

# 表生和内生钙华的气候环境指代意义研究进展

刘再华

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, 贵阳 550002

E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn

2014-02-22 收稿, 2014-04-24 接受, 2014-06-12 网络版发表

国家自然科学基金(41172232)和国家重点基础研究发展计划(2013CB956700)资助

**摘要** 钙华分为表生和内生两大类: 表生钙华主要起因于水中土壤成因  $\text{CO}_2$  的脱气作用, 而内生钙华起因于水中热成因  $\text{CO}_2$  的脱气作用. 作为两大类钙华的表生和内生钙华因  $\text{CO}_2$  来源和分压不同, 它们的形成机理及其指代的气候环境意义也可能完全不同. 本文综述了表生和内生钙华的形成机理及对气候环境指代意义的研究现状和存在的问题, 进而提出钙华沉积速率和碳氧稳定同位素组成等气候环境代用指标的水动力控制、表面控制和  $\text{CO}_2$  慢速转换控制的深入揭示, 并对这些指标变化与气候(温度、降水)、人类活动(如土地利用)和地震的关系进行定性或定量重建是未来研究的重点. 这些突破将为利用钙华记录高分辨率辨析我国季风气候对全球变化的响应规律和可能的机制提供新的科学支撑.

## 关键词

表生钙华  
内生钙华  
沉积速率  
碳氧同位素组成  
温度  
降水  
地震  
土地利用

近年来, 钙华作为高分辨率(可达季节甚至天)的古气候环境重建记录日益受到国际的关注<sup>[1,2]</sup>. 然而, 作为两大类钙华的表生和内生钙华<sup>[3~5]</sup>因  $\text{CO}_2$  来源和分压不同<sup>[6,7]</sup>, 它们的形成机理<sup>[8,9]</sup>及其指代的气候环境意义也可能完全不同<sup>[10~15]</sup>.

以往的研究既未能对两类钙华形成机理的差异给予清晰的区分, 也未能在利用钙华进行古气候环境重建时对钙华形成作“将今论古”的试验检验, 因而研究结论可能并不准确.

本文对表生和内生钙华的形成机理和气候环境指代意义的研究现状和存在问题进行了综述, 进而指出下一步研究的重点在于钙华沉积速率和碳氧稳定同位素组成等气候环境代用指标的水动力控制、表面控制和  $\text{CO}_2$  慢速转换控制的深入揭示, 并对这些指标变化与气候(温度、降水)、人类活动(如土地利用)和地震的关系进行定性或定量重建.

## 1 钙华研究的国内外现状概述

钙华, 又称石灰华, 它引起人们的关注不仅是它

巨大的旅游景观价值, 如我国的四川黄龙、美国的黄石公园、意大利的蒂沃利(Tivoli)、土耳其的棉花堡(Pamukkale)和克罗地亚的普利特维采(Plitvice)等著名世界自然遗产, 而且, 近年来钙华作为高分辨率古气候环境重建的重要载体, 越来越受到人们的重视<sup>[1,2]</sup>.

钙华产出于地表, 对气候环境变化很敏感, 沉积速率高, 如在云南白水台最高可达 20 mm/a, 通常在 1~10 mm/a, 因而用其进行古气候环境重建的分辨率可达到年、季的分辨率<sup>[1,2,16~22]</sup>(图 1), 这有利于揭露突发且持续短的重大气候环境事件, 克服某些地质记录因分辨率过低造成的气候环境信号被平滑化问题<sup>[23]</sup>.

### 1.1 钙华的成因分类

Pentecost<sup>[3]</sup>总结了欧洲西部与第四纪钙华形成有关的文献资料, 把钙华分为两大类, 即大气成因类钙华(meteogene travertine)和热成因类钙华(thermogene travertine): 前者主要起因于土壤来源  $\text{CO}_2$  的脱气作

**引用格式:** 刘再华. 表生和内生钙华的气候环境指代意义研究进展. 科学通报, 2014, 59: 2229-2239

Liu Z H. Research progress in paleoclimatic interpretations of tufa and travertine (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 2229-2239, doi: 10.1360/N972013-00037



图1 我国云南白水台发育的内生钙华年层、季层(a)及对应的季节性钙华颜色变化(b, c)

切面显示 19 个年层, 平均年层厚度达 16 mm, 最大年层厚度为 20 mm; 旱季形成厚的白色微层, 雨季形成薄的棕色微层<sup>[17]</sup>

用, 其  $\delta^{13}\text{C}$  值通常较低, 在  $-12\text{‰} \sim -2\text{‰}$ ; 后者则起因于热成因  $\text{CO}_2$  的脱气作用, 其  $\delta^{13}\text{C}$  常较高, 在  $-2\text{‰} \sim +10\text{‰}$ .

Pentecost<sup>[3]</sup>发现, 大气成因类钙华极少出现在北纬  $58^\circ$  以上及年均气温低于  $5^\circ\text{C}$  的地区. 同时发现, 钙华沉积的厚度与平均气温间存在显著的正相关. 由此综合考虑温度和降雨的影响绘制了一张表明各地区灰岩钙华形成潜力的分带图. 此外, 从  $^{14}\text{C}$  测年资料得知, 钙华的沉积在距今 5000~10000 年间的全新世最暖期最快, 而今在人口密集区, 则主要受制于土地和水资源的利用状况.

Pentecost<sup>[3]</sup>还发现, 热成因类钙华出现在新构造活动地区, 那里有高的  $\text{CO}_2$  释放, 如有强烈火山活动的意大利和土耳其. 因此, 热成因类钙华(沉积速率  $>10 \text{ mm/a}$ )比大气成因类钙华(沉积速率  $\ll 10 \text{ mm/a}$ )更致密厚实, 且风化较弱.

Ford 和 Pedley<sup>[4]</sup>总结了所能收集到的资料, 对全世界的钙华沉积研究进行了总结. 他们把钙华也分为两类, 但把大气成因类钙华(表生钙华)称作 tufa, 而把热成因类钙华(内生钙华)称作 travertine. 他们发现, 物理、化学和生物作用共同控制着钙华的形成, 并与气候有关. 因此, 认为钙华在古气候环境重建中

是很有价值的. 他们还认为, 由于钙华沉积速率较泥炭和湖相沉积快得多, 因此钙华具有提供详细的区域陆地气候变化信息, 特别是全新世短期环境变化信息的最大潜力.

然而, 由于形成热成因类钙华的泉水并非都是热水, 如我国的黄龙和云南的白水台. 为避免混淆, 本文将此类钙华称为内生钙华(travertine)<sup>[5]</sup>, 即只要水中  $\text{CO}_2$  是非大气和非土壤生物成因的, 则水中沉积的钙华就属于内生钙华, 而大气成因类钙华这里被称作表生钙华(tufa), 以与内生钙华(travertine)相区别.

Pentecost 和 Zhang<sup>[24]</sup>总结了当时发表的有关中国第四纪钙华的相关文献, 他们作了一张有编码的表, 其中有 88 个钙华点, 并配有这些点的分布图. 发现大多数钙华出露在广西、贵州、四川、云南和西藏. 而且, 大气成因类钙华(表生钙华)与他们在欧洲的发现一样, 主要出现在温暖湿润的中国南方, 而在寒冷和干旱的地区则很少. 热成因类钙华(内生钙华)出现在构造或火山活动强烈的地热区, 特别是青藏高原地区.

由上介绍可知, 世界上发育的钙华被分成两大类: 一类是大气成因类钙华, 这里称表生钙华; 另一类是热成因类钙华, 或称内生钙华. 两者的根本区别

在于沉积它们的水溶液的  $\text{CO}_2$  来源不同: 表生钙华起因于大气和土壤成因  $\text{CO}_2$  对碳酸盐岩的溶解和再沉积; 而内生钙华起因于非大气和非土壤成因  $\text{CO}_2$  (如来自地球深部的变质成因  $\text{CO}_2$  或地幔成因  $\text{CO}_2$ ) 对碳酸盐岩的溶解和再沉积。

## 1.2 钙华的气候环境指代意义

由于  $\text{CO}_2$  来源的不同, 利用钙华进行古气候环境重建时其环境代用指标(主要包括钙华的沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$ ) 的指代意义也可能是完全不同的, 如表生钙华的  $\delta^{13}\text{C}$  主要反映大气、土壤和植被的影响<sup>[12,25,26]</sup>, 而内生钙华的  $\delta^{13}\text{C}$  除了受气候变化的影响外<sup>[11,15]</sup>, 主要指示火山、地震等深部构造活动的信息<sup>[5-7,27]</sup>。至今, 利用钙华进行的古气候环境(主要是古气候、古植被等)重建研究主要集中在表生钙华上<sup>[28-41]</sup>。

内生钙华因其与地球深部构造活动有关, 主要用于进行火山、断裂和地震等构造活动历史的重建<sup>[42-53]</sup>。如 Hancock 等人<sup>[43]</sup>将内生钙华用于活动构造的研究, 并基于土耳其、希腊爱琴海地区、意大利北亚平宁山脉和美国盆山地区的野外实地研究认为, 晚第四纪的热水钙华能够揭示许多新构造的历史及其特征, 并由此提出了钙华构造学。又如 Mesci 等人<sup>[27]</sup>研究发现, 土耳其中部的 Sivas 地区发育的钙华主要为裂隙-山脊型(内生钙华), 铀系定年表明钙华年龄自 11.4 万年到 36.4 万年不等。根据钙华年龄和裂隙宽度, 他们得到 Sivas 盆地裂隙的扩张速度为 0.06 mm/a。而且发现, 裂隙-山脊型钙华形成的平均时间频率为 5.6 万年, 这也是强度为 7.4 级区域地震发生的时间频率。

(i) 表生钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  的气候环境控制(指代意义)研究。① 钙华沉积速率。钙华成因的研究文献最早可追溯到 100 年以前发表在 *Science* 上的一篇文章, Branner<sup>[54]</sup>研究了钙华瀑布的成因。他发现, 钙华出现在河流湍急的地方, 而同样是岩溶水, 当水流很平缓时并不沉积钙华。因此, 认为钙华沉积主要是水流飞溅使水中  $\text{CO}_2$  脱气的结果。可见钙华形成的水动力控制现象早有发现。此外, 作者认为温度升高和某些水生植物吸收  $\text{CO}_2$  (光合作用) 也是钙华沉积的重要原因。

Dreybrodt 等人<sup>[55]</sup>和 Liu 等人<sup>[8]</sup>将钙华沉积速率的水动力控制归结为固液界面间存在的扩散边界层

效应, 即流速越快、扩散边界层越薄、沉积速率越大, 反之亦然。Hoffer-French 和 Herman<sup>[56]</sup>评估了岩溶溪流中水动力和生物对  $\text{CO}_2$  脱气的影响, 他们发现夏秋钙华沉积快, 起因于较高的水-空气  $\text{CO}_2$  分压差、较高的温度、较低的流量; 同时发现, 钙华沉积在瀑布处最快, 此处流速大,  $\text{CO}_2$  脱气显著。由于溪流的  $\text{CO}_2$  通量很大, 所以生物作用的影响有限。此外, 方解石饱和指数  $SIc(=\text{Log}_{10}(\text{活度积}/\text{溶度积}))>0.7$  才出现碳酸钙沉积。

② 钙华碳、氧同位素组成( $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$ ) 的变化。Amundson 和 Kelly<sup>[57]</sup>对美国加利福尼亚溪流中沉积钙华的研究发现, 随着  $\text{CO}_2$  自水中脱气, 溶解无机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  值从泉口的 -9.7‰ 增加到下游 47 m 处的 0, 脱气对溶解无机碳的同位素效应可用瑞利平衡分馏模型进行解释, 只有两个点例外, 这两个点的水生植物对溶解无机碳的利用增加了溶解无机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  值。另一方面, Clark 等人<sup>[58]</sup>发现高 pH 水体中沉积的钙华未达到同位素平衡。这些研究反映了钙华碳同位素平衡的复杂性。

Matsuoka 等人<sup>[10]</sup>通过日本西南部的表生钙华年层高分辨率稳定同位素分析, 发现薄层状钙华沉积中氧碳稳定同位素组成具有显著的季节变化, 即夏季形成的毫米级致密状微层具有较低的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值, 而冬季形成的多孔状微层具有较高的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值。由于溪流的  $\delta^{18}\text{O}$  值年内保持相对稳定, 所以他们认为钙华  $\delta^{18}\text{O}$  的变化反映了水温的季节变化, 而冬季钙华  $\delta^{13}\text{C}$  的高值可能与地下水的  $\text{CO}_2$  脱气(逸出的  $\text{CO}_2$  气体相对富集  $^{12}\text{C}$ ) 较强有关。该研究还发现, 方解石沉积与溪流水达到了同位素平衡。此外, 极端气候事件(如干旱)可通过  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  的异常被记录下来。因此, Matsuoka 等人<sup>[10]</sup>认为, 年层状钙华可用于陆地古气候的高分辨率重建。

Kano 等人<sup>[18]</sup>的研究认为, 表生钙华中的年层结构是气候环境条件改变造成其中微层疏松度、图案等差异的结果。他们通过日本钙华的研究, 发现钙华中交互出现的致密和疏松微层分别是在夏-秋季和冬-春季形成的。这一规律反映了方解石沉积速率的季节变化, 即沉积速率的增加导致致密的方解石晶体结构。此外, Kano 等人<sup>[19]</sup>还发现, 由于对应于夏-秋季形成的致密微层, 其  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  为低值, 而对应于冬-春季形成的疏松微层, 其  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  为高值, 因此在整个钙华剖面上出现周期性的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  高值

或低值. 这样,  $\delta^{18}\text{O}$ (或 $\delta^{13}\text{C}$ )两个紧邻的高值之间即为1个完整的年层. 所以, 通过读取整个钙华剖面上的高值点或低值点数目, 即可实现对钙华的定年(假定没有年层的缺失, 图2). 此外, 通过钙华年层中存在的黏土微层(对应暴雨的发生)恢复了该地区高分辨率的降雨变化信息.

此外, Goudie 等人<sup>[59]</sup>发现, 大约距今2500年以来, 欧洲的大部分地区出现了钙华的退化现象. 分析原因, 除了气候(向偏干方向)的影响外, 人类活动的影响, 包括植被退化和土壤流失造成岩溶作用强度降低,  $\text{PO}_4^{3-}$ 等污染物造成的碳酸钙沉积阻滞效应, 以及人类对水资源的不合理利用造成地下水位下降、泉水流量减少或干枯等也是重要原因. 因此, 钙华沉积的变化也可用于流域土地利用演变历史的重建.

Liu 等人<sup>[12]</sup>对贵州独山黄后地下河下游响水河中的表生钙华研究发现(图3), 这里的钙华主要发育于4280~110 a BP之间. 根据河中完整钙华剖面 $\delta^{13}\text{C}$ 特征, 可将补给区土地覆被变化分为3期: 第一期(I<sub>2</sub>)自4280~2130 a BP, 钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 最低, 反映最好的土地覆被条件, 植被以C<sub>3</sub>为主; 第二期(II)自2130~680 a BP, 钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 显著增加, 反映人类活动产生了轻度的石漠化; 而第三期(III)自680~110 a BP, 钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 最高, 反映较差的土地覆被条件, 岩溶石漠化较重, 并受玉米(C<sub>4</sub>植物)引种的影响. 而4280 a BP前(I<sub>1</sub>)和110 a BP以后(IV), 响水河几乎无钙华发育, 其中原因可能完全不同: 110 a BP以后, 本区河流钙华的缺失是补给区强烈人类活动导致高强度岩溶石漠

化的结果. 石漠化导致土壤CO<sub>2</sub>降低, 碳酸钙溶解减少, 进而无法提供钙华形成所需的Ca<sup>2+</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 然而, 4280 a BP前, 本区处在全新世气候最适期, 水热条件好, 有利于植被和土壤发育, 加之此时期人类活动影响微弱, 因而土壤CO<sub>2</sub>浓度高. 因此, 此时期钙华的缺失可能是土壤CO<sub>2</sub>浓度高导致水的pH过低, 方解石不饱和的结果. 可见, 同一地点钙华的缺失可能是土地覆被变化的两个极端情况的反映<sup>[12]</sup>.

(ii) 内生钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的气候环境控制(指代意义)研究. Friedman<sup>[60]</sup>研究了美国黄石公园热泉及其钙华的同位素组成, 发现74℃时泉口钙华与水的 $\delta^{13}\text{C}$ 的差为4.3‰, 而下游20℃时, 两者的 $\delta^{13}\text{C}$ 的差仅0.5‰, 他们认为这是同位素动力(非平衡)分馏的结果. 另一方面, 大多数碳酸盐样品与水达到了氧同位素平衡, 特别是对于缓慢沉积的钙华尤其如此.

Gonfiantini 等人<sup>[61]</sup>发现从热水中沉积的钙华未达到同位素平衡. 大多数泉水CaCO<sub>3</sub>与CO<sub>2</sub>间碳分馏系数高于相应的平衡值, 且随温度升高, 分馏系数降低. 同样, CaCO<sub>3</sub>和水间氧分馏系数随温度升高而降低. 同时, 离泉愈远, 分馏系数愈接近平衡值, 因此认为CO<sub>2</sub>的脱气速率(与热水中的CO<sub>2</sub>浓度成正比)是同位素不平衡的控制因素. 当CO<sub>2</sub>的脱气和随之的碳酸钙沉积速率很慢时, 即达到同位素平衡. 此外, Kele 等人<sup>[62]</sup>在研究匈牙利现代热水钙华的同位素组成时发现, 快速碳酸钙沉积造成的同位素动力分馏使得按平衡分馏计算的温度差可高达8℃. 可见, 钙

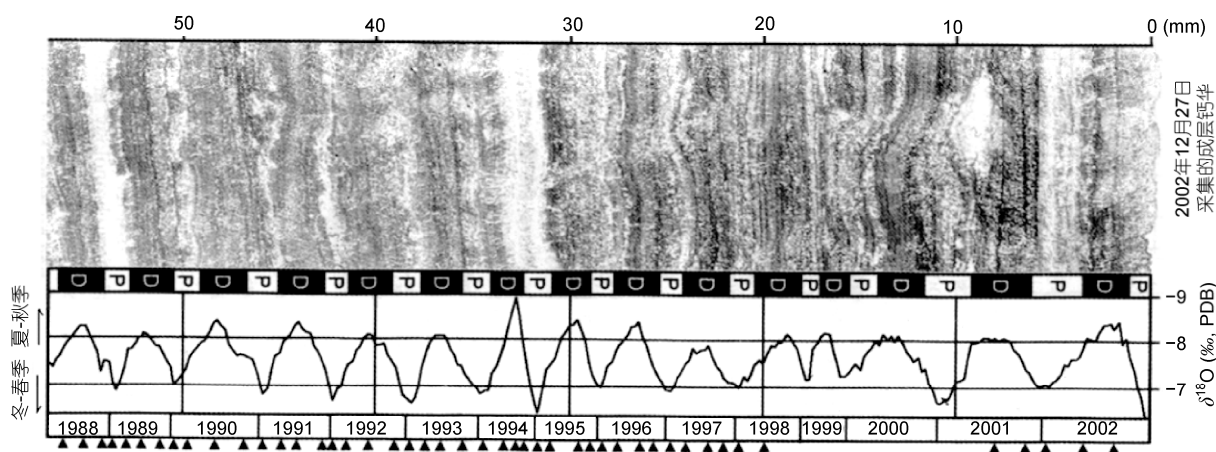


图2 日本西南部现代年层状表生钙华的 $\delta^{18}\text{O}$ 剖面

据文献[19]修改. 图中有15个致密(D)-疏松(P)微层,  $\delta^{18}\text{O}$  高峰或低谷数目说明该钙华样品是在15年(1988~2002年)内形成的. 图最下方的三角形是据 $\delta^{18}\text{O}$  确定的时间参照线

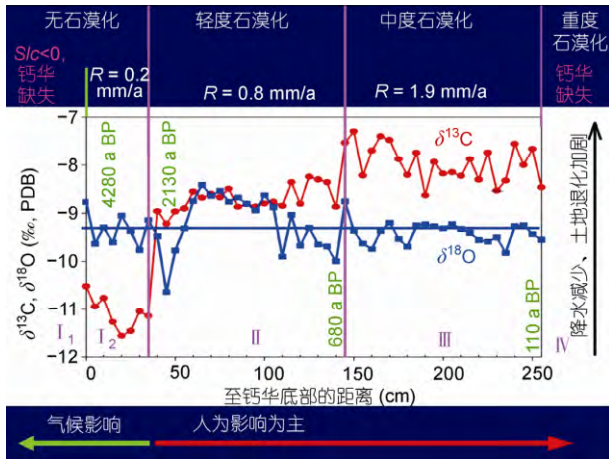


图3 贵州独山黄后地下河下游响水河中的表生钙华记录重建的生态环境变化

R, 钙华沉积速率; S/c, 方解石饱和指数. 据文献[12]修改

华同位素平衡的条件是碳酸钙沉积足够慢. 由于这一过程具有很强的空间异质性, 所以需要针对特定的地区进行专门的研究.

通过分别在黄龙五彩池子系统和马蹄海滩流子系统放置沉积试片, Wang 等人<sup>[15]</sup>调查了两种不同水动力条件(慢速流、快速流)下沉积的钙华的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 变化, 并分析其控制因素, 发现: (1) 在慢速流的池子系统中, 钙华碳、氧同位素变化呈负相关关系, 这主要是由温度变化控制的, 温度升高, 导致钙华氧同位素偏负, 与此同时, 水中 $\text{CO}_2$ 脱气加快, 使得水中溶解无机碳(DIC)的碳同位素变重, 进而钙华碳同位素变重; (2) 在快速流的渠道或滩流系统中, 钙华碳、氧同位素呈正相关关系, 这是由同位素稀释效应<sup>[11]</sup>和瑞利分馏效应<sup>[14]</sup>共同引起的, 在夏季(雨季), 同位素较轻的雨水使得沉积水体氧同位素偏负, 进而反映在钙华氧同位素中, 而快速流系统往往伴随有较大的坡度, 使得溶解有较多土壤成因碳的坡面流容易补给到沉积水体中, 导致水中 DIC 的碳同位素变轻, 进而钙华碳同位素变轻.

由此可见, 在不同沉积环境下, 内生钙华碳氧同位素变化有不同的控制机理, 因此可利用不同沉积环境下形成的钙华同时重建该地区的温度和降雨. 通过分析黄龙五彩池系统和马蹄海滩流系统碳、氧同位素组成与降雨、温度的相关性, 发现池水环境形成的钙华的氧同位素可以用于重建温度, 而滩流环境沉积的钙华的碳同位素可以用于重建降雨量<sup>[15]</sup>. 由于钙华 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的古环境意义因沉积环境的

不同而不同, 因此在进行重建工作之前, 判断古钙华样品的沉积环境显得尤为重要. 根据钙华形成的机理, 给出以下几种辨别方法<sup>[15]</sup>: (1) 碳、氧同位素的相关性分析; (2) 钙华的宏观形态分析, 例如年层颜色、厚度等; (3) 微观形态分析, 例如矿物的大小、完整性等.

此外, Liu 等人<sup>[16]</sup>对形成于 1998 年 5 月至 2001 年 11 月的云南白水台渠道内的现代内生钙华样品切片观察发现, 钙华中可见薄的棕色疏松微层和厚的白色致密微层, 且交替出现. 结合钙华样品的高分辨率碳氧稳定同位素测试, 发现薄的(1.5~2.2 mm)棕色疏松微层在每年的雨季(4~9 月)形成, 而厚的(5~8 mm)白色致密微层在旱季(10~3 月)形成, 这一规律被 Liu 等人<sup>[17]</sup>进一步确认. 值得注意的是, 内生钙华的这一规律与前述日本学者<sup>[10,18]</sup>在表生钙华中发现的规律正好相反. 通过与气象记录的对比, 初步建立起了这些内生钙华亚年层厚度和碳氧稳定同位素组成与气候变化的对应关系. 结果发现: 薄的微层及其低 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值形成于温暖湿润的雨季. 在雨季, 雨水的稀释作用导致了钙华沉积的减慢和低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 而钙华的低 $\delta^{18}\text{O}$ 值则主要与亚热带季风地区的雨量效应有关. 因此, 内生钙华微层厚度, 以及 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的显著降低反映了高的降雨条件, 比如洪水, 反之, 则指示干旱的气候条件<sup>[11,16,17]</sup>.

由上分析比较可见, 钙华的沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 指代的气候环境意义因地而异, 因内生和表生钙华而异, 为何会出现这种现象, 还有待于从钙华沉积速率的控制机理上寻找答案, 因为钙华的沉积快慢决定了同位素的平衡与否<sup>[60~63]</sup>. 如最新研究发现<sup>[63]</sup>, 2006 年云南白水台池水钙华(P7')-水的氧同位素分馏系数位于 Kim 和 O'Neil<sup>[64]</sup>的所谓“平衡”曲线附近, 而 Yan 等人<sup>[14]</sup>的研究则发现 2010 年沉积的池水钙华(P4-P6)-水氧同位素分馏系数位于 Coplen<sup>[65]</sup>校正“平衡”曲线附近(图 4). 通过对比发现, 2006 年池水钙华的沉积速率( $2.33 \text{ mg} (\text{cm}^2 \text{ d})^{-1}$ )是 2010 年池水钙华沉积速率( $0.38 \text{ mg} (\text{cm}^2 \text{ d})^{-1}$ )的 6 倍. 因方解石沉积速率越低越容易达到氧同位素平衡分馏, 因此 Yan 等人<sup>[14]</sup>的研究支持 Coplen<sup>[65]</sup>的结论, 即方解石-水氧同位素平衡分馏系数要比 Kim 和 O'Neil<sup>[64]</sup>给出的平衡分馏系数高. 通过对 2006 和 2010 年云南白水台钙华沉积速率和氧同位素分馏系数的分析, 发现池水钙华-水氧同位素分馏系数 $\alpha$ 受沉积速率 R 的控制,

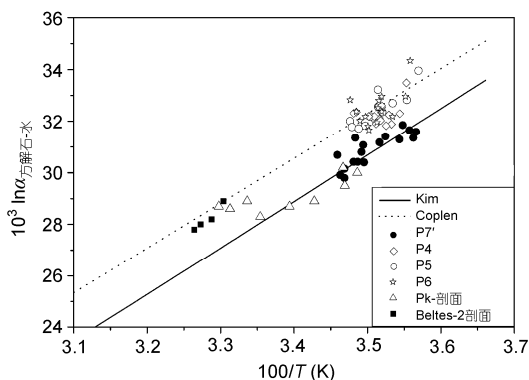


图4 云南白水台内生池钙华-水氧同位素分馏系数与温度关系

据文献[63]修改. PK-剖面 and Beltes-2 剖面数据引自 Kele 等人<sup>[62]</sup>

其关系可以表示为

$$1000 \ln \alpha_{\text{方解石-水}} = -1.412 \log R + 36.8, r = -0.65, n = 55.$$

这表明池水钙华-水并未达到氧同位素的平衡分馏, 而氧同位素分馏系数与沉积速率之间的幂律关系可以用 Watson's 的表面捕获模型<sup>[66]</sup>来解释. 由此可见, 钙华沉积速率每升高 10 倍, 则钙华的  $\delta^{18}\text{O}$  偏负 1.412‰. 因此在利用古钙华的  $\delta^{18}\text{O}$  值进行古温度重建时, 必须考虑钙华沉积速率变化对钙华  $\delta^{18}\text{O}$  变化的影响. 对于内生钙华而言, 由于内生钙华的沉积速率在暖湿季节低, 而干冷季节高<sup>[16,17]</sup>. 因此, 夏季较低的沉积速率会导致钙华  $\delta^{18}\text{O}$  值偏正, 从而抵消一部分因温度效应造成的  $\delta^{18}\text{O}$  值偏负, 冬季则正好相反. 因此, 如果不考虑沉积速率的影响, 则会低估温度的变化幅度. 而对于表生钙华而言, 由于表生钙华沉积速率是暖湿季节高, 而干冷季节低<sup>[18]</sup>. 因此, 对于表生钙华而言, 夏季温度效应和沉积速率效应叠加在一起, 会导致钙华  $\delta^{18}\text{O}$  值更偏负, 而冬季则更偏重, 如果不考虑钙华沉积速率的影响, 则会高估温度的变化幅度.

(iii) 钙华(碳酸钙)溶解、沉积速率控制机理研究. 钙华的溶解、沉积实质上是碳酸钙溶于水或自水溶液中析出的过程. 在前人大量室内模拟和野外试验观测的基础上, Dreybrodt 和 Buhmann<sup>[67]</sup>提出了一个综合性的碳酸钙溶解-沉积理论模型——DBL 模型, 该模型全面考虑了 3 个同时存在而且串联的碳酸钙溶解-沉积速率限制过程, 即: 固-液相边界上的表面化学反应控制(由 PWP 方程<sup>[68]</sup>表征)、固-液界面间的扩散边界层(DBL, 其厚度的差异反映系统水动力条件

的不同<sup>[69]</sup>)控制和液相中  $\text{CO}_2$  慢速转换<sup>[70]</sup>的控制.

为了揭示方解石沉积速率的控制机理, Liu 等人<sup>[8]</sup>对四川黄龙沟进行了水化学和水动力的野外观测研究. 发现由于  $\text{CO}_2$  自水中大量脱气, 黄龙沟方解石的沉积速率高达每年几毫米. 他们测定了边石坝、滩华及水池内方解石的沉积速率, 以了解水动力条件对沉积速率的控制. 结果发现, 快速流动水体中(即边石坝和滩华处)的方解石沉积速率是慢速流动水体中(即水池内)的 2~5 倍, 这清楚地说明了水动力条件(流速)对沉积速率的控制.

同时, 基于 PWP 模型<sup>[68]</sup>计算了理论沉积速率. 对比分析显示, PWP 模型值远高于试验观测值, 前者为后者的 10~40 倍. 这一问题的出现归因于 PWP 模型属于纯表面反应控制模型, 它忽略了流动系统中固-液界面间扩散边界层(DBL, 相当于阻力层)的存在. 将有关数据及参数应用于上述 DBL 模型, 得到了与试验观测相近的结果, 显示出 DBL 模型的适用性.

为了进一步检验 DBL 模型及从理论上深入探讨方解石溶解、沉积速率控制机理, Liu 和 Dreybrodt<sup>[9]</sup>进行了室内多条件变化实验研究. 实验中的水动力控制通过使用旋转盘技术实现, 即 DBL 厚度由转速的改变来调节; 溶液中的  $\text{CO}_2$  转换速率则使用高分子生物催化剂碳酸酐酶控制.

实验结果表明, 方解石沉积速率与转速有关, 即转速愈高, 速率愈大, 或 DBL 愈薄, 沉积速率愈大. 此外, 更为重要的是这一关系取决于系统的  $\text{CO}_2$  分压. 实验发现, 在实验控制的转速范围(100~3500 r/min, 相应于 DBL 厚度 0.005~0.001 cm)内,  $\text{CO}_2$  分压愈低, 转速对沉积速率的控制愈显著, 反映出低  $\text{CO}_2$  分压 ( $P_{\text{CO}_2} < 0.01 \text{ atm}$  (1 atm=101325 Pa, 下同)), 相当于表生钙华形成环境)时速率的水动力(传输)控制机理; 然而当  $P_{\text{CO}_2} > 0.01 \text{ atm}$  时(相当于内生钙华形成环境), 速率的传输控制已很微弱.

上述实验结果用 DBL 模型进行了成功的预报. 按照这一模型, 溶液中  $\text{CO}_2$  的慢速转换对沉积速率的控制也非常重要, 模型结果显示, 高  $\text{CO}_2$  分压 ( $P_{\text{CO}_2} > 0.01 \text{ atm}$ )且 DBL 厚度大于 0.001 cm 时, 沉积速率与 DBL 厚度的变化几乎无关, 反映出该条件下沉积速率的  $\text{CO}_2$  转换控制机理.

为检验这一模型结论的正确性, 将能显著地催化  $\text{CO}_2$  转换反应( $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )的碳酸酐酶注入反应系统, 结果发现,  $P_{\text{CO}_2} > 0.01 \text{ atm}$  时沉积速率

提高约 10 倍, 而低  $\text{CO}_2$  分压时, 沉积速率只有微弱增加, 这充分证明高  $\text{CO}_2$  分压时(相当于内生钙华形成环境)沉积速率的  $\text{CO}_2$  转换控制机理<sup>[9]</sup>。

总之, 上述野外和室内研究证明, DBL 理论模型能以较满意的精度预测不同条件下方解石沉积或溶解的速率。预测的速率可近似地用以下线性速率定律表示

$$R = \pm \alpha ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} - [\text{Ca}^{2+}]),$$

其中+和-分别指方解石溶解和沉积;  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}$  为与方解石平衡的钙浓度;  $[\text{Ca}^{2+}]$  为溶液中钙浓度;  $\alpha$  为速率常数, 取决于系统温度、 $\text{CO}_2$  分压、DBL 厚度(与流速等有关)、 $\text{CO}_2$  转换因子等<sup>[9]</sup>。

上述水动力和  $\text{CO}_2$  转换控制的结论是在远离化学平衡的情况下得到的, 而近平衡时, 方解石的沉积主要受表面反应控制, 相关的研究主要是正磷酸盐离子( $\text{PO}_4^{3-}$ )和有机质的阻滞效应研究<sup>[71-77]</sup>。如 Plant 和 House<sup>[75]</sup>发现, 当磷酸盐浓度低于每升  $20 \times 10^{-6}$  mol/L 时, 方解石沉积的阻滞是通过与磷酸盐的共沉积实现的, 而当磷酸盐浓度更大时, 方解石沉积完全停止, 只形成磷酸钙相。另一方面, Lebron 和 Suarez<sup>[74]</sup>发现, 溶解有机碳 DOC 浓度从  $0.02 \times 10^{-6}$  mol/L 增加到  $0.15 \times 10^{-6}$  mol/L 时, 方解石晶体大小从大于 100  $\mu\text{m}$  减少至不足 2  $\mu\text{m}$ , 减少达 50 倍, 沉积速率减少 8 倍, 而当 DOC 达到  $0.3 \times 10^{-6}$  mol/L 时, 不再有碳酸钙沉积出现。

(iv) 钙华的空间分布意义与精确定年。水是钙华形成之母, 所以钙华的产出及其空间分布无疑反映了古气候的状况<sup>[78-81]</sup>。相关研究成果以湖岸线钙华研究为代表, 如 Hudson 和 Quade<sup>[80]</sup>利用青藏高原早全新世发育的高位古湖岸线钙华重建了这个时期的古降水(季风)状况。他们发现早全新世青藏高原中部的 130 个封闭古湖泊系统的扩张呈现出强烈的东西差异, 其中西部高原古湖面积扩张了约 4 倍, 而东部地区仅 2 倍左右。这一早全新世气候格局与现今高原的东西气候分区类似, 即西部降雨与印度夏季风子系统相连, 而东部主要与东亚夏季风和印度夏季风的共同影响有关。这些结果表明现代气候分区是高原的一个长期特征, 但响应同一太阳辐射驱动, 印度季风降雨增加较东亚夏季风降雨多得多。

值得指出的是, 钙华古气候重建的另一个关键问题是钙华的精确定年。目前国际上钙华定年的方法主要是  $^{14}\text{C}$  法和铀系法<sup>[81-85]</sup>。由于这部分非本文的

关注重点, 这里不再详述, 仅就内生钙华  $^{14}\text{C}$  定年的问题阐述如下。

对于内生钙华, 由于沉积前古老碳酸盐矿物的溶解是受深部  $\text{CO}_2$  驱动的, 因此, 系统中的碳均是不含  $^{14}\text{C}$  的, 即均属“死碳”。由此看来, 对于此类钙华, 是不宜用  $^{14}\text{C}$  方法来进行测年的。假如此种钙华中存在  $^{14}\text{C}$ , 则主要是沉积后与大气圈或生物圈发生交换获得的。无疑, 用此种  $^{14}\text{C}$  确定出的钙华年龄很可能是有问题的。

Valero-Garces 等人<sup>[86]</sup>也注意到大量不含  $^{14}\text{C}$  的  $\text{CO}_2$  产生的稀释效应甚至干扰了基于湖相有机质和水生植物的湖泊沉积物的精确  $^{14}\text{C}$  定年。这些情况表明在  $^{14}\text{C}$  测年中, 首先区分钙华(或其他含碳沉积物)的成因(内生成因或大气成因)是必要和非常重要的。由于内生钙华的“死碳”问题, 其测年最好使用铀系法。

## 2 相关研究存在的问题和展望

由以上钙华研究现状介绍可知, 母液中  $\text{CO}_2$  分压不同, 钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  及其控制机理也在发生变化, 因此, 作为两大类钙华的表生和内生钙华因  $\text{CO}_2$  分压的不同(通常表生系统中的  $\text{CO}_2$  分压远低于内生系统, 后者可达前者的 10~100 倍<sup>[6,7]</sup>), 它们的成因及其指代的气候环境意义也可能完全不同。

过去的绝大多数研究既未能对两类钙华成因机理的差异给予清晰的区分, 也未能在利用钙华进行古气候环境重建时对钙华形成作“将今论古”的试验观测, 以检验同位素平衡(与钙华沉积速率有关)与否, 因而研究结论可能并不准确。

具体问题可归结为对钙华沉积的“三控制一关系”(即: 钙华沉积气候环境代用指标(包括钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$ )的水动力控制、表面控制和  $\text{CO}_2$  慢速转换控制及其条件, 以及这些指标与气候、土地利用和构造活动的定性或定量关系)认识不清, 或根本无认知, 现分述如下。

(1) 不同温度和  $\text{CO}_2$  分压下钙华沉积速率的表面控制和  $\text{CO}_2$  慢速转换控制及其条件。从研究现状的介绍中可知, 实验室条件下的钙华沉积速率的控制机理已了解得比较清楚, 但野外条件下, 仅对钙华沉积速率的水动力控制有一些认识<sup>[8]</sup>, 而表面控制(包括实验室发现的  $\text{PO}_4^{3-}$  和 DOC 阻滞控制)和  $\text{CO}_2$  慢速转换控制(如水生生物碳酸酐酶催化控制)则至今很少有专门研究报道<sup>[13]</sup>。由于钙华能否达到同位

素平衡(古气候重建的前提条件<sup>[2]</sup>)取决于钙华沉积的速率,因此,不同温度和CO<sub>2</sub>分压下钙华沉积速率的控制机理,特别是表面控制和CO<sub>2</sub>慢速转换控制,仍有待野外大量的实验观测工作来揭示。

(2) 不同温度和CO<sub>2</sub>分压下钙华 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的水动力控制、表面控制和CO<sub>2</sub>慢速转换控制及其条件。尽管Sun和Liu<sup>[11]</sup>、Yan等人<sup>[14]</sup>和Wang等人<sup>[15]</sup>最近在这方面做了一些开创性的工作(已如前述),但这方面系统的工作,无论是在实验室条件还是野外条件下,都基本是空白。

(3) 钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 与气候、构造活动和土地利用的定性或定量关系。钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 可能受气候(温度、降水量)、构造活动(决定钙华的成因类型)和土地利用(影响水动力

条件、系统CO<sub>2</sub>浓度和阻滞离子浓度等)等气候环境因子(涉及大气圈、水圈、岩石圈和生物圈各层圈)的共同影响(气候环境因子主要通过影响水化学及其同位素实现对钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的控制),或受某一因子影响为主,因此有必要进行特定地区的现代试验观测研究以厘定出是全球气候因子影响为主,还是其他地区性环境因子影响为主。只有这样,利用钙华进行古气候环境重建研究得到的结论才有扎实的科学基础和可信度。而这方面,正是以往古气候环境重建研究最薄弱的环节。

总之,钙华沉积的“三控制”是其“一关系”建立的必要前提。无疑,这方面的突破将为利用钙华记录高分辨率辨析我国季风气候对全球变化的响应规律和可能的机制提供新的科学支撑。

## 参考文献

- 1 Andrews J E, Brasier A T. Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: Short review and future prospects. *J Quat Sci*, 2005, 20: 411–421
- 2 Andrews J E. Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. *Earth-Sci Rev*, 2006, 75: 85–104
- 3 Pentecost A. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor. *Quat Sci Rev*, 1995, 14: 1005–1028
- 4 Ford T D, Pedley H M. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth-Sci Rev*, 1996, 41: 117–175
- 5 Liu Z, Zhang M, Li Q, et al. Hydrochemical and isotope characteristics of spring water and travertine in the Baishuitai area (SW China) and their meaning for paleoenvironmental reconstruction. *Environ Geol*, 2003, 44: 698–704
- 6 刘再华, 袁道先, 何师意. 不同岩溶动力系统的碳稳定同位素和地球化学特征及其意义——以我国几个典型岩溶地区为例. *地质学报*, 1997, 71: 281–288
- 7 刘再华, 袁道先, 何师意, 等. 地热CO<sub>2</sub>-水-碳酸盐岩系统的地球化学特征及其CO<sub>2</sub>来源. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2000, 30: 209–214
- 8 Liu Z, Svensson U, Dreybrodt W, et al. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3087–3097
- 9 Liu Z, Dreybrodt W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>↔H<sup>+</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2879–2889
- 10 Matsuoka J, Kano A, Oba T, et al. Seasonal variation of stable isotopic compositions recorded in a laminated tufa, SW Japan. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 192: 31–44
- 11 Sun H L, Liu Z H. Wet-dry seasonal and spatial variations in the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of the modern endogenic travertine at Baishuitai, Yunnan, SW China and their paleoclimatic and paleoenvironmental implications. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 1016–1029
- 12 Liu Z H, Sun H L, Li H C, et al.  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and deposition rate of tufa in Xiangshui River, SW China: Implications for land-cover change caused by climate and human impact during the late Holocene. *Geol Soc London Spec Pub*, 2011, 352: 85–96
- 13 Zhang J L, Wang H J, Liu Z H, et al. Spatial-temporal variations of travertine deposition rates and their controlling factors in Huanglong Ravine, China—a world's heritage site. *Appl Geochem*, 2012, 27: 211–222
- 14 Yan H, Sun H L, Liu Z H. Equilibrium vs. kinetic fractionation of oxygen isotopes in the two low-temperature travertine-depositing systems with distinct hydrodynamic conditions at Baishuitai, Yunnan, SW China. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 95: 63–78
- 15 Wang H J, Yan H, Liu Z H. Contrasts in variations of the carbon and oxygen isotopic composition of travertines formed in pools and a ramp stream at Huanglong Ravine, China: Implications for paleoclimatic interpretations. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 125: 34–48
- 16 Liu Z H, Li H C, You C F, et al. Thickness and stable isotopic characteristics of modern seasonal climate-controlled sub-annual travertine laminae in a travertine-depositing stream at Baishuitai, SW China: Implications for paleoclimate reconstruction. *Environ Geol*, 2006, 51: 257–265



- 17 Liu Z H, Sun H L, Lu B Y, et al. Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction. *Chem Geol*, 2010, 273: 258–266
- 18 Kano A, Matsuoka J, Kojo T, et al. Origin of annual laminations in tufa deposits, southwest Japan. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2003, 191: 243–262
- 19 Kano A, Kawai T, Matsuoka J, et al. High-resolution records of rainfall events from clay bands in tufa. *Geology*, 2004, 32: 793–796
- 20 Kano A, Hagiwara R, Kawai T, et al. Climatic conditions and hydrological change recorded in a high-resolution stable-isotope profile of a recent laminated tufa on a subtropical island, southern Japan. *J Sediment Res*, 2007, 77: 59–67
- 21 O'Brien G R, Kaufman D S, Sharp W D, et al. Oxygen isotope composition of annually banded modern and mid-Holocene travertine and evidence of paleomonsoon floods, Grand Canyon, Arizona, USA. *Quat Res*, 2006, 65: 366–379
- 22 Lojen S, Trkov A, Ščančar J, et al. Continuous 60-year stable isotopic and earth-alkali element records in a modern laminated tufa (Jaruga, river Krka, Croatia): Implications for climate reconstruction. *Chem Geol*, 2009, 258: 242–250
- 23 McDermott F. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: A review. *Quat Sci Rev*, 2004, 23: 901–918
- 24 Pentecost A, Zhang Z. A review of Chinese travertines. *Cave Karst Sci*, 2001, 28: 15–28
- 25 刘再华, 戴亚南, 林玉石. 水化学和钙华碳氧稳定同位素方法在古环境重建中的应用. *第四纪研究*, 2004, 24: 447–454
- 26 刘再华, 孙海龙, 张金流. 山西娘子关泉钙华记录 MIS12/11 以来的气候和植被历史. *地学前缘*, 2009, 16: 99–106
- 27 Mesci B L, Gursoy H, Tatar O. The evolution of travertine masses in the Sivas area (Central Turkey) and their relationships to active tectonics. *Turk J Earth Sci*, 2008, 17: 219–240
- 28 Weinstein-Evron M. Palynology of Pleistocene travertines (tufa) from the Arava Valley, Israel. *Quat Res*, 1987, 27: 82–88
- 29 Pazdur A, Pazdur M F, Starkel L, et al. Stable isotopes of Holocene calcareous tufa in southern Poland as palaeoclimatic indicators. *Quat Res*, 1988, 30: 177–189
- 30 孙连发, 王焰新, 马腾, 等. 应用泉钙华环境记录和地下水流动系统探讨娘子关泉群演变历史. *地球科学*, 1997, 22: 648–651
- 31 Ali A A, Terral J F, Guendon J L, et al. Holocene palaeoenvironmental changes in southern France: A palaeobotanical study of travertine (tufa) at St-Antonin, Bouches-du-Rhone. *Holocene*, 2003, 13: 293–298
- 32 Garnett E R, Andrews J E, Preece R C, et al. Climatic change recorded by stable isotopes and trace elements in a British Holocene tufa. *Quat Sci*, 2004, 19: 251–262
- 33 Makhnach N, Zernitskaja V, Kolosov I, et al. Stable oxygen and carbon isotopes in Late Glacial–Holocene freshwater carbonates from Belarus and their palaeoclimatic implications. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2004, 209: 73–101
- 34 Smith J R, Giegengack R, Schwarcz H P. Constraints on Pleistocene pluvial climates through stable-isotope analysis of fossil-spring tufas and associated gastropods, Kharga Oasis, Egypt. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2004, 206: 157–175
- 35 Moeyersons J, Nyssen J, Poesen J, et al. Age and backfill/overflow stratigraphy of two tufa dams, Tigray Highlands, Ethiopia: Evidence for Late Pleistocene and Holocene wet conditions. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2006, 230: 165–181
- 36 Candy I, Schreve D. Land-sea correlation of Middle Pleistocene temperate sub-stages using high-precision uranium-series dating of tufa deposits from southern England. *Quat Sci Rev*, 2007, 26: 1223–1235
- 37 Ortiz J E, Torres T, Delgado A, et al. A review of the Tagus river tufa deposits (central Spain): Age and palaeoenvironmental record. *Quat Sci Rev*, 2009, 28: 947–963
- 38 Cremaschi M, Zerboni A, Spötl C, et al. The calcareous tufa in the Tadrart Acacus Mt. (SW Fezzan, Libya): An early Holocene palaeoclimate archive in the central Sahara. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2010, 287: 81–94
- 39 Dominguez-Villar D, Vazquez-Navarro J A, Cheng H, et al. Freshwater tufa record from Spain supports evidence for the past interglacial being wetter than the Holocene in the Mediterranean region. *Glob Planet Change*, 2011, 77: 129–141
- 40 Dabkowski J, Limondin-Lozouet N, Antoine P, et al. Climatic variations in MIS 11 recorded by stable isotopes and trace elements in a French tufa (La Celle, Seine Valley). *J Quat Sci*, 2012, 27: 790–799
- 41 Osácar M C, Arenas C, Vázquez-Urbez M, et al. Environmental factors controlling the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  variations of recent fluvial tufas: A 12-year record from the Monasterio de Piedra Natural Park (Ne Iberian Peninsula). *J Sediment Res*, 2013, 83: 309–322
- 42 彭贵, 焦文强. 剑川钙泉华的沉积时代及剑川断裂的新活动. *地震研究*, 1990, 13: 166–172
- 43 Hancock P L, Chalmers R M L, Altunel E, et al. Travertines: Using travertines in active fault studies. *J Struct Geol*, 1999, 21: 903–916
- 44 D'Alessandro W, Giammanco S, Bellomo S, et al. Geochemistry and mineralogy of travertine deposits of the SW flank of Mt. Etna (Italy): Relationships with past volcanic and degassing activity. *J Volcanol Geotherm Res*, 2007, 165: 64–70
- 45 Uysal I T, Feng Y, Zhao J X, et al. U-series dating and geochemical tracing of late Quaternary travertine in co-seismic fissures. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 257: 450–462
- 46 Faccenna C, Soligo M, Billi A, et al. Late Pleistocene depositional cycles of the Lapis Tiburtinus travertine (Tivoli, Central Italy): Possible influence of climate and fault activity. *Glob Planet Change*, 2008, 63: 299–308

- 47 Brogi A, Capezzuoli E. Travertine deposition and faulting: The fault-related travertine fissure-ridge at Terme S. Giovanni, Rapolano Terme (Italy). *Int J Earth Sci*, 2009, 98: 931–947
- 48 Brogi A, Capezzuoli E, Aqué R, et al. Studying travertines for neotectonics investigations: Middle–Late Pleistocene syn-tectonic travertine deposition at Serre di Rapolano (Northern Apennines, Italy). *Int J Earth Sci*, 2010, 99: 1383–1398
- 49 Selim H H, Yanik G. Development of the Cambazlı (Turgutlu/MANISA) fissure-ridge-type travertine and relationship with active tectonics, Gediz Graben, Turkey. *Quat Int*, 2009, 199: 157–163
- 50 Temiz U, Gokten E, Eikenberg J. U/Th dating of fissure ridge travertines from the Kirsehir region (Central Anatolia Turkey): Structural relations and implications for the neotectonic development of the Anatolian block. *Geodin Acta*, 2009, 22: 201–213
- 51 Temiz U, Gokten Y E, Eikenberg J, et al. Strike-slip deformation and U/Th dating of travertine deposition: Examples from North Anatolian Fault Zone, Bolu and Yenicag Basins, Turkey. *Quat Int*, 2013, 312: 132–140
- 52 De Filippis L, Faccenna C, Billi A, et al. Plateau versus fissure ridge travertines from Quaternary geothermal springs of Italy and Turkey: Interactions and feedbacks between fluid discharge, paleoclimate, and tectonics. *Earth-Sci Rev*, 2013, 123: 35–52
- 53 Van Noten K, Claes H, Soete J, et al. Fracture networks and strike-slip deformation along reactivated normal faults in Quaternary travertine deposits, Denizli Basin, western Turkey. *Tectonophysics*, 2013, 588: 154–170
- 54 Branner J C. The origin of travertine falls and reefs. *Science*, 1901, 14: 184–185
- 55 Dreybrodt W, Buhmann D, Michaelis J, et al. Geochemically controlled calcite precipitation by CO<sub>2</sub> outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. *Chem Geol*, 1992, 97: 285–294
- 56 Hoffer-French K J, Herman J S. Evaluation of hydrological and biological influences on CO<sub>2</sub> fluxes from a karst stream. *J Hydrol*, 1989, 108: 189–212
- 57 Amundson R, Kelly E. The chemistry and mineralogy of a CO<sub>2</sub>-rich travertine depositing spring in the California Coast Range. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2883–2890
- 58 Clark I D, Fontes J C, Fritz P. Stable isotope disequilibria in travertine from high pH waters-laboratory investigations and field observations from Oman. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 2041–2050
- 59 Goudie A S, Viles H A, Pentecost A. The late-Holocene tufa decline in Europe. *Holocene*, 1993, 3: 181–186
- 60 Friedman I. Some investigations of the deposition of travertine from hot springs-I. The isotopic chemistry of a travertine-depositing spring. *Geochim Cosmochim Acta*, 1970, 34: 1303–1315
- 61 Gonfiantini R, Panichi C, Tongiorgi E. Isotopic disequilibrium in travertine deposition. *Earth Planet Sci Lett*, 1968, 5: 55–58
- 62 Kele S, Demény A, Siklósy Z, et al. Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. *Sediment Geol*, 2008, 211: 53–72
- 63 Sun H, Liu Z, Yan H. Oxygen isotope fractionation in travertine-depositing pools at Baishuitai, Yunnan, SW China: Effects of deposition rates. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 133: 340–350
- 64 Kim S T, O'Neil J R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3461–3475
- 65 Coplen T B. Calibration of the calcite-water oxygen isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 3948–3957
- 66 Watson E B. A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 1473–1488
- 67 Dreybrodt W, Buhmann D. A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chem Geol*, 1991, 90: 107–122
- 68 Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5–60°C and 0.0–1.0 atm CO<sub>2</sub>. *Am J Sci*, 1978, 278: 179–216
- 69 Levich V G. *Phsiochemical Hydrodynamics*. Englewood: Prentice-Hall, 1962. 1–700
- 70 Kern M D. The hydration of carbon dioxide. *J Chem Edu*, 1960, 37: 14–23
- 71 Reddy M M, Nancolla G H. Calcite crystal-growth inhibition by phosphonates. *Desalination*, 1973, 12: 61–73
- 72 House W A. Inhibition of calcite crystal-growth by inorganic-phosphate. *J Coll Int Sci*, 1987, 119: 505–511
- 73 Dove P M, Hochella M F. Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: *in-situ* observations by scanning force microscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 705–714
- 74 Lebron I, Suarez D L. Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25°C and pH > 7.5. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 2765–2776
- 75 Plant L J, House W A. Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate. *Colloid Surface A*, 2002, 203: 143–153
- 76 Lin Y P, Singer P C, Aiken G R. Inhibition of calcite precipitation by natural organic material: Kinetics, mechanism, and thermodynamics. *Environ Sci Tech*, 2005, 39: 6420–6428

- 77 Lin Y P, Singer P C. Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: Speciation and thermodynamic considerations. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 2530–2539
- 78 Li H, Xu X, Ku T, et al. Isotopic and geochemical evidence of palaeoclimate changes in Salton Basin, California, during the past 20 kyr: 1.  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  records in lake tufa deposits. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 2008, 259: 182–197
- 79 Prado-Perez A J, Huertas A D, Crespo M T, et al. Late Pleistocene and Holocene mid-latitude palaeoclimatic and palaeoenvironmental reconstruction: An approach based on the isotopic record from a travertine formation in the Guadix-Baza basin, Spain. *Geol Mag*, 2013, 150: 602–625
- 80 Hudson A M, Quade J. Long-term east-west asymmetry in monsoon rainfall on the Tibetan Plateau. *Geology*, 2013, 41: 351–354
- 81 Srdoc D, Osmond J K, Horvatincic N, et al. Radiocarbon and uranium-series dating of the Plitvice lakes travertines. *Radiocarbon*, 1994, 36: 203–219
- 82 Lin J C, Broecker W S, Hemming S R, et al. A reassessment of U-Th and C-14 ages for late-glacial high-frequency hydrological events at Searles Lake, California. *Quat Res*, 1989, 49: 11–23
- 83 Auler A S, Smart P L. Late quaternary paleoclimate in semiarid northeastern Brazil from U-Series dating of travertine and water-table speleothems. *Quat Res*, 2001, 55: 159–167
- 84 Sierralta M, Sandor K, Melcher F, et al. Uranium-series dating of travertine from Sutto: Implications for reconstruction of environmental change in Hungary. *Quat Int*, 2010, 222: 178–193
- 85 Quinif Y. U/Th dating of the Annevoie-Rouillon travertines. *Geol Belg*, 2012, 15: 165–168
- 86 Valero-Garces B L, Delgado-Huertas A, Ratto N, et al. Large C-13 enrichment in primary carbonates from Andean Altiplano lakes, northwest Argentina. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 171: 253–266

## Research progress in paleoclimatic interpretations of tufa and travertine

LIU ZaiHua

*State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Guiyang 550002, China*

Surface carbonate deposits have been divided into two broad groups, the tufa, which results primarily from the degassing of soil-borne aqueous  $\text{CO}_2$ , and the travertine resulting from the degassing of thermally generated  $\text{CO}_2$ . Because of differing sources and partial pressures of  $\text{CO}_2$ , the formative mechanisms and paleoclimatic interpretation of the two may be completely different. This article summarizes current situations and problems of research on the formative mechanisms and paleoclimatic interpretations of tufa and travertine. It emphasizes that further research should focus on determining the surficial, hydrodynamic and  $\text{CO}_2$  conversion controls upon climatic proxies such as deposition rates, oxygen and carbon stable isotope ratios, and using them to make quantitative and/or qualitative analyses of the relationships between these proxies and climate (temperature, precipitation), human activity (land use and land cover change) or earthquake activity. This will provide new scientific support for understanding the response of the monsoon climate in China to global change and the true underlying mechanisms when making use of high-resolution records in tufa/travertine.

**tufa, travertine, deposition rate, carbon and oxygen stable isotopes, temperature, precipitation, earthquake, land use change**

doi: 10.1360/N972013-00037