doi:10.3799/dqkx.2011.069

腕足化石古温度研究

程红光[1,2],李心清[1],袁洪林[2],王 兵[1,3],程建中[1,3]

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵州贵阳 550002
2. 西北大学大陆动力学国家重点实验室,陕西西安 710069
3. 中国科学院研究生院,北京 100049

摘要: 温度变化研究是理解地球气候系统变化的关键环节之一.通过对海水温度变化的了解,可以系统地了解全球气候演化规律及其驱动机制.由于腕足化石具有保存完好以及分布年限长等优势,提取腕足化石中氧同位素信息进行古生代海水温度变化研究,已成为常用手段,但利用其Mg/Ca比值进行古温度变化的探讨却很少报道.通过对四川龙门山泥盆纪腕足化石中氧同位素以及Fe、Mn、Sr、Mg、Ca等微量元素的提取,结合微体结构观察、阴极发光等实验,在判定腕足化石保存良好的前提下,发现根据腕足化石中Mg/Ca(mmol/mol,下同)比值计算的温度相比氧同位素推算的温度,同生物学、古地理学证据显示的温度更为接近.此结果可能是由于利用氧同位素计算温度时古海水氧同位素未知及其不稳定性造成的.尽管腕足化石Mg/Ca比值温度计同样受海水的盐度以及pH等因素的影响,但计算结果显示,其反演的古温度比较接近真实的温度变化.

关键词: 海洋生物;古温度;气候变化;氧同位素;地球化学.

中图分类号: P632 **文章编号:** 1000-2383(2011)04-0679-08 **收稿日期:** 2010-11-28

The Paleotemperature Study in Brachiopod Shells

CHENG Hong-guang[1,2], LI Xin-qing[1], YUAN Hong-lin[2], WANG Bing[1,3], CHENG Jian-zhong[1,3]

1. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *China*
2. *State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an* 710069, *China*
3. *Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*

Abstract: The study of temperature changes is the key to the understanding of the variations of earth climate system. A systematic study on the global climatic evolution and its driving mechanism facilitates the understanding of temperature variations. Because of the preservation ability and the distribution of brachiopod shells in Paleozoic, it has been regarded as a common method to distill the oxygen isotopic information from brachiopod shells assigned as preserved well to reconstruct temperature changes in ancient seawater. But there were few reports utilizing their Mg/Ca (mmol/mol) ratios to research variations of temparature in ancient seawater. In this study, brachiopod shells collected from Longmen Mountain in Sichuan Province were analyzed for $\delta^{18}O$ and trace elements Mn, Fe, Mg, Sr and Ca. With optical observation, cathodoluminescence and trace elements concentration, brachiopod shells were assigned to be preserved well and those data of oxygen isotope and trace elements were valid. Compared with the temperatures calculated with oxygen isotope thermometer, the temperatures of the Mg/Ca ratio thermometer are more similar with the ones indicated by biological and paleogeographical evidences. It is possibly due to the unknown oxygen isotope in ancient seawater and its instability. Though the Mg/Ca ratios were also affected by the salinity and pH of ancient seawater, the temperatures according to Mg/Ca ratio thermometer in brachiopod shells were similar with those in reality.

Key word: marine biology; paleotemperature; climate change; oxygen isotope; geochemistry.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41003006);省科学技术基金(No. 2009GZ49244);西北大学大陆动力学国家重点实验室开放课题基金(No. 08LCD04).

作者简介: 程红光(1981-),男,助理研究员,博士,主要从事环境地球化学的研究. E-mail:chenghongguang@mails.gyig.ac.cn

古海水温度变化研究，是了解地质历史时期地球气候系统演化的关键环节之一，对认识全球气候演化规律及其驱动因子具有重要意义. 长期以来，国内外学者通过 $\delta^{18}O$、长链不饱和酮分子、Sr/Ca 比值和 Mg/Ca 比值等几种不同的地球化学方法对不同时代的古海水温度进行研究（卢冰等，2001；Zink *et al.*，2001；韦刚健等，2004；陈萍等，2005；Knauth，2005；Korte *et al.*，2005；Steuber and Rauch，2005），其中尤以提取生物化石壳体中稳定同位素 $\delta^{18}O$ 计算海水古温度最为经典（Voigt *et al.*，2003；Makhnach *et al.*，2004；Korte *et al.*，2005）. 该方法成功地反演了地质历史时期不同时代的古海水温度变化，但由于古海水自身的氧同位素未知和海水氧同位素是否恒定等问题，以及 pH 值、盐度等因素的影响，目前利用生物壳体中 $\delta^{18}O$ 值进行古温度变化研究，多数只进行了长期演化趋势的定性或半定量推算，很少进行较为详细的定量研究. 近年来，国内外学者在利用生物壳体中 Mg/Ca、Sr/Ca 比值进行古温度计算上取得了重大突破（Eggins *et al.*，2003；韦刚健等，2004；陈萍等，2005；Steuber and Rauch，2005；McArthur *et al.*，2007），通过对有孔虫、珊瑚、双壳以及箭石等生物化石中 Mg/Ca、Sr/Ca 比值信息的提取，成功地反演了三叠纪以来的古海水温度变化，同时结合 $\delta^{18}O$ 同位素温度计对海水自身的 δ^{18} 值和盐度变化进行推算（陈萍等，2005）. 令人遗憾的是，上述生物壳体中 Mg/Ca、Sr/Ca 比值温度计很少涉及到古生代海水温度变化的研究.

研究表明：腕足化石壳体，分布广泛，时代长久而持续，其低镁方解石成分（具有较强的成岩后生作用）被认为是研究古生代环境变化的理想样品之一（Veizer *et al.*，1999；Brand *et al.*，2003）. 20 世纪 80 年代以来，通过对腕足化石壳体同位素信息的提取，成功地建立了寒武纪至今近 6 亿年的 C、O、Sr 同位素演化曲线，并探讨了其影响因素；同时将 Sr 同位素地层曲线广泛地应用到生物地层对比和定年研究. 但是由于古海水自身氧同位素组成未知，利用腕足化石氧同位素对古海水温度估算方面仍然无法进行较为详细的定量研究. 如果腕足化石壳体中 Mg/Ca 比值能用于古海水温度变化的评估，不仅可以成功跨越氧同位素温度计中古海水氧同位素组成缺失的障碍，定量地对古生代海水古温度变化进行研究，更为重要的是可以结合氧同位素温度计对古代海水氧同位素组成、海水的 pH 值以及盐度变化进行综合研究，为碳循环以及全球气候变化等重大研究提供较为详尽的资料. 目前，利用腕足化石壳体中的 Mg/Ca 比值进行古温度研究的报道很少. 仅 England *et al.*（2006）讨论镁和硫在腕足化石壳体中的分布时认为，在打破有机质结构的情况下可以利用腕足化石 Mg/Ca 比值计算古温度. Pérez-Huerta *et al.*（2008）认为 *rhynchonelliform* 腕足的第二层壳体的 Mg/Ca 比值可以指示海水温度变化. 鉴于目前利用腕足化石壳体中 Mg/Ca 比值进行古海水温度变化的研究缺乏系统评估. 研究中采集四川龙门山泥盆纪腕足化石，通过微体结构鉴定、阴极发光和微量元素含量等多种方法对其进行保存程度识别. 对保存完好的腕足化石进行氧同位素以及微量元素信息的提取，对比氧同位素温度计和 Mg/Ca 温度计的计算结果，对腕足化石 Mg/Ca 比值能否反演古海水温度变化进行系统评估，为后期进行古生代气候变化研究提供基础.

1 研究区域及样品采集

研究剖面古地理位置处于赤道附近（白志强，1998），距成都西北约 200 km，东距江油县城约 30～40 km. 始于北川桂溪粮站附近，止于沙窝子石灰窑. 泥盆系沿涪江支流平通河两岸分布，全长约 13 km（图 1），构造简单，呈单斜连续出露（候鸿飞等，1988）. 研究区域是一套巨厚石英砂岩为代表的碎屑岩沉积，下统中部至中统下部，以碎屑岩与碳酸盐岩互层为特征；中统上部至上统，以碳酸盐岩的连续发育为特征，沉积厚度约 4 700 m. 在下泥盆统平

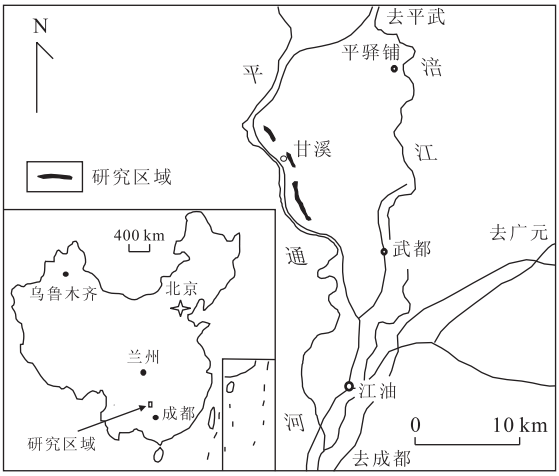

图 1 研究区域的地理位置

Fig. 1 The sketch map showing sampling area

驿铺群可见三角洲以及河口湾沉积（郑荣才和刘文均，1997）. 腕足化石采集分布于金宝石组、观雾山组、土桥子组以及小岭坡组，仅仅下泥盆统平驿铺群以及上泥盆统沙窝子组以及茅坝组未能采集腕足化石. 样品全部为腕足化石，因化石分布等原因，采样间隔 0.2～15.0 m 不等.

2　研究方法

2.1　样品的保存鉴定

阴极发光实验在成都理工大学 CL8200 Mk5 阴极发光仪上完成. 将样品清洗干净，从不同角度切开，磨制薄片. 实验条件为电压 10 kV，电流强度 500 μA. 微量元素 Fe、Mn、Mg、Sr 的测定在地球化学研究所环境国家重点实验室 Vista MPX 型电感耦合等离子体－光发射光谱仪 ICP-OES 上进行，测试精度高于 3%；微量元素 Ca 含量在地球化学研究所环境国家重点实验室原子吸收光谱仪上测定，测试精度在 5%左右.

2.2　氧同位素测定

经过清洗、风干的腕足化石壳体，在双目体视显微镜下使用 Φ=0.4 mm 微钻头去除表层易受蚀变的壳体，尽量避开纤维层，在棱柱层上刮取粉末. 氧同位素分析在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 MF-Isoprime 型同位素质谱仪完成. 将样品研磨至 200 目，风干，然后称量 400 μg，在 50 ℃条件下烘置 12 h 后，送入同位素质谱仪进行测定. 其中氧同位素测试标准为：GBW04405、GBW04406、GBW04417，测试数据均以 PDB 表示，测试精度 $\sigma \leqslant 0.1‰$.

2.3　古温度计算

研究中针对氧同位素温度计使用 Craig（1965）报道的温度计算：

$$T(℃) = 16.9 - 4.2(\delta c - \delta w) + 0.13(\delta c - \delta w)2 , \quad (1)$$

其中：δc 为样品中氧同位素组成（PDB），δw 为海水氧同位素组成（SMOW）.

至于 Mg/Ca 比值温度计，由于目前还没有任何关于腕足生物中 Mg/Ca 比值计算海水温度文献发表，只能根据现有的其他生物壳体中如珊瑚、有孔虫、双壳以及箭石等研究中关于 Mg/Ca 比值温度计算公式进行推算. 研究中采用 McArthur *et al*.（2007）使用过的 Mg/Ca 比值温度计.

$$Mg/Ca = 1.2e^{0.11T} , \quad (2)$$

其中：Mg/Ca 比值为 mmol/mol.

3　结果

3.1　保存鉴定

为了确保研究中腕足化石的地球化学信息没有遭受后期成岩蚀变作用的影响，使用微结构识别、阴极发光识别以及微量元素含量识别等方法对每个样品的保存程度进行判定.

3.1.1　微体结构识别　通常情况下，显微镜下壳体结构有明显溶蚀现象或重结晶及次生矿物形成现象，表明壳体已被成岩后生作用所改造（Popp *et al*.，1986a，1986b）. 研究区的腕足壳体结构保存完整，基本上没有明显溶蚀及重结晶现象存在，仅个别有后期充填物溶蚀及重结晶现象.

3.1.2　阴极发光实验及扫描电镜实验　阴极发光实验及扫描电镜实验作为鉴定碳酸盐岩壳体重结晶最重要的方法，在目前的腕足壳体研究中颇受重视（Popp *et al*.，1986b；van Geldern *et al*.，2006）. 阴极发光的激活剂对方解石和镁方解石矿物而言是 Mn^{2+}，但同时还存在着猝灭剂：Fe^{2+} 和 Fe^{3+}（主要为前者）（Pierson，1981；黄思静，1992）. 成岩后生作用一般导致 Mn^{2+}、Fe^{2+} 升高，促使壳体在阴极灯照射下呈现橘黄色. 图 2c 中可以看到壳体纤维层中有许多与壳体展布平行的裂隙，其颜色比较深. 阴极发光图 2d 中有着微弱的发光现象，但不是特别明显. 在高放大倍数的扫描电镜相片中（图 2a、2b），可以清晰地看到，腕足化石壳体结构保存完好，没有明显的溶蚀或者重结晶现象.

3.1.3　微量元素含量识别　微量元素含量识别就是利用腕足化石壳体 Mn、Sr、Fe 元素含量判定腕足化石壳体是否经历成岩后生作用（Pierson，1981；Grossman *et al*.，1996）. 现代腕足壳体中，Fe、Mn 含量较低而 Sr 含量较高. 通常情况下，成岩后生作用造成腕足化石壳体中 Fe、Mn 含量大大升高，Sr 含量下降（Veizer *et al*.，1986；Woo *et al*.，1993）. Morrison and Brand（1986）和 Brand（1989）测得现代腕足 Mn 含量为5～460 μg/g，Sr 含量为 200～1 500 μg/g. Popp *et al*.（1986a）报道结构完好、阴极灯照射下不发光的腕足化石样品中 Mn<250 μg/g，Sr 含量为 300～3 400 μg/g. Korte *et al*.（2005）用 Mn<250 μg/g、Sr>400 μg/g 作为腕足化石保存完好的标准. 此外，Denison *et al*.（1994）认为 Sr/Mn 比值大于 2 的样品没有遭受成岩蚀变作用. 等离子

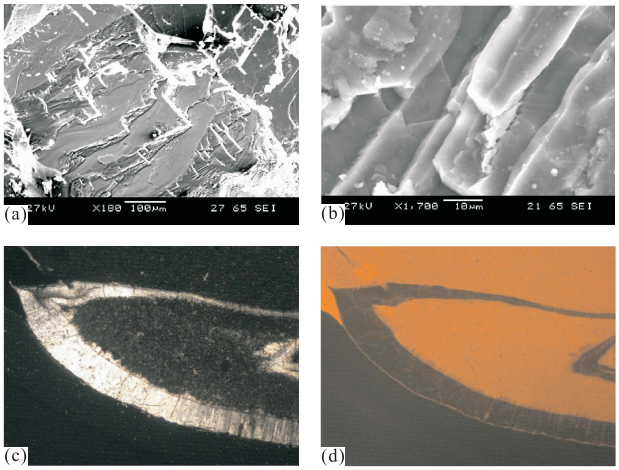

图 2 腕足类壳体扫描电镜相片(a,b)及其壳体在正交偏光相片(c)和阴极发光实验相片(d)

Fig. 2 The SEM images of brachiopod shells (a,b), the orthogonal polarized photomicrographs of brachiopod shells (c) and cathodoluminescene photomicrographs of non-luminescent of brachiopod shell (d)

光谱仪测试结果表明:样品 Sr/Mn 比值基本上大于 2,其 Sr、Mn 含量基本上满足 Mn<100 μg/g,Sr>400 μg/g(图 3),显示研究样品保存程度良好.

上述 3 种鉴定方法的结果显示:研究区域龙门山地区的腕足化石样品保存完好,没有明显遭受后期成岩作用的迹象,表明其蕴含的地球化学信息具有较好的原始性,可以用于反演四川龙门山泥盆纪时期古海水地球化学信息.

3.2 $\delta^{18}O$ 值、Mg/Ca 比值及其计算的古温度

研究中保存完好的腕足化石的氧同位素组成如图 4a 所示,氧同位素组成基本上分布在 −4‰~−10‰(PDB)之间,并且随着时间积累,逐渐加重.考虑到泥盆纪处于间冰期以及前人研究中泥盆纪时期古海水氧同位素的取值(王大锐等, 2001),研究中将龙门山泥盆纪古海水的氧同位素取值为 δw=−3‰SMOW. 根据式(1)所计算的温度随着时间变化逐渐降低,最高时温度达到 50 ℃,且大部分时期温度都在 30~40 ℃之间(图 4c). 同时,考虑到前人研究中常常假设古海水的氧同位素组成为 −1‰ SMOW,所计算的结果显示,古海水的温度比假设古海水氧同位素组成为 −3‰SMOW 的温度高得多,基本上每个对应时期都相差 10 ℃左右. Mg/Ca 比值基本上都在 5~20 ℃之间(图 4c),根据 Mg/Ca 比值计算古海水温度在 10~30 ℃之间变化(图 4d).

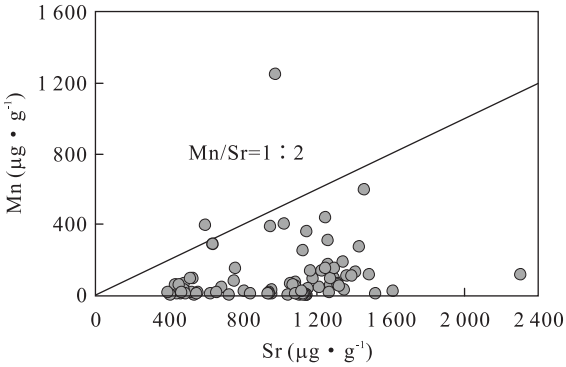

图 3 腕足化石中 Sr、Mn 含量比值

Fig. 3 The ratios of Mn/Sr in brachiopod shells

国际上目前应用微量元素判定标准:Sr>400 μg/g,Mn<250 μg/g

4 讨论

4.1 氧同位素及其古温度

Urey(1947)认为在平衡条件下,碳酸盐从水中析出沉淀时,沉淀时的温度变化会使碳酸钙中的 $^{18}O/^{16}O$ 比值发生适度的变化. 即海水中析出的自生碳酸盐矿物的氧同位素组成是水体温度和水体同位素组成的函数. 根据这一原理,地球化学家们对古生代的温度变化进行了反演(Korte *et al*; 2005; McArthur *et al*., 2007; Armendáiz *et al*., 2008). 仅泥盆纪时期而言,Popp *et al*. (1986a)对研究北美地区泥盆纪古温度进行了探讨,认为当时气温比现在高出 10 ℃,或者泥盆纪时期海水氧同位素组成远低于现代海水中的氧同位素组成. 同时,Brand(1989)根据腕足化石中氧同位素组成认为泥盆纪时期属于温暖时期. 近年来,van Geldern *et al*. (2006)报道在假定海水氧同位素组成为 −1‰ SMOW 时推算埃姆斯阶、艾菲尔阶以及吉维特阶早期的温度在 25 ℃左右,但是吉维特晚期、氟拉期以及法门期的温度却比 25 ℃高出 6~14 ℃,这同泥盆纪时期生物繁盛的现状相矛盾. 然而 van Geldern *et al*. (2006)在假定海水氧同位素组成低于 −1‰ SMOW 时,计算出的温度在早泥盆世时期为 18 ℃,远低于低纬地区的实际温度. 研究中假设海水氧同位素组成为 −1‰ SMOW 时,计算的温度基本上都高于 30 ℃,甚至高达 60 ℃. 同时,假设海水氧同位素组成为 −3‰ SMOW 时,计算的古海水温度如图 4c 所示,埃姆斯阶的温度高达 50 ℃.

根据式(1)可以发现,温度计算受到腕足化石壳体中氧同位素组成以及海水中氧同位素组成的影响. 对于海水中氧同位素而言,如果是现代海水,通过实测可以取得海水中氧同位素组成的真实数据,

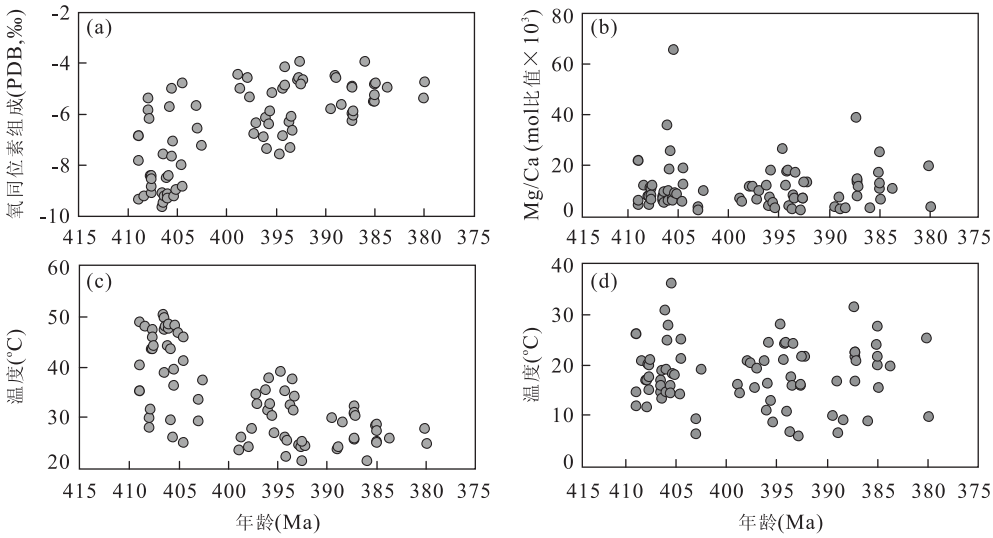

图 4　腕足化石氧同位素组成、Mg/Ca 比值及其温度计算(其中 c,d 分别为根据氧同位素和 Mg/Ca 比值计算的温度)

Fig. 4　Oxygen isotope values and Mg/Ca ratios in brachiopod shells, and the calculated temperature

进而较为准确地估算出真正的温度变化. 但是在面对地质历史时期的样品而言,准确地测试海水中的氧同位素组成,存在较大的困难. 通常情况下,研究者都根据相关文献对研究中的古海水氧同位素组成进行假设(van Geldern *et al.*, 2006). 考虑到泥盆纪时期很少有关冰川的报道,常常将－1‰ 作为泥盆纪时期古海水的氧同位素组成. 研究中将泥盆纪时期古海水中氧同位素组成假定为－1‰ 时,计算出的古温度远高于 30 ℃. 即使根据王大锐等(2001)假设的泥盆纪时期华南海海水的氧同位素组成为－3‰推算,龙门山地区泥盆纪时期的温度计算也大多高于 30 ℃. 根据龙门山地区古生物及其沉积相研究,龙门山地区到处出露着大量的古生物,腕足、三叶虫、珊瑚等随处可见. 种种迹象表明,龙门山海域在泥盆纪时期为正常的亚热带海域. Stephens *et al.*(2002)测定现代低纬地区海水温度为 23～29 ℃,由此可以看出,无论是假设泥盆纪时期古海水的氧同位素组成为－1‰,还是－3‰,据此计算的古温度都明显高于其他证据显示的温度. 对于这种结果,存在两个方面的原因:首先,无论古海水氧同位素组成假设正确与否,在长达近 40 Ma 的时段内,古海水的氧同位素组成保持一致,并且恒定在某个定值,这是科学界至今为止无法证实的结果,长时间段内古海水氧同位素组成的可能变化会造成温度计算出现偏差. 其次,泥盆纪时期龙门山海域古海水中氧同位素组成可能受区域因素的影响,与根据常理假定的泥盆纪古海水的氧同位素组成存在一定的差异,从而导致古温度计算与实际情况存在偏差. 而对于腕足化石壳体中的氧同位素来说,除了前面讨论过的成岩后生作用的影响外,生命效应以及壳体生长时海水的温度、盐度等都有可能造成壳体中氧同位素组成的差异. 尽管不同学者对于腕足生物的生命效应有着不同的看法,但现代腕足生物(Carpenter and Lohmann, 1995)以及腕足化石的实测数据显示:腕足壳体的次级棱柱层同海水达到同位素平衡,可以较好的保存原始的同位素信息. 但是根据式(1)中计算古温度时仅仅考虑了温度对壳体中氧同位素的影响,根本没有涉及海水中盐度等其他因素对于壳体中氧同位素组成的影响,必然会导致古温度计算中存在某种偏差.

4.2　Mg/Ca 比值及其古温度

20 世纪 20 年代,科学家们就发现自生碳酸盐中 Mg 成分和温度之间存在某种关系. 生物壳体生长时,从海水中吸收 Ca、Mg 等元素形成碳酸盐壳体. 由于海水中 Mg/Ca 比值基本上处于恒定,生物壳体 Mg/Ca 比值主要受周围环境参数的影响(Lea *et al.*, 1999). 浮游有孔虫中 Mg 含量受控于温度(Lear *et al.*, 2000, 2002; Stephens *et al.*, 2002). Stoll *et al.*(2001)认为温度是控制球石中 Mg/Ca 的重要因素. 上述研究表明,海水的温度变化是影响生物壳体中 Mg/Ca 比值的重要因素,通过对生物壳体中 Mg/Ca 比值的提取,可以有效地反演生物壳体生长时期的海水温度的变化. 研究中,根据 McArthur *et al.*(2007) 使用过的 Mg/Ca 比值温度计计算的古温度在 10～30 ℃.

由于目前对于现代腕足生物的 Mg/Ca 比值研

究不是很完善，没有专门针对腕足生物的 Mg/Ca 比值温度发表，研究中采用的 Mg/Ca 比值温度计并非专门针对腕足生物壳体，不同的生物壳体无论生长过程还是壳体成分都存在着一定的差异，没有调整的直接引用肯定会在古温度计算上存在一定偏差. 其次，腕足化石壳体中的 Mg、Ca 等微量元素在后期的埋藏过程中极易流失，给古温度计算造成偏差. 当然，腕足壳体中 Mg、Ca 等微量元素同样受壳体生长过程时海水的盐度等因素的影响. 尽管如此，利用腕足化石中 Mg/Ca 比值所计算的古温度同相似的低纬度海洋的温度基本一致，也同研究地区所出露的古生物所反映的信息基本相似.

4.3 对比

上述两种古温度计计算方式有着一个共同的前提条件，即腕足壳体的保存程度完好，可以提取较为原始的地球化学信息. 由于腕足壳体生长时，其 Mg/Ca 比值和氧同位素组成都受到海水的温度、盐度等因素的影响；但在计算古温度的时候没有考虑除温度外其他因素对二者的影响. 除此之外，二者存在着几点差异：首先 Mg/Ca 比值计算的古温度相对于氧同位素温度计计算的结果而言，更加接近真实的古温度. 其次，氧同位素古温度计在计算古温度时涉及古海水中氧同位素组成，而古海水氧同位素组成的未知性及其稳定性给古温度的计算造成很大的不确定性. 所以，尽管腕足生物Mg/Ca比值温度计还没有专门限定，通过借鉴其他生物的 Mg/Ca 比值温度计发现，利用腕足化石 Mg/Ca 比值，可以更为真实地反演古温度变化.

5 结论

腕足化石的氧同位素温度计和 Mg/Ca 比值温度计在满足腕足化石保存完好，氧同位素组成、Mg、Ca 都为原始信息的条件下，都可以进行地质历史时期的古海水温度反演. 对于氧同位素温度计而言，根据情况假设的古海水氧同位素组成计算结果明显高于实际情形. 其原因可能是由于古海水氧同位素组成的未知性以及稳定性所造成的古温度计算偏差. 当然，使用氧同位素温度计未能涉及的古海水盐度等其他因素，也可能造成古温度的偏差. 尽管同样在计算过程中没有考虑壳体生长时海水的盐度等其他因素的影响，Mg/Ca 比值温度计的结果同实际情况较为接近. 由于研究中使用其他生物确定的 Mg/Ca 比值温度计，腕足化石Mg/Ca比值所反演的古温度是否真实，有待对腕足生物中 Mg/Ca 等进一步的研究.

References

Armendáiz, M., Rosales, I., Quesada, C., 2008. Oxygen isotope and Mg/Ca composition of Late Viséan (Mississippian) brachiopod shells from SW Iberia: palaeoclimatic and palaeogeographic implications in northern Gondwana. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 268(1－2): 65－79. doi:10.1016/j.palaeo.2008.07.008

Bai, Z. Q., 1998. The paleogeographical position and drifting of the southern China plate in Devonian. *Acta Scientiarum Natrialium Universitatis Pekinenesis*, 34(6): 807－812 (in Chinese with English abstract).

Brand, U., 1989. Global climatic changes during the Devonian-Mississippian: stable isotope biogeochemistry of brachiopods. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 75(4): 311－329. doi:10.1016/0031－0182(89)90192－2

Brand, U., Logan, A., Hiller, N., et al., 2003. Geochemistry of modern brachiopods: applications and implications for oceanography and paleoceanography. *Chem. Geol.*, 198(3－4): 305－334. doi:10.1016/S0009－2541(03)00032－9

Carpenter, S. J., Lohmann, K. C., 1995. $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values of modern brachiopod shells. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(18): 3749－3764. doi:10.1016/0016－7037(95)00291－7

Chen, P., Fang, N. Q., Hu, C. Y., 2005. Reconstruction of sea surface temperature and salinity based on planktonic foraminiferal $\delta^{18}O$: sediment records of the NE Indian Ocean during the last 260 ka. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 25(2): 141－145 (in Chinese with English abstract).

Craig, H., 1965. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: Tongiorgi, E., ed., Stable isotopes in oceanographic studies and palaeotemperatures. Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Laboratorio Di Geologia Nucleare, Pisa, 161－182.

Denison, R. E., Koepnick, R. B., Fletcher, A., et al., 1994. Criteria for the retention of original seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ in ancient shelf limestones. *Chem. Geol.*, 112(1－2): 131－143.

Eggins, S., De Deckker, P., Marshall, J., 2003. Mg/Ca variation in planktonic foraminifera tests: implications for reconstructing palaeo-seawater temperature and habitat migration. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 212(3－4): 291－306. doi:10.1016/S0012－821X(03)00283－8

England, J., Cusack, M., Lee, M. R., 2006. Magnesium and

sulphur in the calcite shells of two brachiopods, Terebratulina retusa and Novocrania anomala. *Lethaia*., 40: 2—10. doi: 10.1111/j.1502—3931.2006.00001.x

Grossman, E. L., Mii, H. S., Zhang, C., et al., 1996. Chemical variation in Pennsylvanian brachiopod shells; diagenetic, taxonomic, microstructural, and seasonal effects. *J. Sediment. Res.*, 66(5): 1011—1022. doi: 10.1306/D4268469—2B26—11D7—8648000102C1865D

Hou, H. F., Wan, Z. Q., Xian, S. Y., et al., 1988. Devonian stratigraphy, paleontology and sedimentary facies of Longmenshan, Sichuan. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).

Huang, S. J., 1992. Relationship between cathodoluminescence and concentration of iron and manganese in carbonate minerals. *Mineralogy and Petrology*, 12(4): 74—79 (in Chinese with English abstract).

Knauth, L. P., 2005. Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 219(1—2): 53—69. doi: 10.1016/j.palaeo.2004.10.014

Korte, C., Kozur, H. W., Veizer, J., 2005. $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of Triassic brachiopods and carbonate rocks as proxies for coeval seawater and palaeotemperature. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 226(3—4): 287—306. doi: 10.1016/j.palaeo.2005.05.018

Lea, D. W., Mashiotta, T. A., Spero, H. J., 1999. Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(16): 2369—2379. doi: 10.1016/S0016—7037(99)00197—0

Lear, C. H., Elderfield, H., Wilson, P. A., 2000. Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite. *Science*, 287(14): 269—272. doi: 10.1126/science.287.5451.269

Lear, C. H., Rosenthal, Y., Slowey, N., 2002. Benthic foraminiferal Mg/Ca-paleothermometry: a revised core-top calibration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(19): 3375—3387. doi: 10.1016/S0016—7037(02)00941—9

Lu, B., Chen, R. H., Wang, Z. P., et al., 2001. Long-chain alkenones and their application study on the paleotemperature of U^{k}_{37} values in the Arctic Ocean. *Acta Oceanologica Sinica*, 23(5): 49—57 (in Chinese with English abstract).

Makhnach, N., Zernitskaja, V., Kolosov, I., et al., 2004. Stable oxygen and carbon isotopes in Late Glacial-Holocene freshwater carbonates from Belarus and their palaeoclimatic implications. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 209(1—4): 73—101. doi: 10.1016/j.palaeo.2004.02.019

McArthur, J. M., Janssen, N. M. M., Reboulet, S., et al., 2007. Palaeotemperatures, polar ice-volume, and isotope stratigraphy (Mg/Ca, $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, $^{87}Sr/^{86}Sr$): the Early Cretaceous (Berriasian, Valanginian, Hauterivian). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 248(3—4): 391—430. doi: 10.1016/j.palaeo.2006.12.015

Morrison, J. O., Brand, U., 1986. Paleoscene #5. Geochemistry of recent marine invertebrates. *Geosci. Can.*, 13(4): 237—254.

Pérez-Huerta, A., Cusack, M., Jeffries, T. E., et al., 2008. High resolution distribution of magnesium and strontium and the evaluation of Mg/Ca thermometry in recent brachiopod shells. *Chem. Geol.*, 247(1—2): 229—241. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.10.014

Pierson, B. J., 1981. The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese. *Sedimentology*, 28(5): 601—610. doi: 10.1111/j.1365—3091.1981.tb01924.x

Popp, B. N., Anderson, T. F., Sandberg, P. A., 1986a. Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones. *B. Geol. Soc. Am.*, 97(10): 1262—1269. doi: 10.1130/0016—7606(1986)97<1262:BAIOOI>2.0.CO;2

Popp, B. N., Anderson, T. F., Sandberg, P. A., 1986b. Textural, elemental, and isotopic variations among constituents in Middle Devonian limestones, North America. *J. Sediment. Res.*, 56(5): 715—727. doi: 10.1306/212F8A26—2B24—11D7—8648000102C1865D

Stephens, C., Antonov, J. I., Boyer, T. P., et al., 2002. World ocean atlas 2001, volume 1: temperature. NOAA. Atlas. NESDIS., 49.

Steuber, T., Rauch, M., 2005. Evolution of the Mg/Ca ratio of Cretaceous seawater: implications from the composition of biological low-Mg calcite. *Mar. Geol.*, 217(3—4): 199—213. doi: 10.1016/j.margeo.2005.02.012

Stoll, H. M., Encinar, J. R., Alonso, J. I. G., et al., 2001. A first look at paleotemperature prospects from Mg in coccolith carbonate: cleaning techniques and culture measurements. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(5): 1047—1014. doi: 10.1029/2000GC000144

Urey, H. C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562—581. doi: 10.1039/JR9470000562

van Geldern, R., Joachimski, M. M., Day, J., et al., 2006. Carbon, oxygen and strontium isotope records of Devonian brachiopod shell calcite. *Palaeogeogr. Palaeocli-*

matol. Palaeoecol., 240(1－2): 47－67. doi: 10.1016/j.palaeo.2006.03.045

Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., et al., 1999. $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.*, 161(1－3): 59－88. doi: 10.1016/S0009－2541(99)00081－9

Veizer, J., Fritz, P., Jones, B., 1986. Geochemistry of brachiopods: oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50(8): 1679－1696. doi: 10.1016/0016－7037(86)90130－4

Voigt, S., Wilmsen, M., Mortimore, R. N., et al., 2003. Cenomanian palaeotemperatures derived from the oxygen isotopic composition of brachiopods and belemnites: evaluation of Cretaceous palaeotemperature proxies. *Int. J. Earth. Sci.*, 92(2): 285－299. doi: 10.1007/s00531－003－0315－1

Wang, D. R., Ma, X. P., Dong, A. Z., et al., 2001. Isotopic evidence for the temperature change of the paleocean between Late Devonian Frasnian period and Famennian period in South China. *Acta Geosciences Sinica*, 22(2): 141－144 (in Chinese with English abstract).

Wei, G. J., Yu, K. F., Li, X. H., et al., 2004. Coralline Sr/Ca and Mg/Ca thermometer for the northern South China Sea: calibration and primary application on high-resolution SST reconstructing. *Quaternary Sciences*, 24(3): 325－331 (in Chinese with English abstract).

Woo, K. S., Aderson, T. F., Sandberg, P. A., 1993. Diagenesis of skeletal and nonskeletal components of mid-Cretaceous limestones. *J. Sediment. Petrol.*, 63(1): 18－32. doi: 10.1306/D4267A7D－2B26－11D7－8648000102C1865D

Zheng, R. C., Liu, W. J., 1997. Carbon and strontium isotopic effects of the Devonian sequence in the Longmen Moutains area. *Geoloical Review*, 43(3): 264－272 (in Chinese with English abstract).

Zink, K. G., Leythaeuser, D., Melkonian, M., et al., 2001. Temperature dependency of long-chain alkenone distributions in recent to fossil limnic sediments and in lake waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(2): 253－265. doi: 10.1016/S0016－7037(00)00509－3

附中文参考文献

白志强，1998. 泥盆纪华南板块古地理的位置及其漂移. 北京大学学报(自然科学版)，34(6)：807－812.

陈萍，方念乔，胡超涌，2005. 浮游有孔虫壳体氧同位素的古水温及古盐度意义——以东北印度洋 260 ka 以来沉积记录为例. 海洋地质与第四纪地质，25(2)：141－145.

候鸿飞，万正权，鲜思远，等，1988. 四川龙门山地区泥盆纪地层古生物及沉积相. 北京：地质出版社.

黄思静，1992. 碳酸盐矿物的阴极发光性与其 Fe，Mn 含量的关系. 矿物岩石，12(4)：74－79.

卢冰，陈荣华，王自磐，等，2001. 长链烯酮及 U^{k}_{37} 值在北极海洋古温度的应用研究. 海洋学报，23(5)：49－57.

王大锐，马学平，董爱正，等，2001. 晚泥盆世弗拉斯期－法门期之交海水温度变化的同位素证据. 地球学报，22(2)：141－144.

韦刚健，余克服，李献华，等，2004. 南海北部珊瑚 Sr/Ca 和 Mg/Ca 温度计及高分辨率 SST 记录重建尝试. 第四纪研究，24(3)：325－331.

郑荣才，刘文均，1997. 龙门山泥盆纪层序地层的碳、锶同位素效应. 地质论评，43(3)：264－272.