

洞穴文石石笋古气候环境变化研究进展、 存在问题及研究方向

殷建军^{1,2}, 林玉石^{1,2}, 唐伟¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004;
2. 国际岩溶研究中心, 广西桂林 541004)

摘 要:在全球变暖、极端事件频发的背景下,利用地质载体重建过去 2 000 年来气候变化规律、研究极端事件发生机制是未来气候变化,特别是极端天气/气候事件预测的重要手段。文章综述了高 U 含量、能够高精度测定年龄的洞穴文石石笋在古气候环境重建的应用:用于研究气候变化与人类文明的关系、反演区域气候差异性、准确重建区域气候变化及极端事件的发生;并针对洞穴文石石笋古气候环境重建中存在的问题提出以下研究方向:综合⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、 $\delta^{26}\text{Mg}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 等同位素技术追寻洞穴文石的物源、利用 Mg/Ca、Sr/Ca 和 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta 47$ 综合分析洞穴文石形成的环境及水文过程,加强洞穴文石的结晶学、物理化学研究,查明其形成及转化为方解石的条件。

关键词:洞穴文石石笋;物源分析;水文过程分析;文石方解石转化

中图分类号:P522;P578.6 **文献标识码:**A

0 引 言

全球变暖的新形势下,对过去气候变化的研究已经越来越重要,对与人类活动密切相关的过去 2 000 年来的气候变化研究则格外引起科学家的重视。过去 2 000 年来包括受人类活动影响较小的暖期——中世纪暖期(MWP)^[1]/中世纪气候异常(MCA)^[2]、受人类活动影响较小的冷期——小冰期(LIA)^[3]、以及受到人类影响较大的现代暖期(CWP),认识和了解这些不同时段的气候和环境,可以为我们预测未来冷暖期气候变化规律、特别是冷暖期极端气候事件的发生提供重要的参考。研究过去 2 000 年来气候环境变化的载体很多,如树轮^[4-5]、湖泊沉积^[6-7]、珊瑚^[8]、洞穴沉积物^[9-10]等,同时详尽的历史文献记录^[11]为过去 2 000 年来气候变化研究提供了准确的

年代标尺,且定性描述了大量的气候信息,为指标量化提供了重要基础^[12-13]。但是,目前这些载体都存在一个问题就是:在年际、年代际尺度各指标响应的更多的是局地信号,而在区域尺度的综合集成时就需要大量的点上资料来实现。洞穴石笋由于其精确的年代学基础、连续高分辨率的代用指标记录,已经成为近 2 000 年来气候环境变化研究的重要载体。特别是文石石笋的高 U 含量(一般 $>1 \times 10^{-6}$),使其通过不平衡铀系测年可以达到很高的年龄精度,甚至能将误差控制在年内^[14]。而目前利用文石石笋重建古气候环境的实例并不多,其主要原因是文石随时可能转化为方解石,导致难以用于古气候环境重建^[15]。而这其中最关键的原因是对文石形成、文石方解石转化的条件和控制因素认识不清楚。基于此,本文主要讨论目

基金项目:本文由岩溶地质研究所基本科研业务费项目(编号:2014025)、中国地质科学院基本科研业务费项目(编号:YWF201414)、国家建设高水平大学公派研究生项目(编号:201206990052)和中国地质调查局地调项目“应对全球气候变化地质调查综合评价”项目(编号:12120113006700)联合资助

第一作者简介:殷建军(1985-),男,湖南醴陵人,助理研究员,主要从事全球变化与岩溶环境研究。E-mail: david1985_2005@163.com。

收稿日期:2014-04-26

前文石古气候和文石成因研究进展及以后研究的方向,希望有助于文石石笋古气候环境的进一步研究。

1 纯文石石笋古气候研究实例

在千年尺度上,芙蓉洞 FR5 石笋^[16]、莲花洞 A1 石笋^[17]和 LH2 石笋^[18]通过与亚洲季风区其他石笋进行重现性检验(Replication Test),验证了纯文石石笋沉积时可以处于平衡沉积状态。而在近 2 000 年来的研究中,特别是年代际、年际尺度上,文石石笋年代学优势得到了充分的显现。

1.1 气候变化与人类文明的关系

目前关于气候变化与人类文明关系的研究有两个热点:中国朝代更迭与气候变化的关系^[10,19-20]和中美洲玛雅文明与气候变化的关系^[21-27]。这其中涉及两个最为关键的问题:年龄的准确性和气候环境代用指标的高灵敏性。而文石石笋的高 U 含量和 $\delta^{18}\text{O}$

对降水变化的快速响应则证明了洞穴文石石笋可以用来研究气候变化与人类文明的关系。

利用中美洲伯利兹 YOK-1 石笋上部文石段 $\delta^{18}\text{O}$ 值重建玛雅文明核心区降水变化情况,结果显示,在公元 440-660 年,降水增加,人口爆炸式增长;而公元 660-1000 年间,气候逐渐变干则土地割据、战争爆发,部分文明灭亡;公元 1020-1100 间发生大范围的干旱事件,玛雅文明灭亡^[28]。利用墨西哥 Juxtlahuaca 洞 JX-6 文石石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 精确重建的过去 2 400 年来的降雨量变化,同样发现在玛雅文明的晚期(公元 600-900 年间)出现了 150 年的极端干旱事件^[29]。通过图 1 也可以看出,在玛雅文明晚期以来的大区域气候一致的干旱化导致了玛雅文明的衰落和灭亡,同时也可以看出,两个记录揭示的区域降水变化也存在一定差异性,这或许可以解释玛雅文明不同城邦发展-灭亡时间上的差异性,以及由此带来的社会结构转变。

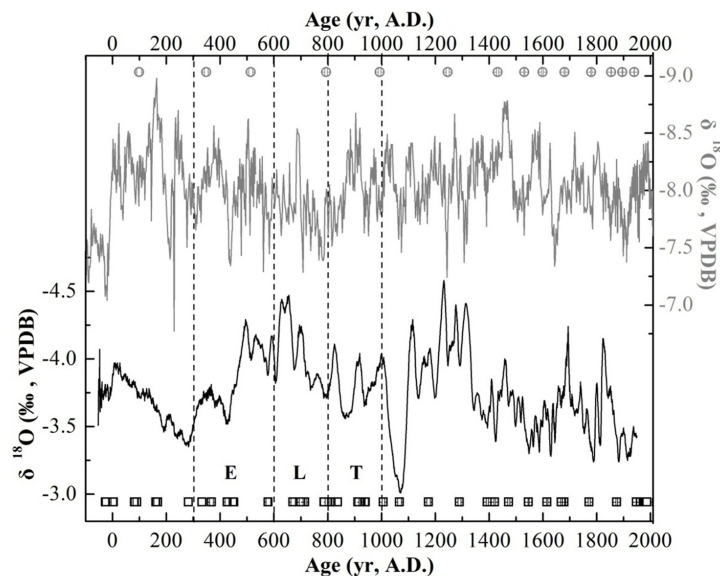


图 1 墨西哥 JX-6 石笋^[29]和伯利兹 YOK-1 石笋^[28] $\delta^{18}\text{O}$ 揭示的玛雅文明与气候变化关系图

(灰色为墨西哥 JX-6 石笋,黑色为伯利兹 YOK-1 石笋,E—早期,L—晚期,T—衰亡期)

Fig. 1 The relationship between climate change and Mayan political systems revealed by stalagmite

JX-6 from Mexico^[29] and stalagmite YOK-1 from Belize^[28]

1.2 气候变化的区域差异性

在轨道尺度、千年尺度上气候变化更多的表现为区域的一致性^[30-33],但是在百年尺度、年代际、年际、季节尺度上则可能出现较大差异。陕西大鱼洞与甘肃万象洞相距约 120km,两地现代大气降水类型存在一定的相似性^[34],而近 750 年来两洞石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 重建的受夏季风影响的大气降水却存在明显的差别(图 2)。从图 2 可以看出,整个小冰期阶段,大鱼洞 DY

-1 石笋和万象洞 WX42B 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 重建的大气降水几乎反相变化,特别是在明末清初时期,万象洞 WX42B 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 反映当地是公元 1200 年以来最干旱时期,而大鱼洞 DY-1 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 反映当地是近 750 年来最湿润时期。利用历史文献重建的旱涝分布图^[12]亦很好的反映了旱涝分布的区域差异。因此在高精度年龄的保证下,文石石笋是气候变化区域差异性研究的重要载体。

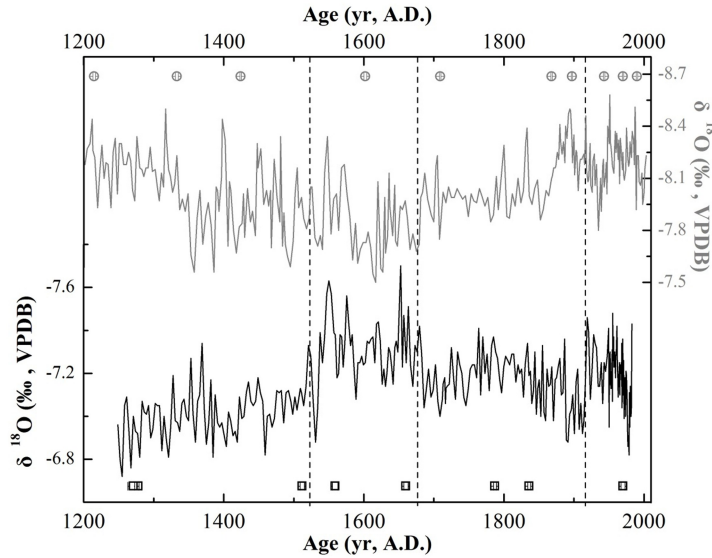


图 2 公元 1200 年以来甘肃万象洞 WX42B 石笋^[10]与陕西大鱼洞 DY-1 石笋^[34]δ¹⁸O 反演的区域降水对比图 (灰色—万象洞 WX42B 石笋, 黑色—大鱼洞 DY-1 石笋)

Fig. 2 Differences in summer monsoon precipitation revealed by δ¹⁸O of two proximate stalagmites since AD 1200

1.3 年际、年代际干旱事件的重建

石笋 δ¹⁸O 对气候变化的响应,在轨道尺度、千年尺度上是大尺度的海气系统变化,而在年际、年代际尺度上则可能更多的是局地的气候环境信息。湖南湘西莲花洞 LHD1 石笋为纯文石结构,通过对石笋进行 U-²³⁰Th 年代测定和 0.1 mm 间隔 δ¹⁸O 采样分析,重建的过去近 500 年来一系列干旱事件(图 3): a (1896-1903)、b (1886-1891)、c (1876-1878)、d (1856-1858)、e (1784-1792)、f (1756-1758)、g (1729-1737)、h (1689-1692)、i (1637-1643)、j

(1616-1618)、k (1585-1590) 均对应当地历史文献重建的旱涝分布指数^[35]。其中 c、e、f、i 四次干旱事件的发生响应了亚洲季风的减弱(Asian monsoon Failure)^[36], c、d、e、h、i、j、k 等 7 次干旱事件为中国波及四省以上、持续时间 3 年以上的干旱事件^[37]。说明该文石石笋记录不仅能记录大区域的水汽环流格局的改变,也能记录局地干湿程度的变化。所以在区域气候环境综合集成和极端事件重建中,文石石笋无疑是重要的地质载体。

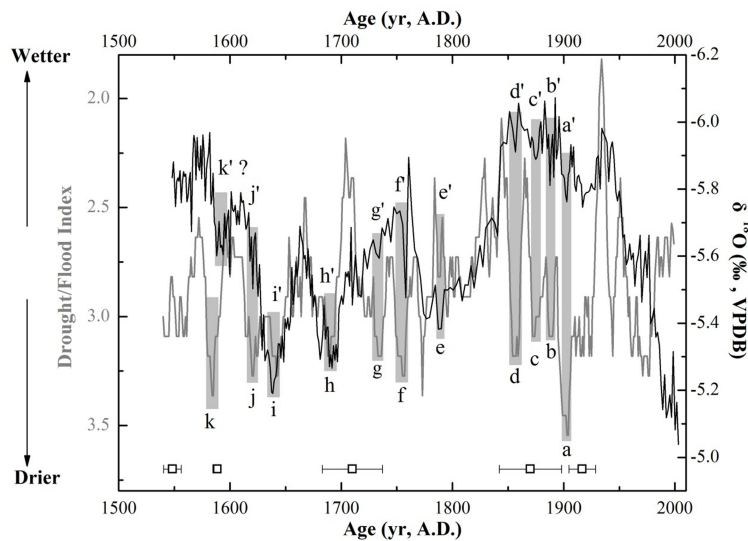


图 3 湖南湘西莲花洞 LHD1 石笋 δ¹⁸O 与宜昌地区旱涝分布指数(11 年平滑结果)对比图^[35]

(黑线和黑色误差棒为 LHD1 石笋 δ¹⁸O 记录和年龄及误差,灰线为宜昌地区旱涝分布指数,字母为对应的干旱事件)

Fig. 3 Comparison of the δ¹⁸O record of stalagmite LHD1 from Lianhua cave in Xiangxi, Hunan Province and the drought/flood index for the Yichang area, Hubei Province (smoothed with 11-year adjacent-averaging)^[35]

2 洞穴文石石笋形成条件研究进展

2.1 洞穴文石石笋形成的地质背景

文石石笋形成的洞穴围岩多为高 Mg 背景碳酸盐岩,如非洲博茨瓦纳 Drotsky's 洞围岩为白云质大理岩^[38]、摩洛哥 Grotte Prison de Chien 和 Grotte de Piste 两个洞围岩就含白云岩^[39]、巴西 Joao Arruda 洞围岩为前寒武白云岩^[40]、法国南部 Grotte de Clamouse 洞为中侏罗钵粒白云岩^[41]、重庆芙蓉洞围岩为寒武纪白云岩^[16]、云南仙人洞围岩为中三叠白云岩^[42]、湖南莲花洞、乌龙洞群、贵州金狮洞、七星洞、云南葫芦洞、仙人洞等均发育在含白云岩的地层之中^[43]。白云岩提供了高 Mg 的环境,以贵州七星洞为例,七星洞洞穴围岩中 MgO 含量达到 21%,远高于方解石中 MgO 含量($<1\%$)^[44]。在常温状态(25℃)和高 P_{CO_2} 下,方解石溶解度高于白云石^[44],在低 P_{CO_2} 下,两者差异更大^[45]。虽然新生方解石表面 Mg 和 Sr 的优先淋溶可以增加溶液中 Mg 和 Sr 的浓度^[46],但是白云岩溶解对文石形成过程中 Mg 的贡献量多大仍需要研究。

2.2 洞穴文石形成的物理化学背景

地表环境下文石是一种亚稳定的矿物,但是在洞穴中文石却可以保存几千到上百万年^[46],甚至发现上新世文石洞穴沉积物^[15]。文石石笋有着高 U 含量^[14,16,41,43,47-48],能形成清晰年层^[14],可以达到很高的测年精度,是精细研究近 2 000 年来气候和环境变化以及气候事件的绝佳材料。研究表明围岩的矿物组成及其影响下的溶液中 Mg/Ca 值和方解石饱和度是文石石笋形成的关键因素^[49],文石形成的溶液 $Mg/Ca > 1.1$ ^[47],甚至 $Mg/Ca > 1.5$ ^[42],但是在实验条件下,溶液 $Mg/Ca > 1$ 并不是文石形成的唯一条件,溶液中 $CaCO_3$ 的饱和度也是控制文石形成的一个关键因素^[50]。现代监测数据显示,低的滴水速率、方解石饱和度和 $Mg/Ca > 1.5$ 是针状文石形成的重要条件^[42]。在 Mg/Ca 和 $CaCO_3$ 饱和度持续增加时,还可能导致优先方解石沉积(Prior Calcite Precipitation, PCP)的发生^[51]。因此滴水率减小^[41-42,47]、蒸发加强^[38]、干旱导致水岩作用时间增加^[51]、温度升高^[38]被认为是文石形成的重要环境气候因素。而洞穴文石石笋研究也证实了有效降水减少是导致文石石笋形成的重要原因^[39,41]。但是外界温度变幅多大、

干旱程度如何,才能引起洞穴文石转化为方解石?由于洞穴环境的差异、洞穴各滴水点的差异,目前仍很难给出统一并量化的结果。作者在研究湖南湘西莲花洞石笋过程中发现,莲花洞 LHD5 石笋生长时间覆盖整个全新世,生长时段经历了 8.2ka 事件、4.2ka 事件、小冰期等一系列季风减弱、有效季风降水减少的时段^[52],而且全新世以来温度也发生了较大幅度的改变(IPCC, 2013),但是 LHD5 石笋却为纯文石、未发生方解石转化。说明对于莲花洞 LHD5 石笋所处滴水点而言,全新世气候变化并不足以引起其水化学发生变化,从而引起方解石的沉积。

3 洞穴文石方解石转化条件研究

文石还存在一个方解石转化的问题,在一定条件下,文石能转变成方解石。因此在分析文石石笋中方解石的成因问题就涉及方解石是原生沉积还是重结晶改造的?如何判断?根据已有的研究成果,洞穴文石和方解石存在以下四种状态:①同一层中可能同时存在文石和方解石,即“岛状”文石/方解石分布;②文石和方解石交替出现;③石笋顶部向底部方向,文石成分递减、方解石成分递增,并伴随晶体形态的转变;④石笋中心文石成分减少,方解石成分增加,边缘更多为文石成分,伴随有晶体形态转变。

判断文石转化为方解石的主要依据有:①结晶学,在确定矿物成分之后,看方解石是否还保留为文石的晶体形态;②U 流失,同一石笋中纯方解石和纯文石 U 含量可以出现数量级的差别^[47]。在文石方解石转化重结晶过程中,大分子碳酸铀酰根($UO_2(CO_3)_3^{4-}$)更倾向于结合在文石结构中,导致重结晶形成的方解石 U 流失,同时 Th 是不溶且不发生移动,所以发生文石方解石转化的方解石测出来的年龄会偏老^[48]。所以对于文石方解石互层的石笋,同时测量邻近两层文石、方解石的年龄,若沉积序列的年龄发生倒转,则基本可以断定方解石为重结晶生成。在确定方解石层为重结晶生成之后,另一个重要问题就是文石何时转变成为方解石?洞穴环境中,文石转化为方解石的时间是研究文石方解石转化条件的关键,也是利用文石一方解石石笋重建过去气候变化的关键。实验室条件下,采用缓慢沉淀法生成文石后,在水溶液中陈化 24 小时以上,即可转变成方解

石^[53],在洞穴环境中,地中海气候的法国 Grotte de Clamouse 洞文石方解石转化的时间 <1000 年^[47],半干旱气候区的墨西哥 Juxtlahuaca 洞报道的文石转化为方解石最短只需要 12 年^[54],但是二者报道的文石转化为方解石的机制却存在差异,特别是均基于文石方解石转化后的单一石笋记录来研究当时转化条件可能产生误差,所以洞穴文石石笋转变为方解石的条件仍有待研究。

4 洞穴文石石笋的研究方向

文石石笋对环境变化有着很强的敏感性。如文石石笋中 $Mg/Ca > 1$ ^[42,47],文石石笋中 U、Mg、Sr、Ba 等元素丰度较方解石石笋高,而 P、Y 等元素丰度较方解石石笋低^[39],同一洞穴同一生长时间段的文石石笋和方解石石笋,结果文石相对方解石 $\delta^{13}C$ 偏重 7‰, $\delta^{18}O$ 偏重 0.7‰~1.3‰^[55],而且实验条件下,文石与方解石在 25 °C 下 $\delta^{18}O$ 存在约 0.8‰ 的分馏^[56]。而引起这些变化的影响因素仍然不是很清楚,作者建议可以通过以下三个方面来进行研究:

4.1 洞穴文石石笋的物源分析

文石和方解石主要成分均为 $CaCO_3$,但是晶体形态、解理、硬度、比重等性质均存在一定差异,如方解石 Ca^{2+} 的配位数为 6,而文石 Ca^{2+} 的配位数为 9^[57]。由于 Mg^{2+} 半径小于 Ca^{2+} 半径,而 Sr^{2+} 半径大于 Ca^{2+} 半径,溶液中存在 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 时,则通过选择性抑制作用 (selective side - poisoning mechanism),抑制除 c 轴之外其他生长方向的生长,利于生成文石^[58]。洞穴文石石笋物质来源主要来源于洞穴滴水,而洞穴滴水中 Mg、Sr 等元素则来源于:大气降水、洞穴上覆土壤及洞穴围岩溶解。其中大气降水的 Mg、Sr 含量低,洞穴上覆土壤和洞穴围岩溶解是文石石笋的主要物源。而以化学作用为主的热带亚热带岩溶区,洞穴围岩溶解无疑是洞穴滴水成分主要的物质来源^[59]。白云岩可能为文石石笋形成提供了稳定的高 Mg 场,线索如下:①同期形成的文石石笋较方解石石笋 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 偏重^[55]。而在洞穴基岩中也可以找到证据,在 20 °C 时,白云石较方解石 $\delta^{18}O$ 偏重约 4.9‰^[60],25 °C 时,白云石较方解石 $\delta^{18}O$ 偏重 6.8‰^[61]。在 20 °C 时,白云石较方解石 $\delta^{13}C$ 偏重约 2.4‰^[60]。 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 偏重的白云岩的溶解加入可能是导致形成的文石石笋 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值较方解石偏重的原因。②同时代地层中白云岩较石灰岩

Mg 同位素偏重^[62],同样文石石笋段较方解石石笋段 $\delta^{26}Mg$ 偏重^[63]。同时硅酸盐风化时,Mg 同位素分馏将导致重同位素保留在土壤中,而轻同位素被水带走,即干旱环境下,硅酸盐风化加强时,供给洞穴滴水的 $\delta^{26}Mg$ 将相对偏轻^[64],说明白云岩偏重 $\delta^{26}Mg$ 源的加入可能是文石石笋中 $\delta^{26}Mg$ 偏重的一个重要原因。虽然现在文石石笋中 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值报道较少,但是可以预见,结合 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 、 $\delta^{26}Mg$ 、 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 等的综合研究可能可以为准确追寻文石石笋物源提供重要的线索。

4.2 洞穴文石石笋形成的过程分析

文石石笋中高 Mg、Sr 除了洞穴围岩溶解这一主要来源之外,含水层水-岩作用过程也可以导致滴水中 Mg/Ca 、 Sr/Ca 值偏高。可能的机制有:①水-岩作用时间增加;②方解石优先沉积 (PCP);③新生方解石表面 Mg、Sr 的选择性淋滤作用^[46,51] 这些在土壤层和含水层发生的过程都能导致滴水中 Mg/Ca 、 Sr/Ca 值的升高,进而促进文石石笋的形成。这些机制均是基于自然环境下白云石溶解速率远小于方解石溶解速率,Mg、Ca 的溶解主要来源于灰岩溶解这一结论^[64-65]。气候环境的改变则是这些作用发生的重要因素,如干旱导致的滴水速率减小^[47,51]、蒸发增强^[38]、温度升高^[38,66],同时潮湿、 CO_2 浓度变化大的洞穴 CO_2 的季节变化同样能导致 PCP 的发生^[67]。所以加强洞穴监测,特别是洞穴含水层的变化,如滴水中 Mg/Ca 、 Sr/Ca 和 $\delta^{13}C$ 的综合研究,可以为文石石笋形成的水文过程控制中提供准确的解译。同时加强只受温度控制的 $\Delta 47$ 的研究^[68],可以在洞穴文石石笋形成温度上进行监测,进而准确分析文石石笋形成的温度变化。

4.3 洞穴文石-方解石转化

目前文石石笋成因的研究多是基于文石方解石互层石笋的研究^[38-39,41,47,69],对于纯文石石笋成因研究相对较少。非洲摩洛哥纯文石石笋的研究发现^[70],文石石笋沉积过程中存在优先方解石沉积 (PCP) 和优先文石沉积 (Prior Aragonite Precipitation, PAP) 两个过程,气候干旱时主要发生优先文石沉积 (PAP),而气候湿润时则主要是优先方解石沉积 (PCP) 或者优先方解石沉积 (PCP) 和优先文石沉积 (PAP) 相互转化。快速流机制 (flushing mechanism) 可以部分解释文石方解石转化的问题^[54],该理论认为湿润时期,滴水并没有达到方解石饱和,而洞穴快速滴水时, CO_2 脱气不完全,渗透进石笋顶部的

文石并使之溶解,而达到方解石饱和,因此重结晶形成方解石。而滴水 Mg/Ca 和滴水饱和度适中时,可以形成文石和方解石的共沉淀,出现同一纹层中“岛状”文石/方解石。这个理论解决了文石方解石互层或者“岛状”文石/方解石出现的问题。Zhang 指出,孔隙水在文石石笋文石重结晶成方解石中扮演着重要角色,这是一个渐进的过程^[71],这可能可以解释为什么文石渐进、连续转化成方解石的现象^[72]。但是为什么部分石笋文石向方解石转化是从一侧向另一侧过渡,而部分是从底部向顶部过渡,甚至部分是从中心向边缘过渡?说明孔隙水、甚至渗透水在石笋中的分布、滴水动态对于文石向方解石转化有着重要作用^[73],所以加强洞穴文石结晶学、物理化学研究可能为准确解译文石有方解石转化提供新的思路。

5 结 论

洞穴文石石笋由于其高 U 含量,可以取得高精度年代数据,在沉积过程中满足平衡沉积状态下,可以用于古气候环境重建。在古气候研究,特别是近 2 000 年来气候环境变化研究中有着重要的应用。但是由于洞穴文石石笋的不稳定性和物理化学性质与洞穴方解石石笋有着较大的差异,目前其应用仍不是很多。针对这一问题,作者提出洞穴文石石笋研究可以从以下三个方向进行加强:综合⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、 δ^{26} Mg、 δ^{18} O 和 δ^{13} C 进行物源分析;综合 Mg/Ca、Sr/Ca 和 δ^{13} C 和 $\Delta 47$ 进行水文过程分析;并加强结晶学和物理化学分析其文石向方解石转化的条件。

致 谢:感谢中国地质科学院岩溶地质研究所袁道先院士及夫人宋爱玲女士对作者工作的支持,感谢覃嘉铭研究员对本人工作的指导,感谢西南石油大学伍坤宇进行的有益讨论。感谢审稿专家的宝贵意见和编辑韦复才老师的修改意见。

参考文献

- [1] Lamb H H. The early medieval warm epoch and its sequel[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1965, 1: 13—37.
- [2] Mann M E, Zhang Zhihua, Rutherford S, et al. Global signatures and dynamical origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly[J]. *Science*, 2009, 326 (5957): 1256—1260.
- [3] Mann M E. Little Ice Age. In MacCracken M C & Perry J S. *Encyclopedia of Global Environmental Change*[M], Volume 1, The Earth system: physical and chemical dimensions of global environmental change. John Wiley & Sons, 2002, 1—6.
- [4] 刘禹, 安芷生, Linderholm H W, 等. 青藏高原中东部过去 2485 年以来温度变化的树轮记录[J]. *中国科学(D 辑)*, 2009, 39 (2): 166—176.
- [5] Shao Xuemei, Wang Shuzhi, Zhu Haifeng, et al. A 3585-year ring-width dating chronology of Qilian Juniper from the northeastern Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *IAWA Journal*, 2009, 30 (4): 379—394.
- [6] Chu Guoqiang, Sun Qing, Wang Xiaohua, et al. A 1600 year multiproxy record of paleoclimatic change from varved sediments in Lake Xiaolongwan, northeastern China[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, 114, D22108, doi: 10.1029/2009JD012077.
- [7] Xu Deke, Lu Houyuan, Chu Guoqiang, et al. 500-year climate cycles stacking of recent centennial warming documented in an East Asian pollen record[J]. *Nature Scientific Reports*, 2014, 4, doi:10.1038/srep03611.
- [8] Yu Ke-Fu, Zhao Jianxin, Collerson K D, et al. Storm cycles in the last millennium recorded in Yongshu Reef, southern South China Sea[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, 210 (1): 89—100.
- [9] Tan Ming, Liu Tungsheng, Hou Juzhi, et al. Cyclic rapid warming on centennial-scale revealed by a 2650-year stalagmite record of warm season temperature[J]. *Geophysical Research Letter*, 2003, 30 (12), 1617, doi:10.1029/2003GL017352.
- [10] Zhang Pingzhong, Cheng Hai, Edwards R L, et al. A test of climate, sun, and culture relationships from an 1810-year Chinese cave record[J]. *Science*, 2008, 322 (5903): 940—942.
- [11] 张德二, 主编. 中国三千年气象记录总集[M]. 南京: 凤凰出版社, 江苏教育出版社联合出版, 2004.
- [12] 中央气象局气象科学研究所. 中国近五百年旱涝分布图集[M]. 北京: 地图出版社, 1981.
- [13] 张德二, 李小泉, 梁有叶. 《中国近五百年旱涝分布图集》的再续补(1993~2000年)[J]. *应用气象学报*, 2003, 14 (3): 379—384.
- [14] Shen Chuanchou, Lin Ke, Duan Wuhui, et al. Testing the annual nature of speleothem banding[J]. *Nature Scientific Reports*, 2013, 3, doi:10.1038/srep02633.
- [15] Hopley P J, Marshall J D, Latham A G. Speleothem preservation and diagenesis in South African Hominin Sites: implications for paleoenvironments and geochronology[J]. *Geoarchaeology*, 2009, 24 (5): 519—547.
- [16] Li Tingyong, Shen Chuanchou, Li Hong-Chun, et al. Oxygen and carbon isotopic systematics of aragonite speleothems and water in Furong Cave, Chongqing, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (15): 4140—4156.
- [17] Cosford J, Qing Hairuo, Eglington B. East Asian monsoon variability since the Mid-Holocene recorded in a high-resolution, absolute-dated aragonite speleothem from eastern China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 275 (3—4):

- 296—307.
- [18] Zhang Huiling, Yu Kefu, Zhao Jianxin, et al. East Asian summer monsoon variations in the past 12.5 ka: high-resolution $\delta^{18}\text{O}$ record from a precisely dated aragonite stalagmite in central China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 73: 162—175.
- [19] Yancheva G, Nowaczyk N R, Mingram J, et al. Influence of the intertropical convergence zone on the East Asian monsoon[J]. *Nature*, 2007, 445: 74—77.
- [20] 李偏, 张茂恒, 孔兴功, 等. 近2000年来东亚夏季风石笋记录及与历史变迁的关系[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2010, 30(4): 201—208.
- [21] Hodell D A, Curtis J H, Brenner M. Possible role of climate in the collapse of classic Maya civilization[J]. *Nature*, 1995, 375: 391—394.
- [22] Curtis J H, Hodell D A, Brenner M. Climate variability on the Yucatan peninsula (Mexico) during the past 3500 years, and implications for Maya cultural evolution[J]. *Quaternary Research*, 1996, 46(1): 37—47.
- [23] Hodell D A, Brenner M, Curtis J H, et al. Solar forcing of drought frequency in the Maya lowlands[J]. *Science*, 2001, 292(5520): 1367—1370.
- [24] Haug G H, Günther D, Peterson L C, et al. Climate and the collapse of Maya civilization[J]. *Science*, 2003, 299(5613): 1731—1735.
- [25] Webster J W, Brook G A, Railsback L B, et al. Stalagmite evidence from Belize indicating significant droughts at the time of preclassic abandonment, the Maya hiatus, and the classic Maya collapse[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 250(1—4): 1—17.
- [26] Medina-Elizalde M, Burns S J, Lea D W, et al. High resolution stalagmite climate record from Yucatán peninsula spanning the Maya terminal classic period[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 298(1—2): 255—262.
- [27] Medina-Elizalde M, Rohling E J. Collapse of classic Maya civilization related to modest reduction in precipitation[J]. *Science*, 2012, 335(6071): 956—959.
- [28] Kennett D J, Breitenbach S F M, Aquino V V, et al. Development and disintegration of Maya political systems in response to climate change[J]. *Science*, 2012, 338(6108): 788—791.
- [29] Lachniet M S, Bernal J P, Asmerom Y, et al. A 2400 yr Mesoamerican rainfall reconstruction links climate and cultural change[J]. *Geology*, 2012, 40(3): 259—262.
- [30] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu cave, China[J]. *Science*, 2001, 294(5550): 2345—2348.
- [31] Yuan Daoxian, Cheng Hai, Edwards R L, et al. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon[J]. *Science*, 2004, 304(5670): 575—578.
- [32] 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[J]. *Nature*, 2008, 451: 1090—1093.
- [33] Dong Jinguo, Wang Yongjin, Cheng Hai, et al. A high-resolution stalagmite record of the Holocene East Asian monsoon from Mt Shennongjia, central China[J]. *Holocene*, 2010, 20(2): 257—264.
- [34] Tan Liangcheng, Cai Yanjun, Cheng Hai, et al. Summer monsoon precipitation variations in central China over the past 750 years derived from a high-resolution absolute-dated stalagmite[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2009, 280(3—4): 432—439.
- [35] Yin J-J, Yuan D-X, Li H-C, et al. Variation in the Asian monsoon intensity and dry-wet condition since the Little Ice Age in central China revealed by an aragonite stalagmite[J]. *Climate of the past*, 2014, 10: 1803—1816.
- [36] Cook E R, Anchukaitis K J, Buckley B M, et al. Asian monsoon failure and megadrought during the last millennium[J]. *Science*, 2010, 328(5977): 486—489.
- [37] Zhang De'er. Severe drought events as revealed in the climate records of China and their temperature situations over the last 1000 years[J]. *Acta meteorologica Sinica*, 2005, 19(4): 485—491.
- [38] Railsback L B, Brook G A, Chen Jian, 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*, 1994, A64(1): 147—155.
- [39] Wassenburg J A, Immenhauser A, Richter D K, et al. Climate and cave control on Pleistocene/Holocene calcite-to-aragonite transitions in speleothems from Morocco: elemental and isotopic evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 92: 23—47.
- [40] Bertaux J, Sondag F, Santos R, et al. Paleoclimatic record of speleothems in a tropical region: study of laminated sequences from a Holocene stalagmite in Central-West Brazil[J]. *Quaternary International*, 2002, 89(1): 3—16.
- [41] McMillan E A, Fairchild I J, Frisia S, et al. Annual trace element cycles in calcite-aragonite speleothems: evidence of drought in the western Mediterranean 1200–1100 yr BP[J]. *Journal of Quaternary Science*, 2005, 20(5): 423—433.
- [42] Duan Wuhui, Cai Binggui, Tan Ming, et al. The growth mechanism of the aragonitic stalagmite laminae from Yunnan Xianren Cave, SW China revealed by cave monitoring[J]. *Boreas*, 2012, 41(1): 113—123.
- [43] 林玉石, 黄新耀, 张美良, 等. 中国南方发现大型文石石笋[J]. *地质前缘*, 2007, 14(2): 236—241.
- [44] 翁金桃. 方解石和白云石的差异溶蚀作用[J]. *中国岩溶*, 1984, 3(1): 29—38.
- [45] Liu Zaihua, Dreybrodt W. Kinetics and rate-limiting mechanisms of dolomite dissolution at various CO_2 partial pressures[J]. *Science in China (Series B)*, 2001, 44(5): 500—509.
- [46] Fairchild I J, Smith C L, Baker A, et al. Modification and preservation of environmental signals in speleothems[J].

- Earth-Science Reviews, 2006, 75 (1-4): 105-153.
- [47] Frisia S, Borsato A, Fairchild I J, 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.
- [48] Ortega R, Maire R, Devès G, et al. High-resolution mapping of uranium and other trace elements in recrystallized aragonite-calcite speleothems from caves in the Pyrenees (France): implication for U-series dating[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 237 (3-4): 911-923.
- [49] Fairchild I J, Baker A. Speleothem science: from process to past environments[M]. Wiley-Blackwell, 2012, 223-224.
- [50] De Choudens-Sánchez V, González L A. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79 (6): 363-376.
- [51] 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[J]. Chemical Geology, 2000, 166 (3-4): 255-269.
- [52] Wang Yongjin, Cheng Hai, Edwards R L, et al. The Holocene Asian monsoon: links to solar changes and North Atlantic climate[J]. Science, 2005, 308 (5723): 854-857.
- [53] 周根陶, 郑永飞. 碳酸钙-水体系氧同位素平衡及稳态分馏的低温实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20 (4): 468-471.
- [54] Lachniet M S, Bernal J P, Asmerom Y, et al. Uranium loss and aragonite-calcite age discordance in a calcitized aragonite stalagmite[J]. Quaternary Geochronology, 2012, 14: 26-37.
- [55] Zhang Ren, Schwarcz H P, Ford D C, et al. Paleoclimate variations from 0 to 12.3 ka BP inferred from three coeval calcite and aragonite speleothems from Marengo Cave, Indiana, USA [C]. 2007 GSA Denver Annual Meeting (28 - 31 October 2007), 2007, 39 (6): 582.
- [56] Kim S-T, O'Neil J R, Hillaire-Marcel C, et al. Oxygen isotope fraction between synthetic aragonite and water: influence of temperature and Mg²⁺ concentration [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71 (19): 4704-4715.
- [57] 刘国钧, 王徽枢, 陈扬杰, 等编. 矿物学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1989, 248-252.
- [58] Folk R L. The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity[J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1974, 44 (1): 40-53.
- [59] Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads[J]. American Journal of Science, 1987, 287 (5): 401-428.
- [60] Sheppard S M F, Schwarcz H P. Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1970, 26 (3): 161-198.
- [61] O'Neil J R, Epstein S. Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide[J]. Science, 1966, 152 (3719): 198-201.
- [62] Galy A, Bar-Matthews M, Halicz L, et al. Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 201 (1): 105-115.
- [63] Riechelmann S, Buhl D, Schröder-Ritzrau A, et al. The magnesium isotope record of cave carbonate archives[J]. Climate of the past, 2012, 8: 1849-1867.
- [64] Busenberg E, Plummer L N. The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂-H₂O systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 atm P_{CO₂} [J]. American Journal of Science, 1982, 282: 45-78.
- [65] Chou Lei, Garrels R M, Wollast R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals [J]. Chemical Geology, 1989, 78 (3-4): 269-282.
- [66] Spötl C, Unterwurzacher M, Mangini A, et al. Carbonate speleothems in the dry, inneralpine Vinschgau valley, northernmost Italy: witnesses of changes in climate and hydrology since the last glacial maximum [J]. Journal of Sedimentary Research, 2002, 72 (6): 793-808.
- [67] Fairchild I J, Treble P C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change[J]. Quaternary Science Reviews, 2009, 28 (5-6): 449-468.
- [68] Ghosh P, Adkins J, Affek H, et al. ¹³C-¹⁸O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70 (6): 1439-1456.
- [69] Denniston R F, González L A, 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.
- [70] Wassenburg J A, Immenhauser A, Richter D K, et al. Moroccan speleothem and tree ring records suggest a variable positive state of the North Atlantic oscillation during the Medieval Warm Period[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 375: 291-302.
- [71] Zhang Haiwei, Cai Yanjun, Tan Liangcheng, et al. Stable isotope composition alteration produced by the aragonite-to-calcite transformation in speleothems and implications for paleoclimate reconstructions[J]. Sedimentary Geology, 2014, 309: 1-14.
- [72] 刘玉, 林玉石, 张美良, 等. 湘西莲花洞石笋 TIMS-U 系年龄校正研究[J]. 西北地质, 2008, 41 (4): 124-133.
- [73] 林玉石, 张美良, 覃嘉铭, 等. 论洞穴石笋结构构造转变[J]. 西北地质, 2009, 42 (3): 36-46.

Aragonite stalagmite use in paleoclimate and environmental change research: Progress, disadvantages and further research directions

YIN Jian-jun^{1,2}, LIN Yu-shi^{1,2}, TANG Wei¹

(1. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MLR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China;

2. International Research Center on Karst, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Due to global warming, extreme climate events have increased in frequency and intensity. Thus, it is important to use the geologic record to reconstruct climate change during the past 2 000 years, including the warm period (Medieval Warm Period), cold period (Little Ice Age) and the human-activity-influenced Current Warm Period, to better understand the mechanisms of climate change and extreme climate events. This paper focuses on aragonite stalagmites with high levels of uranium, allowing for high precision dating. The high precision dating enables study of the relationship between climate and cultural changes (such as the development and disintegration of the Mayan political systems), differences in regional climate (such as dry-wet conditions in the Asian monsoon area), and reconstruction of extreme climate events (such as the mechanism of drought events in the Asian monsoon area).

When aragonite stalagmites are used in paleoclimate reconstruction, it is very important to know both the aragonite formation conditions and the aragonite-to-calcite transition conditions. To address these issues, the following techniques may be used. First, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{26}\text{Mg}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ should be integrated into analysis of the stalagmite provenance, to determine if the stalagmite Mg comes from bedrock dolomite or is due to the hydrologic process. Second, synthetically analyze the aragonite formation environment and the hydrologic process using Mg/Ca, Sr/Ca, $\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta 47$ to determine if changes in temperature or hydrologic process may have caused PCP (Prior Calcite Precipitation) or PAP (Prior Aragonite Precipitation). Third, use crystallography and physical chemistry in aragonite-to-calcite transition analysis. The aragonite-to-calcite transition is not progressive in some aragonite stalagmites, and this may be due to pore water between crystals and infiltration water from the surface of the stalagmite. This is very important for crystallography and physical chemistry research in the aragonite-to-calcite transition section.

Key words: cave aragonite stalagmite; provenance analysis; hydrologic process analysis; aragonite-to-calcite transition

(编辑 韦复才 张玲)