

石笋的荧光特征及其高分辨率气候环境记录

刘启明^{1,2}, 王世杰¹, 欧阳自远¹, 黎廷宇^{1,2}, 谢兴能^{1,2}

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. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

摘要:在分析石笋荧光特征的基础上,综述了石笋荧光应用于高分辨率气候环境记录的研究进展。石笋荧光强度反映了石笋中的有机酸含量,荧光波长特征受石笋中有机酸类型的控制,石笋中的有机酸由地表有机质经土壤水、洞穴滴水运移随碳酸盐而淀积,荧光强度与波长特征都是对地表气候环境信息的响应。通过提高荧光扫描精度,可得到高分辨率(1~10 a)的气候环境变迁记录。分析了目前研究中存在的问题,并对发展趋势和进一步研究方向提出看法。

关键词:高分辨率;气候环境;石笋;荧光

中图分类号:X142 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2003)04-0361-04

由于洞穴化学沉积物(石笋、石钟乳、钙板)固有的沉积特征及其所提供的同位素、微量元素组成和年龄信息,使之成为古气候记录与古生态环境的热点,并已取得了长足的发展^[1~9]。从长尺度看,通过选取合适的洞穴化学沉积物样品,在精确定年控制下,能够较为准确地反映不同历史时期的事件记录;但对于短尺度的气候与生态环境意义研究,尤其是对近 2000 a 来高分辨率气候与环境变化的指示意义,则是洞穴体系研究中相对薄弱的一环。

自 1952 年首先用“speleothem”一词来描述洞穴化学沉积物^[10]以来,石笋荧光特征就一直受到关注。J. R Gilson 等^[11]指出,洞穴碳酸盐中存在有机质,它们是一种激活剂,受紫外线照射后能变成发光体。后来又有人^[12]指出,洞穴碳酸钙条纹的颜色是其中存在的粘土和有机质所赋予的。到 20 世纪 80 年代,通过实验^[13,14]证实了是有机质的存在使石笋微层受激而发出荧光。石笋中的有机质源自洞穴滴水所带来的上覆土壤层的有机质组分。地表植被的变迁、土壤层成分对外界的响应,以及受大气降水补充的洞穴滴水的动态变化等气候环境信息,理论上都可以通过石笋中有机质的荧光特征(波长、强度等)得到反映。石笋中的有机质伴随碳酸盐的淀积是个连续的过程,因此可作长时间范围($10^4 \sim 10^5$ a)的大尺度气候重建,在控制荧光光谱扫描精度前提

下,又可得到高分辨率(1~10 a)的生态环境变迁记录。

1 石笋的荧光特征

众所周知,一个分子在高能态(或激发态)受高能光源激发,以释放光子的形式释放能量的过程即发出荧光,发出的荧光波长比激发光的波长长。有机质通常是由紫外光(200~400 nm)激发后,释放出可见的蓝、绿(350~500 nm)荧光^[15]。羧基团在有机酸中是最重要的酸性官能团,多数天然水的 pH 值为 5~8,意味着许多水溶性有机酸游离并带有负电荷,方解石表面有 9 个零点电荷,因此实际上水成方解石表面有一个净正电荷,所以方解石是有效的吸附天然水中有机质的吸附剂。流体包裹体在荧光光谱中形成喇曼峰,由光谱分析也可证实洞穴化学沉积物中的有机分子是完全被吸附在方解石晶体表面,而不是以包裹体的形式占据空间^[16]。

石笋荧光绝大部分由有机酸腐殖酸(HA)和富里酸(FA)产生,蛋白质的氨基团也能产生荧光,它们绝大多数来自上覆土壤植物的降解产物。石笋的荧光波长受 HA 和 FA 的比例控制。由于 HA 分子量一般大于 FA,且各自分子键与化学结构、组分的不同,通常 HA 比 FA 具有更长的激发发射波长,但同比荧光强度更低。所以 HA/FA 值高的有机质相

收稿日期:2003-04-04 收到,05-29 改回

基金项目:国家自然科学基金(90202003)、中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105)和环境地球化学国家重点实验室创新领域项目联合资助

第一作者简介:刘启明(1973—),男,江西瑞金市人,博士生,主要从事环境地球化学研究。E-mail:lqml63@163.com.

对 HA/FA 值低来说具有较长的激发发射波长^[15~18]。石笋的荧光强度既受石笋中所有有机酸分子结构及分子量大小、所带官能团、分子间的共轭键数目等有机酸自身因素影响,也受制于下述外部因素^[15]:有机酸浓度的变化、有机酸的结构类型、洞穴上覆盖板层厚度、洞穴滴水的动态变化、石笋生长率的变化,以及石笋中金属离子的存在对荧光的干扰。人们早已注意到在洞穴体系中有有机质不是唯一能发荧光的自然实体,微量元素和稀土元素如 P、Pb、U、Sm、Dy、Eu、Mn 等与方解石共沉淀时,钙离子在晶格中容易被这些二价、三价的微量离子取代,受紫外光激发就能产生荧光,特别是 Eu、Dy 所发荧光与有机酸所发荧光波长一致^[19~21]。由于和有机质浓度的差异以及这些元素在连续观测中本底值的自动扣除,因此,除非受突变事件的影响,通常可以不考虑石笋荧光观测中其它发光体的屏蔽作用^[15,22]。

2 石笋荧光对气候环境的响应

地表气候与生态环境变化与有机质影响的研究为通过石笋荧光作气候环境记录提供了参考。由于有机分子中酸性官能团(羟基化合物、羟基盐类)的团聚能力随 pH 值增大而降低,从而增大了比表面积,通常荧光强度随 pH 值的增大而增强^[17,18];增加 pH 值也影响荧光波长,J. F. Mobed 等^[23]的研究表明,由于酸性官能团的荧光特性变化在长波峰区产生红移,因此提高 pH 值会导致荧光发射波长少量(3%以下)增长。温度和湿度对有机质的腐殖化过程有显著的影响,不同的温度和湿度导致有机酸降解的产量及 HA 与 FA 的比例也不同^[24],因此石笋中有机酸的荧光特性可以作为不同时段气候环境的替代指标。此外,地表土壤层的类型、理化特征也是影响有机质迁移的关键因素。

近十年来石笋的荧光研究主要集中于两个方面:以长时间长度($10^2 \sim 10^4$ a)的荧光强度作为推测有机质含量的替代指标,从而恢复古气候环境演化^[15,21,25];短尺度高分辨率($1 \sim 10^1$ a)的石笋微层荧光特征分析,主要是根据中高纬度地区石笋微层的生长对地表环境年温差、降水较大幅度变化的敏感响应^[26~29]。此外,通过核磁共振方法研究石笋有机质及分析荧光波段分布来判断有机质的分子量和结构,甚而辨别有机酸类型的研究也在探索中^[26,30]。

(1)长时间尺度气候记录:石笋荧光用作长时间气候记录的工作较多。Y. Y. Shopov 等^[21]对一段年龄跨度 6000 a 以上的石笋作了连续荧光强度描

描,以寻求荧光变化的规律。同时对采自 Jewel Cave 的一块流石作了从 92~240 ka 尺度分辨率的荧光强度分析,并与样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 及前期的深海钻探 $\delta^{18}\text{O}$ 对比^[31],发现在古植被变迁的解译和气候记录上各指标之间有良好的相关性。A. Baker 等^[15]对荧光信息的分辨率有进一步提高,并与洞穴上覆孢粉记录^[35]建立了很好的对应关系。我国对石笋荧光的研究较晚,1997 年,李彬等^[25]对采自桂林盘龙洞总长 1.22 m 的石笋底部作总发光强度分析,重建了该地区 32~6 ka 的古气候和古环境变化;Younger Dryas(11.3~11 ka)等事件在荧光强度变化中有很好的记录。

(2)高分辨率短时间尺度示踪:与氧、碳稳定同位素和微量元素等其它洞穴化学沉积物信息指标比较,在长尺度气候环境记录方面,石笋荧光的优势并不突出。国际上更关注将石笋荧光应用于以“年”甚至“季”为尺度的高分辨率气候环境记录。这一领域具有开拓性和代表性的工作首推 A. Baker 等^[26~28]。在 1993 年证实了石笋微层为年层^[8]的基础上,通过微层计数定年,A. Baker 等^[26]对采自法国 Dordogne 的年轻石笋的荧光波长分析,发现在 1920~1995 年间石笋的荧光波长变化曲线与当地器测降水量的一致性较好,但荧光的变化总体滞后于降水量的变化约 5~10 a。他将这一现象的解释归之于土壤有机质的降解及在土壤层和岩石盖板层的淋滤、迁移过程。这与 D. Genty 等^[33]通过¹⁴C 示踪石笋中的¹⁴C 对大气沉降的滞后记录(4~10 a)相吻合。A. Baker 和 L. Bolton^[28]还从荧光光谱的双峰特征,发现石笋荧光的峰间强度比值与石笋的生长速率有很好的相关性,并可与地表土壤有机质的腐殖化建立对应关系。谭明等^[29]对中国北方有良好微层序列沉积的石笋作了荧光-透光双重光性显微镜分析,以期建立高分辨率的石笋微层年代学方法。

3 存在问题与进一步研究方向

石笋荧光现象真正全面、系统的研究并将其应用于示踪高分辨率气候环境变化,不过数十年时间;大部分的研究还停留在探索阶段,所取得的成果也不甚成熟。如通常将石笋微层的荧光强度作为地表植被生物量的替代指标,但通过荧光光谱分析可知,荧光强度只反映了腐殖酸和富里酸含量,并不严格代表有机质总量(TOC),洞穴滴水中 TOC 与滴水的荧光强度(Lum)间有一定的关系($\text{TOC} = 3.57 + 3.45 \text{ Lum}$),且其相关系数仅为 0.63^[34];此外,洞穴滴水荧光与石笋荧光间是否存在一一对应关系,尚缺乏确凿实验数据。尽管荧光光谱学特征受腐殖酸与富里酸比值控制,但试图通过分析石笋荧光波长特征来区分石笋中有机质的具体结构与类型,受土

壤有机质研究进展的限制,迄今尚未取得实质性的研究成果^[26,30]。由于近十年来石笋微层在高分辨率全球变化研究中所起的日益积极的作用,也有学者尝试将石笋荧光强度波动本身作为一种有效的年龄标识^[27,29,35]。但必须看到,目前对石笋的沉积学机理认识仍不清楚,在石笋微层年代学中“伪年层”、“缺失年层”的现象也未有令人信服的辨识方法,因此将荧光作为年龄标识要十分谨慎。

配合 IGBP 的核心计划“PAGES/PANSH”,进一步获取连续、高分辨率、短尺度的信息记录,区分气候环境的自然演化和人为干扰,已是岩溶学界在全球变化研究领域必然的趋势。如前所述,其中石笋荧光是新兴的发展方向并有着独到的优势。因此,在现有工作的基础上有必要对石笋荧光特征的基本原理及其与气候环境变化的响应作进一步研究,以便为数据解释提供坚实的理论基础。目前,尽管尚无法高分辨率直接检出石笋微层内的有机物质,但仍可通过分析石笋物质的唯一来源——洞穴滴水,并从“有机质降解—土壤水—洞穴滴水”形成的机理上探讨有机质降解、运移方式及所包含的气候环境信息。这既是石笋荧光气候环境记录研究中的有机组成部分,也是整个洞穴体系研究中必不可少的基础性工作。

参考文献 (Reference):

- [1] 谭明,刘东生,钟华,秦小光,李红春,赵树森,李铁英,吕金波,鲁向阳. 季风条件下全新世洞穴碳酸盐稳定同位素气候信息初步研究[J]. 科学通报,1997,42(12):1302-1306.
Tan Ming, Liu Tungsheng, Zhong Hua, Qin Xiaoguang, Li Hongchun, Zhao Shusen, Li Tieying, Lu Jinbo, Lu Xiangyang. Preliminary study on the climatic data from stable isotopes of Speleothems under monsoon[J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42(12): 1302-1306. (in Chinese)
- [2] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, An Z S, Wu J Y, Shen C C, Dorale J A. A high-resolution absolute-dated late pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China[J]. Science, 2001, 294(14):2345-2348.
- [3] 李彬,袁道先,林玉石,覃嘉铭,张美良. 桂林地区降水、洞穴滴水及现代洞穴碳酸盐氧碳同位素研究及其环境意义[J]. 中国科学(D辑),2000,30(1):81-87.
Li Bin, Yuan Daoxian, Lin Yushi, Qin Jiaming, Zhang Meiliang. Oxygen and carbon isotopic characteristics of rainwater, drip water and present Speleothems in a cave in Guilin Area, and their environmental meanings[J]. Science in China (Ser. D), 2000,30(1): 81-87. (in Chinese)
- [4] Plagnes V, Causse C, Genty D, Paterne M, Blamart D. A discontinuous climatic record from 187 to 74 ka from a speleothem of the Clamouse Cave (south of France)[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 201:87-103.
- [5] Roberts M S, Smart P L, Hawkesworth C J, Perkins W T, Pearce N J G. Trace element variations in Coeval Holocene speleothems from G. B. Cave, Southwest England[J]. The Holocene, 1999, 9: 707-713.
- [6] Goede A, Vogel J C. Trace element variation and dating of a Late Pleistocene Tasmanian speleothem[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 1991,88:121-131.
- [7] Finch A A, Shaw P A, Weedon G P, Holmgren K. Trace element variation in Speleothem aragonite: Potential for palaeo-environmental reconstruction[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 186: 255-267.
- [8] Baker A, Smart P L, Edwards R L, Richards D A. Annual growth banding in a cave stalagmite[J]. Nature, 1993, 364: 518-520.
- [9] Baker A, Caseldine C J, Gilmour M A, Charman D, Proctor C J, Hawkesworth C J, Phillips N. Stalagmite luminescence and peat humification records of palaeomoisture for the last 2500 years[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1999, 165(1): 157-162.
- [10] More G W. Speleothem: A new cave term [J]. National Speleological Society News, 1952, 10(6): 2.
- [11] Gilson J R, Macarthey E. Luminescence of Speleothems from Devon U. K.; The presence of organic activators[J]. Ashford Speleological Society Journal, 1954, 6: 8-11.
- [12] Gascoyne M. Trace elements in calcite: The only cause of Speleothem color? [J]. National Speleological Society Bulletin, 1978,40: 90.
- [13] Shopov Y Y. Laser luminescent microzonal analysis: A new method for investigation of the alterations of climate and solar activity during the Quaternary[A]. Kiknadze T ed. Problems of karst study in mountainous countries[C]. Tbilisi: Georgia, Metsniereba, 1987. 228-232.
- [14] White W B, Brennan E S. Luminescence of speleothems due to fulvic acid and other activators[A]. Proceedings[C]. International Speleology Congress, 10th, 1989,1: 212-214.
- [15] Baker A, Barnes W L, Smart P L. Speleothem luminescence intensity and spectral characteristics — Signal calibration and a record of palaeovegetation change [J]. Chemical Geology, 1996, 130: 65-76.
- [16] Baker A, Genty D. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters[J]. Journal of Hydrology, 1999, 217: 19-34.
- [17] Miano T M, Sposito G, Martin J P. Fluorescence spectroscopy of humic substances[J]. Soil Science Society of America Journal, 1988, 52:1016-1019.
- [18] Senesi N, Miano T M, Provenzano M R, Brunetti G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy[J]. Soil Science, 1991, 152: 259-271.
- [19] Cabaniss S E. Synchronous fluorescence spectra of metal-fulvic acid complexes[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26:1133-1139.
- [20] Higgs J J W, Kinniburgh D, Smith B, Tipping E. Complexation of CO₂⁺, Ni²⁺, UO₂⁺ and Ca²⁺ by humic substances in

- groundwaters[J]. *Radiochimica Acta*, 1993, 61:91-103.
- [21] Shopov Y Y, Ford D C, Schwarcz H P. Luminescent microbanding in speleothems -high-resolution chronology and paleoclimate[J]. *Geology*, 1994, 22(5):407-410.
- [22] Perrette Y, Delannoy J J, Bolvin H, Corfonnier M, Destombes J L, Zhilinskaya E A, Aboukais A. Comparative - Study of a stalagmite sample by stratigraphy, laser-induced fluorescence spectroscopy, EPR spectrometry and reflectance Imaging[J]. *Chemical Geology*, 2000, 162:221-243.
- [23] Mobed J F, Hemmingsen S L, Autry J L, McGown L B. Fluorescence characterization of IHSS humic substances: Total luminescence spectra with absorbance correction[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30:3061-3065.
- [24] Martin J C, Mark B D. Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1996,28(9): 1191-1199.
- [25] 李彬, 袁道先, 林玉石, 覃嘉铭, 张美良. 桂林盘龙洞石笋发光特性及其古环境记录的初步研究[J]. *地球学报*, 1997, 18(4):400-406.
Li Bin, Yuan Daoxian, Lin Yushi, Qin Jiaming, Zhang Meiliang. Luminescence and palaeoenvironmental record in a stalagmite in Panlong Cave, Guilin[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1997, 18(4):400-406. (in Chinese with English abstract)
- [26] Baker A, Genty D, Smart P L. High resolution records of soil humification and paleoclimate change from variations in speleothem luminescence excitation and emission wavelengths[J]. *Geology*, 1998,26(10): 903-906.
- [27] Baker A, Proctor C J, Barnes W L. Variations in stalagmite luminescence laminae structure at Pool's Cavern, England, AD 1910~1996; Calibration of a palaeoprecipitation proxy [J]. *The Holocene*, 1999, 9(6): 683-688.
- [28] Baker A, Bolton L. Speleothem organic acid luminescence intensity ratios: A new palaeoenvironmental proxy[J]. *Cave and Karst Science*, 2000, 27(3):121-124.
- [29] 谭明, 秦小光, 沈凛梅, 王先锋, 汪永进, 李铁英, 宋林华, 王来洪, 刘东生. 中国洞穴碳酸盐双重光性显微旋回及其意义[J]. *科学通报*, 1999, 44(6): 646-648.
Tan Ming, Qin Xiaoguang, Shen Linmei, Wang Xianfeng, Wang Yongjin, Li Tieying, Song Linhua, Wang Laihong, Liu Tungsheng. Bioptical microcycles of laminated speleothems from China and their chronological significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(6): 646-648. (in Chinese)
- [30] McGarry S F, Baker A. Organic-acid fluorescence - applications to speleothem paleoenvironmental reconstruction [J]. *Quaternary Science Review*, 2000, 19(11): 1087-1101.
- [31] Imbrie J, Hays J D, Martinson D G, McIntyre A, Mix A C, Morley J J, Pisias N G, Prell W L, Shackleton N J. The orbital theory of pleistocene climate support from a revised chronology of the marine ^{18}O record[A]. Berger A, Imbrie J, Hays J, Kukla G, Saltzman B, eds. *Milankovitch and Climate* [C]. Hingham, D. Reidel. Part I. 269-305.
- [32] Pennington W, Haworth E Y, Bonny A P Lishman J P. 1972. Lake sediments in northern Scotland Ser. B, [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1972, 264: 191-294.
- [33] Genty D, Vokal B, Obelic B, Massault M. Bomb ^{14}C time history recorded in two modern stalagmites - Importance for soil organic matter dynamics and bomb ^{14}C distribution over continents[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 160(3): 795-809.
- [34] Baker B, William L B, Peter L S. Variations in the discharge and organic matter content of stalagmite drip waters in lower cave[J]. *Bristol Hydrological Processes*, 1997, 11: 1541-1555.
- [35] Proctor C J, Baker A, Barnes W L, Gilmour M A. A thousand year speleothem proxy record of North Atlantic climate from Scotland[J]. *Climate Dynamics*, 2000, 16, 815-820.

Stalagmite Luminescence Characteristics: High-Resolution Paleoclimatic and Paleoenvironmental Records

LIU Qi-ming^{1,2}, WANG Shi-jie¹, OUYANG Zi-yuan¹, LI Ting-yu^{1,2}, XIE Xing-neng^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: It is one of the most important tasks to reconstruct high resolution climatic-environmental changes in the last 2 ka of global change. Similar to other natural materials (loess, ice-core, tree rings, sea deposits), speleothems are important repositories of Paleoclimatic and Paleoecological-Paleoenvironmental information. In recent decades, studies stalagmite on luminescence characteristics of high resolution climatic-environmental records achieved appreciable improvements. In this paper, the authors review and synthesize the recent advances in research of stalagmite luminescence characteristics of high resolution climatic-environmental records, and also point out the existing problems and forecast the developing trends.

Key words: high resolution; climatic-environmental; stalagmite; luminescence.