U. and Veizer J. (1981) Chemical diagenesis of a multi-component carbonate system-2: stable isotope. *J. Sediment. Petrol.* **51**, 0987–0997.

Brand U. and Brenckle P. (2001) Chemostratigraphy of the Mid-Carboniferous boundary global stratotype section and point (GSSP), Bird Spring Formation, Arrow Canyon, Nevada, USA. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **165**, 321–347.

Brand U., Logan A., Hiller N. and Richardson J. (2003) Geochemistry of modern brachiopods: applications and implications for oceanography and paleoceanography. *Chem. Geol.* **198**, 305–334.

Brenchley P. J., Marshall J. D., Carden G. A. F., Robertson D. B. R., Long D. G. F., Meidla T., Hints L. and Anderson T. F. (1994) Bathymetric and isotopic evidence for a short-lived Late Ordovician glaciation in a greenhouse period. *Geology* **22**, 295–298.

Brock T. D. (1985) Life at high temperatures. *Science* **230**, 132–138.

Bruckschen P., Oesmann S. and Veizer J. (1999) Isotope stratigraphy of the European Carboniferous: proxy signals for ocean chemistry, climate and tectonics. *Chem. Geol.* **161**, 127–163.

Buening N. and Carlson S. J. (1992) Geochemical investigation of growth in selected Recent articulate brachiopods. *Lethaia* **25**, 331–345.

Buening N. and Spero H. J. (1996) Oxygen- and carbon-isotope analyses of the articulate brachiopod *Laqueus californianus*: a recorder of environmental changes in the subeuphotic zone. *Mar. Biol.* **127**, 105–114.

Carpenter S. J. and Lohmann K. C. (1995) $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values of modern brachiopod shells. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3749–3764.

Clarkson E. N. K. (1986) Invertebrate palaeontology and evolution, 2nd ed. Allen & Unwin, London. 382 pp.

Compston W. (1960) The carbon isotopic composition of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian. *Geochim. Cosmochim. Acta* **18**, 1–22.

Curry G. B. and Fallick A. E. (2002) Use of stable oxygen isotope determinations from brachiopod shells in palaeoenvironmental reconstruction. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **182**, 133–143.

Eming C. C. (1992) Functional disposition of the lophophore in living Brachiopoda. *Lethaia* **25**, 291–302.

Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A. and Urey H. C. (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.* **64**, 1316–1326.

Grossman E. L. and Ku T. L. (1986) Oxygen and carbon isotope fluctuation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chem. Geol.* **59**, 59–74.

Grossman E. L., Zhang C. and Yancey T. E. (1991) Stable-isotope stratigraphy of brachiopods from Pennsylvanian shales in Texas. *Geol. Soc. Am. Bull.* **103**, 953–965.

Hiller N. (1988) The development of growth lines on articulate brachiopods. *Lethaia* **21**, 177–188.

Holser W. T. (1997) Geochemical events documented in inorganic carbon isotopes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **132**, 173–182.

James N. P., Bone Y. and Kyser T. K. (1997) Brachiopod $\delta^{18}O$ values do reflect ambient oceanography: Laceped shelf, southern Australia. *Geology* **25**, 551–554.

Joachimski M. M., Simon L., Geldern R. and Lécuyer C. (2005) Boren isotope geochemistry of Paleozoic brachiopod calcite: implication for a secular change in the boren isotope geochemistry of seawater over the Phanerozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4035–4044.

Kampschulte A., Bruckshen P. and Strauss H. (2001) The sulphur isotopic composition of trace sulphates in Carboniferous brachiopods: implications for coeval seawater, correlation with other geochemical cycles and isotope stratigraphy. *Chem. Geol.* **175**, 149–173.

Korte C., Kozur H. W., Bruckschen P. and Veiser J. (2003) Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 47–62.

Korte C., Jasper T., Kozur H. W. and Veiser J. (2005) $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ of Permian brachiopods: A record of seawater evolution and continental glaciation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **224**, 333–351.

Kroopnick P. M. (1985) The distribution of $\delta^{13}C$ of CO_2 in the world oceans. *Deep-Sea Res.* **32**, 57–84.

Land L. S. (1995) Comment on 'Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: implications for coeval seawater' by H. Qing and J. Veizer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2843–2844.

Lécuyer C., Grandjean P., Reynard B., Albarède F. and Telouk P. (2002) $^{11}B/^{10}B$ analysis of geological materials by ICP-MS plasma 54: application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater. *Chem. Geol.* **186**, 45–55.

Lee X., Hu R., Brand U., Zhou H., Liu X., Yuan H., Yan C. and Cheng H. (2004) Ontogenetic trace element distribution in brachiopod shells: an indicator of original seawater chemistry. *Chem. Geol.* **209**, 49–65.

Lowenstam H. A. (1961) Mineralogy, O^{18}/O^{16} ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. *J. Geol.* **69**, 241–260.

Marshall J. D., Pirrie D., Clarke A., Nolan C. P. and Sharman J. (1996) Stable-isotopic composition of skeletal carbonates from living Antarctic marine invertebrates. *Lethaia* **29**, 203–212.

Machel H. G., Mason R. A., Mariano A. N. and Mucci A. (1991) Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite. In: *Luminescence microscopy and spectroscopy: qualitative and quantitative applications* (eds. C. E. Barker and O. C. Kopp), SEPM Short Course no. 25, pp. 9–25.

McConnaughey T. A. (1989) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 151–162.

McConnaughey T. A., Burdett J., Whelan J. F. and Paull C. K. (1997) Carbon isotopes in biological carbonates: Respiration and photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 611–622.

Mii H. S., Grossman E. L. and Yancey T. E. (1997) Stable carbon and oxygen isotope shifts in Permian seas of West Spitsbergen - Global change or diagenetic artifact? *Geology* **25**, 227–230.

Morrison J. O. and Brand U. (1986) Geochemistry of recent marine invertebrates. *Geosci. Can.* **13**, 237–253.

Parkinson D., Curry G. B., Cusack M. and Fallick A. E. (2005) Shell structure, patterns and trends of oxygen and carbon stable isotopes in modern brachiopods shells. *Chem. Geol.* **219**, 193–235.

Popp B. N., Anderson T. F. and Sandberg P. A. (1986a) Brachiopods as indicatorsof original isotopic compositions in some Paleozoic limestones. *Geol. Soc. Am. Bull.* **97**, 1262–1269.

Popp B. N., Anderson T. F. and Sandberg P. A. (1986b) Textural, elemental, and isotopic variations among constituents in Middle Devonian limestones, north America. *J. Sediment. Petrol.* **56**, 715–727.

Rahimpour-Bonab H., Bone Y. and Moussavi-Harami R. (1997) Stable isotope aspects of modern mollusks, brachiopods, and marine cements from cool-water carbonates, Lacepede Shelf, South Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 207–218.

Rao C. P. (1996) Oxygen and carbon isotope composition of skeletons from temperate shelf carbonates, eastern Tasmania, Australia. *Carbonates Evaporites* **11**, 169–181.

Rudwick M. J. S. (1970) Living and fossil brachiopods. Hutchinson Univ. Libr., London. 199 pp.

Rush P. F. and Chafetz H. S. (1990) Frabric-retentive, non-luminescent brachiopods as indicators of original $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ composition: a test. *J. Sediment. Petrol.* **60**, 968–981.

Samtleben C., Munnecke A., Bickert T. and Pätzold J. (2001) Shell succession, assemblage and species dependent effects on the C/O-isotopic composition of brachiopods - examples from the Silurian of Gotland. *Chem. Geol.* **175**, 61–107.

Schmidt G. A. (1999) Error analysis of paleosalinity calculations. *Paleoceanography* **14**, 422–429.

Shields G. A., Carden G. A. F., Veizer J., Meidla T., Rong J. Y. and Li R. Y. (2003) Sr, C, and O isotope geochemistry of Ordovician brachiopods; A major isotopic event around the Middle-Late Ordovician transition. *Geochim. Cosmochim. Act* **67**, 2005–2025.

Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem Soc.* **1**, 562–581.

Veizer J., Fritz P. and Jones B. (1986) Geochemistry of brachiopods: Oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1679–1696.

Veizer J., Bruckschen P., Pawellek F., Diener A., Podlaha O. G., Carden G. A. F., Jasper T., Korte C., Strauss H., Azmy K. and Ala D. (1997) Oxygen isotope evolution of Phanerozoic seawater. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **132**, 159–172.

Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G. A. F., Diener A., Ebneth S., Godderis Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O. G. and Strauss H. (1999) $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* **161**, 59–88.

Veizer J., Goddéris Y. and Francols M. (2000) Evidence for decoupling of atmospheric CO_2 and global climate during the Phanerozoic eon. *Nature* **408**, 698–701.

Wadleigh M. A. and Veizer J. (1992) $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ in lower Paleozoic articulate brachiopods: Implications for the isotopic composition of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 431–443.

Wefer G. (1985) Die verteilung stabiler isotope in kalkschalen mariner organismen. *Geol. Jahrb., Ser.* **A82**, 3–111.

Wenzel B. (2000) Differential preservation of primary isotopic signatures in Silurian brachiopods from northern Europe. *J. Sediment. Res.* **70**, 194–209.

Williams A. (1971) Comments on the growth of the shell of articulate brachiopods. *Smith. Contr. Paleobiol.* **3**, 47–67.

Williams A., Carlson S. J., Brunton C. H. C., Holmer L. E. and Popov L. (1996) A supra-ordinal classification of the Brachiopoda. *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser.* **B351**, 1171–1193.