

文章编号:1001-4810(2010)03-0222-07

石笋矿物类型、成因及其对气候和环境的指示

张海伟^{1,3}, 蔡演军^{1,2}, 谭亮成¹

(1. 中国科学院地球环境研究所、黄土与第四纪地质国家重点实验室, 陕西 西安 710075;

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要:洞穴石笋的矿物组成为方解石、文石和文石-方解石三种类型。本文总结了国内外已有的研究成果, 并结合野外观测现象和数据, 讨论了影响石笋矿物形成和转变的因素, 分析了利用石笋矿物类型特征研究古气候和古环境变化的可行性。洞内滴水饱和度和滴水中Mg/Ca比值是影响石笋矿物类型的主要因素: 当滴水Mg/Ca比值较低($Mg/Ca < 1$ 或 $\ll 1$)时, 滴水饱和度较低易形成方解石, 而文石沉积则需要更高的滴水饱和度; 当滴水Mg/Ca比值较高($Mg/Ca \geq 1$)时, 方解石相对文石沉积需要更高的滴水饱和度。洞穴围岩镁含量高且滴水多而稳定的洞内环境是我国南方大量文石笋发育的主要原因。长期处于滴水淋滤环境的文石笋容易向方解石转变, 但若滴水中 Mg^{2+} 浓度较大, 此转变过程会受到抑制。在围岩镁含量较低的洞穴中, 干旱时期渗流水滞留时间长、滴水速率变慢, 会造成滴水中Mg/Ca比值升高并引起文石沉积。因此, 石笋矿物类型及矿物相转变可指示气候和环境的变化。

关键词:洞穴石笋; 方解石; 文石; 矿物转变; 气候环境

中图分类号: P578.6⁺1; P532 **文献标识码:** A

0 引言

洞穴石笋由于具有分布广泛、沉积时间跨度大、定年准确、分辨率高等优点, 逐渐成为古气候研究的良好材料。目前, 国内石笋研究方向主要集中在利用碳、氧同位素、微量元素、微层(厚度、灰度)等指标重建古气候^[1~4], 而对于洞穴石笋矿物类型及成因的研究甚少^[5,6]。碳酸钙有三种同质多象体, 即方解石、文石和六方方解石, 文石是碳酸钙的高压稳定相^[7]。自发现自然状态下文石可以产生于海洋生物骨骼和湖泊、洞穴等沉积物中以来, 部分学者对影响碳酸钙矿物类型的因素进行了研究^[8~10]。但迄今为止, 对于洞穴次生碳酸盐沉积物中方解石和文石形成的控制因素尚没有完全一致的结论。另外, 洞穴环境下文石容

易转变为方解石, 造成文石-方解石型石笋中经常出现相反于沉积学规律的年龄倒序问题^[11], 这也成为困扰各国学者利用石笋进行古气候重建的一个重要难题。因此, 认识石笋矿物类型并理解其成因对于扩展研究样品范围、提高测年精度, 为石笋研究确定良好代用指标、准确解译气候和环境信息具有重要意义。

1 石笋矿物的类型及特征

研究人员很早就认识到洞穴次生碳酸盐并不完全由方解石单一矿物组成, 由文石-方解石矿物, 甚至纯文石矿物组成的洞穴次生碳酸盐也有很多。1954年, Murray 在洞穴沉积物中发现文石和方解石矿物, 并在实验室内模拟洞穴环境, 通过改变温度、溶液pH

基金项目: 地质过程与矿产资源国家重点实验室开放课题(200701)、国家自然科学基金(40773009)、国家重点基础研究发展计划“973计划”(2010CB833405)、中科院“西部之光”计划“西部博士”项目资助

第一作者简介: 张海伟(1985-), 男, 硕士研究生, 第四纪地质学专业, E-mail: zhanghw@ieecas.cn.

收稿日期: 2010-04-15

值、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 浓度等参数获得了含有不同比例方解石和文石的沉积物^[12]。基于电子扫描显微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)技术,Bar-Matthews等^[13]对以色列Soreq Cave洞内沉积物的矿物组成进行了分析,发现洞内钟乳石和石笋的主要矿物成分是方解石,并含有少量放射状构造的文石。Frisia等^[14]发现法国Clamouse Cave洞内文石晶体具有针状、棱柱状等形态,另有部分文石转变为方解石,重结晶的方解石中含有文石残体,并保存了原始文石棱形和针状的形态结构。Railsback等^[15]对Botswana西北部Drotsky's Cave洞内石笋矿物组成和同位素地球化学特征进行了研究,发现该洞石笋纹层是由方解石和文石互层组成。通过微层计数与放射性碳测年(^{14}C 法),确定方解石-文石互层是年层,且每个年层内,方解石层总是处于文石层的下面。林玉石等^[6]从我国云南、贵州、湘西等大量洞穴石笋中,选取20个大型石笋纵剖面作矿物成分测试、岩石薄片鉴定,证实石笋矿物组成可分为文石、方解石和文石-方解石三种类型。文石笋以微针状文石微层和放射构造为典型特征。文石向方解石转变主要表现为:初始沉积碳酸盐泥、微针状文石变为微米级纤维、半球、束状文石微层或簇,再转变成小于0.5mm束状、针柱状文石双晶或毫米级针状、柱状放射构造的文石增大晶体。当文石转成小于0.5mm级文石时,同时部分向方解石转变,当再转变至毫米级上下时,出现板状、块状方解石,束状、纤维状、针、柱状文石残留其中^[5]。

2 影响石笋矿物类型的因素

洞穴石笋是富含 CO_2 的地下水溶蚀石灰岩后,沿渗流管道到达洞穴顶板,由于溶液中的 CO_2 分压高于洞内 CO_2 分压,滴水溶液中 CO_2 逸出,或由于洞内空气湿度较低、水分蒸发,引起滴水溶液中碳酸钙过饱和而沉淀形成的。针对与石笋形成有关的环境参数,学者们关于石笋矿物类型影响因素的研究涉及洞内温度、湿度、滴水速率、 Mg/Ca 比值、碳酸钙饱和度等方面。

目前,关于文石笋的研究报道不只局限于白云岩洞穴,也存在于灰岩洞穴中,而且有的地区白云岩洞穴中文石笋的数量亦有限^[16]。有学者据此推测洞穴围岩性质不是决定洞穴沉积物矿物类型的主要因素^[15]。Frisia等^[14,17]认为,既然在不同地区、不同温度的洞穴次生碳酸盐沉积物中相继发现有文石矿物存在^[18,19],而且同一洞中相距不远处同时有方解石和文石沉积出现,那么温度应该不是影响石笋矿物类型

的主要因素。基于对洞内滴水的物理化学性质和沉积物矿物组成的分析,Murray^[12]结合实验室内模拟洞穴环境下矿物沉积类型和形态,初步研究了影响文石与方解石形成的因素。结果发现温度较高、滴水饱和度和 Mg^{2+} 离子浓度高时有利于文石形成,滴水速率和洞内的相对湿度通过影响滴水离子浓度而引起矿物类型变化,而滴水pH值、 Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 SO_4^{2-} 的离子浓度不是主要影响因素。Railsback等^[15]通过分析洞内滴水的化学性质,推测蒸发增强时引起滴水饱和度增大、 Mg/Ca 比值增加,当滴水 Mg/Ca 比值增加到一定值时开始产生文石。Frisia等^[14]研究发现不同滴水点的滴水速率与 Mg/Ca 比值反相关,即滴水速率越慢,滴水 Mg/Ca 比值越大,易形成文石;并根据洞内文石 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对方解石偏正的现象,指出文石形成于滴水速率慢且连续、去气时间长的环境,认为滴水速率慢是控制文石形成的主要因素。

De Choudens-Sanchez等^[20]在实验室内模拟快速去气的洞穴环境,保持饱和溶液中 $\text{Mg}/\text{Ca}=1$ 和温度不变,通过改变去气速度使滴水产生不同程度的瞬间饱和度,对影响文石和方解石形成的因素进行定量研究。实验发现滴水瞬间饱和度高的主要形成方解石,滴水瞬间过饱和度相对低时形成文石。随后,又将实验条件改为滴水瞬间饱和度不变, Mg/Ca 比值在1~5之间进行实验。结果表明^[21]:当滴水 $\text{Mg}/\text{Ca}>1$ 时,如果溶液仍保持 $\text{Mg}/\text{Ca}=1$ 时方解石沉积所需的饱和度将不能产生方解石,继续增大溶液饱和度才能形成方解石。因为较高的 Mg^{2+} 浓度会抑制方解石形成,而对文石形成没有影响。滴水溶液的高饱和度可以抵消 Mg^{2+} 对方解石生长的抑制作用,从而使方解石在滴水 $\text{Mg}/\text{Ca}>1$ 的情况下仍然能够形成,这与Fernandez-Diaz等人的实验结果一致^[22]。周根陶等^[23]在实验室合成碳酸钙同质多象变体的实验结果表明,随着温度升高、 Mg^{2+} 离子浓度增大和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液浓度减小,利于亚稳态文石的形成。Chafetz等^[24]研究认为在 Mg^{2+} 影响很小的溶液中,快速去气导致滴水瞬间饱和度较高时利于文石形成。

综上所述可以发现,石笋矿物类型不是受单一因素控制的,而是受到滴水饱和度和 Mg/Ca 比值的共同作用^[21]。当滴水 Mg/Ca 比值较低($\text{Mg}/\text{Ca}<1$ 或 <1)时,滴水饱和度较低易形成方解石,文石沉积需要更高的饱和度;当滴水 Mg/Ca 比值较高($\text{Mg}/\text{Ca}\geq 1$)时,方解石相对文石沉积需要更高的饱和度。洞穴围岩存在石灰岩、白云岩或二者的过渡性岩石等类型,白云岩矿物中的镁含量高于石灰岩。由于较高浓度的 Mg^{2+} 对方解石沉积具有抑制作用,所以,当洞穴

围岩镁含量较高(如白云岩)时,滴水饱和度较低易形成文石,形成方解石需要更高的滴水饱和度;当洞穴

围岩镁含量较低(如石灰岩)时,滴水饱和度较低易形成方解石,形成文石则需要更高的滴水饱和度。

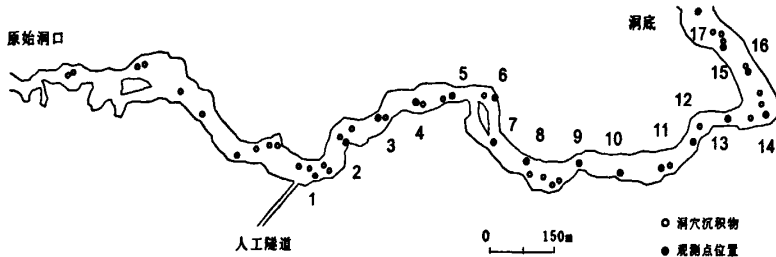


图1 神农宫平面分布图及观测点位置

Fig. 1 Sketch map and the location of monitoring sites in Shennong Cave

2009 年,笔者等人对我国江西神农宫洞穴沉积物类型及成因进行了初步研究。神农宫(图1)位于江西省万年县,洞体发育于石炭系舟山组—黄龙组的碳酸盐地层中,万年地区舟山组以灰岩为主夹少量白云岩,黄龙组为白云岩及白云质灰岩^[25]。洞穴全长约 7 000m,目前只有前 2 400m 对游客开放。考察过程中,使用芬兰维萨拉HM70 手持式温湿度表测定了洞内的温度、湿度以及CO₂ 浓度变化。从人工开凿的旅游洞口进入洞穴开始每前行约 100m 记录一次,共测得 17 个位置的温、湿度及CO₂ 浓度数据(图2)。详细观察了洞内各处石笋的形态结构,对部分断头石笋的断面进行了细致查看,发现靠近洞口处的石笋多数为文石笋,靠近洞底处石笋则更多为方解石石笋。为了进一步确定其矿物类型,在测点2 和测点17 处分别采集了正在沉积的现代石笋样品SN-1 和SN-2。通过对顶部矿物进行XRD 分析,发现SN-1 石笋顶部为文石,SN-2 石笋顶部为方解石。从图2 中可以看出,神

农宫洞内温度、湿度基本保持不变,CO₂ 浓度从洞口到洞底呈明显下降趋势。已有研究表明,洞内CO₂ 浓度高低主要取决于洞内CO₂ 释放和洞穴空气与洞外气体之间的交换^[26]。实地考察发现神农宫洞口狭窄,洞体封闭性良好,洞内湿度保持在100%左右,可见洞穴内外气体交换微弱;考察期间是旅游淡季,游客非常稀少,游客活动对洞内CO₂ 浓度基本没有影响,该洞内CO₂ 浓度主要受到滴水释放CO₂ 多少的影响。因此推测,可能是由于测点2 处顶板较高、滴水速率较慢,滴水在下落过程中释放较多CO₂,造成该位置CO₂ 浓度增高,滴水饱和度增大,引起文石沉积;测点17 处滴水速率较快,释放CO₂ 较少,滴水饱和度较低,从而沉积方解石。可见,温度和湿度对该洞矿物类型的影响不大,较高的滴水饱和度可能是该洞内文石形成的决定因素。由于未能测定滴水的Mg/Ca 比值,对于影响该洞矿物类型的因素除滴水饱和度外,是否还与Mg/Ca 比值有关有待于进一步研究。

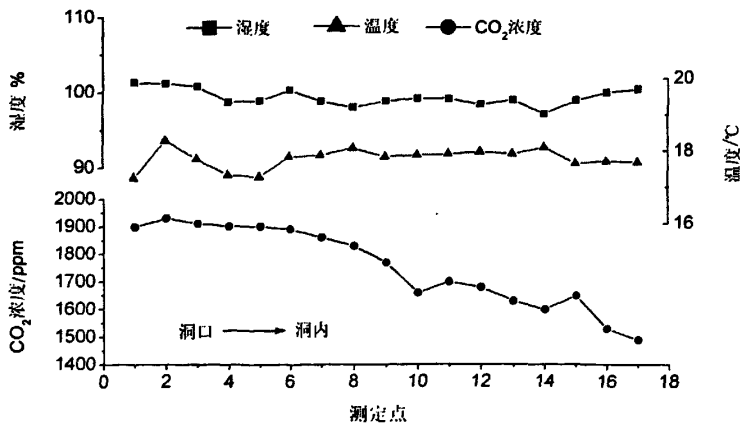


图2 从洞口至洞底的洞内温度、湿度及CO₂ 浓度变化

Fig. 2 Changes in temperature, relative humidity and CO₂ concentration from the entrance to the bottom of the cave

3 影响石笋矿物转变的因素

在热力学上,文石是碳酸钙的亚稳态变体,特别是在水溶液中不能稳定存在,会很快转变生成稳定的方解石^[27]。实验发现文石在干燥的空气中加热到400°或在较低温度下与水接触时会转变为方解石,浸没在纯水中的文石在100°下大约经过一天就能够转变为方解石^[28,29]。林玉石等^[5]认为石笋中文石结构转化是在常温或低温、常压或低压下进行的,石笋矿物结构转变及其强度,受控于洞穴温度、湿度、滴水 and 凝结水对石笋的渗透、淋滴,主要受石笋含水度大的制约,滴水稳定含水度大的石笋有利于文石向方解石转变。Railsback等^[15]推测文石笋方解石化是由于部分文石被溶解后重结晶为方解石形成的,这一结论与周根陶观察到的实验现象一致^[25]。Frisia-Bruni等^[30]认为干燥的洞穴内矿物转变过程之所以非常缓慢,是因为没有持续性滴水使文石不断溶解,再重结晶为方解石。加上目前发现的正在转变或已完全转变为方解石的石笋多处于滴水长期淋滤状态,似乎可以认为降水增多引起持续滴水的湿润环境是造成文石向方解石转变的主要因素。除了外部气候或环境条件,石笋自身形态结构对矿物转变也有影响。如连生笋、复合石笋或者表面不平整、有孔隙的石笋会使滴水在石笋表面长时间停留,为文石转变提供了条件^[30,31]。但在有的洞穴内,文石石笋长期处于滴水淋滤环境,却没有发生矿物转变,可能与滴水中 Mg^{2+} 浓度高抑制方解石形成有关^[14]。由此可见,文石是否会向方解石转变以及转变程度受到石笋上方滴水补给情况、滴水中 Mg^{2+} 浓度大小以及石笋自身形态和孔隙结构等的综合影响。

4 石笋矿物类型对古气候和古环境的指示

近年来,利用石笋碳氧同位素、微量元素、微层(厚度、灰度)等指标进行古气候研究已经取得了一系列成果^[32~35]。随着研究的深入,石笋中其他代用指标如分子化石标志物、流体包裹体、硫及其同位素等指标逐渐被开发出来^[36~38],石笋矿物组成类型这一新指标也引起了研究者的关注^[14,15,39,40]。

水和方解石之间 Mg 的分配系数(D_{Mg})主要由温度决定^[41]。但对于大多数洞穴来说,洞内温度变化很小,洞穴温度变化引起的 D_{Mg} 变化很小,即温度对滴水中 Mg/Ca 比值变化的影响不大。而滴水速率变慢

时会使流水在顶板滞留时间较长,导致 $CaCO_3$ 在洞穴顶板优先沉积,造成滴水中 Mg/Ca 比值升高;同时,方解石和白云石溶解度不同也可能引起 Mg/Ca 比值的变化,即当流水在洞顶滞留时间长,方解石饱和时,白云石还继续溶解,使滴水中 Mg/Ca 比值增加^[42]。可见,干旱时期降水减少、滴水速率变慢会造成滴水 Mg/Ca 比值变高,引起文石沉积。

Frisia等^[14]通过U-Th测年发现Clamouse洞内的两支石笋(CL26、CL27)在大致相同的时段内出现文石层,认为文石层的出现是由于气候或者局地水文条件干旱导致洞穴滴水速率变慢、去气时间变长造成的。Railsback等^[15]将Drotsky's Cave洞内石笋方解石和文石的层厚与年降雨量、温度分别进行相关分析,发现方解石层厚与年降雨量相关,认为方解石层的形成主要是由于降雨充足导致滴水持续快速补充造成的,蒸发增强会引起滴水饱和度增大、 Mg/Ca 比值增加,当滴水 Mg/Ca 比值增加到一定值时开始产生文石。Denniston等^[39]根据尼泊尔中部洞穴石笋的矿物组成变化重建了过去2300年印度季风的演变历史,认为该石笋中文石层的出现指示季风降水减少引起的洞穴环境变干旱,文石-方解石层的出现代表降水相对增多的气候时期,方解石层是在冷湿的气候环境下形成的。

然而,我国南方地区气候湿润、降雨量多,目前发现的文石石笋却多处于南方湿润洞穴中,这似乎与文石形成于干旱环境的观点相矛盾。但仔细分析可以发现,我国南方有文石沉积的莲花洞、乌龙洞、七星洞、金狮洞都发育在白云岩化碳酸盐岩,夹白云岩岩层中,或以白云岩化灰岩为主,处于镁含量较高的岩石地球化学背景下^[6]。前文研究发现,当洞穴围岩中镁含量较高时,滴水饱和度低易形成文石石笋,方解石沉积则需要更高的滴水饱和度。我国南方发现文石石笋的地区雨量充沛,洞内滴水快而连续,较难达到高镁背景下方解石沉积所需的高饱和度,因此很难形成方解石。而且,滴水中较高浓度的镁离子会抑制文石向方解石的转变。这很可能是我国南方大量文石石笋发育,且部分文石石笋长期处于湿润环境却较少发生方解石转变的主要原因。这一结论与林玉石等的观点一致,我国南方文石笋的形成不仅与洞穴镁、铀含量高的地球化学背景有关,还与滴水多而稳定的洞穴环境有关^[6]。

综上所述,尽管影响石笋矿物类型的环境因素比较复杂(包括洞穴围岩性质、洞内结构、通风情况、外

界降雨量变化等等),但对于特定研究洞穴而言,洞穴围岩性质、结构形状、裂隙发育情况等地质背景在洞穴形成后基本不变,外界降雨量变化是导致滴水速率、Mg/Ca 浓度、饱和度等滴水物理化学性质变化,从而影响石笋矿物类型变化的主要气候因素。在围岩镁含量较低的洞穴中,干旱环境下渗流水滞留时间长、滴水速率变慢,会造成溶液中的碳酸钙在顶板内先沉淀出来,导致滴水中 Mg/Ca 比值增大,碳酸钙饱和度降低,从而沉积文石,文石层的出现就指示干旱的气候环境。因此,可以用石笋矿物类型变化来指示过去气候和环境的变化。

5 结论与展望

(1)石笋的组成矿物主要分为方解石、文石和文石-方解石三种类型。滴水饱和度和 Mg/Ca 比值可能是影响矿物类型的主要因素,当滴水 Mg/Ca 比值较低($\text{Mg/Ca} < 1$ 或 $\ll 1$)时,滴水饱和度较低易形成方解石,文石沉积需要更高的饱和度;当滴水 Mg/Ca 比值较高($\text{Mg/Ca} \geq 1$)时,方解石相对文石沉积需要更高的饱和度。文石石笋长期处于滴水淋滤环境容易向方解石转变,若滴水中 Mg^{2+} 浓度较大,此转变过程会受到抑制。

(2)由于较高浓度的 Mg^{2+} 对方解石沉积具有抑制作用,所以,当洞穴围岩镁含量较高(如白云岩)时,滴水饱和度较低易形成文石,形成方解石需要相对更高的滴水饱和度;当洞穴围岩镁含量较低(如石灰岩)时,滴水饱和度较低形成方解石,文石沉积则需要更高的滴水饱和度。围岩镁含量较高,滴水多而稳定的洞穴环境是我国南方大量文石石笋发育的主要原因。

(3)对特定研究洞穴而言,洞穴围岩性质、结构形状、裂隙发育情况等地质背景在洞穴形成后基本不变,外界降雨量变化是导致滴水速率、Mg/Ca 浓度、饱和度等滴水物理化学性质变化,从而影响石笋矿物类型变化的主要气候因素。在围岩镁含量较低的洞穴中,干旱环境下流水在洞穴顶板内长时间滞留、滴水速率变慢,造成部分碳酸钙在顶板内先沉淀出来,导致滴水中 Mg/Ca 比值增大,形成文石,文石的出现就代表了干旱的气候条件。因此,可以用石笋矿物类型变化指示过去气候和环境的变化。

(4)目前,尽管对影响石笋矿物类型的因素有了一定了解,但 Mg/Ca 比值和滴水饱和度二者对矿物类型的影响程度尚需明确量化。对于自然界不同地

区、不同性质的洞穴来说,环境影响因素可能更加复杂。随着古气候研究中高精度年代标尺、高分辨率指标需求的提高,亟需通过现代观测手段进一步研究石笋的生长机制及矿物成因,以为确定良好的石笋指标奠定基础。同时,洞穴石笋为研究自然界碳酸钙同质多象变体的成因提供了很好的载体,洞穴次生碳酸盐矿物类型的研究对探索自然界其他系统(如湖泊或海洋潜水层)中碳酸盐的成岩成矿作用也将具有重要的理论意义。

致谢: 本研究得到江西省神农源风景区管理委员会的支持,在此表示感谢,同时感谢审稿人提出的宝贵意见。

参考文献

- [1] 谭明,侯居峙,程海. 定量重建气候历史的石笋年层方法[J]. 第四纪研究,2002,22(3):209-219.
- [2] 秦小光,刘东生,谭明,等. 北京石花洞石笋微层灰度变化特征及其气候意义——I. 灰度的年际变化[J]. 中国科学(D辑:地球科学),2000,30(3):239-248.
- [3] Cai, Y., An, Z., Cheng, H., et al. High-resolution absolute-dated Indian monsoon record between 53 and 36 ka from Xiaobailong Cave, southwestern China [J]. *Geology*, 2006, 34(8):621.
- [4] Fairchild, I., Baker, A., Borsato, A., et al. Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems [J]. *Journal of the Geological Society*, 2001, 158(5):831-841.
- [5] 林玉石,向官升,张美良,等. 论洞穴石笋结构构造转变[J]. 西北地质,2009,42(3):36-46.
- [6] 林玉石,黄新耀,张美良,等. 中国南方发现大型文石石笋[J]. 地学前缘,2007,14(2):236-247.
- [7] 周根陶,郑永飞. 碳酸钙同质多象转变过程中氧同位素分馏的实验研究[J]. 地质学报,2001,75(2):267-276.
- [8] Mucci, A.. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(7):1977-1984.
- [9] Ries, J.. Effect of ambient Mg/Ca ratio on mg fractionation in calcareous marine invertebrates: A record of the oceanic Mg/Ca ratio over the phanerozoic [J]. *Geology*, 2004, 32(11):981.
- [10] Moore, G.. Aragonite speleothems as indicators of paleotemperature [J]. *American Journal of Science*, 1956, 254(12):746.
- [11] Fairchild, I., Smith, C., Baker, A., et al. Modification and preservation of environmental signals in speleothems [J]. *Earth Science Reviews*, 2006, 75(1-4):105-153.
- [12] Murray, J. W.. The deposition of calcite and aragonite in caves [J]. *The Journal of Geology*, 1954, 62(13):481-492.
- [13] Bar-Matthews, M., Matthews, A., Ayalon, A.. Environmental controls of speleothem mineralogy in a karstic dolomitic

- terrain (Soreq Cave, Israel) [J]. *The Journal of Geology*, 1991, 99(2): 189—207.
- [14] Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I., et al. Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): Environment, fabrics, and carbonate geochemistry [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2002, 72(5): 687—699.
- [15] Railsback, L., Brook, G., Chen, J., et al. Environmental controls on the petrology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite [J]. *Journal of Sedimentary Research-Section A-Sedimentary Petrology and Processes*, 1994, 64(1): 147—155.
- [16] Cabrol, P., Coudray, J. Climatic fluctuations influence in the genesis and diagenesis of carbonate speleothems in southwestern France, Huntsville, Alabama [J]. *National Speleological Society Bulletin*, 1982, 52: 112—117.
- [17] Hill, C., Forti, P. Cave minerals of the world [M]. *National Speleological Society Huntsville, AL*, 1997.
- [18] Harmon, R., Atkinson, T., Atkinson, J. The mineralogy of Castleguard Cave, Columbia Icefields, Alberta, Canada [J]. *Arctic and Alpine Research*, 1983, 503: 503—516.
- [19] Hill, C. Mineralogy of Kartchner Caverns, Arizona [J]. *Journal of Cave and Karst Studies*, 1999, 61(2): 73—78.
- [20] Vionette, D. Instantaneous supersaturation experiments: Investigating the role of CO_3^{2-} controlled supersaturation on high magnesium calcite and aragonite precipitation, Abstract. Seattle Annual Meeting, 2003.
- [21] Choudens-Sanchez, D. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: Elucidating the role of CaCO_3 saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2009, 79(6): 363—376.
- [22] Fernandez-Diaz, L., Putnis, A., Prieto, M., et al. The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium [J]. *Journal of Sedimentary Research-Section A-Sedimentary Petrology and Processes*, 1996, 66(3): 482—491.
- [23] 周根陶, 郑永飞. 碳酸钙矿物低温化学合成及其同质多象转变矿物学机理研究 [J]. *地质科学*, 2000, 35(3): 325—335.
- [24] Chafetz, H., Rush, P., Utech, N. Microenvironmental controls on mineralogy and habit of CaCO_3^{2-} precipitates: An example from an active travertine system [J]. *Sedimentology*, 1991, 38(1): 107—126.
- [25] 王昆, 吴安国, 张玉清. 江西省区域地质概况 [J]. *中国区域地质*, 1993, 03: 200—210.
- [26] 蔡炳贵, 沈源梅, 郑伟, 等. 本溪水洞洞穴空气 CO_2 浓度与温、湿度的空间分布和昼夜变化特征 [J]. *中国岩溶*, 2009, 28(4): 348—354.
- [27] 周根陶, 郑永飞. 文石-水体系氧同位素分馏机理的实验研究 [J]. *地球化学*, 1999, 28(6): 521—533.
- [28] Berry, L., Mason, B., Dietrich, R. Mineralogy, concepts, descriptions and determinations [M]. *Freeman, San Francisco, California*, 1983: 561.
- [29] Fyfe, W., Bischoff, J. The calcite-aragonite problem [J]. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Spec. Public*, 1965, 13: 3—13.
- [30] Bruni, S., Wenk, H. Replacement of aragonite by calcite in sediments from the san cassiano formation (Italy) [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1985, 55(2): 159—70.
- [31] Hans-Rudolf, W., Meisheng, H. Partially disordered dolomite: Microstructural characterization of Abu Dhabi sabkha carbonates [J]. *American Mineralogist*, 1993, 78: 769—774.
- [32] Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R., et al. The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and north Atlantic climate [J]. *Science*, 2005, 308(5723): 854.
- [33] Cai, Y., Tan, L., Cheng, H., et al. The variation of summer monsoon precipitation in central China since the last deglaciation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 291(1—4): 21—31.
- [34] Yuan, D., Cheng, H., Edwards, R., et al. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon [J]. *Science*, 2004, 304(5670): 575.
- [35] Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R., et al. A high-resolution absolute-dated late pleistocene monsoon record from hulu cave, China [J]. *Science*, 2001, 294(5550): 2345.
- [36] Xie, S., Yi, Y., Huang, J., 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(3): 340—347.
- [37] Kluge, T., Marx, T., Scholz, D., et al. A new tool for palaeoclimate reconstruction: Noble gas temperatures from fluid inclusions in speleothems [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269(3—4): 407—414.
- [38] Wynn, P., Fairchild, I., Baker, A., et al. Isotopic archives of sulphate in speleothems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(10): 2465—2477.
- [39] Denniston, R., González, L., Asmerom, Y., et al. Speleothem evidence for changes in Indian summer monsoon precipitation over the last ~2300 years [J]. *Quaternary Research*, 2000, 53(2): 196—202.
- [40] Genty, D., Quinif, Y. Annually laminated sequences in the internal structure of some belgian stalagmites-importance for paleoclimatology [J]. *Journal of Sedimentary Research-Section A-Sedimentary Petrology and Processes*, 1996, 66(1): 275—288.
- [41] Morse, J., Bender, M. Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems [J]. *Chemical Geology*, 1990, 82(3—4): 265—277.
- [42] Fairchild, I., Borsato, A., Tooth, A., et al. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records [J]. *Chemical Geology*, 2000, 166(3—4): 255—269.

Phase composition and formation of stalagmite minerals: Indications of climate and environment

ZHANG Hai-wei^{1,3}, CAI Yan-jun^{1,2}, TAN Liang-cheng¹

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shanxi 710075, China; 2. China University of Geosciences, State Key Laboratory of Geological Processes & Mineral Resources, Wuhan, Hubei 430074, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Stalagmite may be composed of calcite, aragonite and aragonite-calcite intergrowth. The factors affecting the mineral formation and transformation of the stalagmite are summed up and the feasibility to apply mineral features of stalagmite in paleo-climate and paleo-environment study is discussed in the paper. The saturation of solution and Mg/Ca ratio in drip water are two principal factors that control the mineral components of stalagmite. When the Mg/Ca ratio in drip water is low ($\text{Mg/Ca} < 1$ or $\ll 1$), lower saturation is propitious for calcite to deposit and higher saturation for aragonite. In contrast, when the Mg/Ca ratio in drip water is high ($\text{Mg/Ca} \geq 1$), higher saturation favors calcite deposition. High Mg content in bedrock and abundant stable drip water in cave may account for a large number of aragonite stalagmites grow in the caves in southern China. Continuous leaching by drip water may cause aragonite transforming into calcite, but the transition will be restrained by high Mg concentration in drip water. In a cave with lower Mg content in bedrock, the increase of retention time of seepage water and the slowing of drip water rates may increase the Mg/Ca ratios in solution and ultimately cause aragonite deposition during dry period. Consequently, stalagmite mineral features can indicate climate and environment changes.

Key words: stalagmite; calcite; aragonite; mineral transformation; climate and environment

海峡两岸岩溶学术交流活动在桂林举行

应中国地质科学院岩溶地质研究所、国土资源部岩溶动力学重点实验室的邀请,2010年7月15—21日,以中国文化大学(台湾)地理学系主任卢光辉教授为团长的29名师生访问团到桂林进行了为期7天的海峡两岸学术交流及野外考察活动。

在学术交流会上,双方首先就各自特色的研究领域展开学术报告。岩溶地质研究所副所长蒋忠诚研究员、国土资源部岩溶动力学重点实验室主任曹建华研究员、岩溶地质研究所张美良研究员分别作了题为“岩溶作用与碳汇”、“中国岩溶特色”与“石笋与古气候重建”的报告。中国文化大学(台湾)地理学系的卢光辉教授、黄志川教授等分别作了题为“水到用时方恨少”及“太鲁阁峡谷之地表作用过程”等报告。系统地介绍了台湾水资源现状和亟待解决的问题,探讨了水资源开发技术和缓解水荒的有效途径;分析了峡谷地区水文与泥沙输送过程,陆域与水域生态系之间的物质输送,研讨了代表性生态系统的经营管理模式。中国科学院院士、岩溶地质研究所研究员袁道先亲临

报告会场指导意见,并与大家进行热烈讨论。双方专家就水资源利用、岩溶动力学理论、岩溶地区的资源和环境等问题进行了广泛的交流和研讨,形成了很多共同感兴趣的研究领域和研究方向。双方同意尽快在台湾构建岩溶动力系统运行动态监测站,并作为国际岩溶研究中心观测网络站点之一。此外,双方还表示今后应加强岩溶区雨水的充分利用与旱涝防治、同地质条件下土壤形成与演化、水资源管理、地质灾害防治等领域与专题研究的合作交流。为了进一步增进和加强双方间的合作关系,7月21日岩溶地质研究所所长姜玉池还与来访专家代表共同签署了科学研究合作协议书。

访问期间,中国文化大学(台湾)地理学系师生还参观了中国岩溶地质馆,游览了国宾洞芦笛岩、桂林市内最高峰尧山,并且考察了毛村岩溶水文地质试验场。

(卢嵩 供稿)