

层状钙华及其地球化学指标的古气候/环境意义*

晏浩 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)

摘要 层状钙华作为高分辨率古气候环境重建记录已被国内外许多学者所关注。钙华的微层厚度、氧碳同位素组成和微量元素的含量都呈现出随季节变化的周期性特点。钙华年层的形成与方解石沉积速率或者微生物生长活性的季节变化有关; 氧同位素组成的变化主要受温度和沉积水体的 $\delta^{18}\text{O}$ 控制, 但蒸发作用(尤其是在干旱区)也有重要影响; 钙华的稳态碳同位素组成主要反映了不同 $\delta^{13}\text{C}$ 的碳源对水体溶解无机碳(DIC)的贡献。 CO_2 的逸出和水生植物的光合作用会带走水中的 ^{12}C , 从而使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值增加。此外, 钙华中的 Mg, Ba 和 Sr 等微量元素的含量与它们在水中的浓度和水温以及降雨量有关。然而, 在钙华的高精度测年以及加积作用和再沉淀对同位素组成的影响等方面还需做进一步的研究。总之, 层状钙华因其高沉积速率而在第四纪高分辨率古气候重建中有独特的优势, 有可能成为第四纪研究的又一热点。

关键词 表生钙华 内生钙华 稳定同位素 微量元素 第四纪古气候

中图分类号 P59, P534.63, P532 **文献标识码** A

随着人们对全球变化愈加关注, 多种沉积物的气候环境变化的代用指标及其时间序列得到了深入的研究, 其中最主要的有深海沉积、冰芯和黄土^[1]。而在湿润区, 由于气候变化的影响因素较多, 且形成的沉积物不易完整的保存, 因而这方面的研究面临更大的挑战。但在过去十余年里, 从洞穴石笋中提取古气候环境信息取得了显著的进展^[2-12]。它们主要是通过石笋中保留的地球化学信息, 包括稳定同位素组成和微量元素含量, 来反映长期的、连续的气候变化。相比于石笋而言, 另一类岩溶沉积物——钙华, 由于通常形成于地表, 对气候环境变化更加敏感, 而且其沉积速率也更快(0.1~20mm/a), 因而可以将古气候环境重建的分辨率提高到年、季尺度^[13-17]。

钙华按其碳源可以分为两大类^[18]: 一是在没有深部 CO_2 来源的条件下, 在大气环境温度下沉积形成的钙华, 称之为大气成因类钙华, 又叫表生钙华(tufa); 二是在有深部 CO_2 来源的条件下, 由于 CO_2 大量逸出, 水中碳酸钙沉积形成的钙华, 称之为热成因型钙华, 又叫内生钙华(travertine)^[19]。两者都是在开放系统中形成的碳酸钙沉积, 主要是 HCO_3^- ,

Ca^{2+} 和 $p\text{CO}_2$ 含量较高的地下水出露地表后, 由于环境 CO_2 分压减小, 导致水中的 CO_2 逸出, 从而形成碳酸钙沉积。钙华中常胶结有泥沙角砾及生物碎片, 质地比较粗糙。新生钙华层中可见枯枝落叶。目前对于两类钙华的古气候环境意义都有研究, 但由于 CO_2 来源不同, 钙华环境代用指标所反映的气候环境意义也有不同^[13-20]。总之, 利用钙华样品的 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 和微量元素的周期性变化来指示高分辨率的气候环境变化信息能帮助我们了解过去湿润气候区的气候环境演化, 甚至预测未来气候的变化趋势。

1 层状钙华的结构及其气候环境意义

在许多钙华剖面中, 都能观察到钙华的层状结构, 我们称这类钙华为层状钙华。层状钙华因其随季节变化的交错微层而受到了大量关注。利用显微镜或肉眼进行观察发现, 毫米至厘米级的年层是由致密层和多孔层(或者是深色层和浅色层)交错组成的, 每一致密层和多孔层组合起来即代表一年的沉积^[21,22]。目前研究表明, 对于不同地区、不同类型的钙华, 其年层的形成原因有很大不同。Kano

第一作者简介: 晏浩 男 22岁 硕士研究生 地球化学专业 E-mail: casillas163@163.com

* 国家自然科学基金项目(批准号: 40872168)和中国科学院“百人计划”项目(批准号: 2006-067)联合资助

2010-06-18 收稿, 2010-09-13 收修修改稿

通讯作者: 刘再华 E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn

等^[21]对日本西南部的表生钙华进行了3年的研究,发现年层的周期性变化是由于碳酸钙沉积速率的季节性变化引起的。由于地下环境空气的 $p\text{CO}_2$ 随季节周期性变化,具体为夏-秋季高,冬-春季低,加上水体温度的季节性变化,导致沉积速率在夏-秋季高,而形成深色致密层,冬-春季低而形成浅色多孔层。然而,在英国、法国、比利时等西北欧国家的钙华样品中却发现了相反的年层韵律:夏-秋季形成浅色多孔层,冬-春季形成深色致密层^[23-25]。例如,Freytet和Plet^[25]认为法国勃艮(Burgundy)的钙华年层的季节变化主要受藻类生长的控制,即夏-秋季由于充足的阳光和适宜的温度,蓝藻生长很快,呈灌木发散状,只发生轻微钙化;在冬-春季蓝藻生长较慢或停止生长,形成致密的微晶结构。

对于内生钙华,由于 CO_2 来源于地球深部,其分压较高,从水中逸出快,因此形成的年层比表生钙华更厚(10~15mm)、更清晰(图1)^[22]。Liu等^[22]对我国云南白水台内生钙华进行了长期的监测研究,发现在没有藻类影响的环境下内生成因钙华仍然呈现出很好的交错微层(图1)。然而,与表生钙华不同,内生钙华一个完整的年层由薄的深色多孔层和厚的浅色致密层组成(图1)。这种不一致是由

于决定两类钙华沉积速率的因素不同而引起的,即表生钙华年层主要受 CO_2 浓度和温度的季节性变化控制,而内生钙华年层主要由降雨引起的稀释作用决定^[22]。同时,内生钙华颜色的变化与是否掺有杂质有关:春-夏秋季降雨量较大,水土流失引入粘土和有机碎屑等杂质使钙华年层颜色呈现为深色,秋-冬季为干季,钙华沉积受杂质影响较小,而呈现出钙华本来的色彩-白色(图1)^[22]。

此外,在许多层状钙华中,还发现分布着一些向上凸的半圆形空心管,大部分长约0.5~5.0mm,高约0.2~0.5mm。这些空心管是摇蚊或石蛾幼虫形成的洞穴^[23,25],形成时间应该早于幼虫化蛹的晚春季节,因此幼虫洞穴的存在是说明该层位钙华在春季形成的最好证据^[23]。

2 $\delta^{18}\text{O}$ 的季节变化及其气候环境意义

利用层状钙华来指示气候变化主要是通过对样品碳氧同位素和微量元素的研究来实现的。与其他陆相的碳酸盐沉积相同,钙华中氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}_i$)主要受以下3个因素控制:1)沉积水体的温度(T_w);2)沉积水体的氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}_w$);3)其他环境因素,主要为蒸发导致 $\delta^{18}\text{O}$ 的改变^[14]。



图1 云南白水台内生钙华剖面呈现的年层结构及其韵律

雨季深色、疏松和薄的微层与干季浅色、致密和厚的微层交替出现(引自文献[22])

Fig.1 Section of the sampled travertine at Baishuitai, Yunnan. Visible is the alternation of thin dark porous warm-rainy-season layers and thick light dense cold-dry-season layers. A couplet comprising a thin and a thick layer represents one annual cycle(modified after reference [22])

根据 Craig 古温度方程,在平衡条件下,方解石沉积物的 $\delta^{18}\text{O}_i$ 与 $\delta^{18}\text{O}_w$ 和 T_w 有关,且 T_w 变化 1°C , $\delta^{18}\text{O}_i$ 负方向变化 0.24‰ ^[26]。随后又出现了许多类似的衍生方程,其中最常用的有两种:1) Anderson 和 Arthur 在 1983 年提出的^[27], $T(^\circ\text{C}) = 16.0 - 4.14(\delta^{18}\text{O}_i - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.13(\delta^{18}\text{O}_i - \delta^{18}\text{O}_w)^2$; (2) Hays 和 Grossman 在 1991 年提出的特别适用于包含固-气-液三相的沉积环境^[28],故在钙华研究中较为常用, $T(^\circ\text{C}) = 15.7 - 4.36(\delta^{18}\text{O}_i - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.12(\delta^{18}\text{O}_i - \delta^{18}\text{O}_w)^2$ 。

以上关系或方程都是以方解石沉积过程中氧同位素分馏达到热力学平衡为前提条件的,因此在应用时对此条件进行检验或者论述就显得非常必要。有研究表明,在方解石高度过饱和泉里,由于方解石沉积速率太快,使氧同位素难以实现平衡分馏^[29-31]。但这种不平衡现象会随着泉水向下游流动而重新达到平衡,这个距离取决于最初的方解石饱和度和 CO_2 的逸出速率,常常能达到几百或上千米^[17]。目前主要是通过比较沉积水体的实测温度与利用方程得到的计算温度来衡量沉积时是否达到平衡^[32]。但由于水体同位素的测量数据只能反映采样时的瞬时值,而钙华样品的 $\delta^{18}\text{O}_i$ 则反映的是数周至数月平均同位素组成,因此为了能相互对应,常常还要假设或论证水体的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 保持恒定(并不总是成立^[15])。此外,对于全新世或更新世的钙华样品, $\delta^{18}\text{O}_w$ 只能由现代水代替,也有可能存在偏差。

钙华年层的氧同位素周期性变化能有效记录古环境温度真正被证明是 Matsuoka 等^[14]在 2001 年发表对日本西南部 Shirokawa 表生钙华的研究成果。该研究分别对泉口附近和下游 300m 的地方做了水文地球化学特征的监测和样品采集,通过对泉口附近 4cm 厚的样品做 0.2mm 级的取样分析,得到了氧同位素组成随季节变化的高分辨率记录曲线(图 2)。从图 2 中可清楚地看出:1) 整个样品由 12 个暗色致密层和浅色多孔层交错组成。据观察,采样点处即使是干旱季节也有方解石沉积,因此这些交错的年层代表了近 12 年的沉积序列;2) 氧同位素组成显著地随季节呈周期性变化,即在致密层较贫化,在多孔层较富集,这也从同位素方面说明了此样品中致密层为夏季沉积物,多孔层为冬季沉积物,与该研究中实地采样观测相吻合;3) 碳氧同位素组成都随季节变化,且呈显著的正相关,说明它们是由同一种影响因子直接或间接驱动。通过对泉水同位

素组成的分析,发现采样点的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 基本保持恒定,故样品中 $\delta^{18}\text{O}$ 的周期性(季节性)变化反映的是沉积水体温度的变化。

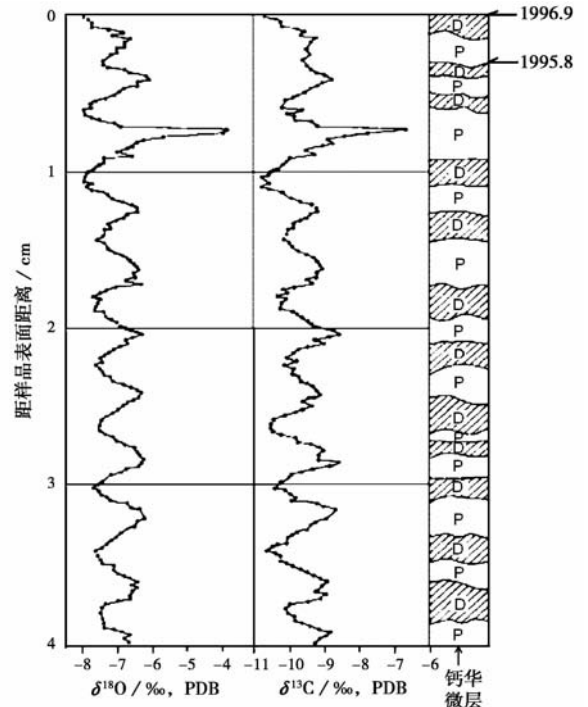


图 2 日本西南部 Shirokawa 表生钙华的碳氧同位素组成 D 代表春-夏季致密层, P 代表秋-冬季多孔层(引自文献[14])
Fig. 2 Tufa calcite $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ at Shirokawa, SW Japan (modified after reference [14]). The tufa consists of dense summer laminae (D) and porous winter laminae (P)

由图 2 可知,样品中 $\delta^{18}\text{O}$ 存在 1.5‰ 的周期性变化,根据上文的分析,这反映了沉积水体大约 6°C 的温度变化,但却只有实测温度变化 12°C 的一半,即存在所谓的“时间平均效应”,这在其他许多研究中也普遍存在。目前对于这种计算温度与实测温度不吻合的原因,研究者们尚未取得一致,主要有如下解释:1) 样品为历时几个月的沉积物,因此代表的是几个月的同位素均值^[14];2) 假设条件中, $\delta^{18}\text{O}_w$ 稳定不成立,对 $\delta^{18}\text{O}_i$ 的变化也有贡献^[15];3) 样品中混有碳酸盐岩碎屑杂质;4) 重结晶作用导致年层边界同位素“模糊”^[16];5) 钙华样品在夏季和冬季存在沉积中断现象,因此 $\delta^{18}\text{O}_i$ 只反映了春季和秋季水体温度^[32]。

此外,在干旱或半干旱地区,蒸发作用对沉积水体氧同位素的影响也不能忽视。Ihlenfeld 等^[15]对澳大利亚北部的 Louie Creek 进行了研究,发现在蒸发较强的 12 月,从泉口到下游采样点的 13km 距离

内 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值由 -8.5‰ (SMOW) 增加至 -6.6‰ (SMOW); Yoshimura 等^[33] 对我国四川黄龙的内生钙华沉积溪流进行了分段采样研究, 分析结果显示, 水体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与采样点的海拔高度之间有很好的负相关, 推测主要为蒸发所致, 并根据氧同位素的动力分馏系数和溪水 $\delta^{18}\text{O}$ 值的增加量估计出大约有 5% 的泉水在流动过程中蒸发; 此外, Sun 和 Liu^[20] 发现我国云南白水台内生钙华沉积溪流的氧同位素组成同样也受蒸发作用的影响, 在旱季上游至下游的 $\delta^{18}\text{O}$ 上升的斜率 ($0.00074\text{‰}/\text{m}$) 比雨季 ($0.00056\text{‰}/\text{m}$) 要高。

3 $\delta^{13}\text{C}$ 的季节变化及其气候环境意义

影响钙华样品中碳同位素组成的因素比影响氧同位素的要复杂得多。与氧不同, 碳同位素在碳酸钙和重碳酸根水溶液之间的平衡分馏过程受温度影响不大^[34], 而主要影响钙华碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_i$) 的因素是沉积水体中溶解性无机碳 (DIC) 的同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)。引起 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化的因素也比 $\delta^{18}\text{O}_w$ 要复杂得多, 主要包括: 土壤 CO_2 的贡献、石灰岩的贡献、 CO_2 逸出量、方解石沉积速率、生物光合作用等因素, 因此在不同地区, $\delta^{13}\text{C}_i$ 的周期性变化通常反映不同的气候环境变化信息。由于表生钙华和内生钙华的碳源不同, 碳同位素特点有很大不同^[18], 因此下面将分开叙述。

3.1 表生钙华 $\delta^{13}\text{C}$ 变化的气候环境意义

土壤 CO_2 对 DIC 的影响主要与土壤空气中 $p\text{CO}_2$ 和植被类型有关。由于土壤 $p\text{CO}_2$ 一般远大于空气 $p\text{CO}_2$, 因此当降雨或者其他水源补给经过土壤层时, 溶解土壤 CO_2 , 使水体侵蚀性增加, 能溶解更多的石灰岩 (或白云岩)。而土壤 CO_2 是贫 ^{13}C 的, 因此土壤 $p\text{CO}_2$ 越高, 对沉积水体 DIC 的贡献越大, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值就越低。土壤空气中 $p\text{CO}_2$ 随季节和气候带的变化而显著不同。在夏季, 由于地表植被发育, 根通过呼吸作用排放 CO_2 , 加上土壤中微生物对动植物残体的分解, 土壤中 CO_2 浓度较冬季高, 同时呼吸作用和微生物排放的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低, 这两种因素共同作用使夏季的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值低于冬季^[14, 35]。不同气候导致地表植被覆盖不同, 进而也会引起土壤 $\delta^{13}\text{C}$ 的改变。Andrews 等^[36] 将阿尔卑斯山上的钙华样品与地处平原区的样品进行对比发现, 由于较少的植被对土壤 CO_2 的贡献较小, 导致前者 $\delta^{13}\text{C}$

值比后者高 $2\text{‰} \sim 6\text{‰}$ 。另外, 不同的植被类型 (C_3 和 C_4) 也能影响 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ ^[37]。在温暖湿润区, C_3 植物是主要植被类型, 在此形成的钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 值常常低于 -8‰ , 而在半干旱和沙漠地区, 绝大部分是 C_4 植物, 此处钙华样品中 $\delta^{13}\text{C}$ 的值一般在 $-6\text{‰} \sim +2\text{‰}$ 的范围内^[38]。

含水层或者石灰岩洞穴中的空气温度基本上常年保持恒定, 夏季相对于地表空气较低, 而密度相对较高; 而冬季则刚好相反, 地表空气的温度相对较低, 密度较大, 此时, 若洞穴与地表之间的空气流通良好, 地下洞穴中的 $^{12}\text{CO}_2$ 逃到地表, 导致地下水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值增大^[14]。但在这个过程中, $\delta^{13}\text{C}$ 值较高的地表空气的加入也会使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 朝相同的方向变化。Hori 等^[35] 应用模型对日本西南部的 3 处表生钙华泉的碳同位素特征进行了模拟研究, 发现对于通风条件好、洞穴中空气比例大、地下水更新快的 Nagaya 泉, 地下水中 CO_2 的逸出对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值增大的贡献不明显, 而地下空气与地表气体 (具有较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值) 的交换起主要作用, 该泉水的 $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与大气值基本一致也说明了这一点。

此外, 封闭系统含水层中地下水对石灰岩 (或白云岩) 的溶解会使 DIC 富集 ^{13}C , 这是因为石灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般在 $-2\text{‰} \sim 2\text{‰}$ ^[39], 而且溶解越多, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值增加越多。而溶解的量的多少则与地下水在石灰岩 (或白云岩) 含水层中的滞留时间有关, 滞留时间越长, 具有侵蚀力的地下水与岩石的反应越充分, 石灰岩 (或白云岩) 对 DIC 的贡献越大, 滞留时间能在一定程度上反映降雨量和地下介质的特征^[40]。由于一些微量元素会随着石灰岩 (或白云岩) 的溶解进入地下水, 因此常常将水中微量元素与 $\delta^{13}\text{C}$ 结合起来进行研究^[15]。

在距离泉口几百米内, 由于周围环境的 $p\text{CO}_2$ 相对于地下急剧减小, 水体中 CO_2 大量逸出, 方解石快速沉积, 碳同位素常常不能达到平衡分馏的条件^[29, 30]。越往下游, 随着 CO_2 逸出速率的减小, 逐渐趋于平衡分馏状态。同时, 泉水中 $^{12}\text{CO}_2$ 的持续逸出会使水体中剩余 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增加^[41], 因此, 采样点离泉口的距离就成了影响钙华样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的一个重要因素。但在不同的钙华泉, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值随下游的增加量与距离没有直接的对应关系, 而主要与泉水初始的 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 的逸出速率有关^[42]。此外, 由于泉水出露后地下水长时间的暴露于地表环境中, 在下游采集的样品得到的同位素曲线的周期

性会受到一些扰动。Hori 等^[42]对日本西南部3个岩溶泉中钙华样品的碳氧同位素的周期性变化做了对比,发现从 Shimokuraida 泉得到的碳同位素记录的周期性不明显,这主要是由于采样点与泉口有一段距离,在这段距离里泉水中 $^{12}\text{CO}_2$ 大量逸出,使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值增加明显,特别地,夏季增加更甚,这在一定程度上抵消了地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值冬高夏低的特征。

3.2 内生钙华 $\delta^{13}\text{C}$ 变化的气候环境意义

不同于表生钙华,内生钙华的 CO_2 来自地壳或上地幔,通常较稳定,浓度更高, $\delta^{13}\text{C}$ 值也更大^[19,20]。因此,常常利用泉水的 $p\text{CO}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值来判断 CO_2 的来源,并由此判断是属于表生或是内生钙华泉。例如,刘再华等^[43]分析了我国四川黄龙的钙华泉水的地球化学特征,发现形成黄龙钙华的泉水钙和碳酸氢根浓度分别高达 5mmol/L 和 12mmol/L 以上,相应的 CO_2 分压则高达 21000 Pa ,这是表生钙华泉很难达到的;并测得四川黄龙泉水中的 CO_2 气体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -6.8‰ ,与深部来源的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本吻合。然而目前关于利用内生钙华来反映气候信息的研究并不多,我国学者在这方面取得了可喜的进展。Sun 和 Liu^[20]通过对云南内生钙华的长期研究发现,内生钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 也有周期性变化,但与表生钙华不同,它主要受降雨稀释作用的影响。较大降雨时,溶解有土壤 CO_2 和有机碎屑的地表水(通常为地表径流,含有较低的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值)的加入使泉水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值降低。同时,大的降雨使泉水的 CO_2 分压降低,导致 $^{12}\text{CO}_2$ 的逸出减少,反映在钙华中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也更低^[20]。鉴于两类钙华碳同位素的控制机制不同,因此在用 $\delta^{13}\text{C}$ 来进行古气候环境重建时一定要区别对待^[44]。

在碳同位素分析中,常常要同时采集泉口附近和下游形成的样品,它们反映了不同的气候环境信息:由于泉口附近受地表环境影响相对较小,因此样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的波动反映的是地下水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化,进而反映土壤 $p\text{CO}_2$ 大小和含水层通风条件^[14];然而,在下游地区,由于大量 CO_2 的逸出,降雨或其他地表水的加入,使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值发生改变,因此主要反映的是降雨量的信息^[20]。

夏季由于水生植物强烈的光合作用,也会使水体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增大^[45],此过程在流速较小的水体中更加明显^[46],但在水流较快的溪流中影响不大^[29,30]。

4 钙华中的微量元素及其气候环境意义

钙华中微量元素的含量主要是由沉积水体的温度和该元素在水中的浓度决定,而后者大部分来自于降水对上部土壤的淋滤及地下水对母岩的溶解。因此,钙华中微量元素含量或比值受到土壤及母岩中元素含量的影响,进而指示当时的水体古温度、降雨量、植被条件等。

虽然早在 1991 年,Chafetz 等^[45]就对美国俄克拉荷马州钙华年层中的 Mg, Sr, Mn 等微量元素变化进行了研究,但由于分析得到的结果中,微量元素的浓度变化与钙华年层的交错没有显著的相关性,而使得对微量元素的研究没有受到足够的重视。直到 2003 年,澳大利亚学者 Ihlenfeld 等^[15]对一处近 14 年来形成的表生钙华样品进行了研究,发现样品中 Sr, Ba 和 $\delta^{13}\text{C}$ 显示了很好的相关性,同时 Mg 的含量与 $\delta^{18}\text{O}$ 也成一定程度的负相关,人们又重新开始重视微量元素的古气候环境意义。

钙华的 Mg/Ca 比值取决于水体温度和水体 Mg/Ca 比值。若泉水中 Mg/Ca 相对稳定,同时钙华的 Mg/Ca 比值在年内的变化是由季节性的温度变化引起的,此时可以利用钙华 Mg/Ca 比值来推断水体古温度^[47,48]。特别地,由于 $\delta^{18}\text{O}_i$ 也受水体温度控制,因此可以对两类数据的相关性进行分析,来估计温度变化对 $\delta^{18}\text{O}_i$ 的贡献^[15]。但在较长的时间尺度上,钙华中 Mg 的浓度似乎主要受含水层内的某些过程控制,而非温度^[49]。钙华中 Mg/Ca 比值变化还可能与降雨量有关:由于方解石溶解速率大于白云石,所以白云石较方解石达到饱和所需时间更长,因而当降水减少时,岩溶水流动减慢,滞留时间相对增加,进而使水中 Mg 的含量增加,而 Ca 含量不变甚至有可能减小^[50],因此水体 Mg/Ca 比值会随之增加,钙华 Mg/Ca 比值也相应提高。

此外,地下含水层和上游方解石的沉积会使水体中 Sr, Ba 和 $\delta^{13}\text{C}$ 同时增加^[15],这是由于这些微量元素的分配系数 ($D_{\text{Me}} = (\text{Me}/\text{Ca})_{\text{方解石}} / (\text{Me}/\text{Ca})_{\text{溶液}}$) 远小于 1 以及 $^{12}\text{CO}_2$ 的优先逸出使剩余水体 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 增大(其中 Me 代表金属离子)。由于在干旱季节,地下水位降低,包气带中孔隙通道没有被水占据, CO_2 逸出量增加^[34],导致含水层中方解石沉积,因此 Sr, Ba 和 $\delta^{13}\text{C}$ 同时增加可以用来反映降雨量的减少^[15,51]。

Kano 等^[52]发现日本现代钙华中硅质粘土带中

Si 含量与降雨量有较好的对应关系 ($r^2 = 0.40$), 并将它解释为高降雨量对地下通道粘土的冲刷作用使水中 Si 含量增高。显然, 这种方法要求钙华样品取自离泉口很近的地方, 以确保样品中粘土层来自地下介质, 以此来降低地表侵蚀、再沉淀或其他碎屑的引入等作用的影响^[51]。

5 讨论及结语

尽管前人的研究证实了现代钙华年层能很好地记录温度、降雨量等气候环境信息, 表明钙华在高分辨率的古气候重建(尤其是第四纪古气候环境重建)中的广阔前景, 但目前仍有许多问题急需解决, 其中对古钙华样品的高精度定年就是重建古气候的重要前提。全新世以来形成的钙华, 尤其对于掺杂有有机沉积物(如泥炭、腐泥、木材碎片等)的样品可以用 ^{14}C 法来定年^[49,53], 但不含 ^{14}C 的死碳的混入, 会使测年结果偏大。对于更老的钙华样品, 通常用 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 法进行定年, 该方法理论上的定年上限可达 40 万年以上^[54,55]。但由于放射性成因的 ^{230}Th 含量很低, 样品中由碎屑污染引起的初始 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 值的轻微变化就会导致测年结果出现大的误差, 因此碎屑污染在目前仍然是个很难解决的问题^[55]。此外, 还可用氨基酸外消旋化法^[56](AAR 法)、电子自旋共振法(ESR 法)、 ^{226}Ra 法^[57] 对古钙华进行测年。

此外, 加积新生形变作用也有可能影响钙华在古气候环境重建中的应用。观察发现, 一些钙华晶体会在之前存在的年层中形成(在冬季较常见), 这会影响记录的气候信息的质量^[51]。再沉积作用对钙华中同位素的影响也不太清楚, Janssen 等^[23] 将比利时的古钙华和现代钙华进行了对比, 发现前者的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值比后者分别大 1.5‰ 和 0.5‰, 怀疑这是由雨水对古钙华的溶解然后再沉积引起的, 但他们也坦言, 确认其中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化究竟是由成岩作用还是由水体温度变化(或同位素组成变化)引起是非常困难的; 另一方面, 先前沉积碳酸钙的再溶解会改变水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 从而会影响后续钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 值而降低气候环境重建的准确性, 这方面的研究也需要加强。此外, Andrews 等^[53] 对英格兰中部相同地点的更新世和全新世的钙华样品进行了研究, 发现同位素组成的变化不明显, 但这并不是由于更新世到全新世没有固结成岩作用, 而只表明了它对同位素组成的影响不明显。

目前钙华古气候重建的研究成果还主要来自对现代钙华的研究^[20,22,58], 由于钙华沉积的地域性差

别明显(包括年层的不同和碳氧同位素组成的不同), 在应用于全球范围的高分辨率气候变化分析时有较大的困难。加上前面提到的对钙华氧同位素和温度的定量互译、微量元素的变化机制等问题仍有争议, 因此在今后一段时期还应加强对钙华基础领域的研究。但不可否认, 高沉积速率的钙华是人们重建高分辨率古气候很好的工具, 若再能结合当地石笋的长时间尺度的气候研究, 将很可能成为第四纪研究的一大热点^[17,51]。

致谢 感谢审稿专家对文章提出的修改意见。

参考文献 (References)

- Williams M A J 等. 刘东生等编译. 第四纪环境. 北京: 科学出版社, 1997. 1 ~ 304
Williams M A J *et al.* Liu Tungsheng *et al.* eds. Quaternary Environment. Beijing: Science Press, 1997. 1 ~ 304
- Bar-Matthews M, Ayalon A, Matthews A *et al.* Carbon and oxygen isotope study of the active water-carbonate system in a karstic Mediterranean cave: Implications for paleoclimate research in semiarid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, **60**: 337 ~ 347
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L *et al.* A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 2001, **294**: 2345 ~ 2348
- Yuan Daoxian, Cheng Hai, Edwards R L *et al.* Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon. *Science*, 2004, **304**: 575 ~ 578
- Cruz Jr F W, Burns S J, Karmann I *et al.* Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature*, 2005, **434**: 63 ~ 66
- Wang Yongjin, Cheng Hai, Edwards R L *et al.* Millennial-and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, 2008, **451**: 1090 ~ 1093
- 汪永进, 孔兴功, 邵晓华等. 末次盛冰期百年尺度气候变化的南京石笋记录. 第四纪研究, 2002, **22**(3): 243 ~ 251
Wang Yongjin, Kong Xingong, Shao Xiaohua *et al.* Century-scale climatic oscillations during the last glacial maximum recorded in a stalagmite from Nanjing. *Quaternary Sciences*, 2002, **22**(3): 243 ~ 251
- 彭子成, 张兆峰, 蔡滨军等. 贵州七星洞晚更新世晚期石笋的古气候环境记录. 第四纪研究, 2002, **22**(3): 273 ~ 282
Peng Zicheng, Zhang Zhaofeng, Cai Yanjun *et al.* The paleoclimatic records from the Late Pleistocene stalagmite in Guizhou Qixing Cave. *Quaternary Sciences*, 2002, **22**(3): 273 ~ 282
- 程海, 艾思本, 王先锋等. 中国南方石笋氧同位素记录的重要意义. 第四纪研究, 2005, **25**(2): 157 ~ 163
Cheng Hai, Edwards R L, Wang Xianfeng *et al.* Oxygen isotope records of stalagmites from Southern China. *Quaternary Sciences*, 2005, **25**(2): 157 ~ 163
- 林玉石, 张美良, 覃嘉铭等. 再论洞穴石笋的沉积速率. 地质评论, 2005, **51**(4): 435 ~ 442
Lin Yushi, Zhang Meiliang, Qin Jiaming *et al.* Growth rate of cave stalagmite. *Geological Review*, 2005, **51**(4): 435 ~ 442
- 谭明. 环流效应: 中国季风区石笋氧同位素短尺度变化的气

- 候意义——古气候记录与现代气候研究的一次对话. 第四纪研究, 2009, **29**(5): 851 ~ 862
- Tan Ming. Circulation effect: Climatic significance of the short term variability of the oxygen isotopes in stalagmites from monsoon China——Dialogue between paleoclimate records and the modern climate research. *Quaternary Sciences*, 2009, **29**(5): 851 ~ 862
- 12 何璐瑶, 胡超涌, 黄俊华等. 石笋氧同位素指示东亚季风大尺度环流特征. 第四纪研究, 2009, **29**(5): 950 ~ 956
- He Luyao, Hu Chaoyong, Huang Junhua *et al.* Large scale East Asia monsoon circulation character indicated by stalagmite oxygen isotope. *Quaternary Sciences*, 2009, **29**(5): 950 ~ 956
- 13 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**(4): 447 ~ 454
- Liu Zaihua, Dai Yanan, Lin Yushi. Paleoenvironmental reconstruction based on hydrochemistry and tufa stable isotopes: Case study of Xiangshui River, Libo, Guizhou. *Quaternary Sciences*, 2004, **24**(4): 447 ~ 454
- 14 Matsuoka J, Kano A, Oba T *et al.* Seasonal variation of stable isotopic compositions recorded in a laminated tufa, SW Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, **192**: 31 ~ 44
- 15 Ihlenfeld C, Norman M D, Gagan M K *et al.* Climatic significance of seasonal trace element and stable isotope variations in a modern freshwater tufa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**: 2341 ~ 2357
- 16 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. *Quaternary Research*, 2006, **65**: 366 ~ 379
- 17 Andrews J E. Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. *Earth-Science Reviews*, 2006, **75**: 85 ~ 104
- 18 Ford T D, Pedley H M. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth-Science Reviews*, 1996, **41**: 117 ~ 175
- 19 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. *Environmental Geology*, 2003, **44**: 698 ~ 704
- 20 Sun Hailong, Liu Zaihua. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, **74**: 1016 ~ 1029
- 21 Kano A, Matsuoka J, Kojo T *et al.* Origin of annual laminations in tufa deposits, South West Japan. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, **191**: 243 ~ 262
- 22 Liu Zaihua, Sun Hailong, Lu Baoying *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. *Chemical Geology*, 2010, **273**: 258 ~ 266
- 23 Janssen A, Swennen R, Podoor N *et al.* Biological and diagenetic influence in recent and fossil tufa deposits from Belgium. *Sedimentary Geology*, 1999, **126**: 75 ~ 95
- 24 Monty C L V. The origin and development of cryptal-gal facies. In: Walter M R ed. *Stromatolites (Development in Sedimentology 20)*. Amsterdam: Elsevier, 1976. 193 ~ 249
- 25 Freydet P, Plet A. Modern freshwater microbial carbonates: The *Phormidium* stromatolites (tufa-travertine) of south Eastern Burgundy (Paris Basin, France). *Facies*, 1996, **34**: 219 ~ 237
- 26 Craig H. The measurement of oxygen isotope palaeotemperatures. In: Tongiorgi E ed. *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Palaeotemperatures*. Consiglio Nazionale Della Recherche. Laboratorio de Geologia Nucleare, Pisa, 1965. 161 ~ 182
- 27 Anderson T F, Arthur M A. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and palaeoenvironmental problems. In: Arthur M A, Anderson T F, Kaplan I R *et al.* eds. *Stable Isotopes in Sedimentary Geology 10*. Tulsa, Okla: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 1983. 1 ~ 151
- 28 Hays P D, Grossman E L. Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental palaeoclimate. *Geology*, 1991, **19**: 441 ~ 444
- 29 Usdowski E, Hoefs J, Menschel G. Relationship between ^{13}C and ^{18}O fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring——A model of chemical variations with inorganic CaCO_3 precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, 1979, **42**: 267 ~ 276
- 30 Dandurand J L, Gout R, Hoefs J *et al.* Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in a calcite-precipitating spring. *Chemical Geology*, 1982, **36**: 299 ~ 315
- 31 Zhou G T, Zheng Y F. Kinetic mechanism of oxygen isotope disequilibrium in precipitated witherite and aragonite at low temperatures: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, **66**: 63 ~ 71
- 32 Brasier A T, Andrews J E, Marca-Bell A D *et al.* Depositional continuity of seasonally laminated tufas: Implications for $\delta^{18}\text{O}$ based palaeotemperatures. *Global and Planetary Change*, 2010, **71**: 160 ~ 167
- 33 Yoshimura K, Liu Z, Cao J *et al.* Deep source CO_2 in natural waters and its role in extensive tufa deposition in the Huanglong Ravines, Sichuan, China. *Chemical Geology*, 2004, **205**: 141 ~ 153
- 34 Romanek C S, Grossman E L, Morse J W. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, **56**: 419 ~ 430
- 35 Hori M, Hoshino K, Okumura K *et al.* Seasonal patterns of carbon chemistry and isotopes in tufa depositing groundwaters of South Western Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**: 480 ~ 492
- 36 Andrews J E, Riding R, Dennis P F. The stable isotope record of environmental and climatic signals in modern terrestrial microbial carbonates from Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, **129**: 171 ~ 189
- 37 Deines P. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz P, Fontes J C eds. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1980. 329 ~ 406
- 38 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. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, **206**: 157 ~ 175
- 39 郑永飞, 陈江峰等. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 2000. 1 ~ 316
- Zhen Yongfei, Chen Jiangfeng. *Geochemistry of Stable Isotopes*. Beijing: Science Press, 2000. 1 ~ 316
- 40 王大纯, 张人权, 史毅虹等编著. 水文地质学基础. 北京: 地质出版社, 1995. 1 ~ 160
- Wang Dachun, Zhang Renquan, Shi Yihong *et al.* eds. *Principles of Hydrogeology*. Beijing: Geological Publishing House, 1995. 1 ~ 160
- 41 Pentecost A, Spiro B. Stable carbon and oxygen isotope composition of calcites associated with modern freshwater cyanobacteria and

- algae. *Geomicrobiology Journal*, 1990, **8**: 17 ~ 26
- 42 Hori M, Kawai T, Matsuoka J *et al.* Intra-annual perturbations of stable isotopes in tufas: Effects of hydrological processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**: 1684 ~ 1695
- 43 刘再华,袁道先,何师意等. 四川黄龙沟景区钙华的起源和形成机理研究. *地球化学*, 2003, **32**(1): 1 ~ 10
Liu Zaihua, Yuan Daoxian, He Shiyi *et al.* Origin and forming mechanisms of travertine at Huanglong Ravine of Sichuan. *Geochimica*, 2003, **32**(1): 1 ~ 10
- 44 刘再华,游省易,李 强等. 云南白水台钙华景区的水化学和碳氧同位素特征及其在古环境重建研究中的意义. *第四纪研究*, 2002, **22**(5): 459 ~ 467
Liu Zaihua, You Shenyi, Li Qiang *et al.* Hydrochemical and isotopic characteristics of in the Baishuitai tufa scenic area of Yunnan and their implications for paleoenvironment reconstruction. *Quaternary Sciences*, 2002, **22**(5): 459 ~ 467
- 45 Chafetz H S, Utech N M, Fitzmaurice S P. Differences in the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures of seasonal laminae comprising travertine stromatolites. *Journal of Sedimentary Research*, 1991, **61**: 1015 ~ 1028
- 46 Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong *et al.* Diurnal variations of hydrochemistry in a travertine-depositing stream at Baishuitai, Yunnan, SW China. *Aquatic Geochemistry*, 2006, **12**: 103 ~ 121
- 47 Huang Yiming, Fairchild I J. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**: 47 ~ 62
- 48 Huang Yiming, Fairchild I J, Borsato A *et al.* Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, 2001, **175**: 429 ~ 448
- 49 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. *Journal of Quaternary Science*, 2004, **19**: 251 ~ 262
- 50 Fairchild I J, Borsato A, Tooth A F *et al.* Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, 2000, **166**: 255 ~ 269
- 51 Andrews J E, Brasier A T. Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: Short review and future prospects. *Journal of Quaternary Science*, 2005, **20**: 411 ~ 421
- 52 Kano A, Kawai T, Matsuoka J *et al.* High resolution records of rainfall events from clay bands in tufa. *Geology*, 2004, **32**: 793 ~ 796
- 53 Andrews J E, Pedley M, Dennis P F. Palaeoenvironmental records in Holocene Spanish tufas: A stable isotope approach in search of reliable climatic archives. *Sedimentology*, 2000, **47**: 961 ~ 978
- 54 Soligo M, Tuccimei P, Barberi R *et al.* U/Th dating of freshwater travertine from Middle Velino Valley (Central Italy); Paleoclimatic and geological implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2002, **184**: 147 ~ 161
- 55 Garnett E R, Gilmour M A, Rowe P J *et al.* $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of Holocene tufas: Possibilities and problems. *Quaternary Science Reviews*, 2004, **23**: 947 ~ 958
- 56 Torres T, Ortiz J E, Garcia de la Morena M A *et al.* Ostracode-based aminostratigraphy and aminochronology of a tufa system in Central Spain. *Quaternary International*, 2005, **135**: 21 ~ 33
- 57 Eikenberg J, Vezzu G, Zumsteg I *et al.* Precise two chronometer dating of Pleistocene travertine: The $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and $^{226}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{226}\text{Ra}(0)$ approach. *Quaternary Science Reviews*, 2000, **20**: 1935 ~ 1953
- 58 Kawai T, Kano A, Matsuoka J *et al.* Seasonal variation in water chemistry and depositional processes in a tufa-bearing stream in SW-Japan, based on 5 years of monthly observations. *Chemical Geology*, 2006, **232**: 33 ~ 53

A REVIEW OF PALAEOCLIMATIC IMPLICATIONS FROM LAMINATED TUFA AND TRAVERTINE

Yan Hao Liu Zaihua

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract

It is widely accepted that tufa and travertine with laminae can be used for high-resolution reconstruction of Quaternary paleoclimate. Alternating laminae of dense micrite and porous calcites, combined with stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) and trace elements from recent tufa show seasonal changes which reflect the climatic information. These alternating laminae have been interpreted to represent seasonally controlled differences in the rate of calcification and/or biotic activity of microbes. Variability in $\delta^{18}\text{O}$ is driven mainly by changes in water temperature and the $\delta^{18}\text{O}$ value of the recharging water, while evaporation, especially in arid climates, also needs to be accounted. Variability in $\delta^{13}\text{C}$ reflects principally the relative contribution of isotopically different carbon origins to dissolved inorganic carbon (DIC). CO_2 degassing as well as aquatic photosynthesis can take up ^{12}C -enriched CO_2 in water and thus leave isotopically heavier DIC, which can also be given rise to by precipitation of calcite along the stream or river flow path. Meanwhile, the contents of trace element (*e. g.* Mg, Ba, Sr) in tufa are supposed to be related to temperature, their concentration in water and rainfall. However, whether aggrading neomorphism and reprecipitation change isotope record of tufa, and reliable chronologies need further research. In a word, as these deposits accumulate rapidly, laminated tufas and travertines offer an excellent opportunity to study seasonality in Quaternary palaeoclimate, and may become a promising record in future research.

Key words tufa, travertine, stable isotope, trace elements, Quaternary paleoclimate