

文章编号:1001-4810(2004)04-0322-06

洞穴碳酸盐有机质荧光发光特征研究及其展望^①

谭亮成^{1,2}, 安芷生¹, 蔡演军¹

(1. 中国科学院地球环境研究所, 陕西 西安 710075; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:洞穴碳酸盐是洞穴滴水沉淀的结果, 其有机质的荧光性质响应于外界气候与生态环境的高频率、周期性变化, 是高分辨率反映气候—环境变化的有效手段。本文详细分析了洞穴碳酸盐荧光物质的组成、来源及影响其荧光光谱的因素, 并总结了其分析方法; 回顾了国内外在洞穴碳酸盐荧光发光性的古气候—环境研究方面的应用, 并对其将来的发展方向作了展望; 认为洞穴碳酸盐发光微层及其光谱特征形成机制的现代过程、微层层内物质组成, 以及土壤、植被、气候三者响应关系是值得今后进一步加强研究的主要内容。

关键词:洞穴碳酸盐; 微层; 荧光光谱; 气候—环境

中图分类号:P642.25;P532 **文献标识码:**A

洞穴碳酸盐是饱含 CO₂ 的地下水溶蚀石灰岩后到达洞穴, 与此同时由于洞穴内 CO₂ 分压减少, 溶液中 CO₂ 释放, 或由于空气湿度较低(靠近洞口位置), 水分蒸发引起溶液中 CaCO₃ 过饱和而沉淀形成^[1]。由于洞穴滴水来源于大气降水, 滴水中的 CO₂ 主要由土壤中微生物活动和根的呼吸作用而产生^[2], 而且洞穴碳酸盐形成所经历的地球化学作用过程都受到气候和环境因素的影响和控制, 因而其生长速率和部分物质组成均可反映洞穴上部气候和环境的变化。与其它自然记录相比, 洞穴碳酸盐由于具有分布广泛、时间跨度长、测年较准确、受干扰少、取样相对较易等一系列的优点, 近年来逐渐成为高分辨率气候—环境变化研究的一种理想的自然载体^[3]。洞穴碳酸盐早期的研究主要集中在稳定碳、氧同位素组成、微量元素含量变化以及次生碳酸盐沉积的阶段性等, 近年来, 随着洞穴碳酸盐在过去全球变化研究中重要性的日益凸显, 各国研究者开始从年层厚度^[4~7]、荧光发光^[8~10]、微量元素含量及 Sr 同位素组成^[11,12]、有机分子化石^[13]等多方面综合研究洞穴碳酸盐所记录的气候和环境变化。本文就洞穴碳酸盐荧光发光特征及其环境意义方面的研究进展做一综述, 并提出今后洞穴碳酸盐荧光发光特征研究的可能发展方向。

1 洞穴碳酸盐荧光物质类型及其来源

荧光发光就是当某种物质受到电磁辐射的激发, 特别是受到紫外光激发时, 高能量或激发态的分子通过发射光子而进入低能量的过程。在紫外光激发下, 许多洞穴碳酸盐会发荧光。早在 1954 年, Gilson 和 MacCarthney 就指出渗流带洞穴碳酸盐沉积的荧光可能是由于其中有机物质受激发而产生的^[14]。此后的实验研究不仅证实了这一点, 而且发现洞穴碳酸盐受激发后产生的荧光呈有规律的明暗变化。通过测量激发后的荧光光谱, 这种产生荧光的受激发物质进一步被确认是胡敏酸和富里酸的钙盐, 以及一些小分子有机脂^[15,16]。然而, 洞穴碳酸盐中存在的 Mn、P、Pb、U 以及 Eu、Dy 等稀有元素也会产生荧光^[17], 而且 Eu、Dy 等稀有元素荧光团的波长和有机酸的荧光团波长一样, 它们会通过置换作用而取代方解石晶格上的 Ca²⁺ 进入洞穴碳酸盐而影响其荧光性质^[18]。但是利用荧光光谱学方法可以将其与具有气候—环境研究意义的有机质产生的荧光加以区分, 而且 Beynen 等对洞穴碳酸盐中发光物质的中子活化分析结果表明, 微量元素和稀有元素并不是洞穴碳酸盐发光微层荧光物质的主要组成成分。洞穴碳酸盐中的有机质组分可分为三类: 特殊有机质(>0.7 μm 的所有有机

^① 基金项目: 中国科学院知识创新方向性项目(KZCX3-SW-120)和中国科学院知识创新项目(KZCX1-Y-05)

第一作者谭亮成(1980-), 男, 硕士研究生, 第四纪地质与全球变化专业。

收稿日期: 2004-07-18

质)、胡敏酸和富里酸。不同有机质组分的荧光光谱特征研究表明,不管是在洞穴碳酸盐的亮层还是暗层,特殊有机质的相对浓度都占绝对优势,但是引起荧光的物质却主要是胡敏酸和富里酸,特殊有机质由于自我吸收反而对荧光有抑制作用^[19]。另外,由于分子质量和化学结构的不同,富里酸的发光强度要比胡敏酸大得多,最大可达20倍^[20]。同时洞穴碳酸盐中富里酸的相对含量又比胡敏酸高许多,故富里酸是洞穴碳酸盐荧光的主要贡献者,而在富里酸中又以亲水性的成分贡献最大^[19]。

洞穴碳酸盐中的有机质主要来源于上覆的土壤和植被,渗流水把土壤中动植物残体经微生物分解后产生的有机质经过土壤和岩石裂隙带到洞穴。在这一过程中,尽管一部分有机质会被吸附或过滤,但仍有一些会随渗流水到达洞穴和 CaCO_3 一起沉积,形成洞穴碳酸盐堆积^[21]。由于富里酸是由光合作用所产生,并由植物根系释放,它分子质量低且是亲水性的,故在各种pH值下均能溶于水,在生长季节能优先进入形成洞穴碳酸盐的滴水中。胡敏酸则主要是土壤及其下伏的浅层喀斯特中有机组分降解的产物,它的分子质量高且略微具有疏水性,在 $\text{pH} < 2$ 的强酸性时不溶于水,但在pH较高时可缓慢溶解^[8,22,23]。洞穴滴水是饱和 CO_2 的 CaCO_3 溶液,呈微酸性,这或许也是洞穴碳酸盐中富里酸含量高于胡敏酸的主要原因。

2 洞穴碳酸盐荧光特征的分析方法

宏观荧光观测技术和微观荧光观测技术都曾用于观察和记录碳酸盐的荧光强度变化^[24]。宏观荧光观测技术是利用高压水银灯发射的紫外线作为激发光源,直接观测碳酸盐样品的抛光表面,所得的荧光通过滤色片后记录在黑白胶片或彩色胶片上。微观荧光观测技术则是利用偏光显微镜在镜下观察样品薄片,激发光来自短弧水银灯所产生的紫外线或者蓝光,显微荧光记录在彩色胶片上^[25]。通过数字化图像处理技术或显像密度计测量胶片的光学密度可以获得碳酸盐荧光发光强度的变化^[4,8]。另外,通过分光光度计也可以直接记录洞穴碳酸盐的荧光光谱,进而根据激发和发射光波长得到发光强度的记录^[9,22]。最早研究有机酸的激发、发射光光谱特征采用的是单一扫描方法,固定激发或发射光波长来研究另一光谱的波长及强度变化^[20]。随着分光光度学技术光谱分辨率和扫描速度的改进,现在一般采用同步扫描方法研究有机酸的激发光、发射光光谱,这相对单一扫描方法能更好地识别有机物质。它能保持激发光和发射光的波长间距不变,同时扫描某一范围内的激发光和发射光波长。近几年对荧光光谱研究进一步发展为对激发

—发射矩阵光谱的研究,把激发光和发射光波长作为两个轴,荧光强度则是激发光和发射光波长的共同作用^[9,10,26]。

研究洞穴碳酸盐荧光图像开始是利用处于焦点的光束扫描样品表面,通过滤色片选择所需光线,用放大器增强信号再记录下来。但由于样品表面荧光团的直径达几毫米,远远大于衍射临界值,而这些信号都会被接收并记录下来,故会导致荧光图像的空间分辨率低而且对比不明显。Perrette等使用共焦结构解决了这一问题^[27]。通过在放大器前加一针孔镜头,消除衍射临界值以外的其它光线的干扰,就可以获得高空间分辨率、对比明显的图像。Ribes等于2000年报道了一种新型共焦激光扫描超摄镜,其扫描范围可以从 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 到 $7.5\text{cm} \times 7.5\text{cm}$,分辨率可达 $1\mu\text{m}$,具有非破坏性、易操作、高分辨率的优点,同时也不需对样品进行复杂的前处理,很适合洞穴碳酸盐发光微层的研究^[28]。在荧光矩阵光谱分析技术发展的基础上,Baker等把三维可视化技术引入到了洞穴碳酸盐有机质荧光的研究中^[29]。

3 影响洞穴碳酸盐荧光光谱特征的因素

洞穴次生碳酸盐荧光光谱特征及其强度的变化受多种因素的影响。Shopov等通过对美国衣阿华州Cold Water洞穴的石笋样品1000年以来的发光强度变化的分析,指出影响洞穴碳酸盐发光强度的因素主要是次生碳酸盐中胡敏酸和富里酸的浓度。这种浓度的变化首先受制于洞穴滴水中当时溶解的胡敏酸和富里酸浓度,它们受上覆植被群落和有机质分解程度的影响。滴水中的胡敏酸和富里酸浓度越高,发光强度就越大;其次是洞穴碳酸盐中方解石的生长速率,因为胡敏酸和富里酸浓度一定时,生长速率越快,对单个方解石晶体来说其固定的有机质的浓度就相对越低,因而其发光强度越弱;第三是洞穴滴水速率,它不仅对胡敏酸和富里酸浓度有稀释作用,同时还影响方解石的生长速率^[30],因而影响洞穴碳酸盐的发光强度^[8]。

Baker等指出,除次生碳酸盐中胡敏酸和富里酸浓度变化影响荧光强度外,还有三个因素可以影响洞穴碳酸盐的发光强度^[22]:(1)胡敏酸和富里酸各自的相对含量。由于分子质量和化学结构的不同,胡敏酸和富里酸的发光强度不同。通常来说,分子质量越高有机质的溶解度越低^[20]。分子中对荧光起决定性作用的荧光团是连接结合的双键或者三键。因为双键或三键中的电子能轻易地获得能量发生跃移而被激发。因此,分子中连接结合的系统越长,激发所需的能量就越少,受激发后产生的波长就越长,荧光越弱^[31]。

胡敏酸的分子量一般在 2000~5000Da 甚至更大,而富里酸的分子量较低,为 500~2000Da;胡敏酸的芳香度和缩聚度较高(含较多的双键和三键),而富里酸的脂肪链较多;胡敏酸的羰基和羧基(含双键)成分比富里酸多;因此有机酸中胡敏酸/富里酸的值越大,其荧光波长越长,强度越低^[2,32]。(2)洞穴埋深的影响。由于有机酸分子较大,一般来说,埋深越大,被吸附过滤的有机酸分子就越多,洞穴碳酸盐荧光强度越低。(3)洞穴滴水中携带的金属离子对洞穴碳酸盐荧光的影响。Fe 离子对荧光有抑制作用;Al 离子既能抑制也能增加荧光强度,关键取决于它和有机化合物的结合类型^[33];铜离子浓度的增加能减弱荧光^[34]。

然而越来越多的研究结果表明,滴水的速率、洞穴碳酸盐的生长速率、滴水中金属离子对洞穴碳酸盐荧光发光强度的影响不显著。Baker 等发现滴水速率和发光强度几乎没有相关关系,只有在少数样品中才有微弱的正相关^[22]。他认为这是由于滴水速率增加时从地表带来的有机酸增多,这和 Shopov 等的结论相反^[8];同时石笋 Su-80-11 的生长速率极低,只有 $0.010 \pm 0.04 \text{ mm/a}$,但是发光强度却很弱。如果生长速率的影响显著的话,那么它的发光强度应该很强;通过标准原子吸收光谱分析示踪元素,Baker 等发现在滴水速率和生长速率一样的情况下,侏罗纪石灰岩和石炭纪石灰岩下的样品的发光强度一样,而这后者的渗流水中的 Zn 离子浓度是前者的 1000 倍。所以金属离子对洞穴碳酸盐的发光强度影响也不大,因为在喀斯特系统中 Ca 离子和 Mg 离子支配了胡敏酸和富里酸的配位^[22]。

因此,对给定的洞穴碳酸盐样品来说,洞穴埋深不变,影响其荧光发光强度变化的因素主要是有机质浓度和类型,而这和上覆植被和土壤有关,气候通过影响有机质的产生进而也影响其发光强度^[22]。研究发现,洞穴上为覆被沼泽时,洞穴碳酸盐荧光发光强度很低,因为沼泽泥炭的有机成分降解的速度慢,造成有机酸的浓度低且高质量、大分子有机质部分相对含量高^[20]。Baker 等于 1998 年对洞穴碳酸盐荧光发光性质作了进一步的研究,指出洞穴碳酸盐中荧光性质尤其是激发光、发射光的波长和洞穴上覆土壤中有机组分的腐殖度有关^[9]。气候通过影响洞穴上覆土壤中有有机物质的分解程度而影响洞穴碳酸盐的激发光和发射光的波长。他指出洞穴碳酸盐荧光波长的变化主要受地表植被、土壤类型、气候的影响^[22]。有机质来源于腐殖度低的泥炭的洞穴碳酸盐荧光与来源于腐殖度高的土壤相比,例如落叶林地,具有更长的激发光和发射光波长及更弱的发光强度^[10]。

4 洞穴碳酸盐荧光光谱特征在气候—环境变化研究中的应用

首先,荧光发光年层的发现和确定为石笋记录年际分辨率时间标尺的建立提供了可能。1987 年 Shopov 等采用紫外激光源来研究洞穴碳酸盐的荧光发光性质时,发现洞穴碳酸盐受激发后其荧光呈有规律的明暗变化。在假设其荧光发光层规律性变化的最小尺度为年的情况下,一些样品发光层的荧光强度变化具有与太阳黑子活动相关的 11~22 年的周期^[15]。1993 年,Baker 等结合高精度的 TIMS 铀系测年,在假设荧光发光层为年层的基础上,年层计数得到的石笋时间跨度与 TIMS 测年结果在误差范围内吻合,并据此证明该石笋发光层是年层^[4]。Shopov 等对 Cold Water 洞石笋的研究也证明了此类荧光年层的存在^[8]。这种年层的发现为利用洞穴碳酸盐进行精确的年代控制提供了可能,对古气候—环境的高分辨率记录研究有重要意义。1997 年,刘东生等在北京石花洞的石笋中也发现了洞穴碳酸盐荧光发光微层的存在,通过¹⁴C 测年初步确定其为年层,并根据年层厚度讨论了最近 1130 年来石笋年层层厚变化与气候变化的关系^[6]。此后经过谭明等人的深入工作,利用该石笋层厚变化恢复了两千多年来北京地区夏季平均气温的变化^[7]。谭明等还在中国北方数个石笋样品中发现了透光—发光双重光性微层,两种微层几乎都能一一对应,而且透光条件下的暗层荧光强度较强。他认为这可能是由于暗层的有机质浓度高因而荧光发光强度大,并指出采用两种光性吻合的微层序列更适合于建立日历年表^[3]。Beynen 等的研究结果和谭明等却相反,他们对英国哥伦比亚地区的洞穴碳酸盐样品的荧光性质研究后发现,同一样品中亮层的荧光发光强度比暗层的大。他们分析可能是由于暗层中有机质浓度太高,有机质的自我吸收作用反而使其荧光变弱^[19]。要解释两者的不一致还有待微层层面形成机制的进一步完善。

其次,石笋微层荧光光谱特征的变化还可以作为不同时间尺度气候和环境变化的直接指示。在对英格兰中部 Buxton 的 Poole 洞穴的石笋的研究中,Baker 等发现了石笋年层的双微层结构,他们分析是由于年内间隔达 4~5 月的两次较高的月均降雨(>250mm/月)或者日均降雨(>60mm/天)引起的。但并非所有的两次强降雨事件都会导致双微层的形成,如果土壤缺水或者地表拦截,夏季强降雨事件也不会形成双微层。同时,如果此前有几个月份的月均降雨都超过 150mm,那么强降雨事件也不会形成双微层,因为土壤中大量的有机质已被前面月份的降雨带走。因此,他

们指出石笋中双微层结构可以记录长时间尺度气旋风暴出现的频率,从而可以用来研究英国地区西风环流的变迁^[35]。对比洞穴碳酸盐微层的荧光发光强度与可见光条件下的发光强度,Genty 等提出了洞穴碳酸盐微层的形成模型及其对年内降雨变化的响应关系^[36]。

基于美国衣阿华州的 Cold Water 洞穴石笋发光微层荧光强度变化存在几天至 100000 年的变化周期,Shopov 等指出发光年层的荧光强度变化可反映一些短尺度事件,而洞穴碳酸盐发光微层荧光强度的长时间尺度变化则反映气候—环境长时间尺度的演变^[8]。Baker 等的研究则证实了这一点,并且发现石笋 Su-80-11 的发光强度和此区域的孢粉记录显著相关,指出发光强度可为覆被沼泽系统的波动提供一种高分辨率记录^[22]。1998 年,Baker 等对来自地表植被未受人类影响的法国 Grotte de villars 地区一生长较快的石笋建立了发射光波长的变化曲线。对比同一地区的降雨器测记录发现两者显著相关,但其中发射光波长的变化曲线滞后降雨变化 5~20 年。他分析是由于有机质的分解速度不同,土壤有机质从产生到迁移沉淀至洞穴碳酸盐的时间差所造成的。他还研究了英格兰 Yorkshine 高地的一个 130ka 的流石样品的发射波长的变化,结果显示洞穴碳酸盐激发光、发射光波长和土壤腐殖度及年均降雨显著相关,因而可以为土壤腐殖度、古气候提供高分辨率的记录^[9]。Baker 等于 1999 年作了更进一步的研究,他们研究了苏格兰西北部处于海洋性气候下的 Traligu 盆地中的洞穴石笋的发光微层,结合 TIMS 测年,衔接建立了 2500aB. P. 以来的荧光波长年代表。通过对比洞穴上

覆沼泽中泥炭的腐殖化记录,发现两种记录具有合理的相关度。石笋和泥炭记录的相关性及它们光谱分析的相似性表明这两者都反映了来自土壤的古湿度信号。他们在两种记录中都检测到了 Gleissberg 周期^[37]。Baker 等还利用三维可视化技术建立了爱尔兰 Crag 洞穴石笋 CC3 的发光强度和激发—发射波长的时间序列,通过与石笋中 $\delta^{13}\text{C}$ 变化曲线的对比,重建了该地区 10000 年以来的气候—环境变化^[29]。Perrette 等对来自法国的石笋 Cho5531 进行地层学、激光诱发荧光光谱、电子顺磁共振光谱、发射成像等指标的分析,发现石笋发光强度峰值波长 λ_{peak} 和方解石反射系数有很好的相关性。它们都和洞穴的水文机制有关,降雨多的时候从上覆地表带来的大分子有机酸及其它大分子物质相对多些,这导致石笋荧光 λ_{peak} 增大,同时这些大分子又使方解石晶体的孔隙度增大而导致反射系数增大。他们也得出在排水良好的喀斯特地区, λ_{peak} 是土壤湿度的一个很好的代用指标^[27]。

我们对云南白龙洞和秦岭九仙洞的石笋在紫外光和透射光条件下进行了研究,也发现了微层的存在。由图 1 可以看出,两个洞穴的石笋都有透光—发光微层,且两种微层存在着一定对应关系,即透光中的暗层对应荧光中的亮层,透光中的亮层对应荧光中的暗层,这种对应关系在九仙洞石笋中更为突出,几乎一一对应。白龙洞石笋与北京石花洞石笋^[38]的发光微层特征比较相似,在透射光下亮层比较厚而暗层比较薄,而在荧光条件下亮层薄暗层厚;九仙洞石笋在透射光下亮层薄暗层厚,荧光下亮层厚暗层薄。这种发光微层的特征的形成可能与洞穴水文系统有关。

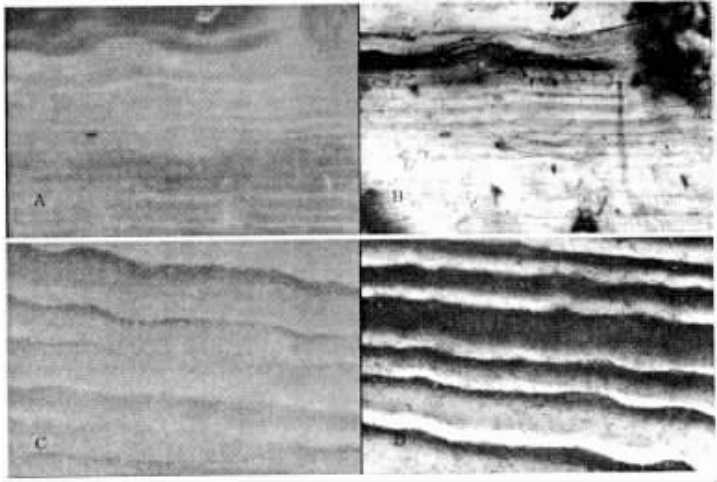


图 1 云南白龙洞和秦岭九仙洞的荧光与透光微层
Fig. 1 The fluorescent layer and transparent micro-banding in Bailong cave, Yunnan province and Jiuxian cave, Qinling Mountain
(A. 云南白龙洞荧光微层; B. 云南白龙洞透光微层; C. 秦岭九仙洞荧光微层; D. 秦岭九仙洞透光微层。四幅图片宽均为 0.69mm)
(A: Fluorescence micro-banding in Bailong cave; B: Transparent micro-banding in Bailong cave; C: Fluorescence micro-banding in Jiuxian cave; D: Transparent micro-banding in Jiuxian cave. The width of all the four pictures is 0.69mm)

5 研究展望

洞穴碳酸盐荧光光谱特征作为一种气候和环境代用指标,具有分辨率高、分析速度快、操作简单,而且进行样品表面荧光光谱特征研究时可以不破坏样品就获得样品的荧光光谱特征,从而提取气候和环境变化信息,因而正逐渐成为洞穴碳酸盐古气候和古环境研究的一个重要方面,并取得了一些重要的研究成果^[8,9,22,35~37]。然而,由于洞穴系统对外界气候—环境变化响应的复杂性及洞穴系统(包括上覆土壤、发育岩层、含水裂隙系统、渗流水系统)自身的复杂性和多元性,许多研究工作亟待开展。

首先是洞穴碳酸盐发光微层及其光谱特征形成机制的现代过程研究。从沉积机理和物质来源上理解洞穴碳酸盐发光微层的形成机制,才能解决荧光微层研究中的“伪年层”、“缺失年层”甚至不存在微层的问题,为建立石笋日历年表和重建古气候和古环境奠定基础,同时也才能掌握荧光光谱特征变化的气候和环境变化控制机理,进而在洞穴次生碳酸盐发光微层年代学以及气候和环境意义研究方面取得突破。这方面的研究需要建立多个不同洞穴系统的定点观测网络进行长期的定点观测,监测包括溶洞洞内滴水速率、洞穴温度、滴水有机质类型及其荧光光谱特征、正在沉积的碳酸盐有机质类型及其荧光光谱特征等项目,同时对洞外温度、降雨(包括降雨量和降雨频次)、地表植被、土壤有机质及其荧光光谱特征等的变化进行动态监测。

其次,还需要对洞穴滴水形成洞穴碳酸盐的过程中的有机质再分配过程以及相应的荧光性质变化作大量的实验模拟。其次要加强微层层内物质组成的研究。通过技术方法改进,直接提取和分析样品不同层位的物质组成和荧光光谱特征,甄别无机金属离子等对荧光光谱特征的影响和改变。

第三要加强土壤、植被、气候三者之间复杂响应关系的研究。因为洞穴碳酸盐荧光性质主要受这三者影响。气候变化的驱动因子非常复杂,它既响应太阳辐射的变化又受海—气循环的影响,还受地形构造的影响;而土壤和植被对气候的响应也是一个非常复杂的过程,同时土壤、植被之间又是互相联系的。因此,要更好的利用洞穴碳酸盐荧光性质重建古气候—环境,就需要加强土壤、植被、气候三者复杂响应关系的研究。

参考文献 万方数据

[1] Holland M, Kirsipu T, Huebner J, et al. On some aspects of

the chemical evolution of cave waters [J]. *Journal of geology*, 1964, 72: 36—67.

[2] Dorr H, Munnich K. Annual variation of the ¹⁴C content of soil CO₂ [J]. *Radiocarbon*, 1986, 28: 338—345.

[3] 谭明,秦小光,沈凇梅,等. 中国洞穴碳酸盐双重光性显微旋回及其意义[J]. *科学通报*, 1999,44:646—648.

[4] Baker A, Smart P, Edwards R, et al. Annual growth banding in a cave stalagmite[J]. *Nature*, 1993, 364: 518—520.

[5] Railsback L, Brook G, Chen J, et al. Environmental controls on the perology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite[J]. *Journal of Sedimentary Research*,1994,64: 147—155.

[6] 刘东生,谭明,秦小光,等. 洞穴碳酸钙微层在中国的首次发现及其对全球变化研究的意义[J]. *第四纪研究*,1997,1:41—51.

[7] Tan M, Liu T S, Hou, J, et al. Cyclic rapid warming on centennial—scale revealed by a 2650—year stalagmite record of warm season temperature [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30:1617—1620.

[8] Shopov Y, Ford D, Schwarcz H. Luminescent microbanding in speleothem: high—resolution chronology and palaeoclimate [J]. *Geology*, 1994, 22: 407—410.

[9] Baker A, Genty D, Smart P. 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.

[10] Baker A, Genty D. Fluorescence wavelength and intensity variation of cave waters [J]. *Journal of Hydrology*, 1999, 217: 19—34.

[11] Geode A, McCulloch M, McDermott F, et al. Aeolian contribution to strontium and strontium isotope variations in a Tasmanian speleothem [J]. *Chemical Geology*, 1998, 149: 37—50.

[12] Ayalon A, Bar-Matthews M, Kaufman A, et al. Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic proxies: Soreq Cave,Israel[J]. *The Holocene*, 1999, 9: 715—722.

[13] Shucheng X, Yi Y, Junhua H, et al. Lipid distribution in a subtropical southern China stalagmite as a record of soil ecosystem response to paleoclimate change [J]. *Quaternary Research*, 2003, 60: 340—347.

[14] Gilson J, MaCarthyney E. Luminescence of speleothems from Devon, U. K.; The presence of organic activators [J]. *Ashford Speleological Society Journal*, 1954, 6: 8—11.

[15] Shopov, Y. Laser luminescent microzonal analysis: A new method for investigation of the alterations of climate and solar activity during the Quaternary [A]. In: Kiknadze T. ed., *Problems of karst study in mountainous countries* [C]. Tbilisi: Georgia, Metsniereba; 1987. 228—232.

[16] White W, Brennan E. Luminescence of speleothems due to fulvic acid and other activators [R]. *Proceedings 10th of the International Conference of Speleology*, Budapest, 1989, 1: 212—214.

[17] Mason R, Mariano A. Cathodoluminescence activation in manganese-bearing and rare earth-bearing synthetic calcite [J]. *Chemical Geology*, 1990, 88: 191—206.

[18] Terakado Y, Masuda A. The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite [J]. *Chemical Geology*, 1988, 69: 103—110.

[19] Beynen P, Bourbonniere R, Ford D, et al. Causes of colour and fluorescence in speleothems [J]. *Chemical Geology*

- 2001, 175: 319—341.
- [20] Senesi N, Miano T, Provenzano M. Characterisation, differentiation, and classification of humic substance by fluorescence spectroscopy [J]. *Soil Science*, 1991, 152: 259—271.
- [21] White W. Reflectance spectra and colour in speleothems [J]. *NSS Bulletin*, 1981, 43: 20—26.
- [22] Baker A, Barnes W, Smart P. Speleothem luminescence intensity and spectral characteristics: Signal calibration and a record of palaeovegetation change [J]. *Chemical Geology*, 1996, 130: 65—76.
- [23] Senesi N. Natural constituents and their influences on contaminant behaviour [A]. In: Beck A, Jones K, Hayes M, et al. ed., *Organic substances in soil and water* [C]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993. 74—77.
- [24] Ramseyer K, Miano T, Wildberger A. Fluorescence banding in speleothems: a fingerprint for humic substance [A]. In: *Transactions of the 7th International Meeting of IHSS* [C]. 1994, St. Augustine, Trinidad and Tobago A—12.
- [25] Ramseyer K, Miano M, D'orazio K, et al. Nature and origin of organic matter in carbonates from speleothems, marine cements and coral skeletons [J]. *Organic Geochemical*, 1997, 26: 361—378.
- [26] McGarry S, Baker A. Organic acid fluorescence: applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2000, 19: 1087—1101.
- [27] Perrette Y, Delannoy J, Bolvine H, et al. Comparative study of a stalagmite sample by stratigraphy, laser induced fluorescence spectroscopy, EPR spectrometry and reflectance imaging [J]. *Chemical Geology*, 2000, 162: 221—243.
- [28] Ribes A, Lundberg J, Waldron D, et al. Photoluminescence imaging of speleothem microbanding with a high—resolution confocal scanning laser microscope [J]. *Quaternary International*, 2000, 68—71: 253—259.
- [29] Baker A, Bolton L, Brunsdon C, et al. Visualisation of luminescence excitation—emission timeseries: palaeoclimate implications from a 10,000 year stalagmite record from Ireland [J]. *Geophysical Research Letters*, 2000, 27(14): 2145—2148.
- [30] Gonzalez L, Carpenter S, Lobmann K. Inorganic calcite morphology: Roles of fluid chemistry and fluid flow [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1992, 6: 8—11.
- [31] Loudon G. *Organic Chemistry* [M]. California: Benjamin Cummings, 1988. 587—589.
- [32] Miano T, Senesi N. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry [J]. *The Science of the Total Environment*, 1992, 117—118: 41—51.
- [33] Shoty K, Sposito G. Fluorescence quenching and aluminium complexation by a chestnut leaf litter extract [J]. *Soil Science Society of American Journal*, 1988, 54: 933—935.
- [34] Sposito G, Senesi N, Holtzclaw M. Fluorescence quenching and copper complexation by a chestnut leaf litter extract [J]. *Soil Science Society of American Journal*, 1988, 52: 632—636.
- [35] Baker A, Proctor C, Barnes W. variations in stalagmite luminescence laminae structure at Poole's Cavern, England, AD1910—1996: calibration of a palaeoprecipitation proxy [J]. *The Holocene*, 1999, 9: 683—688.
- [36] Genty D, Baker A, Barnes W. Comparasion entre les lamines luminescences et les lamines visibles annuelles de stalagmites [J]. *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences (Paris)*, 1997, 325: 193—200.
- [37] Baker A, Caseldine C, Gilmour M, et al. Stalagmite luminescence and peat humification records of palaeomoisture for the last 2500 years [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 165: 157—162.
- [38] 谭明, 潘根兴, 王先锋, 等. 石笋与环境—石笋纹层形成的环境机理初探 [J]. *中国岩溶*, 1999, 18(3): 197—205.

SPELEOTHEM FLUORESCENT CHARACTERISTICS: THE STATUS QUO OF RESEARCH AND PROSPECT

TAN Liang-cheng^{1,2}, AN Zhi-sheng¹, CAI Yan-jun¹

(1. *Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710075, China;*

2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China*)

Abstract: Speleothems are chemical precipitate of calcite or other minerals deposited in caves from drip-waters. Their fluorescence responds to the high frequent, periodical variations of the climate and ecological environment outside the cave. It's effective way to study high-resolution climatic and environmental changes. In this paper, the component of the fluorescent substance, its sources and the factors that influence fluorescent spectrum of the speleothems are analyzed in detail, and the analytical methods of speleothem fluorescence studying are summarized too. The authors review the applications of speleothems fluorescence in the studying of palaeoclimate and palaeoenvironment over the world and give some suggestions of possible development prospects in this field in the future. It is suggested that researches on the modern processes of the formation mechanisms of speleothem fluorescent micro-banding and spectrum characteristics should be reinforced firstly. It's also suggested that researches on inner-banding components of speleothems and the relations among soil, vegetation and climate are the major contents should be reinforced.

Key words: Speleothem; Micro-banding; Fluorescent spectrum; Climate and environment