# 腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成を用いた古環境解析の例とその問題点

山本和幸・井龍康文・山田 努

東北大学大学院理学研究科地学専攻地圈進化学講座

# Paleoenvironmental analyses based on carbon and oxygen isotopic compositions of brachiopod shells: a review

# 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 (kazu@dges.tohoku.ac.jp, iryu@dges.tohoku.ac.jp, yamada@dges.tohoku.ac.jp)

**Abstract.** Stable carbon and oxygen isotopes in skeletal carbonates are powerful tools for reconstructing various paleoenvironmental conditions. Of many marine invertebrates, articulated brachiopods have been preferentially used as a reliable recorder of carbon and oxygen isotopic compositions in the past oceans because: (1) their dense, low-magnesium calcite shells are less susceptible to diagenetic alteration, (2) their calcitic secondary shell layer is assumed to have been precipitated in or near isotopic equilibrium with ambient seawater, and (3) they have extensive geographic distributions throughout the Phanerozoic.

Recent investigations, however, have demonstrated that previously proposed criteria to identify diagenetic alteration in fossil brachiopod shells are not unequivocal and that the secondary shell layer of some living brachiopods is not precipitated in isotopic equilibrium with ambient seawater due to kinetic and/or metabolic effects. However, these results argue against a general rejection of availability of isotopic compositions of brachiopod shells as paleoenvironmental proxies. Further geochemical investigations are needed to reveal temporal and spatial variations in isotopic compositions within brachiopod shells for evaluating kinetic and/or metabolic effects and to clarify isotopic modifications due to diagenetic alteration.

Key words: brachiopod, carbon isotope, oxygen isotope, paleoenvironment, carbon cycle, seawater temperature

#### 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,過去の海洋環境の復元に最も重要な情報の一つであ る.しかしながら古い時代の化石ほど、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多くなり、また、 近縁の現生種が少なくなるため古環境指標としての有用 性を検証しにくくなるといった問題が発生する. そのよ うな問題が少ない生物群の条件として,(1)初生的に低 マグネシウム方解石よりなる緻密な骨格構造を有し、続成 作用の影響を被りにくいこと、(2)骨格が炭素・酸素同 位体に関して海水と同位体平衡下で形成されたと推定さ れること、(3) 近縁の現生種から生理学的・生態学的な 情報が得られること、の3点が挙げられる. 腕足動物はこ れらの条件を満たし, 顕生代の全期間において豊富な化石 記録を有する数少ない生物である. 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). なお, 腕足動物は,

蝶番構造の有無に基づいて有関節綱(Articulata)と無関 節綱(Inarticulata)の2綱に大きく分類されるが、古環 境解析に頻繁に用いられるのは、産出頻度が高く、初生的 に低マグネシウム方解石の殻を形成する有関節類である. 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.

1960年代初頭に,現生腕足動物殻は酸素同位体に関して海水と同位体平衡下で形成され,殻の酸素同位体組成は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).この研究を嚆矢とし,腕足動物が最も繁栄した古生代を主たる対象として,それらの殻の炭素・酸素同位体組成に基づいて,海洋循環の復元,氷床発達の時期や規模の特定,海水温の推定といったさまざまな古環境解析が行なわれてきた.

本論では, 腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成に基づい て行なわれてきた古環境解析を地質時代ごとに紹介する とともに, 今後の課題と展望に言及する.



図1.現在とオルドビス紀における海洋循環の比較.(A)現在の海洋では、氷床の発達に より海水の酸素同位体比は重く、高緯度域(大西洋)では、冷たい表層水が沈み込んで、 北大西洋深層水(NADW)と南極底層水(AABW)が形成されている.(B)オルドビ ス紀には、低~中緯度域に大陸が集合し、大陸縁辺部の浅海域では、活発な蒸発作用に より高温・高塩分濃度の海水(WSDW)が沈み込む.Railsback(1990)を改変.

Fig. 1. Schematic N-S oceanic cross-sections showing ocean circulation and distribution of <sup>18</sup>O. Modified from Railsback (1990). (A) Modern Atlantic Ocean. Glacial storage of <sup>16</sup>O causes enrichment in <sup>18</sup>O of seawater. Cold water masses (NADW: North Atlantic Deep Water, AABW: Antarctic Bottom Water) form at high latitudes and dominate deep ocean circulation. (B) Hypothesized ocean circulation during Ordovician time. Warm saline deep water (WSDW) enriched in <sup>18</sup>O was formed by evaporation at low latitude and sunk to deep. Shallow waters are correspondingly depleted in <sup>18</sup>O.

# 腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成に基づく 古環境解析

# カンブリア紀~オルドビス紀

腕足動物が地球上に出現したのはカンブリア紀前期に 遡るが、カンブリア紀の試料の炭素・酸素同位体組成を検 討した研究は限られている. Wadleigh and Veizer (1992) は、北米産のカンブリア紀の腕足動物殻の炭素同位体比は -2.3 ~ 0.7 ‰ (vs. PDB)、酸素同位体比は -11.5 ~ -7 ‰ という値 (vs. PDB;以下省略する)であり、古生代の他 の時代のものに比べて軽いことを報告した.

オルドビス紀以降の時代では,腕足動物殻の炭素・酸素 同位体組成を用いた研究が数多く行われている.Shields et al. (2003)は、オルドビス紀に熱帯域に位置していた 地域から産する腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成を検討 した.その結果、オルドビス紀を通じて腕足動物殻の炭素・ 酸素同位体比はともに増加傾向にあり、特に酸素同位体比 は、-10 ‰から-3 ‰まで大きく増加することを明らかに した.彼らは、海水の酸素同位体比が現在と等しいと仮定 して、それらの値から海水温を復元した場合、オルドビス 紀前期~中期では、海棲無脊椎動物の生息可能水温の上限 とされる 38°C (Brock, 1985)を超えることから、オルド ビス紀前期の海水の酸素同位体比は現在よりも約3‰軽 かったと考えた.その上で,オルドビス紀を通じた腕足動 物殻の酸素同位体比の増加は,海水温の低下と海水の酸素 同位体比の増加が組合わさった結果であるとみなされた.

オルドビス紀の海洋循環は,現在とは大きく異なって いたとする見解が示されている. Railsback et al. (1989, 1990)は、北米ニューヨーク州の上部オルドビス系のさ まざまな生息水深の腕足動物殻を採取し、それらの酸素 同位体組成を求めた.そして、オルドビス紀における海 水の酸素同位体比および塩分濃度の関係式(それぞれの 全海洋における平均値は-4.5 ‰ SMOW, 34.0 と仮定) に基づいて鉛直方向の水塊密度勾配を推定したうえで, 腕足動物の生息水深と殻の酸素同位体組成から,海水温 と塩分濃度の鉛直変化を復元した.その結果,当時の水 塊構造は現在とは大きく異なり,水深が深いほど海水温· 塩分濃度が高い傾向にあったことが示された. これによ り、オルドビス紀には、低~中緯度域において暖かく高 塩分の深層水(WSDW: Warm Saline Deep Water)が形 成されたことが示唆されるとともに, 鉛直方向の水塊密 度差が小さいことから,海洋循環は現在よりも弱かった と推定された (図1).

また,オルドビス紀末のヒルナンティアン(Hirnantian) には氷床が発達したことが知られている.当時,低緯度 域に位置していたスェーデン,エストニア,ラトビア,北





Fig. 2. Carbon and oxygen isotopic compositions in brachiopod shells during the late Ordovician to the early Silurian. Modified from Marshall *et al.* (1997).

米のセクションでは、ヒルナンティアン直前の腕足動物殻 の酸素同位体比は-4‰前後であるが、ヒルナンティアン では-2~0‰に達することが報告されている(Marshall and Middleton, 1990; Brenchley et al., 1994; 図 2). こ の酸素同位体比の正のシフトは極めて短期間で終焉する ことから、氷床の発達期間は僅か50~100万年間であっ た 推定 さ れ た (Brenchley et al., 1994). 一方, 炭素同位 体比は酸素同位体比に同調した正のシフトを示し、ヒル ナンティアン直前では-1~3‰の範囲にあったものが, ヒルナンティアンでは4~7‰に達することが示され た (Marshall and Middleton, 1990; Brenchley et al., 1994, 1997,2003;図2). これらのデータは当時の低緯度海域 に生息していた試料に基づくものであるが、同様の炭素同 位体比の正のシフトが当時の高緯度域に位置していた南 米アルゼンチン産の腕足動物殻でも認められることから、 炭素同位体組成の変化はグローバルなイベントとみなさ れた (Marshall et al., 1997; 図2). さらに、このヒルナ ンティアンの酸素同位体比と同調した炭素同位体比の正 のシフトの原因は、WSDW の形成により海洋循環が不活 発であったオルドビス紀において(Railsback et al., 1989, 1990),氷床が発達したヒルナンティアンには極域におけ る冷たい深層水の形成を駆動力とする現在と類似した活 発な海洋循環が出現した結果、海洋表層における生物生産 が増加したためと考えられた (Brenchley et al., 1994).

また、ヒルナンティアンの炭素・酸素同位体比の正の シフトは、この時期の大規模な絶滅事変と密接に関係す ることが指摘されている(Brenchley et al., 1995, 2003; Marshall et al., 1997). エストニアとラトビアの陸上セク ションおよびコア試料から産する腕足動物殻と石灰岩の 全岩試料の炭素・酸素同位体組成を検討したBrenchley et al. (2003)は、ヒルナンティアンに起きた2度の絶滅 事変のうち、より規模の大きかった最初の絶滅事変が、炭 素・酸素同位体比の正のシフトの始まる時期と一致するこ とから、寒冷化と海水準低下の開始期に絶滅事変は、炭素・ 酸素同位体比の正のシフトが元に戻る期間、すなわち温暖 化と海水準上昇の時期に起きたことが指摘された.

#### シルル紀

シルル紀の腕足動物殻を用いた研究は、当時低緯度域 に位置したヨーロッパのバルト海にあるゴトランド島を 中心に行われてきた.Wenzel and Joachimski (1996)は、 ゴトランド島では、腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成 はシルル紀を通じて同調して変動し、正のシフトがウェ ンロッキアン(Wenlockian)前期と後期、ラドロウィア ン(Ludlowian)後期の3回あったと報告した.彼らは、 同様の炭素・酸素同位体組成の変化が同時代の北米産腕 足動物殻(Wadleigh and Veizer, 1992)にも認められ、そ れらがシルル紀の海水準変動曲線(Johnson *et al.*, 1991) とは負の相関を示すと述べた.このことから、腕足動物 殻の炭素・酸素同位体比が軽い高海水準期には海水の蒸 発作用が強まり、暖かく塩分濃度の高い深層水(<sup>18</sup>0に富



図 3. ゴトランド島におけるシルル紀腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成の変化(A)と、それらに基づいて提案された湿潤 気候(B)と乾燥気候(C)の2つの気候モデル. Bickert *et al.* (1997)および Munnecke *et al.* (2003)を改変. Fig. 3. (A) Carbon and oxygen isotope curves of the Silurian brachiopod shells from Gotland, Sweden. Schematic views of the Silirian paleoceanography during humid (B) and arid (C) periods are also shown. Modified from Bickert *et al.* (1997) and Munneche *et al.* (2003).

むWSDW)が形成されて海洋循環が不活発になり、表層 の生物生産量が低下したのに対し,炭素・酸素同位体組成 が正にシフトする低海水準期には、高緯度域で形成された 冷たい深層水の湧昇により海洋循環が強まり、表層に栄養 塩が供給されて生物生産が増加したと考えられた(Wenzel and Joachimski, 1996). シルル紀腕足動物殻の酸素同位体 比の変動幅から復元された海水温は、海水の酸素同位体 組成が一定であったと仮定すると、最大で約15℃も変化 したと見積もられるが、Wenzel and Joachimski (1996) は、WSDWの形成時には、表層水の酸素同位体比が軽 くなる効果(Railsback, 1990)を考慮すれば、シルル紀 を通じた低緯度域の表層海水温は27~32℃という現実 的な値となることを示した. しかしながら, このモデル の根拠となる短期的な海水準変動を引き起こした氷床発 達の地質学的証拠がないこと,シルル紀における生物礁 の拡大時期(ウェンロッキアン前期と後期、ラドロウィ アン後期)は、栄養塩の供給量が増加したと考えられた 低海水準期に相当することから、多くの反論がなされた (Samtleben et al., 1996; Bickert et al., 1997; Azmy et al., 1998; Munnecke et al., 2003).

そこで, Bickert et al. (1997) は、ゴトランド島におけ

る腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成の変動を低緯度域 特有のものと捉え、当時の低緯度域では、相対的に炭素・ 酸素同位体比が軽くなる湿潤気候(humid H-period)と, 相対的に炭素・酸素同位体比が重くなる乾燥気候(arid A-period)という2つの気候モードがあったとするモデル を提唱した(図3).このモデルによると、湿潤気候下で は、(1)陸源砕屑物の供給量の増加が生物礁や炭酸塩プ ラットフォームの発達を阻害し,陸水の活発な流入がエス チュアリー循環を促進して、海水の酸素同位体比は軽くな る、(2)活発化したエスチュアリー循環が軽い炭素に富 む深層水(Wilde et al., 1991)の湧昇を促進して、海水の 炭素同位体比は軽くなるとされた.一方,乾燥気候下では, (1) 強い蒸発作用により海水の酸素同位体比は重くなる, (2) 暖かく塩分濃度の高い海水が沿岸域から深海域へ沈 み込んで,エスチュアリー循環とは逆の循環が起こり,重 い炭素に富む外洋表層水の沿岸域への流入が促がされた とされた. このように、Bickert et al. (1997) のモデルは、 シルル紀の炭素・酸素同位体組成の変動は、氷床発達や顕 著な海水温の変化を考慮しなくても、気候モードのシフト に起因する海洋循環の変化により可能とするものである. また,彼らは,ゴトランド島における生物礁の拡大期(ウェ

ンロッキアン前期と後期, ラドロウィアン後期) は乾燥 気候の時期に対応し, その期間がごく短期間(<1.5 m.y.) であることから, シルル紀における低緯度域は, 長期間に わたり湿潤気候であったと推定した. その後, Munnecke et al. (2003) は, この気候モードのシフトと, シルル紀の ランドベリアン (Llandoverian) / ウェンロッキアン境界 付近で起きた絶滅事変 (Ireviken Event) との関係を検討 した. この絶滅事変では, コノドントや三葉虫などの遠洋 性生物が大きな打撃を受けたが, Munnecke et al. (2003) は, 絶滅が湿潤気候から乾燥気候へのモード変化(腕足動 物殻の炭素・酸素同位体比の正のシフトの始まり) に先 行することを明らかにした. このことから彼らは気候モー ドが変化する直前に一時的に海洋循環が止まり, 貧酸素海 域が拡大したことが絶滅を引き起こした要因であると推 定した.

# デボン紀

Popp et al. (1986a) は、デボン紀中期に低緯度域に位置 していた北米の海成層から産するさまざまな種類の腕足 動物殻の炭素・酸素同位体組成を検討した結果、炭素同位 体比は-4.4~4.8‰,酸素同位体比は-12.5~-2.5‰の広 い範囲にあることを示した.また,その中で Mucrospirifer 属の保存状態のよい殻の酸素同位体比は、現在の熱帯~亜 熱帯域に生息する腕足動物の殻の値(Lowenstam, 1961) より2~3‰軽いことが示された. このことから、デボン 紀中期には,海水の酸素同位体組成が現在と等しいと仮定 した場合には、海水温は現在より約10°Cほど高く見積も られ、海水温が現在と同様とすると、海水の酸素同位体比 は現在より2~3‰軽かったと計算されるとした.また, Brand (1989) は、さまざまな地域から産するデボン紀腕 足動物殻の酸素同位体比から当時の海水温を求めた.彼 は、当時の海水の酸素同位体比を-1 ‰ SMOW と仮定す ると、デボン紀の熱帯縁海域の海水温は平均で約30℃と 高く,ジベシアン(Givetian) 中期,フラニアン(Frasnian), ファメニアン(Famennian)初期には、海棲無脊椎動物 の生息可能水温の上限とされる 38°C (Brock, 1985) を大 きく上回る値となることを示した. そこで彼は、海水温 の異常な上昇あるいは塩分濃度の低下が、ジベシアン中 期とフラニアン/ファメニアン境界における海棲無脊椎 動物の絶滅を引き起こしたと考えた. これに対し, Bates and Brand (1991) および Gao (1993) は, デボン紀前期 ~ 中期の北米産腕足動物殻から,従来報告されていた酸素 同位体比よりも重い値を示すものを報告し、少なくともこ れらの時期には、Brand (1989) らが示したような著しく 高い海水温や,軽い酸素同位体組成をもつ海水を想定する 必要はなく、当時の海洋環境は現在と大きく変わらなかっ たと主張した.一方,フランス南部のデボン紀/石炭紀境 界の模式地(GSSP; Global Stratotype Section and Point) より産する腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成を検討し た Brand et al. (2004) は, デボン系最上部を示すコノド ントの Siphonodella praesulcata 帯の中部において, 腕足動 物殻の炭素同位体比が約3‰,酸素同位体比が約7%正に シフトすることを見出し,これらは,有機炭素埋没量の増 加と短期間な氷床の発達によるものと考えた.

# 石炭紀

石炭紀には、ゴンドワナ大陸とローレンシア大陸の衝 突により超大陸パンゲアが誕生した.この時代の腕足動物 殻の炭素・酸素同位体組成に関する研究は、パンゲアの 東に広がるパレオテチス海に面していた西ヨーロッパ (ベ ルギー,ドイツ,ウェールズ),モスクワ堆積盆地,ウラ ル山脈、ウクライナのセクション、パンゲアの西側のパン サラッサ海に面していた北米 (カンザス,ニューメキシコ, テキサス,ネバダなど)のセクションを中心に行なわれ てきた. Popp et al. (1986b) は, 西ヨーロッパのセクショ ンにおいて腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成を検討した 結果,石炭紀中期に約3%に及ぶ炭素同位体比の顕著な正 のシフトを認め、これを有機炭素埋没量の増加に帰した. 一方, Grossman et al. (1993) は, Popp et al. (1986b) が 報告した石炭紀中期の炭素同位体比の正のシフトが北米 産の腕足動物殻では認められないことを明らかにした.彼 らは、パレオテチス海とパンサラッサ海の間での炭素同位 体組成の違いには、この時期の海洋循環が大きく影響して いると考えた. すなわち, 石炭紀中期に赤道域の海峡が 閉じてパンゲア大陸が形成されたために、パンサラッサ海 を西に向かって流れる赤道海流が強まり(Kutzbach et al., 1990),パンゲアの西側(パンサラッサ海)では軽い炭素 に富む海水が湧昇し, 東側 (テチス海) では暖かく塩分 濃度の高い海水が沈み込むという海洋循環が復元された. その後, Mii et al. (1999) は, 北米産の腕足動物殻の炭素 同位体組成を再検討し、Popp et al. (1986b) がパレオテ チス海で報告した石炭紀中期の炭素同位体比の正のシフ トに対比される正のシフトを認めたが、その変化は1.5% にすぎないないことを示した.彼らは、両地域に共通す る 1.5 ‰の変化分はグローバルな有機炭素の埋没量の増加 によるものであり、パレオテチス海のみで認められた残り の 1.5 ‰の変化分は、Grossman et al. (1993) が指摘した 海洋循環の変化に起因すると考えた(図4).また,正の シフトの開始時期から、ゴンドワナ大陸とローレンシア大 陸の衝突により赤道域の海峡が閉じたのは、石炭紀中期の サープクホビアン (Serpukhovian) 初期であるとされた.

一方,西ヨーロッパ,モスクワ堆積盆地,ウクライナ のパレオテチス海のセクションでは,腕足動物殻の炭 素・酸素同位体比が,1~10 m.y.のオーダーの変動パ ターンを示すことが報告されている(Bruckschen and Veizer, 1997; Bruckschen *et al.*, 1999). これらの変動の中 では, Popp *et al.*(1986b)により報告された石炭紀中期 の正のシフトに対比される正のシフトが最も顕著であり, Bruckschen *et al.*(1999)は、この正のシフトが起こった 時期はストロンチウム同位体比の急激な上昇期と対応す



図 4. 石炭紀において、パンサラッサ海およびテチス海に生息していた腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成の変化. 同位体比 のデータは、Popp *et al.* (1986b), Mii *et al.* (1999, 2001), および Bruckschen *et al.* (1999) に基づく. Mii *et al.* (2001) を 改変.

Fig. 4. Carboniferous isotope stratigraphies in Panthalassan and Paleotethyan areas using brachiopod shells (Popp *et al.*, 1986b; Mii *et al.*, 1999, 2001; Bruckschen *et al.*, 1999). Modified from Mii *et al.* (2001).

ることを示した.彼らは、この時期がヘルシニア造山運動 の開始期と一致することから、造山運動による地殻隆起が 陸上風化量と堆積速度を増加させ、それが有機炭素埋没量 の増加につながり、最終的に大気二酸化炭素濃度の低下に よる寒冷化を招いたと主張した.また、Mii et al. (2001) は、モスクワ堆積盆地およびウラル山脈のセクションより 産出する腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成を検討し、石 炭紀中期に3‰の炭素同位体比の正のシフト(Popp et al., 1986b)と、1.8‰の酸素同位体比の正のシフトを見出し た.彼らは、当時の海水準の推定値(Crowley and Baum, 1991)から氷床拡大に伴う海水の酸素同位体比の変化分を 計算で求めた結果、この1.8‰という正のシフトのうち、 0.7‰が氷床量の増加に、残りの1.1‰は海水温の低下に 帰することができるとし、石炭紀中期には低緯度域の表層 海水温が約5°C 低下したと推定した.

また, Mii and Grossman (1994) は,北米カンザス州の上部石炭系から採取した Neospirifer dunbari の同一殻内における酸素同位体組成の変異を検討した.彼らは,成長

方向に沿って認められる1.5~2回の酸素同位体組成のサ イクルは水温の季節変化によるものであると考え,その年 較差は5~6℃に達することから,石炭紀後期のパンサ ラッサ海の熱帯縁海域では水温の年較差が比較的大きく, 大陸性気候が強まっていたと推定した.

#### ペルム紀

ペルム紀の腕足動物殻の炭素・酸素同位体比は、古生 代の中でも重い値を示すことが報告されている(Veizer et al., 1980, 1986; Popp et al., 1986b). Veizer et al. (1986) は、保存状態のよいペルム紀の腕足動物殻の酸素同位体 比は約-1%に達することから、当時の低緯度域の海水 温は、現在と同様の26±5℃であったと推定した(海 水の酸素同位体比は0‰SMOWと仮定). Gruszczynski et al. (1989)は、ペルム紀後期に高緯度域に位置してい たスパールバル諸島のスピッツベルゲン島から産する腕 足動物殻の炭素・酸素同位体組成を検討した. その結果、 同時期には、腕足動物殻の炭素・酸素同位体比がともに

2~3‰正にシフトする時期があり、その直後に、両者 はペルム紀/三畳紀境界に向かって9‰以上も負にシフ トすると報告した.しかしながら, Mii et al. (1997) は, Gruszczynski et al. (1989) で検討されたものと同層準の 腕足動物殻を用い, 殻のカソードルミネッセンスにより発 光しない部位のみを分析した結果、そのような大きな負の シフトは認められず, Gruszczynski et al. (1989) が報告 した9‰以上に及ぶ負のシフトは続成作用によるもので あると述べた. 一方, Gruszczynski et al. (1989) が報告 した2~3‰の炭素同位体組成の正のシフトは追認され、 同時期に有機炭素埋没量が増加したと推定された. Korte et al. (2005a)は、ペルム紀に低緯度域に位置していた北 米のデラウエア堆積盆地(Delaware Basin), ウラル山脈, シチリア,ドイツ,イラン,南中国から産する腕足動物 殻の炭素・酸素同位体組成を検討した結果,ペルム紀前 期に酸素同位体比は約2.5‰減少することを見出し、これ は、石炭紀から続いた氷河作用の終焉により海水の酸素同 位体比が軽くなったためであると考えた.一方,炭素同 位体比はペルム紀末を除き、ペルム紀の全期間において 4‰前後の比較的安定した値を示すことから、ペルム紀前 期における氷床の融解や,その後の多量の石炭層の形成 (Kozur, 1984) は、グローバルな海洋の炭素同位体組成に それほど大きく影響を与えなかったと推定された.また, Gruszczynski et al. (1989) がスピッツベルゲン島で見出 したペルム紀後期の2~3‰の炭素同位体比の正のシフ トは、北米のデラウエア堆積盆地の試料からのみ追認され たことから,両地域がペルム紀後期に外洋とやや隔絶され た古海洋環境下に置かれていた可能性が指摘された. さら に Korte et al. (2005a) は、ペルム紀末には腕足動物殻の 炭素同位体比はペルム紀/三畳紀境界に向かって 0.9 ‰ま で減少し,これは石灰岩の全岩試料の炭素同位体組成にみ られる負のシフト(例えば, Holser et al., 1989)と調和的 であることを示した.

## 中生代~新生代

腕足動物はペルム紀/三畳紀境界で多くのグループが 絶滅したが、産出頻度・多様性は古生界には及ばないもの の、中生界および新生界からも豊富に産出する.そのた め、その殻の炭素・酸素同位体組成は中生代~新生代の重 要な古海洋環境指標として多くの研究で用いられてきた. Korte *et al.* (2005b)は、ヨーロッパのさまざまな地域か ら産する三畳紀の腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成を検 討した.その結果、三畳紀を通じて炭素同位体組成の急 激な変動が数多く見出され、それらは、ペルム紀末の生物 の大量絶滅後の回復過程において生物生産量が不安定で あったことや、火山活動による二酸化炭素ガスの大気中へ の放出量の増減に起因すると解釈された.また、彼らは、 三畳紀の海水の酸素同位体比が約0‰ SMOW であったと 仮定した場合、三畳紀後期の腕足動物殻の酸素同位体組成 から復元される水温は約18~32℃であり、これは腕足 動物と共産する造礁サンゴの生育可能な水温の範囲にほ ぼ一致することを示した.

Picard *et al.* (1998) は、パリーロンドン堆積盆地の中 部ジュラ系から産する腕足動物殻と、当時の海洋表層を 遊泳していた魚類の歯の酸素同位体組成を検討した. 彼 らは、同一層準から産する両者の酸素同位体組成の比較 から、表層と底層の海水温の差は最大で14°C に達すると 見積もった. さらに、これらの温度差に現在の熱帯海域 の温度勾配(1/14°C/m; Adlis *et al.*, 1988)を適用し、腕足 動物の生息深度は最大で170 ± 30 m に達することを示し た. Fürsich *et al.* (2005) は、インド西部の中部ジュラ系 産の腕足動物殻の酸素同位体組成から、当時の亜熱帯域 の陸棚の底層海水温は19.6 ~ 24.2°C (海水の同位体比を -1‰ SMOW と仮定)であったと推定した.

Zakharov et al. (2005) は、極東ロシアの白亜紀後期ア ルビアン (Albian) の腕足動物殻を用いて底層海水温の 季節変化を12.5~22.7°Cと見積もり(海水の酸素同位体 比は-1‰SMOWと仮定),当時の北半球の高緯度域は恒 久的な氷床が形成される環境ではなかったことを示した. また, 白亜紀後期のセノマニアン(Cenomanian) ~チュー ロニアン(Turonian)に亜熱帯域に位置したスペインと フランスならびに中緯度域に位置したドイツとイギリス の陸棚堆積物から産する腕足動物殻の炭素・酸素同位体組 成の検討がなされている (Voigt, 2000; Voigt et al., 2003, 2004). Voigt (2000) は、ドイツおよびイギリス産の腕 足動物殻の炭素・酸素同位体組成を検討し、チューロニア ン後期に中緯度域の陸棚の海水温は14.2~18.2°Cの範囲 にあり(海水の酸素同位体比は-1.5 % SMOW と仮定), その中で,海水温が短期間(約200 k.y.)に約2℃低下す る時期があったことを認めた.この海水温の低下期に、ド イツ産の腕足動物殻の酸素同位体比はイギリス産のもの に比べて約0.5‰重い値を示すことから,前者は北海から 流入してくる冷水塊の影響を受けたと考えられた. Voigt et al. (2003) は、スペイン、ドイツ、イギリス産のセニ マニアンの腕足動物殻の酸素同位体組成を比較し、当時の 亜熱帯から中緯度方向の底層水温の勾配は約0.7°C/度(緯 度) であり, 高緯度に向かって, 現在と同程度の熱輸送が あったと推定した. Voigt et al. (2004) は、スペイン、フ ランス,ドイツ,イギリス産の腕足動物殻を用い,セニ マニアン~チューロニアンを通じた炭素・酸素同位体組成 の変化を検討した.その結果,中緯度域(ドイツ,イギ リス)の陸棚における海水温は、セノマニアンに16℃から 20°C まで上昇し、チューロニアン後期の初めには 23°C に 達したと推定した(海水の酸素同位体比は-1‰SMOW と仮定).また、この長期的な水温上昇傾向の中で、中緯 度域の陸棚では、セノマニアン中期とチューロニアン後期 (Voigt, 2000) に 2 ~ 3 °C に及ぶ海水温の低下があり、海 洋底無酸素事変(OAE2)が起きたセノマニアン/チュー ロニアン境界には4~5°Cに及ぶ急激な海水温の上昇が あったことが示された. さらに, Voigt et al. (2004) は,



Cambrian Ordovician Sil. IDevon Carbonif. I Perm. ITrias. Jurassic Cretaceous Tertiary IQ.-6



- 図5. 顕生代における海棲炭酸塩生物骨格の炭素同位体組成(A)および酸素同位体組成(B)の変遷. データは主に、初生的に低マグネシウム方解石の骨格をもつ生物(腕足動物、ベレムナイト、カキ、 有孔虫)によるものであるが、アラレ石の骨格をもつ生物(海棲軟体動物、六放サンゴ)の値も わずかに含む. 黒の実線は20 m.y. の移動平均(5 m.y. 間隔)を表し、移動平均値の周りの網か け部分は、68 %の信頼区間(±1 σ のガウス分布)および 95 %の信頼区間(±2 σ のガウス分布) を示す. Veizer et al. (1999)を改変.
- Fig. 5. Phanerozoic  $\delta^{13}$ C (A) and  $\delta^{18}$ O (B) 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 m.y. window and 5 m.y. forward step. The shaded areas around the running mean include the 68% ( $\pm 1\sigma$  for a strictly Gaussian distribution) and 95% ( $\pm 2\sigma$ ) of all data. Modified from Veizer *et al.* (1999).

セノマニアン後期の亜熱帯 (スペイン,フランス) ~中 緯度域 (ドイツ,イギリス)の陸棚に生息した腕足動物 殻の酸素同位体組成,熱帯~中緯度域の浮遊性有孔虫殻 の酸素同位体組成 (Huber et al., 2002; Norris et al., 2002; Gustafsson et al., 2003),モデル計算に基づく海水の酸素 同位体比および塩分の推定値 (Poulsen et al., 1999)から, 当時の北大西洋の熱帯,亜熱帯,中緯度域の表層海水の密 度を算出した結果,中緯度域における密度が最も高いこと を見出し,同域で北大西洋の中層~深層水が形成されてい たと結論した.

Buening et al. (1998) は、ニュージーランド島の始新 世後期~中新世前期の腕足動物殻の酸素同位体組成の検 討から、島の東側の陸棚では、始新世統/漸新統境界で底 層の海水温が4~6°C 低下したことを明らかにした.一 方、島の北~西側に分布する同時代の堆積物には亜熱帯 性気候を示唆する大型底生有孔虫化石や陸上植物化石が 含まれており,島の東側の陸棚とは10℃以上の海水温の 差があったことが示された.以上より,現在のニュージー ランド周辺海域においては,北からの暖かい亜熱帯水塊が 島の西側に,南からの冷たい亜南極水塊が島の東側に流入 することによって生じる亜熱帯収束線が,漸新世前期に形 成されたことが明らかにされた.

# 顕生代における低緯度域の古海洋環境の長期的変化

腕足動物殻の炭素・酸素同位体比は、古生代全体を通 じて増加傾向にあることが多くの研究で示されている (Wadleigh and Veizer, 1992; Popp *et al.*, 1986b; Veizer *et al.*, 1986, 1999). Veizer *et al.* (1999) は、従来の研究を 総括し、腕足動物殻(カンブリア紀〜三畳紀、および現生)、 ベレムナイト(ジュラ紀〜白亜紀)、海棲軟体動物(石炭 紀〜ジュラ紀)、有孔虫(白亜紀〜現生)を用いて、顕生 代を通じた低緯度域における炭素、酸素、ストロンチウム 同位体組成の変遷を復元した. それによれば、炭素同位体 比は古生代を通じて-1±1‰から4±2‰まで上昇する が、ペルム紀/三畳紀境界付近で約2‰急激に減少し、中 生代以降は2‰前後の値を示す(図5).一方,酸素同位 体比は、顕生代を通じて約150m.y. 周期で正にシフトす ることが明らかにされ、それらの時期は気候の寒冷期や大 規模な氷床発達期に対応していることが示された(図5). また彼らは、これらの同位体比データの因子分析を行っ た結果,酸素同位体比とストロンチウム同位体比の相関が 最も強く,両者の変化は,海洋地殻における熱水活動や大 陸地殻の浸食といったテクトニックな要因に影響を受け ている可能性を指摘した. Prokoph and Veizer (1999) は, Veizer et al. (1999) が示した顕生代における腕足動物を はじめとする海棲生物殻の炭素,酸素,ストロンチウム 同位体比のデータのウェーブレット解析を行った. その 結果,炭素,酸素,ストロンチウム同位体比の変動は,95 ~125 m.y. の長い周期と 29~35 m.y. の短い周期を持ち, これらは造山運動(カレドニア造山運動、ヘルシニア造山 運動、アルプス造山運動)におけるプレートの集合・離散 周期と関連している可能性が指摘された. さらに, Veizer et al. (2000) は、Veizer et al. (1999) が示した酸素同位 体比のデータから顕生代における低緯度域の表層海水温 の低下期を特定した. その結果, 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であり、これらの時期 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. さらに彼 らは、大気二酸化炭素分圧の推定に基づいたエネルギーバ ランスモデルでは、オルドビス紀末~シルル紀初期、ジュ ラ紀後期~白亜紀前期に低緯度域の気温は高かったとさ れている (François and Walker, 1992) ことに言及し、こ のことから, 少なくとも両時期には, 大気二酸化炭素分圧 の変化は気候変化の主要因ではなかったか、あるいは二酸 化炭素分圧の推定が誤りである可能性を指摘した.

また, Veizer et al. (1999) は, 彼らが示した酸素同位 体比のデータに、顕生代を通じた約-8‰から0‰までの 増加傾向が認められることに言及し,特に古生代前期の カンブリア紀~オルドビス紀の値は,高い海水温のみでは 説明できず、海水の酸素同位体比が現在よりも数‰軽かっ たと推定した.過去の海洋において海水の酸素同位体組成 が変化したか否かは、古水温の復元だけでなく、地球史 における海水の組成進化を考える上で重要な問題である. しかしながら,古生代前期の腕足動物殻の酸素同位体組成 は、すべて続成作用により改変されているという反論も示 されている (Land, 1995). また, 現在および過去の海洋 地殻の研究(Gregory and Taylor, 1981)やモデル計算の 結果 (Gregory, 1991; Muehlenbachs, 1998) から, 中央海 嶺の熱水循環系における海水と地殻岩石の同位体交換反 応には、地質時代における海水の酸素同位体比を大きく変 化させる効果はないとする見解が示されている.よって,

腕足動物殻の酸素同位体組成が示唆する顕生代における 海水の酸素同位体組成の増加傾向は、広く受け入れられて いるとは言い難い状況にある.

# 従来の研究の問題点と今後の課題

前項までは, 腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成に基 づく古環境解析を紹介してきた.しかしながら, 従来の研 究結果には多くの疑義も呈されている.それらの疑義は, 次の2点に集約される.

1. 続成作用により, 腕足動物殻の初生的な同位体組成が 改変されたか否かの判定が厳密さを欠いており, 改変され た同位体組成に基づいて古環境解析が行なわれている可 能性があること.

2. 腕足動物殻が,炭素・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るか否かについて十分検討 されないまま,殻の同位体組成が古環境指標として用いら れていること.

まず,前者に関して検討する.従来の研究では,腕足 動物殻の初生的な同位体組成が続成作用により改変され ていないことの判断基準として、1) 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で発光が認められな いこと(例えば, Mii et al., 1997), 3) 殻に初生的に含ま れるストロンチウム,ナトリ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マンガン、鉄の 含有量が高くないこと(例えば, Bruckschen et al., 1999) が用いられてきた.しかしながら,それらの研究では,研 究者によって微細構造の保存状態の良否の判定基準が一 致していないことや、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による変質の度合いの観察がな された部位が異なるといった問題点が指摘される.また, 古生代の化石試料のほとんどは絶滅種であるため、初生的 な金属元素含有量は不可知であり, 続成作用による同位 体組成の改変を金属元素含有量の変化から定量的に推定 することはできない.したがって、従来用いられてきた、 続成作用による初生的同位体組成改変の有無の判断基準 は厳密性を欠いていると言わざるを得ない.

次に、後者に関しては、腕足動物殻の酸素同位体組成 が水温指標として有用であることを示した 1960 年代初頭 の先駆的研究(Lowenstam, 1961)以降、同研究の本格 的な再検討は長らく行なわれてこなかったという重大な 問題点が指摘される.1990 年代になり、Carpenter and Lohmann(1995)は、さまざまな海域で採取した多数の 現生腕足動物殻を用いて、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、多くの腕足動物殻において 殻の大部分を占める二次層(secondary layer)と呼ばれ る部位は、炭素・酸素同位体に関して海水とほぼ同位体平 衡下で形成されることが明らかにされたが、二次層の外側 表面を薄く覆う一次層(primary layer)、および二次層が

#### 化石 81 号

変形した蝶番(hinge),腕骨(brachidium),茎孔(foramen), 筋肉痕(muscle scar)などの特殊部位は、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同位体比を示すことが明らかにされ た.このため、同研究以降に行なわれた多くの古環境解 析では、殻の二次層が選択的に用いられるようになった. また、近年、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、殻の二次層であっても、 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という事例も報告されて いる(Auclair et al., 2003).

従来の古環境解析において,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(例えば, Wenzel, 2000) や, 殻の保存状態がよいと判断されたにも かかわらず、続成作用によりその同位体組成が改変されて いるものが認められること(例えば, Rush and Chafetz, 1990), 古環境解析の結果が他の地質学的証拠やモデル 計算結果と大きく矛盾すること(例えば, Veizer et al., 2000) は、前述の2つの問題(疑義)が未解決のままで あることに起因する可能性がある. そこで、それらの問題 を解決するためには、多くの現生種について、殻の二次層 を3次元的(殻頂から前縁部への成長方向,成長線に沿っ た等時間面方向, 殻の外側から内側への深度方向) に微 小サンプリングすることにより,同一殻内における炭素・ 酸素同位体組成の変異を詳細に検討する必要がある. さ らに, 腕足動物殻の同位体組成と生息地の海洋環境データ (年間を通じた水温,塩分,海水の炭素・酸素同位体組成 の実測値)との間の相関関係を導き出し、種間あるいは同 一殻内における生物学的要因による同位体効果の差異を 明らかにすることが必要である. それにより, 生物学的要 因による同位体効果の影響が小さく, 殻の炭素・酸素同位 体組成が古環境指標として最適な腕足動物の分類群およ び殻の部位を特定することができる. さらに、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は、新生界 から比較的容易に採取することが可能であるので、現生試 料と化石試料を比較し,続成作用の進行に伴って,炭素・ 酸素同位体組成が、微細構造の保存の度合い、カソードル ミネッセンスの発光の程度,金属元素含有量などの続成指 標とどのように関連しながら変化するのかを明らかにし, 続成作用による同位体組成改変を見積もるための確かな 基準を確立する必要があると考えられる.以上の問題解決 により,初めて,腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成に基 づいて過去の地球環境を正しく復元することが可能にな るであろう.

## おわりに

腕足動物は,その殻の炭素・酸素同位体組成に基づいて,

特に古生代の古海洋環境を復元するために最適な生物と して数多くの古環境解析で用いられてきた. しかしなが ら,これまでの研究は、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や続成作用に関する根本的 な検討が十分行なわれていないうちに、応用研究が展開さ れてきたという観が否めない. 今後, そのような諸問題 の解決によって、従来の古環境解析は少なからず再検討・ 再評価されるべきである. それにより, 腕足動物殻の炭素・ 酸素同位体組成に基づく古環境解析の精度・信頼性が飛 躍的に向上すると期待される.また近年,新生代のサンゴ や二枚貝等の化石骨格の微小サンプリング技術が向上し, 高時間解像度の古環境解析が盛んに行なわれている. その ような技術を腕足動物殻に適用すれば,古生代の古海洋環 境を,季節オーダー以下の時間分解能で復元することが可 能である.よって、今後、腕足動物殻の炭素・酸素同位体 組成は、古海洋環境を今まで以上の精度および時間解像度 で解析するためのツールとして重要な役割を果たしてい くと期待される.

## 謝辞

査読者である大阪市立大学大学院理学研究科生物地球 系専攻地球物質進化学講座助教授の江崎洋一助教授,広島 大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻助教授の 狩野彰宏助教授には,適切なコメントを数多くいただい 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

- Adlis, D. S., Grossman, E. L., Yancey, T. E. and McLerran, R. D., 1988. Isotope stratigraphy and paleodepth changes of Pennsylvanian cyclical sedimentary deposits. *Palaios*, 3, 487-506.
- Auclair, A., Joachimski, M. M. and Lécuyer, C., 2003. Deciphering kinetic, metabolic and environmental controls on stable isotope fractionations between seawater and the shell of *Terebratalia transversa* (Brachiopoda). *Chemical Geology*, **202**, 59-78.
- Azmy, K., Veizer, J., Bassett, M. G. and Copper, P., 1998. Oxygen and carbon isotopic composition of Silurian brachiopods: implications for coeval seawater and glaciations. *Geological Society of American Bulletin*, **110**, 1499-1512.
- Bates, N. R. and Brand, U., 1991. Environmental and physiological influences on isotopic and elemental compositions of brachiopod shell calcite: implications for the isotopic evolution of Paleozoic oceans. *Chemical Geology*, **94**, 67-78.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 2717-2730.
- Brand, U., 1989. Global climtic changes during the Devonian-Mississippian: stable isotope biogeochemistry of brachiopods. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,* **75**, 311-329.
- 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.

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 165, 321-347.

- Brand, U. and Bruckschen, P., 2002. Correlation of the Askyn River section, Southern Urals, Russia, with the Mid-Carboniferous Boundary GSSP, Bird Spring Formation, Arrow Canyon, Nevada, USA: implications for global paleoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 184, 177-193.
- Brand, U., Legrand-Blain, M. and Streel, M., 2004. Biochemostratigraphy of the Devonian-Canboniferous boundary global stratotype section and point, Griotte Formation, La Serre, Montagne Noire, France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 205, 337-357.
- 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.
- Brenchley, P. J., Carden, G. A. F. and Marshall, J. D., 1995. Environmental changes associated with the "first strike" of the Late Ordovician mass extinction. *Modern Geology*, **20**, 69-72.
- Brenchley, P. J., Marshall, J. D., Hints, L. and Nölvak, J., 1997. New isotopic data solving an old biostratigraphic problem: the age of the upper Ordvician brachiopod *Holorhynchus giganteus*. *Journal of Geological Society of London*, **154**, 335-342.
- Brenchley, P. J., Carden, G. A., Hints, L., Kaljo, D., Marshall, J. D., Martma, T., Meidla, T. and Nölvak, J., 2003. High-resolution stable isotope stratigraphy of Upper Ordovician sequence: Contraints on the timing of bioevents and environmental changes associated with mass extinction and glaciation. *Geological Society of American Bulletin*, **115**, 89-104.

Brock, T. D., 1985. Life at high temperatures. Science, 230, 132-138.

- Bruckschen, P. and Veiser, J., 1997. Oxygen and carbon isotopic composition of Dinantian brachiopods: Paleoenvironmental implications for the Lower Carboniferous of western Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **132**, 243-264.
- Bruckschen, P., Oesmann, S. and Veizer, J., 1999. Isotope stratigraphy of the European Carboniferous: proxy signals for ocean chemistry, climate and tectonics. *Chemical Geology*, **161**, 127-163.
- Buening, N., Carlson, S. J., Spero, H. J. and Lee, D. E., 1998. Evidence for the Early Oligocene formation of a proto-Subtropical Convergence from oxygen isotope records of New Zealand Paleogene brachiopods. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, **138**, 43-68.
- Carpenter, S. J. and Lohmann, K. C., 1995.  $\delta^{18}$ O and  $\delta^{13}$ C values of modern brachiopod shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3749-3764.
- Crowley, T. J. and Baum, S. K., 1991. Estimating Carboniferous sea-level fluctuations from Gondwanan ice extent. *Geology*, 19, 975-977.
- François, L. M. and Walker, J. C. G., 1992. Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate: constraints from the <sup>87</sup>Sr/ <sup>86</sup>Sr isotopic ratio of seawater. *American Journal of Science*, 292, 81-135.
- Fürsich, F. T., Singh, I. B., Joachimski, M., Krumm, S., Schlirf, M. and Schlirf, S., 2005. Palaeoclimate reconstructions of the Middle Jurassic of Kachchh (western India): an integrated approach based on palaeoecological, oxygen isotopic, and clay mineralogical data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 217, 289-309.
- Gao, G., 1993. The temperatures and oxygen-isotope composition of early Devonian oceans. *Nature*, **361**, 712-714.
- Gregory, R. T., 1991. Oxygen isotope history of seawater revised: timescales for boundary event changes in the oxygen isotope composition of seawater. *In* Taylor, H. P., O' Neil, J. R., and Kaplan, I. R., *eds., Stable isotope geochemistry: a tribute to Samuel Epstein*, (3), 65-76. Geochemical Society, Special Publication.
- Gregory, R. T. and Taylor, H., 1981. An oxygen isotopic profile

in a section of Cretaceous oceanic crust, Samail Ophiolite, Oman: evidence for  $\delta^{18}$ O buffering of the oceans by deep (5 km) seawater hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *Journal* of Geophysical Research, **86**, 2737-2755.

- Grossman, E. L., Mii, H. S. and Yancey, T. E., 1993. Stable isotopes in Late Pennsylvanian brachiopods from the United States: Implications for Carboniferous paleoceanography. *Geological Society of American Bulletin*, **105**, 1284-1296.
- Gruszczynski, M., Halas, S., Hoffman, A. and Malkowski, K., 1989. A brachiopod calcite record of the oceanic carbon and oxygen isotope shifts at the Permian / Triassic transition. *Nature*, **337**, 64-68.
- Gustafsson,, M., Holbourn, A. and Kuhnt, W., 2003. Changes in Northeast Atrantic temperature and carbon flux during the Cenomanian/Turonian paleoceanographic event: the Goban Spur stable isotope record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 201, 51-66.
- Holser, W. T., Schönlaub, H. P., Attrep, M., Boeckelmann, K., Klein, P., Magaritz, M., Orth, C. J., Fenninger, A., Jenny, C., Kralik, M., Mauritsch, H., Pak, E., Schramm, J. M., Stattegger, K. and Schmöller, R., 1989. A unique geochemical record at the Permian/Triassic boundary. *Nature*, **337**, 39-44.
- Huber, B. T., Norris, R. D. and MacLeod, K. G., 2002. Deepsea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous. *Geology*, **30**, 123-126.
- Johnson, M. E., Kaljo, D. and Rong, J. Y., 1991. Silurian eustasy. In Bassett, M. G. and Edwards, D., eds., The Murchison symposium – Proceedings of an international conference on the Silurian system, (44), 145-163. Special Paper for Palaeontology.
- Korte, C., Jasper, T., Kozur, H. W. and Veiser, J., 2005a.  $\delta^{18}$ O and  $\delta^{13}$ C of Permian brachiopods: A record of seawater evolution and continental glaciation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **224**, 333-351.
- Korte, C., Jasper, T., Kozur, H. W. and Veiser, J., 2005b.  $\delta^{13}$ C and  $\delta^{18}$ O values of Triassic brachiopods and carbonate rocks as proxies for coeval seawater and palaeotemperature. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,* **226**, 287-306.
- Kozur, H. W., 1984. Perm. In Tröger, K.-A., ed., Abriß der Historischen Geologie, 270-307. Akademie, Berlin
- Kutzbach, J. E., Guetter, P. J. and Washington, W. M., 1990. Simulated circulation of an idealized ocean for pangaean time. *Paleoceanography*, 5, 299-317.
- Land, L. S., 1995. Comment on 'Oxygen and carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods: implications for coeval seawater' by H. Qing and J. Veizer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2843-2844.
- Lowenstam, H. A., 1961. Mineralogy, O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. *Journal of Geology*, **69**, 241-260.
- Marshall, J. D. and Middleton, P. D., 1990. Changes in marine isotopic composition and the late Ordovician glaciation. *Journal* of Geological Society of London, **147**, 1-4.
- Marshall, J. D., Brenchley, P. J., Mason, P., Wolff, G. A., Astini, R. A., Hints, L. and Meidla, T., 1997. Global carbon isotopic events associated with mass extinction and blaciation in the late Ordovician. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132, 195-210.
- McConnaughey, T. A., 1989. <sup>13</sup>C and <sup>18</sup>O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 611-622.
- Mii, H. S. and Grossman, E. L., 1994. Late Pennsylvanian seasonality reflected in the <sup>18</sup>O and elemental composition of a brachiopod shell. *Geology*, 22, 661-664.

- 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.
- Mii, H. S., Grossman, E. L. and Yancey, T. E., 1999. Carboniferous isotope stratigraphies of North America: Implications for Carboniferous paleoceanography and Mississippian glaciation. *Geological Society of American Bulletin*, **111**, 960-973.
- Mii, H. S., Grossman, E. L., Yancey, T. E., Chuvashov, B. and Egorov, A., 2001. Isotopic records of brachiopod shells from the Russian platform – evidence for the onset of mid-Carboniferous glaciation. *Chemical Geology*, **175**, 133-147.
- Muehlenbachs, K., 1998. The oxygen isotopic composition of the oceans, sediments and the seafloor. *Chemical Geology*, 145, 263-273.
- Munnnecke, A., Samtleben, C. and Bickert, T., 2003. The Irevinken Event in the lower Silurian of Gotland, Sweden - relation to similar Palaeozoic and Proterozoic events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **195**, 99-124.
- Norris, R. D., Bice, K. L., Magno, E. A. and Wilson, P. A., 2002. Jiggling the tropical thermostat in the Cretaceous hothouse. *Geology*, **30**, 299-302.
- Picard, S., Garcia, J., Lècuyer, C., Sheppard, S. M. F, Cappetta, H. and Emig, C. C., 1998. δ<sup>18</sup>O values of coexisting brachiopods and fish: temperature differences and estimates of paleo-water depths. *Geology*, **26**, 975-978.
- Popp, B. N., Anderson, T. F. and Sandberg, P. A., 1986a. Textural, elemental, and isotopic variations among constituents in Middle Devonian limestones, north America. *Journal of Sedimentary Petrology*, 56, 715-727.
- Popp, B. N., Anderson, T. F. and Sandberg, P. A., 1986b. Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones. *Geological Society of American Bulletin*, 97, 1262-1269.
- Poulsen, C. J., Barron, E. J., Peterson, W. H. and Wilson, P. A., 1999. A reinterpretation of mid-Cretaceous shallow marine temperatures through model-data comparison. *Paleoceanography*, 14, 679-697.
- Prokoph, A. and Veizer, J., 1999. Trends, cycles and nonstationarities in isotopic signals of phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**, 225-240.
- Railsback, B. L., 1990. Influence of changing deep ocean circulation on the Phanerozoic oxygen isotope record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1501-1509.
- Railsback, L. B., Anderson, T. F., Ackerly, S. C. and Cisne, J. L., 1989. Paleoceanographic modering of temperature-salinity profiles from stable isotope data. *Paleoceanography*, 4, 585-591.
- Railsback, L. B., Ackerly, S. C., Anderson, T. F. and Cisne, J. L., 1990. Paleontological and isotope evidence for warm saline deep waters in Ordovician oceans. *Nature*, 343, 156-159.
- Rudwick, M. J. S., 1970. *Living and fossil brachiopods*. 199 p., Hutchinson Univ. Libr., London.
- Rush, P. F. and Chafetz, H. S., 1990. Frabric-retentive, nonluminescent brachiopods as indicators of original  $\delta^{13}$ C and  $\delta^{18}$ O composition: a test. *Journal of Sedimentary Petrology*, **60**, 968-981.
- Samtleben, C., Munnecke, A., Bickert, T. and Pätzold, J., 1996. The Silurian of Gotland (Sweden): facies interpretation based on stable isotopes in brachiopod shells. *Geologische Rundschau*, 85, 278-292.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2005-2025.

- Veizer, J., Holser, W. T. and Wilgus, C. K., 1980. Correlation of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and <sup>34</sup>S/<sup>22</sup>S secular variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 579-587.
- Veizer, J., Fritz, P. and Jones, B., 1986. Geochemistry of brachiopods: Oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans. *Geochimica et Cosmochimica 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. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 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. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, δ<sup>13</sup>C and δ<sup>18</sup>O evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**, 59-88.
- Veizer, J., Goddéris, Y. and Françols, M., 2000. Evidence for decoupling of atmospheric CO<sub>2</sub> and global climate during the Phanerozoic eon. *Nature*, **408**, 698-701.
- Voigt, S., 2000. Stable oxygen and carbon isotopes from brachiopods of southern England and northwestern Germany: estimation of Upper Turonian palaeotemperatures. *Geological Magagine*, 137, 687-703.
- Voigt, S., Wilmsen, M., Mortimore, R. N. and Voigt, T., 2003. Cenomanian palaeotemperatures derived from the oxygen isotopic composition of brachiopods and belemnites: evaluation of Cretaceous palaeotemperature proxies. *International Journal of Earth Science*, **92**, 285-299.
- Voigt, S., Gale, A. S. and Flogel, S., 2004. Midlatitude shelf seas in the Cenomanian-Turonian greenhouse world: Temperature evolution and North Atlantic circulation. *Paleoceanography*, 19, 4020-4036.
- Wadleigh, M. A. and Veizer, J., 1992. <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C in lower Paleozoic articulate brachiopods: Implications for the isotopic composition of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 431-443.
- Wenzel, B., 2000. Differential preservation of primary isotopic signatures in Silurian brachiopods from northern Europe. *Journal of Sedimentary Research*, **70**, 194-209.
- Wenzel, B. and Joachimski, M. M., 1996. Carbon and oxygen isotopic composition of Silurian brachiopods (Gotland/ Sweden): paleoceanographic implications. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, **122**, 143-166.
- Wilde, P., Berry, W. B. N. and Quinby-Hunt, M. S., 1991. Silurian oceanic and atmospheric circulation and chemistry. *In* Bassett, M. G. and Edwards, D., *eds.*, *The Murchison symposium – Proceedings* of an international conference on the Silurian system, (44), 123-143. Special Paper for Palaeontology.
- Zakharov, Y. D., Smyshlyaeva, O. P., Tanabe, K., Shigeta, Y., Maeda, H., Ignatiev, A. V., Velivetskaya, T. A., Afanasyeva, T. B., Popov, A. M., Golozubov, V. V., Kolyada, A. A., Cherbadzhi, A. K. and Moriya, K., 2005. Seasonal temperature fluctuations in the high northern latitudes during the Cretaceous Period: isotopic evidence from Albian and Coniacian shallow-water invertebrates of thet alovka River Basin, Koryak Upland, Russian Far East. Cretaceous Research, 26, 113-132.