

doi:10.3799/dqkx.2015.028

广西桂林杨堤晚泥盆世弗拉期—法门期之交上、下 Kellwasser 事件的差异与海洋生产力变化

徐冉¹, 龚一鸣^{1,2}, 谭雪娇¹, 曾剑威¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074
2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 对广西桂林晚泥盆世弗拉期—法门期(Frasnian-Famennian, 简称 F-F)之交杨堤剖面的碳酸盐岩碳同位素、生物成因 Ba、Al、Si 和氧化还原指标的综合分析, 表明该地区 F-F 之交生产力较低, 且两次 Kellwasser 事件具有不同特点: 下 Kellwasser (LKW) 事件时期并未出现明显缺氧环境, 生态系统中初级生产力和最终生产力均相对较高, $\delta^{13}\text{C}$ 小幅度正偏是由生产力上升引起; 上 Kellwasser(UKW)事件时期海平面上升, 陆源输入物极少, 氧含量急剧下降, 初级生产力有所增加, 最终生产力锐减, 此时的 $\delta^{13}\text{C}$ 大幅正偏是由于缺氧条件下有机碳缓慢积累埋藏保存所致。
关键词: 泥盆纪; Kellwasser 事件; $\delta^{13}\text{C}$; 缺氧; 生产力; 桂林; 地层学。
中图分类号: P534.44 **文章编号:** 1000—2383(2015)02—0357—15 **收稿日期:** 2014—11—22

Differences between the Upper and Lower Kellwasser Events and Productivity Variations during the Late Devonian Frasnian-Famennian Transition in Yangdi of Guilin, South China

Xu Ran¹, Gong Yiming^{1,2}, Tan Xuejiao¹, Zeng Jianwei¹

1. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Wuhan 430074, China

Abstract: Extremely low productivity together with differences between the Lower and Upper Kellwasser events were found during the Late Devonian Frasnian-Famennian transition in the Yangdi section, Guilin, South China, which was paleogeographically situated at platform margin. Analysis of carbonate $\delta^{13}\text{C}$, biogenetic Ba, Al, Si and redox sensitive elements show oxic to dysoxic condition in the Lower Kellwasser event period with the small increase of both the primary productivity and the ecosystem ultimate productivity. The slight $\delta^{13}\text{C}$ positive excursion of the Lower Kellwasser event was caused by the increased productivity. However during the Upper Kellwasser event period the primary productivity increased but the ultimate productivity sharply decreased, which means the great loss of biomass in the ecosystem. The remarkably $\delta^{13}\text{C}$ positive excursion was controlled by the accumulation of buried organic carbon in the anoxic circumstances with the simultaneous sea-level rise and reduced terrestrial input.
Key words: Devonian; Kellwasser event; $\delta^{13}\text{C}$; anoxic; productivity; Guilin; stratigraphy.

晚泥盆世弗拉期—法门期(F-F)之交发生的生物大灭绝事件是显生宙 5 次重大灭绝事件之一(Raup and Sepkoski, 1982; Sepkoski, 1993; Beton and Storrs, 1994; Beton, 1995), 又称 Kellwasser 事件(Buggisch, 1991). 此次灭绝事件对低纬度、浅海相生物, 尤其是礁生态系统造成的影响甚大, 约 60% 的海洋生物从

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41290262).
作者简介: 徐冉(1979—), 男, 讲师, 博士, 主要从事泥盆纪生物—环境事件方面研究. E-mail: xu_ran@126.com

此消失(Sepkoski, 1986),其中包括几乎全部的竹节石、具有泥盆纪特征的珊瑚、层孔虫、苔藓虫,部分腕足类、三叶虫、菊石类等(Liao, 2002; 廖卫华, 2004)。相对而言,高纬度、深水相生物和陆地生态系统受到的影响甚微(Buggisch, 1991)。同时,在此过程中生物种群还表现出渐进式灭绝的特点(House, 1985; 白顺良, 1998; Wang and Ziegler, 2002; 王君慧和马学平, 2003; 马学平, 2004)。

关于 F-F 灭绝事件的起因和灭绝机制仍然没有确切定论。一般认为,地外天体撞击(Mclaren, 1970; 杜远生等, 2008)、海平面快速频繁变化(Johnson *et al.*, 1985; Chen and Tucker, 2003)、气候突变(陈旭等, 1997; Goddérís and Joachimski, 2004)、海水缺氧(Joachimski and Buggisch, 1993; Joachimski *et al.*, 2001; Bond and Wignall, 2008)以及富营养化(Casier *et al.*, 1999; 龚一鸣等, 2002a、2002b、2005)等都可能是造成生物大灭绝的原因。除此之外,如板块构造运动(Racki, 1998)、海底热液活动(白顺良, 1998; Chen *et al.*, 2005, 2006; Xu *et al.*, 2008)及其可能导致的海洋酸化(Zeng *et al.*, 2011)等也都被认为与 F-F 灭绝事件有重要关联。

大灭绝事件的传统研究一般集中在宏体后生动物的消亡和环境变化之上,对当时生态系统生产力的组成和变化涉及甚少。作为地球上最大的碳库之一,海洋生产力变化越来越受到人们的关注(苏纪兰等, 2001)。对大灭绝时期的生产力变化展开研究,可以考察重大地质历史转变期海洋生态系统物质和能量流动的特点,了解各营养级生物之间、生物与环境之间的复杂关系。同时古海洋生产力的大小与海相烃源岩的发育有着极为密切的联系,对海相油气盆地勘探具有重要意义,因而受到广泛重视。目前除了通过考察有机碳埋藏量和与生命活动相关的地球化学元素富集情况来还原古海洋生产力(Schmitz, 1987; Algeo and Maynard, 2004; 腾格尔等, 2005)之外,人们还发展了一系列新的理论和方法,并取得了较好的效果(胡超涌等, 2007; 谢树成等, 2007)。

笔者通过 2010—2012 年多次对广西桂林杨堤剖面取样分析,试图从恢复该地区 F-F 之交浅海生态系统生产力组成及其在大灭绝期间的变化角度出发,探讨重大地质历史转变期生物与环境之间的耦合关系。

1 研究剖面

杨堤剖面位于广西桂林市南郊约 53 km 的杨堤

镇,晚泥盆世属于古碳酸盐台地边缘斜坡相(吴诒等, 1997)(图 1)。该剖面及附近区域的牙形石生物地层(季强, 1991, 1994; Wang and Ziegler, 2002)、旋回地层(龚一鸣等, 2004)、环境地球化学(Chen *et al.*, 2002, 2005; 许冰等, 2003, 2004)和地微生物(徐冉等, 2006, 2008)等均有良好的研究基础,且与欧美等地 F-F 剖面具有可对比性。本文主要研究工作集中于 F-F 界线附近,从 Frasnian 末期上 *Rhenana* 牙形石带至 Famennian 初期 *Triangularis* 牙形石带,岩性主要为灰色中、厚层瘤状灰岩和钙质浊积岩(图 1)。剖面所含宏体化石总体数量不多,低等菌藻类微生物以葛万藻(*Girvanella*)为主,另有少量肾形藻类(*Renalcis*)、分类位置不明的微体藻类和钙球(*Calci-sphere*)。此外还有一些球状蓝细菌、粗枝藻类等,数量较少。宏体后生动物以腕足类为主,竹节石等也较为常见。科研小组成员近期通过后续牙形石工作发现 F-F 界线可能应在原位置基础上向下移 88 cm, *Linguiformis* 带底界下移 5.8 m 左右,上 *Rhenana* 带底界至少下移 14.0 m 以上,且未见底,中 *Triangularis* 带底界不变,上 *Triangularis* 带底界可上移 3.7 m 左右。因暂未发表,且对本文内容影响较小,故文中仍沿用原牙形石生物地层划分。

2 研究方法

本文拟采用生物成因 Ba(Ba_{bio})、Al(Al_{bio})和 Si(Si_{bio})作为主要地球化学指标,同时对比其他一些与生产力有关的指标,如稳定碳同位素、微量元素等,结合海水缺氧情况,探讨桂林地区在 F-F 大灭绝时期浅海生产力的组成及其变化情况。

所用样品取自致密灰岩层内,经室内处理后取内部新鲜部分,分别送中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室和生物地质与环境地质国家重点实验室进行碳氧同位素、主量、微量元素分析测试。碳同位素采用 MAT-251 气相质谱仪测试,分析误差 $<0.2\%$;微量元素采用 POEMS III 等离子体光谱仪测试;主量元素采用日本岛津 XRF-1800 波长色散 X-荧光光谱仪测试。测试结果见表 1。

3 结果

杨堤剖面碳酸盐岩稳定碳同位素($\delta^{13}C$)的总体趋势表现为持续正偏(图 2),与前人研究结果基本一

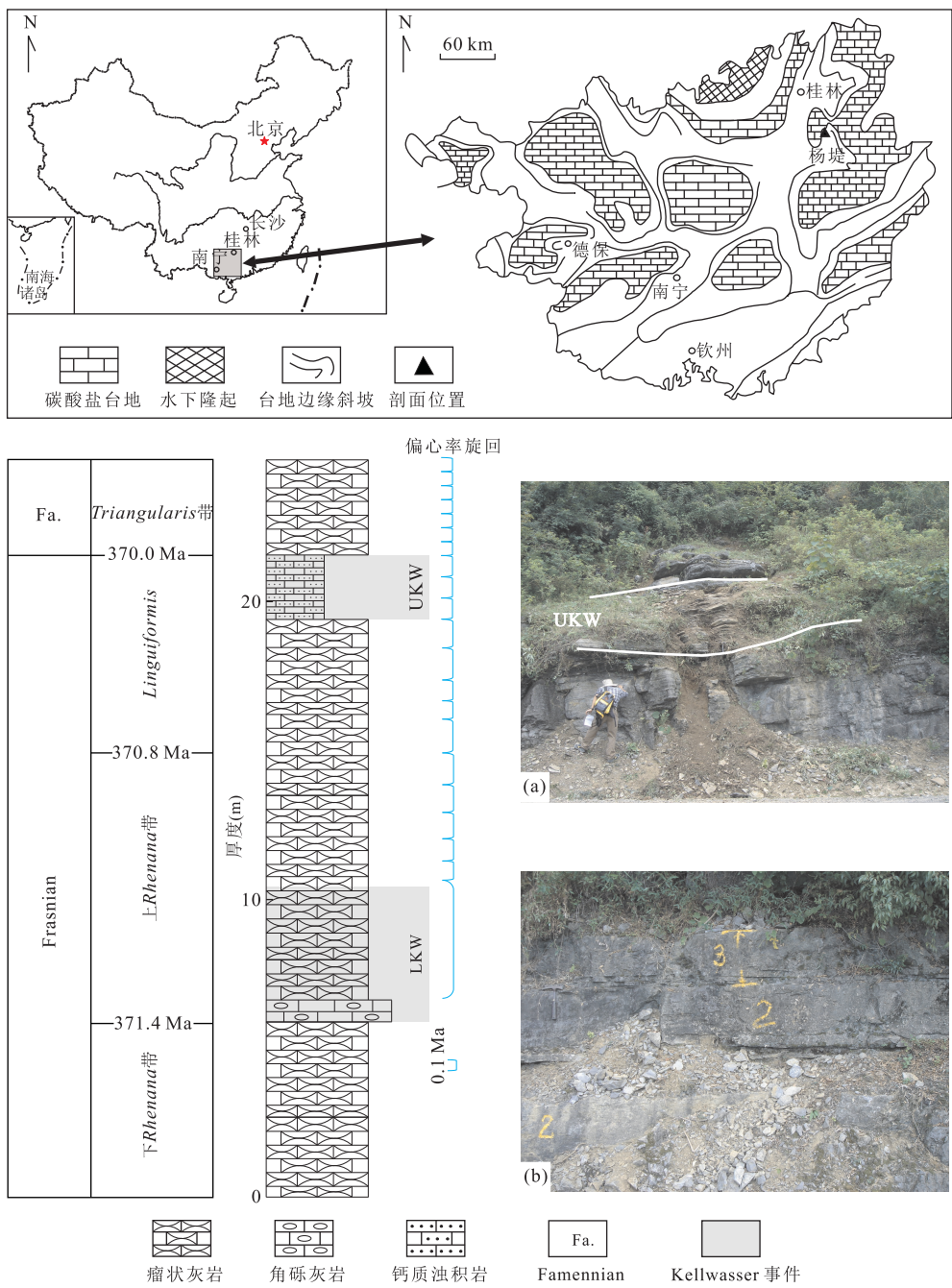


图 1 桂林杨堤剖面位置、古地理背景和地层柱状图

Fig.1 Location, palaeogeographical background and stratigraphic column of the Yangdi section, Guilin of South China
a. UKW 事件层, b. LKW 事件层中一上部; 地图中边界线不作为任何国界、海界勘定依据

致(龚一鸣等, 2002c; 顾兆炎等, 2004). *Linguiiformis* 带最顶部 (Upper Kellwasser 事件, UKW)——Famennian 阶底部正偏尤为明显, 相对晚泥盆世背景值正偏幅度可达 3‰ 左右 (图 2); 另有一次规模较小的正偏移发生在 Lower Kellwasser (LKW) 事件段内.

Ba_{bio} 指的是“过剩”Ba, 即沉积物去除陆源碎屑输入所占比例后剩余的部分, 一般采用公式 $w(Ba_{bio}) = wBa_{sample} - w(Ti_{sample}) \times [w(Ba)/w(Ti)]_{PAAS}$ (Dy-

mond *et al.*, 1992) 计算得出. 由于 PAAS (澳大利亚太古代页岩) 中没有生物生命活动影响元素组成, 计算得出的“过剩”Ba 可以认为是由生命活动贡献或与其紧密相关 (Dymond *et al.*, 1992). 生物成因 Ba 在海洋中主要以重晶石 ($BaSO_4$) 形态存在, 目前认为其形成与生物吸收 (Schmitz, 1987) 或有机质降解 (Bishop, 1988) 密切相关, 可以体现生产力的变化. 同样原理, Si_{bio} 和 Al_{bio} 也可以作为生产力指标 (Murray and Leinen,

表 1 杨堤剖面碳同位素、生产力及氧化还原指标测试数据

Table 1 Data of stable carbon isotopes, biogenetic and redox sensitive elements of the Yangdi section, Guilin of Guangxi, South China

层号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	B _{bio}	Al _{bio}	Si _{bio}	Ti/Ti _{PAAAS}	U/Th	V/Cr	Ni/Co	V/(V+Ni)	Ce/La	Ce _{anom}	Mo/Al	Mn/Al
y47	1.77	109.00	2 016.38	10 123.04	0.09	0.19	2.34	1.74	0.71	1.68	−0.09	0.37	0.02
y46	1.55	252.32	3 213.06	15 455.12	0.12	0.20	1.91	1.18	0.75	1.72	−0.08	0.17	0.02
y45	3.00	31.39	1 668.24	11 574.59	0.06	0.30	2.48	1.31	0.67	1.67	−0.11	1.02	0.05
y44	2.94	35.46	2 332.59	12 940.17	0.07	0.28	2.20	1.88	0.75	1.41	−0.16	0.29	0.04
y43	2.80	39.50	1 933.65	10 153.91	0.05	0.35	2.69	2.35	0.75	1.65	−0.11	0.36	0.06
y42c	3.19	—	—	—	—	0.19	1.54	3.97	0.41	1.36	−0.20	—	—
y42b	2.94	1.55	2 323.12	12 940.17	0.04	0.19	0.88	5.67	0.29	1.25	−0.22	—	0.06
y42a	3.09	—	—	—	—	0.29	2.64	2.26	0.72	1.43	−0.18	—	—
y41b	3.36	—	—	—	—	0.84	1.69	4.50	0.37	1.09	−0.29	—	—
y41a	3.52	87.88	1617.39	13 416.10	0.06	0.48	2.80	2.48	0.74	1.46	−0.15	0.65	0.06
y40u	2.93	24.51	725.57	7 696.57	0.02	0.85	3.38	3.70	0.70	1.38	−0.16	1.36	0.12
y40t	1.89	32.30	673.79	6 843.71	0.02	0.69	3.75	3.32	0.73	2.35	0.08	0.90	0.12
y40s	1.71	23.66	898.86	7 389.41	0.01	0.67	4.29	3.67	0.70	1.37	−0.18	0.81	0.13
y40r	1.36	22.81	942.30	7 524.24	0.02	0.76	5.61	4.07	0.74	1.24	−0.20	0.68	0.10
y40q	1.48	25.60	1 204.76	9 513.35	0.02	0.61	5.45	4.48	0.71	1.17	−0.21	1.48	0.09
y40p	—	23.49	806.37	6 306.54	0.01	0.77	5.30	3.81	0.72	1.66	−0.06	1.42	0.12
y40o	1.26	24.91	629.32	8 226.80	0.02	0.84	3.29	4.46	0.70	1.29	−0.18	1.70	0.12
y40n	2.30	14.64	1 285.39	12 471.14	0.02	1.60	4.96	4.18	0.76	1.73	−0.05	1.48	0.06
y40m	1.81	10.55	185.85	6 398.72	0.01	0.34	6.28	3.91	0.73	1.39	−0.17	3.26	0.21
y40l	2.18	23.80	902.21	8 762.62	0.02	1.61	10.13	3.50	0.82	1.20	−0.21	5.58	0.07
y40k	2.19	50.99	604.24	7 609.05	0.01	0.47	11.19	4.86	0.80	1.42	−0.14	5.90	0.10
y40j	1.39	18.48	−497.35	3 645.15	0.02	0.29	5.63	5.56	0.76	1.29	−0.17	3.26	0.12
y40i	0.97	17.03	440.04	3 988.37	0.01	0.71	4.22	4.89	0.71	2.77	0.19	1.51	0.17
y40h	1.55	29.59	682.00	4 076.89	0.01	4.10	7.53	6.04	0.78	2.62	0.13	2.40	0.08
y40g	1.43	16.67	688.73	4 608.31	0.01	0.83	6.31	4.87	0.75	4.14	0.34	3.62	0.08
y40f	1.22	19.47	344.49	3 693.84	0.01	0.87	6.30	5.04	0.77	1.33	−0.16	3.05	0.08
y40e	1.44	12.36	−415.98	3 632.96	0.03	0.18	5.78	3.81	0.81	1.40	−0.15	2.42	0.07
y40d	1.43	16.19	513.21	5 425.76	0.01	1.60	5.51	5.33	0.76	2.84	0.15	3.16	0.06
y40c	1.09	13.99	787.55	8 547.30	0.02	1.70	6.12	5.97	0.79	1.48	−0.11	4.61	0.07
y40b	1.58	18.17	841.79	7 313.82	0.02	0.68	3.28	3.35	0.76	1.36	−0.15	0.89	0.05
y40a	1.69	15.47	843.64	6 625.06	0.02	0.49	3.24	3.54	0.69	1.32	−0.18	2.09	0.07
y39c	1.44	44.62	405.80	5 197.68	0.02	0.45	2.94	2.31	0.65	1.64	−0.10	1.05	0.06
y39b	1.23	23.19	1 296.89	8 236.98	0.04	0.39	2.41	3.34	0.70	1.47	−0.15	0.26	0.04
y39a	1.47	16.95	608.62	3 724.34	0.01	0.65	3.80	3.82	0.70	1.32	−0.18	0.59	0.07
y38b	1.22	16.18	1 298.67	6 748.76	0.05	0.35	2.80	2.94	0.76	1.58	−0.11	0.07	0.03
y38a	0.52	55.32	774.57	4 907.57	0.03	0.38	2.80	3.62	0.71	1.27	−0.16	0.34	0.03
y37	1.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
y36b	0.55	—	—	—	—	0.16	2.61	2.90	0.60	1.43	−0.20	—	—
y36a	0.65	23.54	2 097.85	10 689.65	0.06	0.52	1.94	2.73	0.73	1.52	−0.15	0.10	0.03
y35	1.27	3.54	3 115.68	11 842.50	0.11	0.32	1.62	2.17	0.74	1.75	−0.09	0.07	0.02
y34	0.43	30.96	1 156.02	6 175.49	0.04	0.55	2.43	2.32	0.57	1.54	−0.14	0.30	0.05
y33	1.03	10.34	2 587.64	11 107.49	0.06	0.62	1.70	2.02	0.70	1.56	−0.12	0.08	0.03
y32	0.93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
y31	0.83	11.14	2 800.31	11 122.19	0.09	0.29	1.62	1.92	0.71	1.58	−0.09	0.07	0.03
y30	1.15	26.97	1 438.33	8 396.14	0.06	0.37	2.19	2.26	0.76	1.52	−0.12	0.13	0.04
y29	0.75	—	—	—	—	0.30	3.46	4.88	0.35	1.24	−0.23	—	—
y28	1.65	—	—	—	—	0.35	3.24	4.85	0.37	1.38	−0.19	—	—
y27	0.93	—	—	—	—	0.30	0.60	6.06	0.36	1.37	−0.19	—	—
y26	0.67	46.68	1 590.89	8 107.62	0.07	0.44	2.37	2.43	0.75	1.71	−0.07	0.08	0.04
y25	0.66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
y24	0.77	8.86	1 344.56	7 228.25	0.06	0.26	2.09	2.48	0.74	1.71	−0.11	0.12	0.06
y23	0.89	—	—	—	—	0.22	1.52	3.30	0.46	1.55	−0.15	—	—
y22	0.51	18.85	1 786.09	9 422.06	0.06	0.45	2.37	2.54	0.75	1.59	−0.10	0.04	0.05

续表 1

层号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	Ba _{bio}	Al _{bio}	Si _{bio}	Ti/Ti _{PAA} S	U/Th	V/Cr	Ni/Co	V/(V+Ni)	Ce/La	Ce _{anom}	Mo/Al	Mn/Al
y21	0.92	—	—	—	—	0.25	0.81	4.37	0.44	1.38	−0.18	—	—
y20	0.61	23.69	2 787.66	10 271.96	0.07	0.58	2.17	2.47	0.74	1.57	−0.14	0.11	0.05
y19	1.08	—	—	—	—	0.33	2.79	3.44	0.53	1.33	−0.21	—	—
y18	0.55	15.86	2 326.59	9 338.17	0.08	0.47	1.95	2.65	0.74	1.91	−0.03	0.07	0.02
y17	0.56	—	—	—	—	0.27	2.80	3.93	0.46	1.38	−0.19	—	—
y16	0.76	19.53	2 983.26	10 010.27	0.07	0.35	1.93	2.26	0.72	1.45	−0.11	0.09	0.04
y15	1.38	—	—	—	—	0.31	3.60	4.21	0.41	1.39	−0.19	—	—
y14	0.69	16.36	2 238.62	9 155.05	0.05	0.39	2.19	2.39	0.71	1.70	−0.08	0.07	0.06
y13	0.53	—	—	—	—	0.21	2.43	3.78	0.35	1.54	−0.14	—	—
y12	0.47	13.20	2 746.94	14 623.45	0.07	0.28	2.08	2.37	0.74	1.57	−0.12	0.11	0.04
y11	0.69	23.03	2 050.85	11 996.19	0.06	0.35	2.14	2.19	0.73	1.38	−0.13	0.12	0.05
y10	0.62	—	—	—	—	0.30	5.59	3.29	0.38	1.46	−0.17	—	—
y9	0.69	12.48	3 194.68	10 514.04	0.07	0.46	1.64	2.80	0.73	1.59	−0.08	0.06	0.04
y8	0.61	13.90	975.64	4 999.34	0.02	0.72	2.89	3.35	0.73	1.75	−0.04	0.06	0.16
y7	0.63	—	—	—	—	0.19	1.87	3.21	0.46	1.42	−0.17	—	—
y6	0.71	12.94	3 402.64	13 336.09	0.09	0.23	1.81	2.89	0.75	1.60	−0.11	0.07	0.04
y5	0.92	17.70	608.75	5 246.81	0.04	0.42	3.05	2.56	0.73	1.56	−0.11	0.32	0.09
y4	0.59	23.62	1 438.36	4 949.73	0.03	1.14	3.28	3.04	0.70	1.74	−0.03	0.55	0.07
y3c	0.66	32.63	1 657.38	4 654.64	0.04	0.61	2.43	5.04	0.70	1.58	−0.09	0.71	0.03
y3b	0.85	—	—	—	—	0.72	0.99	5.45	0.22	1.74	−0.11	—	—
y3a	1.09	18.81	1 266.18	6 346.77	0.06	0.84	2.35	3.43	0.79	1.42	−0.13	0.10	0.03
y2c	1.27	30.72	1 113.27	6 112.39	0.05	0.48	2.50	3.28	0.77	1.45	−0.10	0.20	0.09
y2b	1.36	26.42	2 910.84	11 315.21	0.09	0.22	1.73	3.25	0.74	1.81	−0.06	0.08	0.03
y2a	0.88	38.13	385.49	3 934.90	0.02	1.39	3.34	4.00	0.69	1.10	−0.21	7.03	0.15
y1	0.76	32.65	2 556.28	9 144.85	0.09	0.36	2.09	1.72	0.71	1.53	−0.11	0.08	0.05
y0	1.15	22.88	967.73	5 868.13	0.05	1.05	2.55	3.87	0.74	1.55	−0.10	0.33	0.06
y-1	0.95	19.12	727.87	5 196.10	0.02	2.14	3.17	4.25	0.73	1.39	−0.15	0.52	0.08
y-2	1.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
y-3	1.56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
y-4	1.98	5.12	1 229.79	12 331.87	0.05	0.95	2.69	3.28	0.74	1.51	−0.12	0.70	0.06
y-5	1.33	6.28	1 982.09	17 074.49	0.05	0.52	2.26	3.29	0.74	1.13	−0.23	0.56	0.05
y-6	3.20	20.64	482.56	9 289.95	0.01	2.97	7.27	5.46	0.80	1.27	−0.18	3.86	0.06
y-7	1.74	28.93	534.41	286 728.80	0.02	2.47	4.25	3.96	0.82	1.49	−0.14	2.64	0.03

注: $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 单位为 ‰ VPDB, Ba_{bio}、Al_{bio}、Si_{bio} 为 10^{−6}。

1996; Riquier *et al.*, 2006)。

杨堤剖面 Ba_{bio} 值, LKW 事件期平均值为 28.89×10^{−6}, UKW 事件期略低, 约 22.48×10^{−6}, 正常期(非 Kellwasser 时期)为 31.82×10^{−6}。Kellwasser 事件期 Ba_{bio} 值相比正常期低(图 2)。

Si_{bio} 值变化趋势与 Ba_{bio} 类似。LKW 事件期平均值为 0.68%, UKW 事件期为 0.66%, 正常期为 1.81%。Kellwasser 事件期 Si_{bio} 含量比正常期明显偏低(图 2)。

Al_{bio} 值在 LKW 事件期平均值为 0.16%, UKW 事件期为 0.06%, 正常期为 0.19%。Kellwasser 事件期含量较正常期低(图 2)。

总体而言, 作为生产力指标的 Ba_{bio}、Si_{bio} 和 Al_{bio} 在 Kellwasser 事件期均显示出比正常期偏低, UKW 时期比 LKW 时期更低的特点, 说明此地浅

海生态系统在 F-F 事件中受到了影响, 生产力出现了下降, 且在 Frasnian 最末期下降最为严重。

4 讨论

海水氧含量变化是影响海洋生物尤其是底栖生物生存的主要因素之一, 必然会对生态系统的生产力造成影响。F-F 之交 Kellwasser 事件中广泛分布的黑色页岩或沥青质灰岩被认为是缺氧环境下的沉积物。该缺氧事件与白垩纪时期的大洋缺氧事件不同, 主要影响范围限于陆缘海, 可能为底层缺氧水体随海平面上升扩张造成(Bond *et al.*, 2004)。杨堤剖面虽未出现类似黑色沉积, 但在 *Lingui formis* 带顶部, 即相当于 UKW 事件层位上的灰岩出现颜色变深(深灰—灰黑)、层厚变薄现象(图 1a), 也反映了

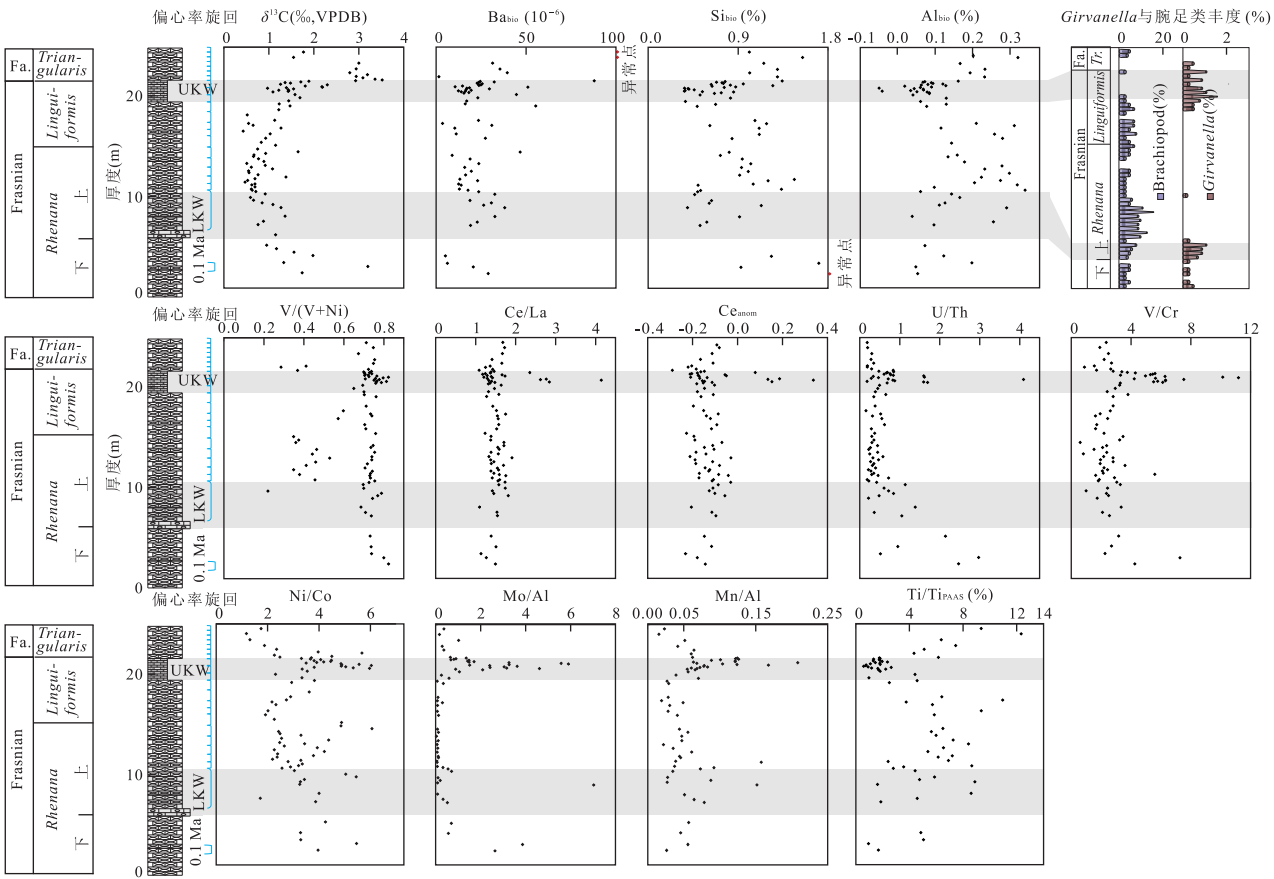


图 2 杨堤剖面碳酸盐岩碳同位素、生产力及氧化还原地球化学指标测试

Fig.2 Variations of carbonate $\delta^{13}\text{C}$, productivity and redox sensitive parameters during the Late Devonian F-F transition in the Yangdi section

图例同图 1, *Girvanella* 和腕足类丰度数据引自徐冉等(2008)

水体含氧量下降和海平面上升。

Ce 异常 (Ce_{anom} , 采用北美页岩标准化, Girard and Lécuyer, 2002), Ce/La 、 Ni/Co 、 U/Th 、 V/Cr (王成善等, 1999)、 V/(V+Ni) (Hatch and Leventhal, 1992) 是判别沉积环境氧化还原条件的良好指标。变价元素 Mo 和 Mn 的富集往往受水体含氧量控制 (Calvert and Pedersen, 1993), 也可以指示环境氧化还原程度的变化。这些指标对判别不同类型沉积环境的氧化还原性各有利弊, 单独使用时不一定准确, 必须综合考虑 (Riquier *et al.*, 2006)。

尽管所采用的不同氧化还原指标对水体缺氧程度显示结果不一样, 但其总体变化趋势均表现出高度一致性 (图 2); LKW 时期水体氧含量较正常期并未出现明显下降, 而 UKW 时期水体还原性剧增。徐冉等 (2006, 2008) 结合镜下化石薄片和地球化学分析认为桂林地区台地相 LKW 层位最多仅为弱贫氧环境, 不存在缺氧现象, 而 UKW 时期, 水体还原性显著增强, 可以达到厌氧条件。Bond *et al.* (2004) 对

位于德国、法国、波兰和奥地利的 F-F 剖面进行了对比后也认为只有位于 *Lingui-formis* 带顶部的 UKW 缺氧事件具有全球一致性, 而 LKW 时期很多地方并未出现缺氧, 有些地区水体含氧量甚至有所增加 (例如 La Serre 和 Kowala 地区, Bond *et al.*, 2004)。造成这种现象的原因可能是由于 LKW 缺氧事件是生产力上升耗氧所致, UKW 缺氧事件则是底层缺氧水体上涌扩散形成 (Riquier *et al.*, 2006), 从而导致了两次缺氧事件在程度和分布范围上差别甚大。

F-F 之交碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 在全球范围内表现为两次明显正偏, 一次出现在上 *Rhenana* 带底部, 对应 LKW 事件, 另一次出现在 *Lingui-formis* 带顶部, 对应 UKW 事件 (Joachimski *et al.*, 2002)。与缺氧事件类似, UKW 时期 $\delta^{13}\text{C}$ 正偏幅度一般大于 LKW 时期, 且全球一致性更加明显 (Joachimski *et al.*, 2002; 许冰等, 2003)。碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 正偏是有机碳埋藏增加的结果, 但究竟是生产力上升造成有

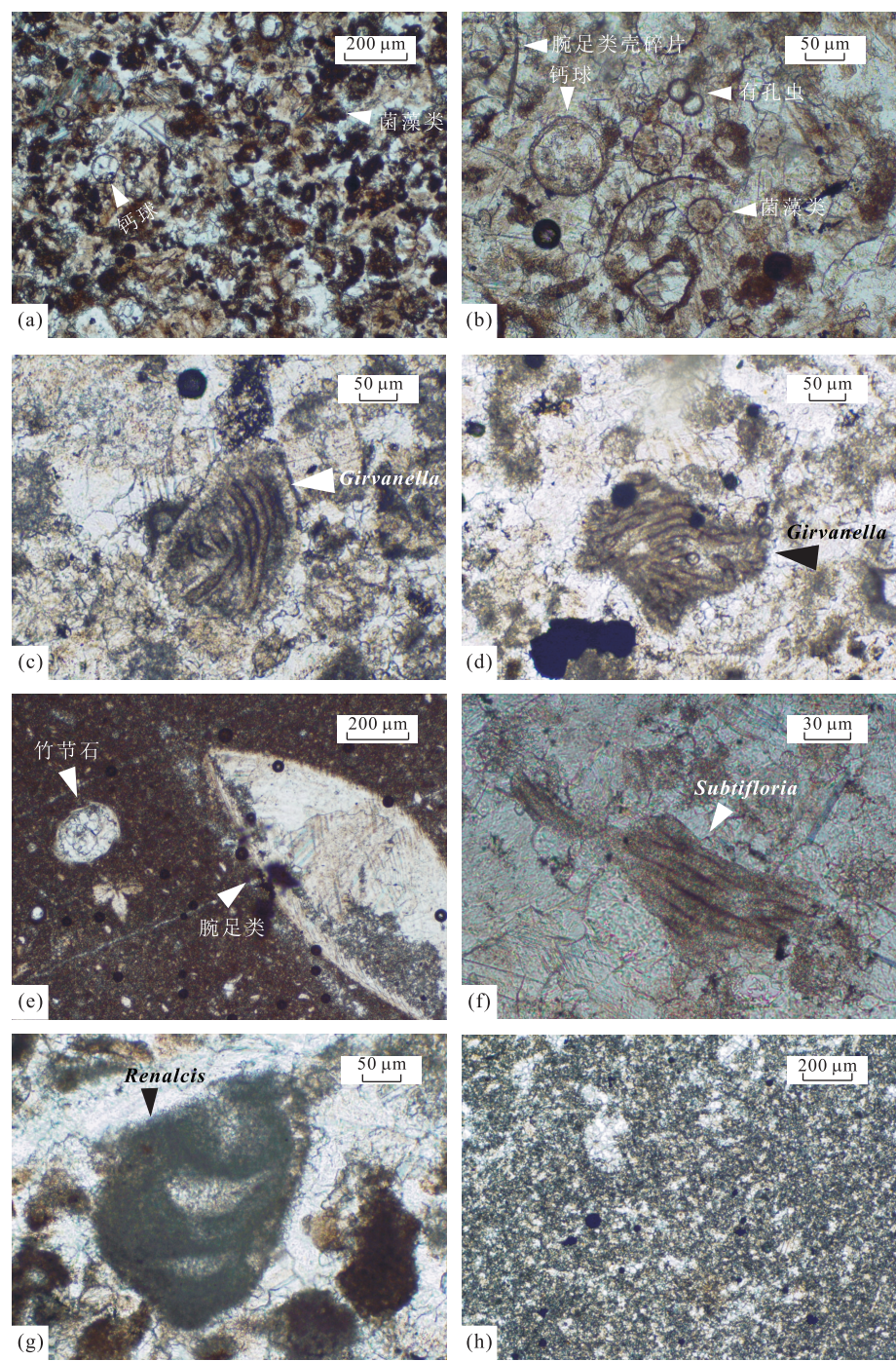


图 3 杨堤剖面菌藻类及后生动物镜下照片

Fig.3 Thin section microscopic analysis of bacteria, algae and metazoans of the Yangdi section, Guilin of South China
a, b. LKW 事件层, 生物较丰富, 以菌藻类、钙球和腕足类为主; c, d. *Girvanella*, 主要分布在 LKW 和 UKW 事件层位; e. 正常期生物主要有腕足类为主, 另有少量竹节石等后生动物; f. *Subtifloria* sp. 主要分布在 UKW 层位中一下部; g. *Renalcis*, 含量较少, 主要分布在 UKW 层位中一下部; h. UKW 层位中一上部极少观察到生物

机碳埋藏速率增加, 还是高保存条件使得有机碳在沉积物中缓慢积累达到量的增加, 仍是 F-F 事件研究中尚未阐明的问

目前一般将 F-F 之交全球性 $\delta^{13}\text{C}$ 正偏的主要原因归结为陆源碎屑输入增加条件下的初级生产力

上升 (Algeo *et al.*, 1995; Joachimski *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2005; Riquier *et al.*, 2006). Kellwasser 事件沉积的黑色页岩和沥青质灰岩 TOC 含量普遍较高, 经生物标志化合物检测主要由菌藻类组成 (龚一鸣等, 2002b). 但高 TOC 与高生产力之间不一定

存在对应关系,也可能是缺氧条件下有机碳埋藏量长时间积累所造成(Copper, 2002; Bond *et al.*, 2004).就杨堤及其附近剖面而言,其 TOC 值虽在 Kellwasser 事件期相对富集,但绝对值较低(杨堤剖面正常期平均 0.07%, UKW 时期平均 0.12%, LKW 时期平均 0.14%, 最大值出现在 UKW 时期为 0.19% (徐冉等, 2006); 桐村剖面 TOC 最大值 $<0.8\%$, 一般 $<0.4\%$ (Xu *et al.*, 2008); 付合、白沙剖面有机质含量平均 0.05% (Chen *et al.*, 2005)), 与欧美等地相差甚远(Kowala 剖面 TOC 为 0.2%~6.4%, 平均 2.0% 左右(Joachimski *et al.*, 2002)).同样的时间跨度下,极低的 TOC 值表明桂林地区 F-F 之交生产力远较欧美等地要低.同时由于 LKW 时期水体含氧量较 UKW 时期高,有机质保存不易,因此实际上整个桂林地区在 LKW 时期生产力可能相较 UKW 时期要高.

模型研究认为,生产力增加对 $\delta^{13}\text{C}$ 正偏的影响时间一般 $<10^5$ a (Holser, 1997; Kump and Arthur, 1999).龚一鸣等(2004)认为杨堤剖面中的层束、层束组及超层束组的沉积驱动机制由天文轨道周期旋回控制, UKW 事件层由 3 个偏心率旋回组成,持续时间约 0.3 Ma; LKW 事件层接近 1 个偏心率旋回,约为 0.1 Ma.因此,杨堤剖面 LKW 时期内的 $\delta^{13}\text{C}$ 小幅正偏时限 $<10^5$ a (图 2),可能主要受控于生产力增加因素. Riquier *et al.* (2006) 对德国 Harz 山的 3 个晚泥盆世剖面(Aeketal, Hühnertal and Kellwasertal)的分析也表明 LKW 时期陆源营养物质输入增多造成生产力上升.

UKW 事件 $\delta^{13}\text{C}$ 正偏持续的时间显然超过了生产力增加所能影响的范围. $\delta^{13}\text{C}$ 从 *Linguiiformis* 带中期开始一直呈增加趋势, UKW 时期正偏幅度变大,最大正偏峰值出现在 Famennian 阶底部(图 2).与欧洲 F-F 剖面类似,多数氧化还原指标的最大正偏峰值出现在 UKW 事件期中部,表明此时水体氧含量大幅降低.从层位上可大致推断, UKW 缺氧事件要早于 $\delta^{13}\text{C}$ 正偏峰值出现时间约 0.1 Ma 以上.尽管 TOC 值在 UKW 时期也相对较富集,但极低的绝对值说明此时浅海生态系统的生产力不高.为了进一步考察陆源风化营养物质对生产力的影响,可以使用 $(\text{Ti}/\text{Ti}_{\text{PAAS}}) \times 100\%$ 来计算沉积物中陆源物质百分含量(Murray and Leinen, 1996).结果表明杨堤剖面 F-F 之交的陆源输入普遍较少, LKW 段相对较高,平均为 5.5%,与正常期(平均 5.8%)相差不大; UKW 段更是主要集中在 3.0% 以下,平均

1.7%,说明此时陆源输入极少,海平面处于较高的水平,这也与其他地区海平面变化基本一致(Johnson *et al.*, 1985; 龚一鸣等, 1997; Bond and Wignall, 2008).由此可见陆源输入在 Kellwasser 事件期、尤其在 UKW 时期实际是下降的,并不会造成生产力大幅增加.因此,缺氧事件才是导致有机碳埋藏量增加并造成 UKW 时期及随后的 Famennian 早期 $\delta^{13}\text{C}$ 大幅正偏的主要原因.

F-F 之交的浅海生态系统是否具有高生产力,仍然值得商榷.值得注意的是,除了对 Kellwasser 事件黑色沉积的生物标志化合物检测表明以菌藻类含量为主之外,至今并无任何对应的能提供高生产力的确切生物类型及丰度变化见诸报道.

现代海洋学研究表明,海洋中所有有机碳最初均来源于初级生产(焦念志和肖天, 1995),即表层海水中生物通过光合作用将溶解无机碳(DIC)合成有机碳,单位面积内的合成量称为初级生产力(Barnola *et al.*, 1987; Raynaud *et al.*, 1992).初级生产力并不是简单的在生态系统中向上一营养级单向流动,有相当一部分在通过被摄食进入后生动物食物网之前就被异养细菌所消耗.异养细菌通过消费初级生产力进行新陈代谢,同时也会形成有机碳(也称“微生物二次生产”(Fuhrman and Azam, 1980)).因此,能够进入后生动物食物网并向生态系统上层传递的只有一部分初级生产力和异养细菌产生的二次生产力(苏纪兰等, 2001).光合微生物与异养细菌之间构成了微食物网(microbial food loop)循环,筑成整个生态系统的基底.

相对现代海洋,古生代海洋的生产力情况显得较为复杂.由于受自身物质组成、海洋化学条件和后生动物压力等影响,菌藻类微生物实体通常很难完整保存下来(Riding and Liang, 2005; Riding, 2006),少部分可以钙化的菌藻类往往又在沉积成岩过程中破碎变为泥晶(Pratt, 2001).因此无法有效对古生代海洋中微食物网的组成、生产力类型进行分析,只能通过生物化石组合、有机碳含量、类脂物和微量元素等指标进行定性或半定量研究.

现代海洋中发现 Ba_{bio} 通量与生产力之间存在正相关联系(Goldberg and Arrhenius, 1958; MacManus *et al.*, 1998; Klump *et al.*, 2000),且 Ba_{bio} 具有在后期成岩作用下受影响程度较小且保存率较高等优点(Dymond *et al.*, 1992),可以有效地反映海洋生产力的变化(严德天等, 2009).同时,由于杨堤剖面 Ba_{bio} 与 Al_{bio} 、 Si_{bio} 等具有类似的变化趋势,说明

可能的热液活动对该地区生物成因 Ba 未产生明显影响,可以用做生产力指标。

Al 是地壳中含量丰富的元素之一,一般认为沉积物中的 Al 主要是由陆源碎屑输入(Saito *et al.*, 1992)。“过剩”Al,即 Al_{bio} ,是由海水中溶解态 Al 被生源颗粒或生源颗粒降解后的碎屑从海水中吸附清除所产生(Murray and Leinen, 1996),主要发生在上层水体且与生源颗粒类型无关(Orians and Bruland, 1986),清除强度是生产力和颗粒物通量的函数(Honeyman *et al.*, 1988; Narvekar and Singbal, 1993)。因此沉积物中的 Al_{bio} 可以反映表层海水生产力变化(任景玲等, 2005)。

Si 的富集除了受陆源碎屑影响之外,主要与喜 Si 生物有关(Riquier *et al.*, 2006),同样可以用扣除陆源影响的 Si_{bio} 来表征喜 Si 生物生产力变化。高 Si_{bio} 可能主要来源于放射虫和硅质海绵(Pujol *et al.*, 2006)。必须注意的是,从原理上看, Ba_{bio} 、 Si_{bio} 和 Al_{bio} 所反映的生产力应是生态系统生物量的体现而非初级生产力。

作为杨堤剖面生产力指标的 Ba_{bio} 、 Si_{bio} 和 Al_{bio} 都在 Kellwasser 事件时期表现出不同程度的亏损。LKW 时期, Ba_{bio} 表现出小幅增加,与 $\delta^{13}C$ 正偏相对应,考虑到 Ba 在含氧量减少条件下可能会流失(Riquier *et al.*, 2006), LKW 段 Ba_{bio} 的小幅增加可能对应相对较高的生产力。 Si_{bio} 是喜 Si 生物生产力的体现,如放射虫、硅质海绵等。Zhang *et al.* (2008) 总结了桂南钦州白垩地区 F-F 之交盆地相硅质岩中放射虫变化情况,发现上 *Rhenana* 带——*Linguiformis* 带底部放射虫较繁盛。因此, LKW 时期 Si_{bio} 偏小可能是由于古地理位置差异,碳酸盐台地附近水深相对较浅, Si 质生物尤其是放射虫类数量较少造成的,并不一定说明整个生态系统生产力下降。正常期 Si_{bio} 增大可能是海平面逐渐上升,放射虫等数量增加的结果。 Al_{bio} 相对正常期没有明显变化说明此时海水表层生物碎屑颗粒含量没有减少,即生物量没有明显下降。镜下观察也显示,杨堤剖面 LKW 层位中生物含量较丰富,以菌藻类为主,还有少量腕足类等后生动物存在(图 3)。因此 LKW 事件在桂林地区可能并未对浅海生态系统造成太大影响,生产力相对较高。 $\delta^{13}C$ 在 LKW 时期的正偏应该是由生产力上升引起,但埋藏环境不如 UKW 时期具备高保存条件,使得沉积有机碳未能有效保存,导致 $\delta^{13}C$ 只出现小幅正偏。

UKW 中期开始 Ba_{bio} 、 Si_{bio} 和 Al_{bio} 均表现出明

显亏损。考虑到此时相对严重的缺氧环境,生物成因 Ba 并不一定能准确判断生产力变化。但 Si_{bio} 和 Al_{bio} 的突降,至少表明生源碎屑颗粒物大量减少,预示着生物量的锐减。区域上来看,在桂南白垩 *Linguiformis* 带顶部,即相当于 UKW 层位上的放射虫数量也出现大幅下降,并一直持续到法门期下 *Triangularis* 带(Zhang *et al.*, 2008),与 Si_{bio} 下降可以对应。镜下观察也表明此时的生物含量相对正常层位变得稀少(图 3)与 Al_{bio} 下降表现一致。结合 UKW 事件期海平面快速上升和氧含量大幅下降的事实,此时浅海生物的生存环境可能远比 LKW 事件时期更加恶劣。因此, UKW 事件对浅海生态系统的影响要远远超过 LKW 事件,导致生产力出现明显下降。这一时期 $\delta^{13}C$ 的正偏和 TOC 偏高应主要是由于埋藏有机碳在沉积环境偏还原性、保存条件较好的情况下缓慢积累所致,而非高生产力的体现。

杨堤剖面的 TOC、生物成因 Ba、Si 和 Al 的变化趋势都表明 F-F 之交该地区生产力总体较低, UKW 时期下降最严重。但这些指标反映的主要是以生物碎屑颗粒物形式表现出的“最终生产力”,即经过生态系统传递并最终保存在沉积物中的有机碳变化情况,是包括了后生动物和原生动物的生物量的体现,与代表生态系统底层的初级生产力是 2 个不同的概念。

以光合作用为主的菌藻类生物可以代表海洋主要初级生产力,它们的繁盛被认为是导致 F-F 大灭绝的原因之一(龚一鸣等, 2005; 徐冉等, 2006)。晚泥盆世陆地森林植被的发育导致地表径流所含生物化学风化产物增加(Algeo *et al.*, 1995),从而使海洋从寡营养型转变为富营养型(Martin, 1996),低等菌藻类生物迅速繁盛,甚至引发赤潮(龚一鸣等, 2002a)。因此,晚泥盆世浅海生态系的初级生产力被认为普遍较高。波兰 Kowala 剖面 F-F 之交两次 Kellwasser 事件沉积物中检测到藿烷含量增加、同时镜质体和藻类化合物在总有机碳中所占比重下降(Joachimski *et al.*, 2001),表明原核生物所占比重增加,Joachimski *et al.* (2001) 认为是 Kellwasser 事件时期初级生产力增加的证据,对应黑色沉积物中的 TOC 主要由其提供。但 Kowala 是盆地相剖面, F-F 之交海平面上升,陆源碎屑输入明显减少(Pujol *et al.*, 2006)。现代海洋学研究证明,陆源碎屑颗粒带来的有机碳是异养细菌进行新陈代谢和二次生产的除了初级生产力之外的重要营养源,且其含量与异养细菌对初级生产力的消费强度成反比(焦念

志和肖天, 1995). Kowala 地区在 F-F 之交陆源输入相对正常期减少的情况下, 异养细菌理应更加依赖从初级生产力中获取有机碳, 对初级生产力的消费强度也比正常期大. 因此, Kowala 剖面的 Kellwasser 事件沉积的高 TOC 可能并不一定完全由初级生产力组成, 异养细菌二次生产也占较大比重. 此外, Joachimski *et al.* (2001) 并未证实 Kellwasser 黑色页岩或沥青质灰岩具有较快的沉积速率, 因此, 其较高的 TOC 含量也有可能是在初级生产力和二次生产力都不高的情况下积累埋藏而成.

杨堤剖面岩石薄片镜下统计分析发现底栖蓝细菌 *Girvanella* 和腕足类在丰度上存在某种耦合关系 (徐冉等, 2008). 由于杨堤剖面中生物种类单调, 数量较少, 其他类型后生动物和菌藻类不多, 因此腕足类和 *Girvanella* 可以分别作为生态系统中宏体后生动物与低等光合菌藻类的代表, 分别体现了系统最终生产力和初级生产力的变化、保存情况. 正常期腕足类丰度相对较高, 同时 Ba_{bio} 、 Si_{bio} 和 Al_{bio} 所表征的最终生产力也相对较高. 此时的陆源输入相对 Kellwasser 事件时期多, 异养细菌除了利用光合作用形成的初级生产力进行新陈代谢之外, 还可以利用陆源颗粒中的有机碳完成新陈代谢和二次生产. 异养细菌对初级生产力的依赖减少, 使得初级生产力通过摄食进入后生动物食物网增多, 最终以生物碎屑颗粒的形式保留下来, 被 Ba_{bio} 、 Si_{bio} 和 Al_{bio} 所记录, 成为最终生产力. 由于正常期生态系统比大灭绝时期复杂, 食物网传输节点相对较多, 大部分生产力被生物作为维持生命活动能量消耗, 且水体中氧含量也比灭绝期高, 因此保存在沉积物中的有机碳反而较低.

Kellwasser 事件期, 腕足类丰度下降, *Girvanella* 相对丰度则有所增长, 尤其是 UKW 时期, 此时腕足类几乎消失不见. 由于后生动物摄食压力减弱, Kellwasser 事件时期 *Girvanella* 丰度上升, 预示着初级生产力有所增加. 但与 Kowala 地区类似, 由于 Frasnian 末期海平面上升, 陆源颗粒减少, 异养细菌对初级生产力的消耗必然也随之大幅增加, 能够最终保留的主要是剩余的初级生产力和异养细菌二次生产产物. 但由于生态系统中后生动物消费者数量减少, 在食物网中传递节点远少于正常期, 且在缺氧环境下有机碳保存环境也远好于正常期, 因此 Kellwasser 时期广泛分布的黑色页岩或沥青质灰岩中可以保存大量有机碳.

总体而言, 无论是腕足类还是 *Girvanella* 的丰

度都很小, 似乎无法与高生产力相联系. 更重要的是, Frasnian 末期并未发现有一定规模的微生物岩或微生物建造, 反而是 Famennian 早期有大量的报道 (Shen and Webb, 2004; 沈建伟和毛家仁, 2005), 使得菌藻类生物更像是机会生物而非导致灭绝和提供高生产力的因素. 因此, F-F 之交的海洋中是否存在高级生产力仍需要进一步的证据.

5 结论

综合各项数据分析, 杨堤剖面 F-F 之交浅海生态系统最终生产力和初级生产力都较低. 2 次 Kellwasser 事件的环境和生产力组成具有不同特点: LKW 事件期此地并未出现缺氧环境, 生产力相对正常期未受影响, 甚至有可能上升, 导致此时的 $\delta^{13}C$ 正偏, 其组成以光合作用菌藻类的初级生产力和以腕足类等后生动物为代表的生态系统最终生产力为主. UKW 事件期海平面快速上升, 陆源碎屑物输入减少, 氧化还原界面随海平面上升, 水体底层变得缺氧, 生产力组成以初级生产力为主, 异养细菌二次生产力可能也是重要组成部分, 后生动物为代表的生态系统最终生产力大幅下降. 这种缺乏后生动物消耗及还原性的沉积环境使得有机碳埋藏量可以缓慢增加, $\delta^{13}C$ 在低生产力条件下正偏幅度反而远大于 LKW 时期.

References

- Algeo, T. J., Berner, R. A., Maynard, J. B., et al., 1995. Late Devonian Oceanic Anoxic Events and Biotic Crises: "Rooted" in the Evolution of Vascular Land Plants? *GSA Today*, 5(3): 63–66.
- Algeo, T. J., Maynard, J. B., 2004. Trace-Element Behavior and Redox Facies in Core Shales of Upper Pennsylvanian Kansas-Type Cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3–4): 289–318. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.12.009
- Bai, S. L., 1998. Chemo-Biostratigraphic Study on the Devonian Frasnian-Famennian Event. *Acta Scientiarum Naturalium, Universitatis Pekinensis*, 34(2–3): 363–369 (in Chinese with English abstract).
- Barnola, J. M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S., et al., 1987. Vostok Ice Core Provides 160 000-Year Record of Atmospheric CO_2 . *Nature*, 329(6138): 408–414. doi:10.1038/329408a0
- Beton, M. J., 1995. Diversification and Extinction in the History of Life. *Science*, 268(5207): 52–58. doi:10.1126/sci-

- ence.7701342
- Beton, M. J., Storrs, G. W., 1994. Testing the Quality of the Fossil Record; Paleontological Knowledge is Improving. *Geology*, 22 (2): 111 — 114. doi: 10.1130/00917613(1994)022<0111:TTQOTF>2.3.CO;2
- Bishop, J. K. B., 1988. The Barite-Opal-Organic Carbon Association in Oceanic Particulate Matter. *Nature*, 332 (6162): 341 — 343. doi: 10.1038/332341a0
- Bond, D., Wignall, P. B., 2008. The Role of Sea-Level Change and Marine Anoxia in the Frasnian-Famennian (Late Devonian) Mass Extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 263(3—4): 107 — 118. doi: 10.1016/j.palaeo.2008.02.015
- Bond, D., Wignall, P. B., Racki, G., 2004. Extent and Duration of Marine Anoxia during the Frasnian-Famennian (Late Devonian) Mass Extinction in Poland, Germany, Austria and France. *Geological Magazine*, 141(2): 173 — 193. doi: 10.1017/S0016756804008866
- Buggisch, W., 1991. The Global Frasnian-Famennian Kellwasser Event. *Gelologische Rundschau*, 80(1): 49 — 72. doi: 10.1007/BF01828767
- Calvert, S. E., Pedersen, T. F., 1993. Geochemistry of Recent Oxidic and Anoxic Marine Sediments: Implications for the Geological Record. *Marine Geology*, 113(1—2): 67 — 88. doi: 10.1016/0025—3227(93)90150—T
- Casier, J. G., Lethiers, F., Baudin, F., 1999. Ostracods, Organic Matter and Anoxic Events Associated with the Frasnian-Famennian Boundary in the Schmidt Quarry (Germany). *Geobios*, 32(6): 869 — 881. doi: 10.1016/S0016—6995(99)80869—9
- Chen, D. Z., Qing, H. R., Li, R. W., 2005. The Late Devonian Frasnian-Famennian (F/F) Biotic Crisis: Insights from $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotopic Systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1—2): 151 — 166. doi: 10.1016/j.epsl.2005.03.018
- Chen, D. Z., Qing, H. R., Yan, X., et al., 2006. Hydrothermal Venting and Basin Evolution (Devonian, South China): Constraints from Rare Earth Element Geochemistry of Chert. *Sedimentary Geology*, 183(3—4): 203 — 216. doi: 10.1016/j.sedgeo.2005.09.020
- Chen, D. Z., Tucker, M. E., 2003. The Frasnian-Famennian Mass Extinction: Insights from High-Resolution Sequence Stratigraphy and Cyclostratigraphy in South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 193(1): 87 — 111. doi: 10.1016/S0031—0182(02)00716—2
- Chen, D. Z., Tucker, M. E., Shen, Y. A., et al., 2002. Carbon Isotope Excursions and Sea-Level Change: Implications for the Frasnian-Famennian Biotic Crisis. *Journal of the Geological Society*, 159(6): 623 — 626. doi: 10.1144/0016—764902—027
- Chen, X., Boucot, A. J., Ruan, Y. P., et al., 1997. Correlation between Geologically Marked Climatic Changes and Extinctions. *Earth Science Frontiers*, 4(3—4): 123 — 128 (in Chinese with English abstract).
- Copper, P., 2002. Reef Development at the Frasnian/Famennian Mass Extinction Boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(1—3): 27 — 65. doi: 10.1016/S0031—0182(01)00472—2
- Du, Y. S., Gong, Y. M., Zeng, X. W., et al., 2008. Devonian Frasnian-Famennian Transitional Event Deposits of Guangxi, South China and Their Possible Tsunami Origin. *Science in China (Series D)*, 38(12): 1504 — 1513 (in Chinese).
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., et al., 1992. Barium in Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy for Paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7(2): 163 — 181. doi: 10.1029/92PA00181
- Fuhrman, J. A., Azam, F., 1980. Bacterioplankton Secondary Production Estimates for Coastal Waters of British Columbia, Antarctica, and California. *Applied and Environmental Microbiology*, 39(6): 1085 — 1095.
- Girard, C., Lécuyer, C., 2002. Variations in Ce Anomalies of Conodonts through the Frasnian/Famennian Boundary of Poland (Kowala—Holy Cross Mountains): Implications for the Redox State of Seawater and Biodiversity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(1—3): 299 — 311. doi: 10.1016/S0031—0182(01)00482—5
- Goddéris, Y., Joachimski, M. M., 2004. Global Change in the Late Devonian: Modelling the Frasnian-Famennian Short-Term Carbon Isotope Excursions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 202(3—4): 309 — 329. doi: 10.1016/S0031—0182(03)00641—2
- Goldberg, E. D., Arrhenius, G. O. S., 1958. Chemistry of Pacific Pelagic Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13(2—3): 153 — 212. doi: 10.1016/0016—7037(58)90046—2
- Gong, Y. M., Li, B. H., Si, Y. L., et al., 2002a. Late Devonian Red Tide and Mass Extinction. *Chinese Science Bulletin*, 47(7): 554 — 560 (in Chinese).
- Gong, Y. M., Li, B. H., Wu, Y., 2002b. Molecule-Stratigraphic Research in Devonian Frasnian-Famennian Transition. *Progress in Natural Science*, 12(3): 292 — 297 (in Chinese).
- Gong, Y. M., Li, B. H., Wu, Y., 2002c. An Integrated Study of

- Carbon Isotope and Molecular Stratigraphy in the Frasnian-Famennian Transition of Guangxi, South China. *Earth Science Frontiers*, 9(3): 151–160 (in Chinese with English abstract).
- Gong, Y. M., Wu, Y., Du, Y. S., et al., 1997. The Devonian Sea-Level Change Rhythms in South China and Coupling Relationships of the Spheres of the Earth. *Acta Geologica Sinica*, 71(3): 212–226 (in Chinese with English abstract).
- Gong, Y. M., Xu, R., Tang, Z. D., et al., 2004. The Upper Devonian Orbital Cyclostratigraphy and Numerical Dating Conodont Zones from Guangxi, South China. *Science in China (Series D)*, 34(7): 635–643 (in Chinese with English abstract).
- Gong, Y. M., Xu, R., Tang, Z. D., et al., 2005. Relationships between Bacterial-Algal Proliferating and Mass Extinction in the Late Devonian Frasnian-Famennian Transition: Enlightening from Carbon Isotopes and Molecular Fossils. *Science in China (Series D)*, 35(2): 140–148 (in Chinese with English abstract).
- Gu, Z. Y., Xu, B., Liu, Q., et al., 2004. Carbon Isotope Records from the Upper Devonian in Guilin, South China for Perturbations in the Global Carbon Cycle. In: Rong, J. Y., Fang, Z. J., eds., *Mass Extinction and Recovery, Evidence from the Palaeozoic and Triassic of South China*. University of Science and Technology of China Press, Hefei, 457–472 (in Chinese).
- Hatch, J. R., Leventhal, J. S., 1992. Relationship between Inferred Redox Potential of the Depositional Environment and Geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A.. *Chemical Geology*, 99(1–3): 65–82. doi: 10.1016/0009–2541(92)90031–Y
- Holser, W. T., 1997. Geochemical Events Documented in Inorganic Carbon Isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132(1–4): 173–182. doi: 10.1016/S0031–0182(97)00070–9
- Honeyman, B. D., Balistrieri, L. S., Murray, J. W., 1988. Oceanic Trace Metal Scavenging: The Importance of Particle Concentration. *Deep Sea Research Part A*, 35(2): 227–246. doi: 10.1016/0198–0149(88)90038–6
- House, M. R., 1985. Correlation of Mid-Palaeozoic Ammonoid Evolutionary Events with Global Sedimentary Perturbations. *Nature*, 313(5997): 17–22. doi: 10.1038/313017a0
- Hu, C. Y., Pan, H. X., Ma, Z. W., et al., 2007. Iron Abundance in the Marine Carbonate as a Proxy of the Paleo-Productivity in Hydrocarbon Source Rocks. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(6): 755–758 (in Chinese with English abstract).
- Ji, Q., 1991. Conodont Biostratigraphy and Mass Extinction Event near the Frasnian-Famennian Boundary in South China. *Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences*, 23: 115–127 (in Chinese with English abstract).
- Ji, Q., 1994. On the Frasnian-Famennian Extinction Event in South China as Viewed in the Light of Conodont Study. In: The Stratigraphy and Palaeontology editorial board of Chinese Academy of Geological Sciences, ed., *Professional Papers of Stratigraphy and Palaeontology* (No. 24). Geological Publishing House, Beijing, 79–104 (in Chinese with English abstract).
- Jiao, N. Z., Xiao, T., 1995. Microbial Secondary Productivity in the Area of Jiaozhou Bay. *Chinese Science Bulletin*, 40(9): 829–832 (in Chinese).
- Joachimski, M. M., Buggisch, W., 1993. Anoxic Events in the Late Frasnian—Causes of the Frasnian-Famennian Faunal Crisis? *Geology*, 21(8): 675–678. doi: 10.1130/0091–7613(1993)021
- Joachimski, M. M., Ostertag-Henning, C., Pancost, R. D., et al., 2001. Water Column Anoxia, Enhanced Productivity and Concomitant Changes in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ across the Frasnian-Famennian Boundary (Kowala—Holy Cross Mountains/Poland). *Chemical Geology*, 175(1–2): 109–131. doi: 10.1016/S0009–2541(00)00365–X
- Joachimski, M. M., Pancost, R. D., Freeman, K. H., et al., 2002. Carbon Isotope Geochemistry of the Frasnian-Famennian Transition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(1–3): 91–109. doi: 10.1016/S0031–0182(01)00474–6
- Johnson, J. G., Klapper, G., Sandberg, C. A., 1985. Devonian Eustatic Fluctuations in Euramerica. *GSA Bulletin*, 96(5): 567–587. doi: 10.1130/0016–7606(1985)96<567:DEFIE>2.0.CO;2
- Klump, J., Hebbeln, D., Wefer, G., 2000. The Impact of Sediment Provenance on Barium-Based Productivity Estimates. *Marine Geology*, 169(3–4): 259–271. doi: 10.1016/S0025–3227(00)00092–X
- Kump, L. R., Arthur, M. A., 1999. Interpreting Carbon-Isotope Excursions: Carbonates and Organic Matter. *Chemical Geology*, 161(1–3): 181–198. doi: 10.1016/S0009–2541(99)00086–8
- Liao, W. H., 2002. Biotic Recovery from the Late Devonian F-F Mass Extinction Event in China. *Science in China (Series D)*, 45(4): 380–384. doi: 10.1360/02yd9039
- Liao, W. H., 2004. Biotic Recoveries from the Late Devonian

- Frasnian-Famennian Mass Extinction Event in South China. In: Rong, J. Y., Fang, Z. J., eds., Mass Extinction and Recovery, Evidence from the Palaeozoic and Triassic of South China. University of Science and Technology of China Press, Hefei, 437—456 (in Chinese).
- Ma, X. P., 2004. The Frasnian-Famennian Mass Extinction and Related Sedimentological-Geochemical Events—Evidences from South China. In: Rong, J. Y., Fang, Z. J., eds., Mass Extinction and Recovery, Evidence from the Palaeozoic and Triassic of South China. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2004, 409—436 (in Chinese).
- MacManus, J., Berelson, W. M., Klinkhammer, G. P., et al., 1998. Geochemistry of Barium in Marine Sediments: Implications for Its Use as a Paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(21—22): 3453—3473. doi: 10.1016/S0016—7037(98)00248—8
- Martin, R. E., 1996. Secular Increase in Nutrient Levels through the Phanerozoic: Implications for Productivity, Biomass, and Diversity of the Marine Biosphere. *Palaaios*, 11(3): 209—219.
- McLaren, D. J., 1970. Presidential Address: Time, Life, and Boundaries. *Journal of Paleontology*, 44(5): 801—815.
- Murray, R. W., Leinen, M., 1996. Scavenged Excess Aluminum and Its Relationship to Bulk Titanium in Biogenic Sediment from the Central Equatorial Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20): 3869—3878. doi: 10.1016/0016—7037(96)00236—0
- Narvekar, P. V., Singbal, S. Y. S., 1993. Dissolved Aluminum in the Surface Microlayer of the Eastern Arabian Sea. *Marine Chemistry*, 42(2): 85—94. doi: 10.1016/0304—4203(93)90239—K
- Orians, K. J., Bruland, K. W., 1986. The Biogeochemistry of Aluminum in the Pacific Ocean. *Earth Planetary Science Letters*, 78(4): 397—410. doi: 10.1016/0012—821X(86)90006—3
- Pratt, B. R., 2001. Calcification of Cyanobacterial Filaments; *Girvanella* and the Origin of Lower Paleozoic Lime Mud. *Geology*, 29(9): 763—766. doi: 10.1130/0091—7613(2001)029
- Pujol, F., Berner, Z., Stüben, D., 2006. Palaeoenvironmental Changes at the Frasnian/Famennian Boundary in Key European Sections: Chemostratigraphic Constraints. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240(1—2): 120—145. doi: 10.1016/j.palaeo.2006.03.055
- Racki, G., 1998. Frasnian-Famennian Biotic Crisis: Undervalued Tectonic Control? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 141(3—4): 177—198. doi: 10.1016/S0031—0182(98)00059—5
- Raup, D. M., Sepkoski Jr, J. J., 1982. Mass Extinctions in the Marine Fossil Record. *Science*, 215(4539): 1501—1503. doi: 10.1126/science.215.4539.1501
- Raynaud, D., Barnola, J. M., Chappellaz J., et al., 1992. Glacial-Interglacial Evolution of Greenhouse Gases as Inferred from Ice Core Analysis: A Review of Recent Results. *Quaternary Science Reviews*, 11(4): 381—386. doi: 10.1016/0277—3791(92)90020—9
- Ren, J. L., Zhang, J., Liu, S. M., 2005. A Review on Aluminum to Titanium Ratio as a Geochemical Proxy to Reconstruct Paleoproductivity. *Advance in Earth Science*, 20(12): 1314—1320 (in Chinese with English abstract).
- Riding, R., 2006. Microbial Carbonate Abundance Compared with Fluctuations in Metazoan Diversity over Geological Time. *Sedimentary Geology*, 185(3—4): 229—238. doi: 10.1016/j.sedgeo.2005.12.015
- Riding, R., Liang, L. Y., 2005. Geobiology of Microbial Carbonates: Metazoan and Seawater Saturation State Influences on Secular Trends during the Phanerozoic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219(1—2): 101—115. doi: 10.1016/j.palaeo.2004.11.018
- Riquier, L., Tribouillard, N., Averbuch, O., et al., 2006. The Late Frasnian Kellwasser Horizons of the Harz Mountains (Germany): Two Oxygen-Deficient Periods Resulting from Different Mechanisms. *Chemical Geology*, 233(1—2): 137—155. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.021
- Saito, C., Noriki, S., Tsunogai, S., 1992. Particulate Flux of Al, a Component of Land Origin, in the Western North Pacific. *Deep Sea Research Part A*, 39(7—8): 1315—1327. doi: 10.1016/0198—0149(92)90071—Z
- Schmitz, B., 1987. Barium, Equatorial High Productivity, and the Northward Wandering of the Indian Continent. *Paleoceanography*, 2(1): 63—77. doi: 10.1029/PA002i001p00063
- Sepkoski Jr, J. J., 1986. Phanerozoic Overview of Mass Extinctions. In: Jablonski, D., Raup, D. M., eds., Patterns and Processes in the History of Life. Springer, Berlin, 277—295.
- Sepkoski Jr, J. J., 1993. Ten Years in the Library: New Data Confirm Paleontological Patterns. *Paleontology*, 19(1): 43—51.
- Shen, J. W., Mao, J. R., 2005. Middle and Late Devonian Microbial Carbonates, Reefs and Mounds in Guilin, South China and Their Sequence Stratigraphic, Paleoenvironmental and Paleoclimatic Significance. *Science in China (Series D)*, 35(7): 627—637 (in Chinese).
- Shen, J. W., Webb, G. E., 2004. Famennian (Upper Devonian)

- Calcimicrobial (*Renalcis*) Reef at Miaomen, Guilin, Guangxi, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 204 (3–4): 373–394. doi: 10.1016/S0031-0182(03)00737-5
- Su, J. L., Li, Y., Wang, Q., 2001. Some Important Research Topics for China in Ocean Sciences in the Early 21st Century. *Advance in Earth Science*, 16 (5): 658–663 (in Chinese with English abstract).
- Tenger, Liu, W. H., Xu, Y. C., et al., 2005. Correlative Study on Parameters of Inorganic Geochemistry and Hydrocarbon Source Rocks Formative Environment. *Advance in Earth Science*, 20 (2): 193–200 (in Chinese with English abstract).
- Wang, C. S., Hu, X. M., Li, X. H., 1999. Dissolved Oxygen in Palaeo-Ocean: Anoxic Events and High-Oxic Problems. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 19 (3): 39–47 (in Chinese with English abstract).
- Wang, C. Y., Ziegler, W., 2002. The Frasnian-Famennian Conodont Mass Extinction and Recovery in South China. *Senckenbergiana Lethaea*, 82 (2): 463–493. doi: 10.1007/BF03042948
- Wang, J. H., Ma, X. P., 2003. Restudy of Two Rhynchonellid Brachiopod Species from the Upper Devonian (Frasnian), Central Hunan, China. *Geoscience*, 17 (3): 251–258 (in Chinese with English abstract).
- Wu, Y., Gong, Y. M., Du, Y. S., 1997. Devonian Sequence Stratigraphy and Sea Level Change of South China. China University of Geosciences Press, Wuhan, 20–57 (in Chinese).
- Xie, S. C., Yin, H. F., Xie, X. N., et al., 2007. On the Geobiological Evaluation of Hydrocarbon Source Rocks. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32 (6): 727–740 (in Chinese with English abstract).
- Xu, B., Gu, Z. Y., Han, J. T., et al., 2008. Environmental Changes during Frasnian-Famennian Transition in South China: A Multiproxy Approach. *Journal of Geophysical Research*, 113 (G4): G04033. doi: 10.1029/2007JG000450
- Xu, B., Gu, Z. Y., Hu, B., et al., 2004. The Pattern of Variations in Carbon Isotope of the Frasnian-Famennian Limestone Sequences in Guangxi, Southern China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 22 (4): 603–608 (in Chinese with English abstract).
- Xu, B., Gu, Z. Y., Liu, Q., et al., 2003. Carbon Isotopic Record from Upper Devonian Carbonates at Dongcun in Guilin, Southern China, Supporting the Worldwide Pattern of Carbon Isotope Excursions during Frasnian-Famennian Transition. *Chinese Science Bulletin*, 48 (8): 856–862 (in Chinese).
- Xu, R., Gong, Y. M., Tang, Z. D., 2006. Blooming of Bacteria and Algae: Possible Killer of Devonian Frasnian-Famennian Mass Extinction? *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31 (6): 787–797 (in Chinese with English abstract).
- Xu, R., Gong, Y. M., Zeng, J. W., 2008. Coupling Relationships between Brachiopods and *Girvanella* during the Late Devonian F-F Transition in Guilin, South China. *Science in China (Series D)*, 38 (12): 1514–1520 (in Chinese).
- Yan, D. T., Wang, J. G., Wang, Z. Z., 2009. Biogenetic Barium Distribution from the Upper Ordovician to Lower Silurian in the Yangtze Area and Its Significance to Paleoproductivity. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science)*, 24 (4): 16–19 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, J. W., Xu, R., Gong, Y. M., 2011. Hydrothermal Activities and Seawater Acidification in the Late Devonian F-F Transition: Evidence from Geochemistry of Rare Earth Elements. *Science China Earth Sciences*, 54 (4): 540–549. doi: 10.1007/s11430-011-4171-8
- Zhang, N., Xia, W. C., Dong, Y. X., et al., 2008. Conodonts and Radiolarians from Pelagic Cherts of the Frasnian-Famennian Boundary Interval at Bancheng, Guangxi, China: Global Recognition of the Upper Kellwasser Event. *Marine Micropaleontology*, 67 (1–2): 180–190. doi: 10.1016/j.marmicro.2008.01.011

附中文参考文献

- 白顺良, 1998. 泥盆纪弗拉阶—法门阶事件的化学—生物地层学研究. 北京大学学报(自然科学版), 34 (2–3): 363–369.
- 陈旭, Boucot, A. J., 阮亦萍, 1997. 显生宙全球气候变化与生物绝灭事件的联系. 地学前缘, 4 (3–4): 123–128.
- 杜远生, 龚一鸣, 曾雄伟, 等, 2008. 广西泥盆系弗拉斯—法门期之交的事件沉积及其对小行星碰撞引起的大海啸的启示. 中国科学(D辑), 38 (12): 1504–1513.
- 龚一鸣, 李保华, 司远兰, 等, 2002a. 晚泥盆世赤潮与生物集群绝灭. 科学通报, 47 (7): 554–560.
- 龚一鸣, 李保华, 吴诒, 2002b. 广西泥盆系弗拉阶—法门阶之交分子地层研究. 自然科学进展, 12 (3): 292–297.
- 龚一鸣, 李保华, 吴诒, 2002c. 广西弗拉阶—法门阶之交碳同位素与分子地层对比研究. 地学前缘, 9 (3): 151–160.
- 龚一鸣, 吴诒, 杜远生, 等, 1997. 华南泥盆纪海平面变化节律及圈层耦合关系. 地质学报, 71 (3): 212–226.
- 龚一鸣, 徐冉, 汤中道, 等, 2004. 广西上泥盆统轨道旋回地层与牙形石带的数字定年. 中国科学(D辑), 34 (7): 635–643.

- 龚一鸣,徐冉,汤中道,等,2005.晚泥盆世 F-F 之交菌藻微生物繁荣与集群绝灭的关系:来自碳同位素和分子化石的启示.中国科学(D辑),35(2):140—148.
- 顾兆炎,许冰,刘强,等,2004.华南泥盆纪弗拉期—法门期之交碳酸盐沉积物同位素记录.见:戎嘉余,方宗杰编,生物大绝灭与复苏——来自华南古生代和三叠纪的证据.合肥:中国科技大学出版社,457—472.
- 胡超涌,潘涵香,马仲武,等,2007.海相碳酸盐岩中的铁:烃源岩古生产力评估的新指标.地球科学——中国地质大学学报,32(6):755—758.
- 季强,1991.华南弗拉斯阶—法门阶界线层牙形刺生物地层研究——兼论弗拉斯期—法门期生物绝灭事件.中国地质科学院院报,23:115—127.
- 季强,1994.从牙形类研究论华南弗拉斯阶—法门阶生物灭绝事件.见:中国地质科学院地层古生物论文集编辑委员会编,地层古生物论文集(第24辑).北京:地质出版社,79—104.
- 焦念志,肖天,1995.胶州湾的微生物二次生产力.科学通报,40(9):829—832.
- 廖卫华,2004.华南晚泥盆世弗拉期—法门期之交的生物大灭绝及其后的残存和复苏.见:戎嘉余,方宗杰编,生物大绝灭与复苏——来自华南古生代和三叠纪的证据.合肥:中国科技大学出版社,437—456.
- 马学平,2004.华南泥盆纪弗拉期—法门期之交的生物灭绝及相关沉积—地化事件.见:戎嘉余,方宗杰编,生物大绝灭与复苏——来自华南古生代和三叠纪的证据.合肥:中国科技大学出版社,409—436.
- 任景玲,张经,刘素美,2005.以 Al/Ti 比值为地球化学示踪剂反演海洋古生产力的研究进展.地球科学进展,20(12):1314—1320.
- 沈建伟,毛家仁,2005.桂林中、晚泥盆世微生物碳酸盐沉积、礁和丘及层序地层、古环境和古气候的意义.中国科学(D辑),35(7):627—637.
- 苏纪兰,李炎,王启,2001.我国21世纪初海洋科学研究中的若干重要问题.地球科学进展,16(5):658—663.
- 腾格尔,刘文汇,徐永昌,等,2005.无机地球化学参数与有效烃源岩发育环境的相关研究.地球科学进展,20(2):193—200.
- 王成善,胡修棉,李祥辉,1999.古海洋溶解氧与缺氧和富氧问题研究.海洋地质与第四纪地质,19(3):39—47.
- 王君慧,马学平,2003.湘中上泥盆统弗拉斯阶两腕足动物及其地质意义.现代地质,17(3):251—258.
- 吴诒,龚一鸣,杜远生,1997.华南泥盆纪层序地层及海平面变化.武汉:中国地质大学出版社,20—57.
- 谢树成,殷鸿福,解习农,等,2007.地球生物学方法与海相优质烃源岩形成过程的正演和评价.地球科学——中国地质大学学报,32(6):727—740.
- 许冰,顾兆炎,胡滨,等,2004.广西上泥盆统 F-F 界线碳同位素的变化特征.沉积学报,22(4):603—608.
- 许冰,顾兆炎,刘强,等,2003.广西桂林桐村上泥盆统碳同位素正偏移与全球一致性的记录.科学通报,48(8):856—862.
- 徐冉,龚一鸣,汤中道,2006.菌藻类繁盛:晚泥盆世大灭绝的疑凶? 地球科学——中国地质大学学报,31(6):787—797.
- 徐冉,龚一鸣,曾剑威,2008.华南晚泥盆世弗拉期—法门期之交葛万藻与腕足动物的耦合关系.中国科学(D辑),38(12):1514—1520.
- 严德天,汪建国,王卓卓,2009.扬子地区上奥陶一下志留统生物钡特征及其古生产力意义.西安石油大学学报(自然科学版),24(4):16—19.