

化石試料の元素・同位体組成の微小領域分析による 古環境・古生態復元

白井厚太郎*・服部竜士**

Paleoenvironment and paleoecology reconstruction based on micro-scale geochemical analysis of fossils

Kotaro Shirai*, Ryuji Hattori**

Abstract

Geochemical analysis of fossil hard tissues in paleontology has particularly advanced for calcium carbonate skeletons such as foraminifera and shells. On the other hand, the application of geochemical analysis to phosphate and silicate fossils is less common than for calcium carbonates due to technical difficulties. The rarity of phosphate fossil skeletons, such as bones and teeth, also has hampered the application of destructive chemical analysis. In particular, the application of non-traditional isotopes and micro-scale geochemical analysis, which require advanced analytical techniques, still need further development. Thus, geochemical analysis of phosphate fossil skeletons in palaeoecological and palaeoenvironmental contexts is still an unexplored research area. This paper reviews the current status of paleontological and paleoecological researches using geochemical analysis, specifically focusing on topics using micro-scale analytical methods. Particular attention is also given to methods for tracing the growth history of individuals.

Key word: fossil, geochemistry, isotope, micro-scale analysis

背景

古生物学は、地質学・生物学・地球物理学など様々な分野に関連する学際的な研究分野である。古生物学の発展は長い歴史を通して蓄積された化石発掘調査や化石の観察・計測などによる知見を基盤としており、化石は地球生命史を解明するための最も重要な物的証拠であると言える。近年は、地質学的スケールの生命進化の結果として誕生した現生動物を対象として、遺伝学・発生学・機能形態学などの手法を取り入れるこ

とで、化石試料に触れずとも古生物学を研究することも可能となっている（佐々木ほか 2012）。しかし地球史を研究するうえで過去に生存し絶滅してしまった古生物に関わる現象を理解するためには、多かれ少なかれ化石試料から得られる知見を取り入れることが必要不可欠である。

骨や歯、貝殻などの生物硬組織は化石として保存されやすい。生物硬組織に含まれる無機・有機元素の化学・同位体組成は形成時の環境や生物の生理状態など

2022年6月22日受付, 2023年12月12日受理

*, ** 東京大学大気海洋研究所 〒277-8564 千葉県柏市柏の葉5-1-5

Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa City, Chiba 277-8564, Japan

* E-mail: kshirai@aori.u-tokyo.ac.jp

** E-mail: ninjahattorikun@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

に応じて変化する。そのため、化石試料の化学組成・同位体組成分析（以後、両者をまとめて地球化学分析と呼ぶ）などの地球化学的手法を適用することで水温（Gagan et al. 1998; Elderfield and Ganssen 2000; Waelbroeck et al. 2002）・海水組成（Dickson 2002; Ries 2004; Gothmann et al. 2015）・生物の食性（Sirot et al. 2017; Tacail et al. 2020）など多様な環境・生態情報を推定することが可能であり、観察的な手法では得られない独自の情報を引き出すことが可能である。しかし、化学分析を用いた古生物学的研究は、現生動物を対象とした研究と比較して極めて限られているのが現状である。これは、分析には専門的な装置と一定水準以上の技術が必要であること、および化石化の過程における変質（続成作用）による影響の評価が困難であることに由来すると考えられる。地球化学的手法を化石試料に応用し環境や生態情報を引き出すためには、大きな前提として、情報を記録している指標元素が初生的な組成をある程度保持している必要がある。つまり、化石試料の化学分析により復元できる情報の質は、初生的な化学・同位体組成がどの程度保存されているか、つまり続成作用の程度に依存すると言える。化石化の過程で初生的な鉱物が二次的な鉱物に完全に置き換わってしまう場合もあり（Keenan 2016）、このような場合には環境や生態情報を引き出すことは極めて困難になる。従来、古環境・古生態復元研究における最も普遍的かつ解決困難な課題の一つが続成作用であると言っても過言ではない。そのため従来では、続成作用の影響が小さい保存状態の良い試料を探して研究に用いられてきたため、一部の保存状態の良い化石を産出する地層を除いて、多くの時代・地域・生物種について研究が進んでいないという問題がある。

また、手法が主に破壊分析であり、博物館標本など貴重な試料に適用が難しく、試料の確保が比較的困難なことも地球化学分析の化石試料への応用の障壁として挙げられる。そのため化石の地球化学分析に関する研究は、多産する微化石の化学・同位体比分析による古環境復元の分野で特に発展した一有孔虫や円石藻などの炭酸塩質微化石を分析することで生息当時の環境情報を推定する古環境復元は古生物学における重要な研究分野であるのに対し、産出が少なく貴重な大型動物化石への応用例は圧倒的に少ない。

近年の分析技術の進歩により、非破壊分析の新規技術革新、分析の高感度化・局所化、新たな元素・同位体を用いた手法の開発などにより研究対象となる化石が拡張されてきている。さらに、現生動物を対象とした研究の発展に伴い、元素・同位体変動メカニズムに関する知見蓄積が進んだことで、化石試料への応用に

より新たな発見が報告される例も増えている。今後、大型化石への地球化学分析の応用が進むことで、新たな古生物・古生態学的知見が得られていくだろう。

本稿は、これまでの地球化学分析を用いた古生物・古生態研究について現状を整理し、概観したうえで、局所分析法を用いた古生物・古生態研究について詳しく解説する。特に、個体内の成長履歴を追跡する手法に注目しつつ、これまでの研究の現状と将来展望について、著者らの研究成果を交えながら概説する。

化石試料の地球化学分析による古環境復元研究の現状

化石として残りやすい生体鉱物としては、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩が主に挙げられる。

炭酸塩の中でも特に炭酸カルシウムは貝・サンゴ・有孔虫・硬骨海綿・コケムシ・貝形虫やフジツボなどの甲殻類・ウニやヒトデなどの棘皮動物・などの水棲無脊椎動物や、石灰藻などの藻類・シアノバクテリアなどの原核生物などを含め、極めて多様な水棲生物が形成する。また、脊椎動物である魚類の耳石や卵殻も炭酸カルシウムで構成される（Gilbert et al. 2022）。炭酸カルシウムはカルサイト・アラゴナイト・バテライトの主に3つの結晶多形を取るが、魚類耳石など一部の例外を除いてカルサイトとアラゴナイトが普遍的な結晶多形である。地球表層環境ではカルサイトの方がアラゴナイトより熱力学的に安定であるため、カルサイトは続成作用による変質を受けにくいのに対し、アラゴナイトは続成作用による変質の有無（カルサイトに変質していないかどうか）を判別しやすい、という特徴がある。炭酸塩は酸に可溶なため分析が比較的容易であり、微細構造や鉱物組成から続成作用の程度を評価することが可能なため、長い研究の歴史があり多くの知見が蓄積されている。例えば、二枚貝殻や有孔虫などの炭酸塩化石の酸素同位体比から水温や塩分を復元する研究は古環境復元の王道とも言える手法である。特に、貝、サンゴ、耳石など成長線を刻みながら付加成長する炭酸塩質骨格は、長期間かつ季節周期以上の高時間解像度で古環境復元を行うことが可能なため、地球温暖化メカニズムや人為起源環境変化の理解のために精力的に研究されてきた。炭酸塩の化学・同位体比分析による古環境復元については優れた和文総説が多数報告されている（鈴木ほか 1999; 渡邊 2004; 山崎 2019; 北村 2018; 西田 2020, 2022; 石村 2021; 窪田 2022）。

一方でリン酸塩、特にリン酸カルシウムは脊椎動物の骨・歯・鱗などを構成する。また、一部の腕足類やコノドントもリン酸カルシウムの骨格をもつ。いずれも化石として保存されやすいため、硬組織を形成する生物が繁栄したカンブリア紀以降（約5.4億年）の地

球史の理解に欠かすことができない。リン酸塩質骨格化石については、炭酸塩と比べて分析が難しいため研究例は相対的に少ないものの、リン酸や、リン酸塩結晶内に存在する構造炭酸基（後述する）の酸素同位体比からその生息環境を推定したり、構造炭酸基の炭素同位体比から食性を推定したりする研究が行われてきた（鶴野ほか 2013; Pederzani and Britton 2019; Zhao et al. 2021）。他にもストロンチウム同位体比による移動履歴推定（Sehwat and Kaur 2017）やカルシウム同位体による食性解析（Hassler et al. 2018）など、知見の蓄積がある同位体指標については古環境・古生態の理解に大いに貢献してきた。しかし、リン酸塩質化石に関しては酸素・炭素・カルシウム・ストロンチウム等の主成分についてのバルク組成同位体分析など伝統的な分析手法を用いる例が多く、局所分析や微量成分の同位体など最先端の分析手法の応用例は炭酸塩と比べて少ないのが現状である（Grimes et al. 2008; Lee-Thorp 2002）。

ケイ酸塩はケイ藻、放散虫、海綿など一部の限られた生物が形成するが、他の生物硬組織化石と比較して分析が困難なため、酸素同位体比など一部の指標を除いて化学分析の応用例は多くない（Leng and Barker 2006）。

元素・同位体分析を化石試料に応用する研究は、形成時の物質が保存されている骨格硬組織の化石を対象とすることが多い。生痕化石や印象化石を分析する例は相対的に多くないが、糞石や卵殻など生痕化石の化学分析から古生態学的知見を引き出すことに成功した例（例えば Izumi 2014; Nakajima and Izumi 2014; Dawson et al. 2020）や、印象化石でも保存されている形成時の物質が分析できる場合（例えば葉化石, Graham et al. 2019）もあるため、骨格硬組織に限らず多様な化石試料について元素・同位体分析により新たな研究が展開できる余地があると著者らは考えている。

このように、化石として残される生物硬組織の地球化学分析により、生息時に経験した環境履歴の復元を通して、生物の古生態に関する情報を引き出すことが可能である。本稿では特に、最先端分析手法のリン酸塩化石への応用が新たな研究を切り開くと着眼し、以降ではその課題と、最新技術である微小領域分析の応用可能性について重点的に論じる。

リン酸塩化石試料を用いた古生態復元研究の課題

生物が骨格として作るリン酸塩は、鉱物学的にはハイドロキシアパタイトであり、化学組成や結晶構造など意図する目的に応じて $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ などとして表される。また、生物

源リン酸塩骨格の同位体分析で重要な点として、主要構成成分はリン酸塩であるものの、炭酸基（構造炭酸基と呼ばれることが多い、 CO_3^{2-} ）や有機物（主にコラーゲンとして）をそれぞれ 3～5% 程度含有していることも特徴である（LeGeros et al. 1969; Rey et al. 1991; Kohn and Cerling 2002; Nanci 2008）。この主要構成成分である、カルシウム、酸素、水素だけでなく、微量成分として含まれる、ストロンチウム、炭素、窒素などを含む多様な元素の濃度や同位体組成を分析することで、環境や生態に関する情報を引き出す事ができる。化学組成・同位体組成から当時の環境や生態を復元できる可能性がある。そして得られる情報は、元素・同位体ごと、鉱物ごとに異なる（表 1）。

表 1. 生物源リン酸塩骨格の代表的な指標元素・同位体比と得られる環境・生態情報

指標元素・同位体	得られる環境・生態情報
リン酸塩の酸素同位体比	温度、環境水の $\delta^{18}\text{O}$ 、体温、降水量
構造炭酸基の酸素同位体比	温度、環境水の $\delta^{18}\text{O}$
構造炭酸基の炭素同位体比	食性
ストロンチウム同位体比	生息域、移動履歴
カルシウム同位体比	食性
バリウム／カルシウム比	食性
亜鉛同位体比	食性
コラーゲン炭素・窒素同位体比	食性

また、それぞれの元素・同位体指標は、着目する元素が続成過程で完全に置換しない限り形成時の状態を反映するため、部位ごとに意味する情報が異なることもある。例えば考古学では、ヒトの幼少期の記録を反映する永久歯と、性成熟後の記録を反映する骨のストロンチウム同位体組成を比較することで、移動履歴や環境変化を復元する手法が広く用いられている（Langlois et al. 2003）。また古生物学においても、骨と歯とで環境変化を反映する時間スケールが異なることを利用して短期間の生態履歴変化を推定する手法が提案されている（Schweissing and Grupe 2003）。

ここで、リン酸塩化石の地球化学分析の古生物学・古生態学への応用の課題について整理する。まず 1 点目として、リン酸塩は炭酸塩と比べて化学分析自体が難しいという点が挙げられる。炭酸塩はほとんどの酸に可溶であり分解が容易なため分析が比較的簡単であるのに対し、リン酸塩は反応性が低く炭酸塩と比較して分析が難しい。特に、地球化学指標の最も代表的な指標である酸素同位体比に関して、炭酸塩の場合はリン酸を添加して分解し発生した二酸化炭素の同位体比

を分析することができるのに対し、リン酸塩ではフッ素化して酸素を遊離する必要があるなど、リン酸塩分析に必要な化学処理の難易度は大幅に高い (Vennemann et al. 2002; Grimes et al. 2008).

2点目として、そのリン酸塩の酸素同位体比の代わりとして微量に含まれる構造炭酸基の酸素同位体比が用いられることがあるが、この構造炭酸基の信頼性や続成作用に対する耐性が未知な点が挙げられる。構造炭酸基はリン酸塩の水酸基もしくはリン酸基、もしくはその両方を置換していると考えられている (Nadal et al. 1970)。リン酸塩のリン酸の酸素同位体比と構造炭酸基の酸素同位体比の間には多くの場合直線関係が見られるため (Bryant et al. 1996; Chenery et al. 2012; Lécuyer et al. 2010)、分析が難しいリン酸の酸素同位体比の代わりとして構造炭酸基の酸素同位体比が分析されることもある (Chenery et al. 2012)。しかし、炭酸塩の酸素同位体比が形成時の水温と水の酸素同位体比の両方で決定されることが実験的に、化学的に、定量的に解明されているのに対し (Kim et al. 2007; Kim and O'Neil 1997; Gilbert et al. 2022)、リン酸の酸素同位体比も構造炭酸基の酸素同位体比についても、環境因子との関係性やそれを定量的に評価している報告例ははるかに少ない (Pucéat et al. 2010; Lee-Thorp 2002)。

3点目は、そもそもリン酸塩の地球化学組成がどのような情報を記録しているかを検証する基盤的な知見の不足である。これには大きく2つの原因が考えられる。まずはリン酸塩自体が複雑な化学組成を示すことである。ハイドロキシアパタイトは $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で表すことができるものの、水和や重合、pHなどの条件により安定なリン酸カルシウムの形態が異なり、ハイドロキシアパタイトの水酸基をハロゲンが置換することでさらに多様な化合物が存在する (例えばハロゲン化アパタイト、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{M}_2$; $\text{M}=\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$ など)。カルシウムとリンの比が異なる複数の鉱物種が存在するため単一の化学式で表現することができない。元素が存在するサイトが複数存在することや、化学形態ごとの分配など、多くの要因が指標の有用性に影響を与える可能性があり、そもそも分析している指標がどのような現象を反映しているのかの評価が複雑になる。これは、炭酸カルシウムが CaCO_3 という単一の化学式で表現することが可能であり、アラゴナイト・カルサイト・バテライトの3つの鉱物を考慮するだけの単純さとは対照的である。

4点目として、リン酸塩骨格の化学・同位体組成が続成作用の影響を強く受けやすいこと挙げられる。歯のエナメル質部分は空隙や有機物の含有量が少なく緻

密な構造を持ち続成作用に強いいため、地質スケールの海洋環境変動復元では最も信頼性の高い指標の一つとされている (Lee-Thorp 2000)。一方で、歯の象牙質や骨などのエナメル質以外のリン酸塩骨格は、続成作用の影響を非常に強く受ける (Sponheimer and Lee-Thorp 1999; Trueman 1999; Berna et al. 2004)。ハイドロキシアパタイトのリン酸塩骨格は化石化過程で水酸基をハロゲンが置換し、多くの場合フルオロアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) に変化する。その際に、希土類元素の濃集など元素組成の大幅な変化が起こることが知られている (Kohn et al. 1999; Trueman and Tuross 2002)。また、有機物の分解により生じる骨格の空隙に、二次的な鉱物が沈着することも多い (Keenan 2016; Trueman and Tuross 2002)。リン酸塩化石の場合、指標元素や部位によって続成作用の影響が大きく異なるため、注意深い検討が必要とされる。リン酸塩化石の続成作用の影響評価には、カソードルミネッセンス、マンガン・フッ素・希土類元素濃度、フルオロアパタイト結晶量などが用いられることが多く (Carvalho and Marques 2008; Hollund et al. 2013; Raynard and Balter 2014)、このような手法を用いた試料の保存状態の事前評価が必要不可欠である。

5点目は、現生生物による妥当性の検証が十分にされていないことである。炭酸塩については、実験室における無機的合成実験や環境制御下における生物飼育実験などが精力的に行われたことで、生物起源炭酸塩の地球化学指標の変動メカニズムや指標としての妥当性についてはかなり理解が進んでいる (西田 2020)。それに対し、リン酸塩骨格については、無機的な合成実験の例もわずかであり、現生動物を用いた指標の検証もそれほど多く無い (Pucéat et al. 2010; Lécuyer et al. 2010)。本稿の著者が考える代表的な例として、恐竜が外温性であったのか内温性であったかを骨のリン酸の酸素同位体比から検証した例について紹介する。Amiot et al. (2006) では、白亜紀の複数の分類群の恐竜類とワニ類の歯、カメ類の骨甲板のリン酸の酸素同位体比を分析・比較した。現生の内温動物と外温動物の酸素同位体比を比較すると、高緯度で外温動物の方が低く、低緯度で内温動物の方が低いという結果が得られた。分析したサンプルの当時の緯度を推定してこのことを適用すると、高緯度ではワニ類とカメ類の値が恐竜類よりも低く、低緯度ではその逆の結果になった。このことから、恐竜が複数の分類群で内温性を獲得していたということが結論付けられた。しかし、実際に現生の外温性動物と内温性動物でこのような特徴を示すかどうかを現生動物を対象として検証した例は、Amiot を共著者に含む論文として近年報告

されたばかりであり、その論文でも現生動物を対象とした強固な証拠が必要であると述べている (Séon et al. 2022). 特に、陸域の水の酸素同位体比は時間的にも空間的にも変動が大きく、環境水の酸素同位体比の変化が骨格の同位体組成として反映される可能性が指摘されている (Barrick and Kohn, 2001; Kohn and Cerling, 2002; Dawson et al. 2020). 近年、環境水の酸素同位体比の変化の影響を受けにくく主に温度だけを反映する酸素炭素凝集同位体組成という新しい指標を歯化石や卵殻化石に応用することで恐竜類が内温性を有していたという知見が蓄積されつつある (Eagle et al. 2010, 2011; Dawson et al. 2020). 現生動物による検証結果も併せて報告されており、従来法の酸素同位体組成の課題は実用的な範囲で解決されているようである。化石を取り扱う上で様々な仮定を設定することは不可避であり、指標の有用性やそこから主張できる議論については慎重な考察が求められる。現生動物による十分な検証を行うこと無しに化石に応用することは、誤った解釈につながる危険性を有するだろう。現生動物による指標の妥当性検証は、化石試料への地球化学的手法の応用の重要な課題である。

以上のように、地球化学的手法のリン酸塩質化石試料への応用による古生態復元は大きな可能性を有しているが、様々障壁があるのも事実である。次章では、これらの障壁を乗り越えるアプローチの一つとして、微小領域分析手法の応用による古生態復元の可能性について論じる。

微小領域分析手法の化石試料応用の可能性

これまで述べてきた炭酸塩やリン酸塩化石への地球化学的手法の応用は、主にミリメートルスケールのバルク分析により行われるものが主であった。近年の技術向上により微小領域分析手法の感度・精度が向上したことで、マイクロメートルスケールの化学・同位体組成による古生態復元の可能性が開けてきた。

分析の空間分解能が向上することのメリットとして、骨格微細構造ごとの組成変動を新たな指標として活用できる可能性が挙げられる。例えば炭酸塩を用いた古環境復元分野において、局所分析手法が応用されるようになった当初は、空間解像度の向上は古環境復元の時間解像度の向上に直結すると期待されていた (Cohen and Sohn 2004; Cohen and Thorrold 2007). しかし、研究が進むにつれ、微小領域での元素・同位体組成は石灰化時の生理・生態の状態をより強く反映することが明らかになった (白井 2014; Shirai 2018). 微小領域分析法を用いた古環境復元の高解像度化という流れは停滞したものの、生物石灰化作用研究にお

る新たな手法として流行し、新たな研究分野展開につながったという研究の歴史がある。特に、本稿の著者らの研究グループは二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いた超高解像度炭酸塩局所分析法を世界に先駆けて開発し、古環境復元への応用研究で世界を牽引してきた。例えば、微小領域元素変動が生理状態の変化を介して環境変化を記録しているという従来の古環境復元手法の認識とは異なる着眼点に基づき、シャコガイ殻の微量元素変動パターンから過去の日射量を超高解像度で復元する手法を確立した (Sano et al. 2012). つまり、空間解像度の向上により極微小領域を化学的に観察可能にすることは、これまで認識されていない現象やプロセスなど未踏の研究領域を新たに開拓可能にする。微細構造スケールでのリン酸塩骨格中の元素・同位体変動についてはほとんど研究例が無く、どのような情報を有しているかはまだ検証されていない。現生動物など生態が既知の生物のリン酸塩骨格について微小領域の元素・同位体比分布を明らかにし、その分布と環境・生態情報などの関係性を調べることで新たな指標の開発につながる可能性がある。

また、生活史に沿った環境・生態履歴の復元が可能になるということもメリットとして挙げられる。リン酸塩骨格に付加成長する部位があれば、その部位を成長方向に分析することで、環境・生態履歴情報を成長に沿って復元できる可能性がある。例えば、恐竜などの大腿骨の断面には年輪が形成され、その年輪数に基づいて年齢推定が行われている (Horner et al. 1999, 2000; Erickson and Tumanova 2000). また、歯や角の断面にも成長線を観察できる場合もある (Erickson 1996). また、骨の微細構造を観察すると、初生的な構造と、リモデリングされた構造などを観察することが可能であるが (Hone et al. 2016; Cullen et al. 2021), それぞれの部位は異なるタイミングの履歴を記録していると考えられる。続成作用や生理的な影響を受けにくい移動追跡指標であるストロンチウム同位体比を成長方向に分析することで、恐竜やマンモスなどの移動履歴を推定した研究も既に報告されている (Terrill et al. 2020; Wooller et al. 2021). 空間解像度が高い分析手法を応用することで、情報の高時間解像度化や、小さいリン酸塩骨格試料への応用が期待できる。

一方、技術的なメリットとして、続成作用の影響が少ない部位を選択的に分析することにより続成作用の影響を低減できる可能性が挙げられる。続成作用は均質に起こるわけではない。特に顕著な例が、歯のエナメル質と象牙質・セメント質の続成作用耐性の違いであろう。エナメル質は緻密な構造で続成作用を受けにくいのに対し、象牙質やセメント質は空隙が多く続成

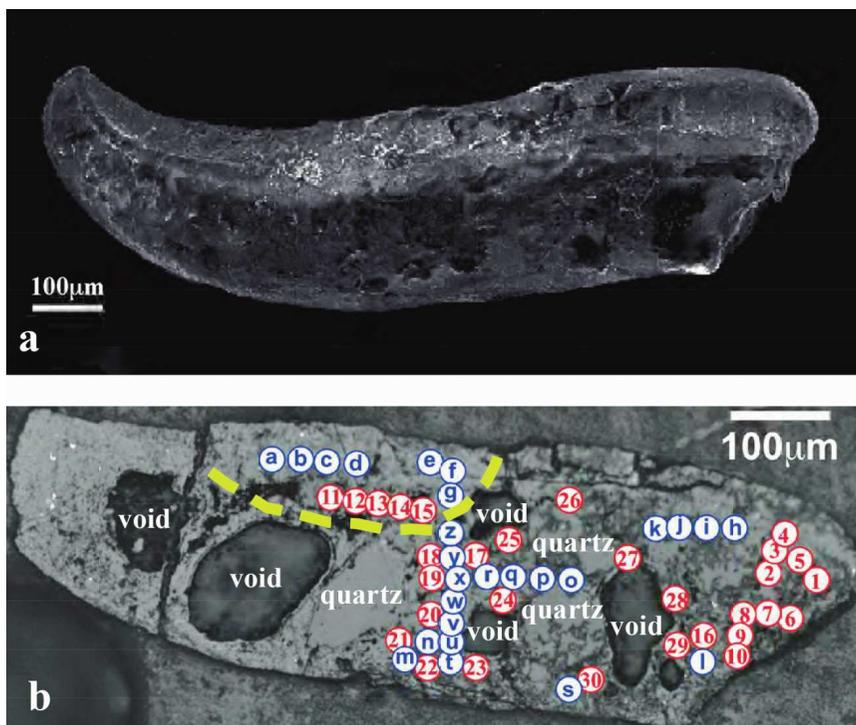


図1. 分析に用いた下部カンブリア系産プロトコノドント。(a) 実体顕微鏡写真。(b) プロトコノドントの断面の反射電子像と NanoSIMS を用いた同位体分析のスポットの位置。断面は写真 (a) の面に並行に最も断面積が大きくなるよう中心部分を通るように作成された。数字で示された点はウラン-鉛年代測定を実施した点。アルファベットで示された点はストロンチウム同位体比分析を実施した点。Sano et al. (2014) より改変。

作用の影響を受けやすい (Kohn et al. 1999; Tütken et al. 2008)。このような部位ごとの違いだけで無く、続成作用を部分的に受けることは普遍的な現象であり、それを避けて分析することができるのは微小領域分析の大きな強みの一つである。また、フッ素や希土類元素など続成作用の指標となる元素を同一部位で分析し、その関係性を定量的に見積もることで、初生的な組成を推定することも可能になるかもしれない。

微小領域分析により微小な破片から環境・生態復元が可能になれば、博物館や研究者からの貴重な試料の提供に同意を得やすくなると期待できる。展示標本やタイプ標本など貴重な化石については、破壊分析に供することは非常に困難である。しかし、小さな破片試料や、目に見えない程度の試料を標本から採取する程度であれば、期待される成果とのバランスによっては分析が許可される可能性もある。

微小領域分析の応用例はまだ多くなく黎明期にあたる研究分野であるが、従来法では埋もれていた新たな情報を化石から発掘できる可能性が期待でき、リン酸塩の地球化学的手法による古生態復元の多くの障壁の解決につながる可能性を秘めている。

微小領域分析手法の応用—プロトコノドントを例に—
 ここでは、著者らの研究グループによる微小領域のリン酸塩質化石分析の具体的な研究例として、二次元高空間分解能二次イオン質量分析装置 NanoSIMS を用いたプロトコノドントのウラン鉛年代測定と Sr 同位体比分析について紹介する (Sano et al. 2014)。プロトコノドント (Protoconodont) は、カンブリア紀に生息した左右相称動物の摂食器官とされるリン酸塩質の微小化石で、無顎脊椎動物の摂餌器官化石であるコノドントにも似るが、近年はステム毛顎動物の顎器であったとする見解が有力となっている (Vannier et al. 2007) 二次イオン質量分析法は他の微小領域分析手法と比較して、高い空間分解能で同位体比分析が可能という特徴がある。中国のカンブリア系 Yuhucun Formation から採取されたプロトコノドント 1 試料について、ウラン鉛年代及び Sr 同位体比を測定した。1 mm 以下のプロトコノドントの断面について、ウラン鉛年代用に 15 マイクロメートルのビーム径で 30 点、Sr 同位体比用に 7 マイクロメートルのビーム径で 26 点の分析を行った (図 1)。その結果、ウラン鉛年代は約 5.4 億年と 4.7 億年という 2 つの年代を示す部位に分かれ、それぞれ形成年代と主な化学的続成作用が起

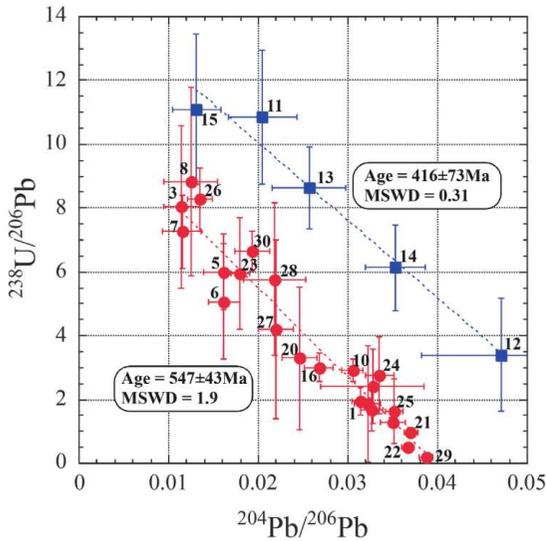


図2. プロトコンドントのウラン鉛年代測定の結果を $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ - $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ダイアグラムで表した図。2つの年代を示すアイソクロンが見られ、それぞれ417Ma(青四角)と547Ma(赤丸)の年代を示した。Sano et al. (2014) より改変。

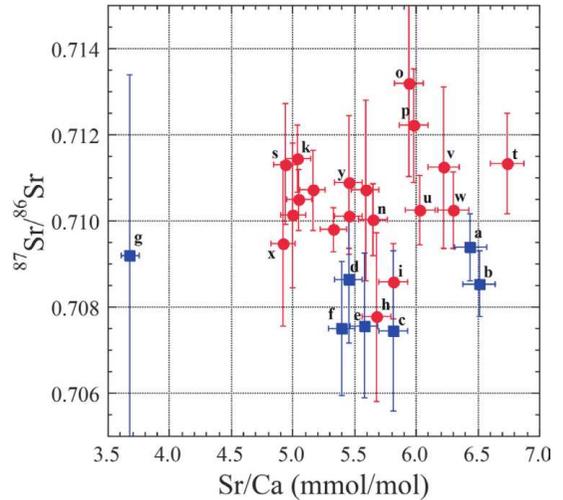


図3. プロトコンドントのストロンチウム同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) とストロンチウム / カルシウム比 (Sr/Ca) の関係。年代的に新しい部位 (417Ma, 青四角) は低いストロンチウム同位体比を示した。Sano et al. (2014) より改変。

きた年代を示していると考えられた (図2)。Sr 同位体比分析の結果、年代の異なる部位それぞれについて、Sr 同位体比組成も有意に異なっていることが明らかとなった (図3)。この結果は、続成の程度に応じて形成年代と続成作用を受けた年代が偏在し、風化・火成活動の指標として用いられるストロンチウム同位体比が続成の程度に応じて異なることを明らかにした。また、このように局所分析手法を用いることで続成作用を受けていない部位のみから環境生態情報を復元できるだけでなく、その後の続成作用の影響も併せて評価が可能となることが示された。この研究の主な目的は化石の直接年代測定及び古環境指標の続成作用による不均質性の評価であるが、二次イオン質量分析法の高解像度という利点を活かし、微小なコンドント化石の酸素同位体比を分析することでオルドビス紀からシルル紀の水温変動を復元した例もある (Trotter et al. 2002)。このような微小領域分析手法を他の元素・同位体組成に応用することで古生物・古生態復元の新たな研究手法となると期待される。

まとめ

本稿で論じた通り、地球化学的分析手法のリン酸塩化石試料への応用は炭酸塩の例と比較して少なく、研究の発展の余地が広く残されている領域であると言える。特に、高度な分析化学の技術が必要とされる非従来型の同位体指標や局所領域分析などについては、応

用研究が遅れている。リン酸塩質化石の元素・同位体組成分析による古環境・古生態復元の発展には、本稿で指摘したように、現生動物を対象とした指標の有用性検証及び続成作用の影響評価とその補正法の確立が必要であろう。前者については、環境履歴が推定可能な野生動物や飼育実験等を通して、元素・同位体指標が有効に利用できる対象・条件・範囲・精度などについて丁寧に検証していく必要があるだろう。後者については、顕微鏡観察や鉱物学的手法による評価に加えて、フッ素や希土類元素など続成作用により組成が大きく変化する元素の分析による続成作用評価が重要になると考えている。化学組成は定量的に取り扱いが可能であり、続成作用と目的元素組成の関係性を定量的に評価することで、より確からしい初生的な目的元素組成が推定できると期待できる。さらに、凝集同位体組成 (Eagle et al. 2010, 2011; Dawson et al. 2020)、化学種・化学形態ごとの同位体分析 (Lichtfouse 2000; Robinson et al. 2023)、微量元素の同位体組成分析 (Lichtfouse 2000) などの新たな手法の応用も古環境・古生態の知見の開拓に貢献するだろう。地球化学分析の多くの手法が破壊分析であるという障壁があるものの、その有用性の認識が広がれば、古生物学における新たな分野の創成につながるだろう。

謝辞

化石研究会誌編集委員長の小幡喜一氏には本稿執

筆の機会を与えていただいた。三島弘幸博士、中島保寿博士には本稿に関する有益な助言を頂き、おかげで本稿の質は大幅に改善した。ここに記して心から感謝申しあげる。

引用文献

- Amiot R, Lécuyer C, Buffetaut E, Escarguel G, Fluteau F, Martineau F (2006) Oxygen isotopes from biogenic apatites suggest widespread endothermy in Cretaceous dinosaurs. *Earth and Planetary Science Letters* 246, 41-54
- Amiot R, Lécuyer C, Escarguel G, Billon-Bruyat JP, Buffetaut E, Langlois C, Martin S, Martineau F, Mazin JM (2007) Oxygen isotope fractionation between crocodylian phosphate and water. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 243, 412-420
- Barrick RE, Kohn MJ (2001). Comment: Multiple taxon-multiple locality approach to providing oxygen isotope evidence for warm-blooded theropod dinosaurs. *Geology* 29, 565-566
- Berna F, Matthews A, Weiner S (2004). Solubilities of bone mineral from archaeological sites: the recrystallization window. *Journal of Archaeological Science* 31, 867-882
- Bryant JD, Koch PL, Froelich PN, Showers WJ, Genna BJ (1996) Oxygen isotope partitioning between phosphate and carbonate in mammalian apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 5145-5148
- Carpenter SJ, Erickson JM, Holland Jr FD (2003) Migration of a Late Cretaceous fish. *Nature* 423, 70-74
- Carvalho ML, Marques AF (2008) Diagenesis evaluation in Middle Ages human bones using EDXRF. *X-Ray Spectrometry* 37, 32-36
- Chenery CA, Pashley V, Lamb AL, Sloane HJ, Evans JA (2012) The oxygen isotope relationship between the phosphate and structural carbonate fractions of human bioapatite. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26, 309-319
- Cohen AL, Thorrold SR (2007) Recovery of temperature records from slow growing corals by fine scale sampling of skeletons. *Geophysical Research Letters* 34, L17706
- Cohen AL, Sohn RA (2004) Tidal modulation of Sr/Ca ratios in a Pacific reef coral. *Geophysical Research Letters* 31, L16310
- Coyte RM, Harkness JS, Darrah TH (2022) The Abundance of Trace Elements in Human Bone Relative to Bone Type and Bone Pathology. *GeoHealth* 6 (6), e2021GH000556.
- Cullen TM, Brown CM, Chiba K, Brink KS, Makovicky PJ, Evans DC (2021) Growth variability, dimensional scaling, and the interpretation of osteohistological growth data. *Biology Letters* 17, 20210383
- Dawson RR, Field DJ, Hull PM, Zelenitsky DK, Therrien F, Affek HP (2020) Eggshell geochemistry reveals ancestral metabolic thermoregulation in Dinosauria. *Science Advances* 6, eaax9361
- Dickson JAD. (2002) Fossil echinoderms as monitor of the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans. *Science* 298, 1222-1224
- Eagle RA, Schauble EA, Tripathi AK, Tütken T, Hulbert RC, Eiler JM (2010) Body temperatures of modern and extinct vertebrates from ^{13}C - ^{18}O bond abundances in bioapatite. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107(23), 10377-10382
- Eagle RA, Tütken T, Martin TS, Tripathi AK, Fricke HC, Connely M, Ciffeli R, Eiler JM (2011) Dinosaur body temperatures determined from isotopic (^{13}C - ^{18}O) ordering in fossil biominerals. *Science* 333, 443-445
- Elderfield H, Ganssen G (2000) Past temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature* 405, 442-445
- Erickson GM (1996) Incremental lines of von Ebner in dinosaurs and the assessment of tooth replacement rates using growth line counts. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 93, 14623-14627
- Erickson GM, Tumanova TA (2000) Growth curve of *Psittacosaurus mongoliensis* Osborn (Ceratopsia: Psittacosauridae) inferred from long bone histology. *Zoological Journal of the Linnean Society* 130, 551-566
- Francillon-Vieillot H, de Buffrénil V, Castanet J, Géraudie J, Meunier FJ, Sire JY, Zylberberg L, de Ricqlès A (1990) Microstructure and Mineralization of Vertebrate Skeletal Tissues. In Carter JG (ed) *Skeletal biomineralization. patterns, processes and evolutionary trends*, Vol 1. Van Nostrand Reinhold, New York, 471-530
- Fricke HC, Rogers RR (2000) Multiple taxon-multiple locality approach to providing oxygen isotope evidence for warm-blooded theropod dinosaurs. *Geology* 28, 799-802
- Gagan MK, Ayliffe LK, Hopley D, Cali JA, Mortimer GE, Chappell J, McCulloch MT, Head MJ (1998) Temperature and Surface-Ocean Water Balance of the Mid-Holocene Tropical Western Pacific. *Science* 279, 1014-1018

- Gilbert PU, Bergmann KD, Boekelheide N, Tambutté S, Mass T, Marin F, Adkins JF, Erez J, Gilbert B, Knutson V, Cantine M, Ortega-Hernández J, Knoll AH (2022) Biomineralization: Integrating mechanism and evolutionary history. *Science Advances*, 8, eabl9653
- Gothmann AM, Stolarski J, Adkins JF, Schoene B, Dennis KJ, Schrag DP, Mazur M, Bender ML (2015) Fossil corals as an archive of secular variations in seawater chemistry since the Mesozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 160, 188-208
- Graham HV, Herrera F, Jaramillo C, Wing SL, Freeman KH (2019) Canopy structure in Late Cretaceous and Paleocene forests as reconstructed from carbon isotope analyses of fossil leaves. *Geology*, 47, 977-981
- Grimes ST, Collinson ME, Hooker JJ, Matthey DP (2008) Is small beautiful? A review of the advantages and limitations of using small mammal teeth and the direct laser fluorination analysis technique in the isotope reconstruction of past continental climate change. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 266, 39-50
- Hassler A, Martin JE, Amiot R, Tacail T, Godet FA, Allain R, Balter V (2018) Calcium isotopes offer clues on resource partitioning among Cretaceous predatory dinosaurs. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 285, 20180197. <https://doi.org/10.1098/rspb.2018.0197>
- Hearing TW, Harvey THP, Williams M, Leng MJ, Lamb AL, Wilby PR, Gabbott SE, Pohl A, Donnadieu Y (2018) An early Cambrian greenhouse climate. *Science advances*, 4, eaar5690
- Hollund HI, Ariese F, Fernandes R, Jans MME, Kars H (2013) Testing an alternative high-throughput tool for investigating bone diagenesis: FTIR in attenuated total reflection (ATR) mode. *Archaeometry* 55, 507-532
- Hone DW, Farke AA, Wedel MJ (2016) Ontogeny and the fossil record: what, if anything, is an adult dinosaur? *Biology letters* 12, 20150947
- Horner JR, de Ricqles A, Padian K (1999) Variation in dinosaur skeletochronology indicators: implications for age assessment and physiology. *Paleobiology* 25 (3), 295-304
- Horner JR, de Ricqles A, Padian K (2000) Long bone histology of the hadrosaurid dinosaur *Maiasaura peeblesorum*: growth dynamics and physiology based on an ontogenetic series of skeletal elements. *Journal of Vertebrate Paleontology* 20, 115-129
- 石村豊穂 (2021) 極微量炭酸塩の高精度安定同位体比分析の実現：ナノグラム領域の新たな環境解析. *地球化学* 55, 63-86
- Izumi K (2014) Utility of Geochemical Analysis of Trace Fossils: Case Studies Using *Phycosiphon incertum* from the Lower Jurassic Shallow-Marine (Higashinagano Formation, Southwest Japan) and Pliocene Deep-Marine Deposits (Shiramazu Formation, Central Japan). *Ichnos* 21, 62-72
- Jaffrés JBD, Shields GA, Wallmann K (2007) The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. *Earth-Science Reviews* 83, 83-122
- Keenan SW (2016) From bone to fossil: A review of the diagenesis of bioapatite. *American Mineralogist* 101, 1943-1951
- Kim ST, Mucci A, Taylor BE, (2007) Phosphoric acid fractionation factors for calcite and aragonite between 25 and 75 °C: revisited. *Chemical Geology* 246, 135-146
- Kim ST, O'Neil JR, (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3461-3475
- 北村晃寿 (2018) 海生二枚貝類の貝殻を用いた成長線解析・酸素同位体比分析—完新世環境変動の高分解能解析—. *第四紀研究* 57, 19-29
- Kohn MJ, Cerling TE (2002) 12 Stable Isotope Compositions of Biological Apatite. In Kohn MJ, Rakovan J, Hughes JM (eds) *Phosphates, Geochemical, Geobiological and Materials Importance, Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 48, Mineralogical Society of America, Washington DC, 455-488
- Kohn MJ, Law JM (2006) Stable isotope chemistry of fossil bone as a new paleoclimate indicator. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 931-946
- Kohn MJ, Schoeninger MJ, Valley JW (1996) Herbivore tooth oxygen isotope compositions: Effects of diet and physiology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3889-3896
- Kohn MJ, Schoeninger MJ, Barker WW (1999) Altered states: effects of diagenesis on fossil tooth chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2737-2747
- Kolodny Y, Luz B, Sander M, Clemens WA (1996) Dinosaur bones: fossils or pseudomorphs? The pitfalls of physiology reconstruction from apatitic fossils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 126, 161-171

- 窪田 薫 (2022) 長寿二枚貝ピノスガイの殻の地球化学分析を通じた古環境復元～海流から津波まで～. 化石 111, 5-16
- Langlois C, Simon L, Lécuyer CH (2003) Box-modeling of bone and tooth phosphate oxygen isotope compositions as a function of environmental and physiological parameters. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 39(4), 259-272
- Lécuyer C, Balter V, Martineau F, Fourel F, Bernard A, Amiot R, Gardiena V, Oteroc O, Legendrea S, Panczerd G, Simone L, Martinif R (2010) Oxygen isotope fractionation between apatite-bound carbonate and water determined from controlled experiments with synthetic apatites precipitated at 10-37 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2072-2081
- Lee-Thorp JA (2000) Preservation of biogenic carbon isotopic signals in Plio-Pleistocene bone and tooth mineral. In Ambrose SH, Katzenberg MA (eds) *Biogeochemical approaches to paleodietary analysis*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 89-115
- Lee-Thorp J (2002) Two decades of progress towards understanding fossilization processes and isotopic signals in calcified tissue minerals. *Archaeometry* 44, 435-446
- LeGeros RZ, Trautz OR, Klein E, LeGeros JP (1969) Two types of carbonate substitution in the apatite structure. *Experientia* 25, 5-7
- Leng MJ, Barker PA (2006) A review of the oxygen isotope composition of lacustrine diatom silica for palaeoclimate reconstruction. *Earth-Science Reviews* 75, 5-27
- Li L, Checkelsky JG, Hor YS, Uher C, Hebard AF, Cava RJ, Ong NP (2008) Phase transitions of Dirac electrons in bismuth. *Science* 321, 547-550
- Lichtfouse E (2000) Compound-specific isotope analysis. Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances, microbiology, organic geochemistry, soil science and sport. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 14(15), 1337-1344
- Martin JE, Tacail T, Balter V (2017) Non-traditional isotope perspectives in vertebrate palaeobiology. *Palaeontology* 60, 485-502
- Michener R, Lajtha K (2008) *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, John Wiley & Sons, New York, 594p
- Montanari S, Higgins P, Norell MA (2013) Dinosaur eggshell and tooth enamel geochemistry as an indicator of Mongolian Late Cretaceous paleoenvironments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 370, 158-166
- Nadal M, Trombe JC, Bonel G, Montel G (1970) Étude par spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge de quelques substitutions dans les apatites carbonates (Fr). *Journal de Chimie Physique*, 6, 1161-1167
- Nakajima Y, Izumi K (2014) Coprolites from the upper Osawa Formation (upper Spathian), northeastern Japan: Evidence for predation in a marine ecosystem 5Myr after the end-Permian mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 414, 225-232
- Nanci A (2008) Enamel: composition, formation, and structure. In Ten Cate's oral histology development, structure, and function. Mosby, St Louis County, 141-190
- 西田 梢 (2020) 貝類の炭素・酸素安定同位体比研究—生物源炭酸塩を活用した古生物研究への応用に向けて. 化石 107, 5-20
- 西田 梢 (2022) 生物源炭酸塩の同位体地球化学・実験生物学の高度化による環境生態指標の評価研究. 地球化学 56, 1-17
- Passey BH, Levin NE (2021) Triple oxygen isotopes in meteoric waters, carbonates, and biological apatites: Implications for continental paleoclimate reconstruction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 86, 429-462
- Pederzani S, Britton K (2019) Oxygen isotopes in bioarchaeology: Principles and applications, challenges and opportunities. *Earth-Science Reviews* 188, 77-107
- Pucéat E, Joachimski MM, Bouilloux A, Monna F, Bonin A, Motreuil S, Morinière P, Hénard S, Mourin J, Dera G, Quesne D (2010) Revised phosphate-water fractionation equation reassessing paleotemperatures derived from biogenic apatite. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 135-142
- Pye, K (2004) *Isotope and trace element analysis of human teeth and bones for forensic purposes*. Geological Society, London, Special Publications, 232, 215-236.
- Ramos-Miranda J, Flores-Hernandez D, Sosa-Lopez A, Darnaude AM (2017) Using otolith organic matter to detect diet shifts in *Bardiella chrysoura*, during a period of environmental changes. *Marine Ecology Progress Series* 575, 137-152
- Rey C, Renugopalakrishnan V, Shimizu M, Collins B, Glimcher MJ (1991) A resolution-enhanced Fourier

- transform infrared spectroscopic study of the environment of the CO_3^{2-} ion in the mineral phase of enamel during its formation and maturation. *Calcified Tissue International* 49, 259-268
- Reynard B, Balter V (2014) Trace elements and their isotopes in bones and teeth: diet, environments, diagenesis, and dating of archeological and paleontological samples. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 416, 4-16
- Ries JB (2004) Effect of ambient Mg/Ca ratio on Mg fractionation in calcareous marine invertebrates: A record of the oceanic Mg/Ca ratio over the Phanerozoic. *Geology* 32, 981-984
- Robinson RS, Smart SM, Cybulski JD, McMahon KW, Marcks B, Nowakowski C (2022) Insights from Fossil-Bound Nitrogen Isotopes in Diatoms, Foraminifera, and Corals. *Insights from Fossil-Bound Nitrogen Isotopes in Diatoms, Foraminifera, and Corals. Annual Review of Marine Science* 15, 407-430
- Sano Y, Kobayashi S, Shirai K, Takahata N, Matsumoto K, Watanabe T, Sowa K, Iwai K (2012) Past daily light cycle recorded in the strontium/calcium ratios of giant clam shells. *Nature Communications* 3, 1-6
- Sano Y, Toyoshima K, Ishida A, Shirai K, Takahata N, Sato T, Komiya T (2014) Ion microprobe U-Pb dating and Sr isotope measurement of a protoconodont. *Journal of Asian Earth Sciences* 92, 10-17
- 佐々木猛智, 伊藤泰弘 (2012) 東大古生物学—化石からみる生命史. 東海大学出版会, 平塚, 390p
- Schweissing MM, Grupe G (2003) Stable strontium isotopes in human teeth and bone: a key to migration events of the late Roman period in Bavaria. *Journal of Archaeological Science* 30, 1373-1383
- Sehrawat JS, Kaur J (2017) Role of stable isotope analyses in reconstructing past life-histories and the provenancing human skeletal remains: a review. *Anthropological Review* 80, 243-258
- 白井厚太郎 (2014) 微小領域分析法を用いた生物起源炭酸塩骨格の微量元素変動メカニズムに関する研究. *地球化学* 48, 147-167
- Shirai K (2018) An Elemental Fractionation Mechanism Common to Biogenic Calcium Carbonate. In Endo K, Kogure T, Nagasawa H (eds) *Biom mineralization*, Springer, Singapore, 283-289. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1002-7_30
- Sirot C, Grønkvær P, Pedersen JB, Panfili J, Zetina-Rejon M, Tripp-Valdez A, Darnaude AM (2017) Using otolith organic matter to detect diet shifts in *Bardiella chryssoura*, during a period of environmental changes. *Marine Ecology Progress Series* 575, 137-152
- Sponheimer M, Lee-Thorp JA (1999) Oxygen isotopes in enamel carbonate and their ecological significance. *Journal of Archaeological Science* 26, 723-728
- 末次 寧 (1996) アパタイト構造中の炭酸基. *無機マテリアル* 3, 48-54
- 鈴木 淳, 谷本陽一, 川幡穂高 (1999) サンゴ年輪記録: 過去数百年間の古海洋学的情報の復元. *地球化学* 33, 23-44
- Séon N, Amiot R, Suan G, Lécuyer C, Fourel F, Demaret F, Vinçon-Laugier A, Charbonnier S, Vincent, P (2022) Intraskelletal variability in phosphate oxygen isotope composition reveals regional heterothermies in marine vertebrates. *Biogeosciences* 19, 1-21. <https://doi.org/10.5194/bg-19-2671-2022>
- Tacail T, Le Houedec S, Skulan JL (2020) New frontiers in calcium stable isotope geochemistry: perspectives in present and past vertebrate biology. *Chemical Geology* 537, 119471
- Terrill DF, Henderson CM, Anderson JS (2020) New application of strontium isotopes reveals evidence of limited migratory behaviour in Late Cretaceous hadrosaurs. *Biology Letters* 16, 20190930. <https://doi.org/10.1098/rsbl.2019.0930>
- Thibon F, Goedert J, Séon N, Weppe L, Martin JE, Amiot R, Adnet S, Lambert O, Bustamante P, Lécuyer C, Vigier N (2022) The ecology of modern and fossil vertebrates revisited by lithium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 599, 117840
- Trotter JA, Williams IS, Barnes CR, Lécuyer, C, Nicoll RS (2008) Did cooling oceans trigger Ordovician biodiversification? Evidence from conodont thermometry. *Science* 321, 550-554
- Trueman CN (1999) Rare earth element geochemistry and taphonomy of terrestrial vertebrate assemblages. *Palaaios* 14, 555-568
- Tütken T, Vennemann TW, Pfretzschner HU (2008) Early diagenesis of bone and tooth apatite in fluvial and marine settings: constraints from combined oxygen isotope, nitrogen and REE analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 266, 254-268
- 鶴野 光, 米田 穰, 樽 創, 甲能直樹 (2013) エナメル質アパタイトを用いた炭素および酸素安定同位体比分析: 化石哺乳類の生態復元にむけて. *化石* 94, 33-43
- Vennemann TW, Fricke HC, Blake RE, O'Neil JR, Colman

- A (2002) Oxygen isotope analysis of phosphates: a comparison of techniques for analysis of Ag_3PO_4 . *Chemical Geology* 185, 321-336
- Vannier J, Steiner M, Renvoisé E, Hu S.X, & Casanova JP (2007) Early Cambrian origin of modern food webs: evidence from predator arrow worms. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 274, 627-633
- Waelbroeck C, Labeyrie L, Michel E, Duplessy JC, Mcmanus JF, Lambeck K, Balbon E, Labracherie M (2002) Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews* 21, 295-305
- Wang L Nancollas GH (2008) Calcium orthophosphates: crystallization and dissolution. *Chemical Reviews* 108(11), 4628-4669
- Wang X, Tang Z (2020) The first large-scale bioavailable Sr isotope map of China and its implication for provenance studies. *Earth-Science Reviews* 210, 103353
- 渡邊 剛 (2004) 生物源炭酸塩の同位体比及び微量元素を用いた熱帯域海洋表層の高解像度古環境解析に関する研究. *地球化学* 38, 29-43
- White T, Ferraris C, Kim J, Madhavi S (2018) Apatite-an adaptive framework structure. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 57, 307-401
- Wooller MJ, Bataille C, Druckenmiller P, Erickson GM, Groves P, Haubenstein N, Howe T, Irrgeher J, Mann D, Moon K, Potter BA, Prohaska T, Rasic J, Reuther J, Shapiro B, Spaleta KJ, Willis AD (2021) Lifetime mobility of an Arctic woolly mammoth. *Science* 373, 806-808
- 山崎敦子 (2019) 造礁サンゴ骨格の窒素同位体比指標. *地球化学* 53, 1-12
- Zhao Y, Yang YB, Guo Y, Ren GY, Zhang FC (2021) Stable carbon isotope composition of bone hydroxylapatite: significance in paleodietary analysis. *Palaeoworld* 31, 169-184