

李嘉燕, 田怡苹, 光凯悦, 等. 文石石笋发生矿物重结晶的影响因素及其古气候意义[J]. 中国岩溶, 2022, 41(4): 648-659.

DOI: 10.11932/karst20220412

文石石笋发生矿物重结晶的影响因素及其古气候意义

李嘉燕¹, 田怡苹¹, 光凯悦¹, 朱珊莹¹, 李云霞¹, 高永利², 饶志国¹

(1. 湖南师范大学地理科学学院, 湖南 长沙 410081; 2. 美国德克萨斯州圣安东尼奥市
德克萨斯大学地球与行星科学系, 德克萨斯州 圣安东尼奥市 78249)

摘要: 洞穴沉积物—石笋已成为研究岩溶区环境气候变化历史的重要载体。在我国湘西地区, 某些洞穴石笋原始沉积多为不稳定的文石矿物, 极易发生重结晶, 可能使石笋中相关化学元素含量最终偏离原生矿物的特征, 限制了文石石笋某些代用指标在古气候研究中的应用。文章以前人研究成果为基础, 总结梳理了文石石笋发生重结晶的影响因素及其对石笋记录古气候的影响: (1) 石笋剖面特征、XRD 结果、显微镜观察和地球化学元素特征等可作为石笋发生重结晶的判别依据; (2) 洞穴滴水 and 石笋孔隙水饱和度、文石晶体缺陷和晶体之间的方解石胶结物以及岩溶水体中 Mg^{2+} 浓度等均会影响文石石笋的矿物转变; (3) 在文石向方解石转变过程中, 石笋铀含量会有一定程度的流失, 可导致放射性铀系定年的异常或年代倒序; (4) 矿物重结晶可导致 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{13}C$ 及石笋微量元素浓度 (或比值) 等指标发生改变, 其变化特征因洞穴而异, 从而影响其作为环境指示器的可靠性; (5) 湖南龙山惹迷洞石笋(RM2)发生了不均一的矿物重结晶, 自顶部至 20.3 cm 以放射状为主, 20.3 cm 至底部主要为糖粒状, 并结合年代结果发现文石重结晶对石笋铀系定年产生了影响, 而重结晶作用对该石笋其他指标的影响还有待进一步研究。

关键词: 洞穴石笋; 重结晶; 古气候; 铀系定年; 代用指标

中图分类号: P532 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810 (2022) 04-0648-12 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

近几十年来, 洞穴石笋因其分布广泛、可高精度定年、代用指标丰富、指标记录分辨率高、沉积时间连续且后期蚀变小等优势, 已成为研究第四纪环境演变的重要地质载体之一, 并取得了许多具有重要意义的研究成果^[1]。众所周知, 洞穴石笋的矿物类型主要有方解石和文石, 早期发表的石笋记录多数是基于方解石石笋, 有关文石石笋古气候的研究相对较少。这可能是因为文石作为碳酸钙中的高压稳定相, 在某些洞穴环境下极易发生重结晶并转化为方解

石^[2]。而文石和方解石由于矿物晶格特点的差异, 自身携带的某些地球化学信号具有差异性, 例如, 一般情况下, 文石具有更富集碳氧同位素($\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$)、铀(U)和锶(Sr)浓度更高而镁(Mg)浓度更低的特点^[2-4]; 当文石发生重结晶并转化为方解石时, 原生文石的某些地球化学信号可能会发生变化, 从而限制了某些地球化学指标在古气候研究中的应用。另一方面, 石笋中发生的矿物重结晶不遵循地层顺序^[4-5], 重结晶作用不仅使洞穴沉积物生长层可能遭到破坏^[6], 而且重结晶形成的方解石中可能含有原生文石残体^[2,4,7-8], 从而影响石笋的矿物结构、年层直径、层

资助项目: 国家自然科学基金(4200180); 湖南省自然科学基金(2021JJ40349); 湖南省教育厅项目(20B351)

第一作者简介: 李嘉燕(1998—), 女, 硕士研究生, 主修专业为洞穴沉积与环境变化。E-mail: lijy@hunnu.edu.cn。

通信作者: 李云霞(1991—), 女, 讲师, 主要从事地球化学与气候变化研究。E-mail: liyx@hunnu.edu.cn。

收稿日期: 2022-02-18

间边界和沉积速率等物理性状参数^[9]作为环境代用指标的可靠性。

湖南省作为岩溶地貌面积占比较大的省份之一^[10], 不仅岩溶地貌发育广泛, 而且作为云贵高原和湖南丘陵的过渡地带, 亦是亚洲夏季风环流系统控制的典型核心地带, 在气候变化研究方面具有显著优势。但相较于西南其他地区(如贵州、云南、重庆和广西等), 湖南地区在洞穴古气候重建方面的研究是极其薄弱的, 仅见湘西莲花洞的相关研究报道, 且发现该洞穴的石笋多为文石型石笋^[11-14], 其中一支文石石笋(LH5)表现出重结晶现象, 导致其丧失记录气候变化的能力^[14]。说明文石和方解石在平衡分馏的条件下都可作为记录环境气候变化的地质载体, 但由于文石矿物性质的不稳定, 导致以文石为主型的石笋在古气候研究中可能会有一定的限制。因此, 理解和分析文石石笋发生重结晶的主要影响因素及其对古气候的影响, 是完善和扩展石笋在古气候研究方面的重要内容。

本文在归纳前人关于石笋矿物类型发生重结晶的判别、影响因素及其对古环境研究影响的成果基础上, 开展湖南湘西惹迷洞石笋矿物相和年代学的初步分析, 旨在深入理解矿物相变对古气候研究的影响。

1 石笋矿物类型及其发生重结晶的判别依据

碳酸盐洞穴石笋主要由方解石和文石矿物组成。文石作为碳酸盐矿物的亚稳态变体, 在洞穴环境中容易发生重结晶现象^[2]。重结晶是指一种前体矿物转化成同一矿物或同质异象^[5], 本文所研究的重结晶主要是文石转变成方解石(类似表述有方解石化^[8]、矿物转变^[15]、新晶(neomorphic)作用^[16]等)。石笋在其沉积过程中受不同矿物成分、滴水离子浓度以及洞穴内外气候环境因子的影响, 所表现出的石笋剖面的结构、重结晶程度以及转变程度等均不同, 如湖南湘西莲花洞和贵州七星洞等洞穴沉积的文石石笋^[17]。经历重结晶的文石石笋剖面显示不同的矿物结构, 有针状的、致密的以及疏松—多孔粒状的, 并且文石转变成方解石呈现有均一性或不均一性两种特征, 这也为分辨石笋是否发生重结晶作用提供参考依据^[17-18]。因此, 作者对如何判别石笋的矿物类型及其是否发生重结晶的相关研究成果进行了梳理。

(1)通过观察石笋沿生长轴的剖面来初步判断石

笋是否发生过重结晶。林玉石等^[18]基于湖南莲花洞、云南葫芦洞等多个文石石笋的观测和薄片鉴定结果, 认为文石石笋典型特征为微针状文石结构和放射状构造, 并发现有些石笋文石段放射状构造在边部更明显, 有些则是完全消失, 说明局部文石可能发生了转变。此外, 由于石笋原生的文石和重结晶的方解石在颜色和致密度方面存在差异, 在石笋中可能表现出明显的区别, 如神农洞石笋 SN15^[15]和莲花洞石笋 LH5^[14]重结晶部位和未重结晶部位存在着较明显的分界, 因此, 石笋剖面的这些可观察的矿物结构特征可作为判断石笋矿物是否发生重结晶的初步依据。

(2)采用 X 射线衍射(XRD)方法区分。当一束单色 X 射线入射到晶体时, 由于原子间距离在 X 射线的波长范围内相互干涉, 导致在某些特殊方向上产生 X 射线衍射, 故衍射线在空间分布的方位和强度受晶体结构影响^[19]。由于文石和方解石具有不同的晶体结构, 故在 XRD 图谱上出现不同的特征衍射峰, 如, 张海伟等^[15]在神农洞石笋 SN15 肉眼可观察到已发生重结晶和未发生重结晶的部位采样并做 XRD 测试, 发现已发生重结晶部位的矿物为方解石, 并含有少量文石。因此, XRD 是常用来判别石笋的矿物组成以及各组成矿物相对含量的方法之一。

(3)由于组成石笋的不同矿物具有不同的晶体结构^[2,5,18,20], 且由重结晶形成的方解石晶体通常会保留前体文石残体^[2,4], 因此, 可利用扫描电子显微镜(SEM)和薄片观察等技术识别晶体结构的差异来判断石笋矿物类型及其是否发生过重结晶。前人利用薄片观察、透射电子显微镜(TEM)和 SEM 技术对不同地点洞穴沉积物样品的形态和微观结构进行观察, 发现方解石常见柱状^[5]、镶嵌(mosaic)^[21]等结构, 文石晶体有针状、棱柱状、射线状和叶片状以及常由针状、放射状文石组成放射状扇形^[2,5,22]结构。另外, 重结晶形成的方解石晶体表面上常保留有针状文石残体, 如, 在韩国东北部的三个洞穴^[8]、西班牙洞穴^[4,21]、法国 Pont-de-Ratz 洞穴^[5]等发现的洞穴沉积物, 均显示由文石重结晶转变形成的方解石会保存部分针状、纤维状的前体文石晶体结构。因此, 利用原生文石和重结晶形成的方解石晶体结构差异, 来判断石笋矿物组成是否发生转变也是一种可行的方法。

(4)由于文石和方解石晶体结构的差异, 导致某些地球化学元素在二者晶体中具有不同的特征, 如原生沉积的文石中 Sr、U 浓度较高^[3,5]。Railsback

等^[6]发现埃及东北部 Wadi Sannur 洞中不同程度重结晶的洞穴沉积物相对于其他洞穴沉积 U 浓度变化范围大,并认为在仅由单一矿物组成的洞穴沉积物中,大幅度 U 浓度变化暗示该矿物可能发生了重结晶和 U 流失。Ortega 等^[3]对法国 Pierre Saint-Martin 洞穴的六个钟乳石进行岩相、U 和其他微量元素分析时发现,重结晶方解石的 Sr、U 含量异常高,他们认为这是继承了原生文石的高 Sr、高 U 的特征。Domínguez-Villar 等^[4]认为文石石笋重结晶会导致 U 流失,重结晶方解石与原生文石相比,U 含量出现两个数量级的差别。Perrin 等^[5]研究法国 Pont-de-Ratz Cave 文石和方解石洞穴沉积物的成岩过程也认为可以将岩相学和地球化学研究相结合来区分初始沉积和次生沉积(如重结晶)。因此,利用方解石和文石地球化学属性的某些明显差异,可能也是判别石笋是否发生重结晶的方法之一。

2 文石石笋发生重结晶的可能影响因素

2.1 滴水 and 孔隙水

由于文石和方解石沉淀对水溶液饱和度的要求不同,文石需在较高饱和度的水溶液条件下方能沉淀,故当洞穴滴水/渗透水对于方解石是饱和的而对于文石是不饱和时,文石矿物极易发生溶解而方解石再沉淀^[2,23]。Lachniet 等^[24]提出了石笋重结晶的成岩机制,“flushing mechanism”,即强降水使通过表层岩溶带的水流加快,富含 Mg 元素的白云岩的溶解速度低于石灰岩,从而使滴水保持较低的 Mg/Ca 比值,同时该水溶液对于文石不饱和,故渗透进石笋的不饱和水可能导致了文石溶解和方解石的再沉淀。基于莲花洞石笋 LL1 和 LL5 的对比分析,发现石笋 LL1 可能长期接受洞穴滴水淋洗渗透,导致其原生文石极易转变成方解石^[18]。该洞穴的另一根石笋 LH5 重结晶主要发生在该石笋的中下部且呈对称蝶形,故认为洞穴积水和洞穴滴水滴落在地板上的飞溅可能也是导致文石石笋方解石化的一个重要原因^[14]。对江西神农洞石笋 SN15 的分析发现,该石笋重结晶主要发生在中上部,作者认为可能是洞穴滴水从石笋顶部渗透进石笋内部,进而促进了文石发生重结晶^[15]。此外,石笋文石晶体间的孔隙水和微量方解石晶体的存在也可促使重结晶的发生,具体而言,孔隙水可使文石溶解,而后又以方解石晶体为结晶核

重结晶,形成方解石^[15,23]。因此,水的参与可能是促使文石向方解石转变的重要影响因素。

2.2 文石晶体结构

意大利 San Cassiano 的珊瑚礁化石壳矿物分析结果证明其部分发生重结晶,且重结晶主要发生在晶体缺陷处,该样品的 TEM 影像显示方解石确实优先沿着文石晶体缺陷处结晶^[7]。石笋的文石晶体间孔隙度高,而这些孔隙部分可被方解石晶体胶结,方解石晶体便优先在这些胶结物上成核,石笋重结晶可以从内部开始进行^[2,15,23]。这些现象说明,文石晶体缺陷(如孪晶、位错等)等造成的微孔隙是方解石潜在成核点和文石晶体潜在溶解点,可能会促进文石被方解石替换^[7]。

2.3 洞穴滴水中 Mg²⁺浓度

早期研究发现,海水中溶解 Mg²⁺的存在似乎对文石的晶体生长没有影响,对方解石却起到了强烈的抑制作用^[25],类似的,洞穴滴水中较高的 Mg²⁺浓度可能也能够对方解石结晶起到抑制作用。前文提到水的参与会促进重结晶发生,但有些石笋在湿润环境下并没有发生文石转变成方解石,这可能与滴水中存在高 Mg²⁺浓度有关^[2,18]。如我国湖南湘西莲花洞及江西神农宫洞发现的部分文石石笋发生方解石化可能是由石笋形成后 Mg²⁺浓度较低的洞内积水飞溅或洞穴滴水长期淋滤,低 Mg²⁺洞穴水体渗入石笋,导致文石溶解并重新结晶成方解石^[14-15]。

2.4 其他

值得注意的是,对海洋生物(新中齿蚬属)的壳体研究发现,有机质对文石向方解石转变亦会产生影响,它会影响重结晶方解石的晶体结构、晶体形状以及重结晶方解石中文石残体的保存,该发现也被推广到更广泛的成岩环境(如石笋)中^[26]。另外, α 粒子反冲过程也会增加文石转变成方解石的可能性,如 U/Th 衰变引起的 α 粒子喷射反冲 U 元素的子核,在 α 粒子反冲过程中晶体晶格遭到破坏,削弱了文石晶体的稳定性,同时晶体被损坏的位置(α 反冲径迹)作为成核点使文石更易转化为方解石^[21]。

3 重结晶对石笋古气候研究的影响

理论条件下,文石石笋和方解石石笋在平衡分

馏的沉积状态下,二者均可以记录环境变化信号,并可被用来重建过去环境变化历史,如重庆芙蓉洞文石石笋 FR0510-1^[27]、FR5^[28]及湘西莲花洞文石石笋 A1^[11,29]、LH2^[13]等纯文石石笋均成功应用于该区古气候重建研究中。事实上,文石石笋作为洞穴次生沉积物的主要类型之一,在石笋古气候研究方面具有自身的显著优势:一方面,文石石笋由于其晶体结构的特殊性,导致其 U 含量极高,故利用铀系定年获得的年龄精度将会极高^[30-31];另一方面,文石石笋在不同的洞穴中可能均有发育,尤其是在我国南方岩溶地区,文石石笋的广泛分布,为我们完善和扩展石笋古气候研究提供了重要的有利条件。然而,如上所述,文石极易发生重结晶作用^[2],可能会导致年代结果和环境代用指标偏离原始信号等情况。因此,作者就文石石笋发生重结晶对古气候的影响的一些前人研究成果进行了梳理,以期在深入理解文石石笋重结晶对相关古气候重建影响的同时,能更好的利用文石石笋重建相关区域的过去气候变化历史。

3.1 石笋重结晶对年代学的影响

近 20 年来,铀系不平衡定年法被广泛应用于石笋古气候研究中,其基本理论依据为:U 元素易溶于水并随水迁移,但钍(Th)不易溶于水,而是被碎屑颗粒或粘土矿物等吸附,故洞穴滴水中很少含有 Th,而 U 元素与富含 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的溶液在以岩溶水的形式随 CO_2 析出或蒸发后一起沉淀在洞穴次生碳酸盐中^[32]。而后,采取该碳酸盐粉末,测试其中铀系不同元素含量,根据 ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th 之间的放射性衰变和生长关系计算年龄^[33]。但该定年方法需满足两个假定前提条件:(1)初始 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}=0$;(2) ^{238}U 的衰变在封闭系统中进行,没有母体或子体的输入或输出^[32-34]。

另一方面,文石与方解石的晶体结构不同^[33,35],文石为正交(orthorhombic)晶系,方解石为三方(rhombohedral)晶系^[5]。在文石中 Ca^{2+} 与 9 个氧原子配位,所以 Ca^{2+} 可以与比它离子半径大的离子交换,如 UO_2^{2+} 、 Sr^{2+} ,而方解石原子结构中 Ca^{2+} 与 6 个氧原子配位,与比 Ca^{2+} 离子半径小的离子交换,如 Mg^{2+} ^[3,5,33]。所以,在自然界中,同等沉积背景下,文石中的 U 含量明显比方解石高。因而,当文石矿物发生重结晶转变成方解石,由于晶体结构的变化,会导致 U 含量的流失^[2]。如杨琰等^[33]发现湖南莲花洞文石石笋 LL1 长期接受滴水淋洗渗透,促进文石不断

转变成方解石,在此转化过程中, UO_2^{2+} 从文石晶体表面脱离出来,使 U 元素流失。

如上所述,在重结晶石笋中,U 可能会流失,进而导致在石笋这一沉积环境系统中的 ^{234}U 异常减少,最终可能会产生异常古老的放射性年龄^[2,4],或造成部分年代波动大或年代倒序。如杨琰等^[33]将莲花洞两根石笋实测 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 与 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比值变化与封闭体系 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 与 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比值确定的理论演化曲线进行比较,分析结果发现,纯文石矿物相的石笋 LL5 封闭性较好,年代可靠;而文石-方解石型石笋 LL1 重结晶的部分存在较大开放度,测量年代与真实年代偏差大且这一部分的年代数据波动大。此外,张会领等^[14]采用相似的方法,发现湖南莲花洞石笋 LH5 文石层段 U 元素衰变体系是封闭的,而在文石-方解石层段,实测 U 元素衰变曲线表明衰变系统趋于开放,在这一层段出现了年代偏老和年代倒序问题。西班牙 Eagle Cave 石笋 EA5 定年结果显示,在转变方解石层位附近的一个年代偏老,但该样品并没有明显的低 ^{238}U 值,而 ^{232}Th 的含量比其他样品高了一个或两个数量级^[4],暗示了重结晶过程可能会使石笋受到外源碎屑物质的影响。此外,除了石笋,在其它类型的洞穴次生碳酸盐中也发现了因重结晶导致年代偏老的情况,如 Ortega 等^[3]对法国洞穴 Pierre Saint-Martin 的重结晶钟乳石 AR2000 进行定年,发现重结晶部分年代偏老,整个年代序列发生倒序。因此,由以上分析可知,石笋重结晶的发生会导致测量年代与沉积年代不相符^[24],故在石笋古气候研究中尤其是铀系定年结果的分析时,对重结晶类型的石笋应加以谨慎。

3.2 石笋重结晶对 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响

理论上,在同位素平衡分馏的状态下,纯方解石型石笋或纯文石型石笋中的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 可以反映外界气候环境变化信号^[11,29,36],如大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 和洞穴上覆生态系统或环境的变化,但不同的碳酸盐-水平衡分馏是具有差异的,这就会导致不同矿物相的碳酸盐其同位素值可能是有区别的。Tarutani 等^[37]研究碳酸钙-水的 ^{18}O 分馏,发现在 25 °C 实验条件下文石 $\delta^{18}\text{O}$ 比方解石 $\delta^{18}\text{O}$ 偏重了 0.6%。Rubinson 和 Clayton^[38]在 25 °C 下通过沉淀实验得到原生文石和原生方解石并测量两者的 ^{13}C 分馏,发现文石的 $\delta^{13}\text{C}$ 比方解石偏重了 1.8%。

然而,在自然条件下,由于文石极易发生重结晶并转化为方解石,因此,相应的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值在重结晶前后可能也会表现出差异性。Frisia等^[2]对比法国 Grotte de Clamouse 洞穴的文石和方解石型洞穴沉积物地球化学信号,结果显示不仅原生方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏负于文石,转变方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值也呈现偏负且变化范围大, $\delta^{13}\text{C}$ 则是与原生文石相似。而且,基于江西神农洞 SN3 和 SN15 两支部分部位发生重结晶现象的石笋,开展生长层和生长轴方向上转变方解石和原生文石的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 的差异分析,结果发现:在同一层位上,转变方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值非系统性偏负,但转变方解石和原生文石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值整体变化趋势和幅度在误差范围内基本一致^[15,23]。此外,张会领等^[14]发现湖南莲花洞石笋 LH5 文石—方解石层段 $\delta^{18}\text{O}$ 记录总体变化趋势与贵州衙门洞石笋 Y1、贵州董哥洞石笋 D4 和南京葫芦洞石笋 H82 的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录基本一致,但 $\delta^{18}\text{O}$ 值波动幅度较大,且没有记录下 Y1、D4、H82 三根石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录显示的 H1 事件、末次冰消期的气候事件。对西班牙 Eagle 洞石笋 EA5 中原生文石和转变方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 分析,发现该石笋中转变方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值都表现为偏负于原生文石且变化趋势与原生文石不完全一致^[4]。然而,Woo 和 Choi^[8]统计韩国三个洞穴的钟乳石、流石等次生碳酸盐样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 数据发现,除某一洞穴缺少原生文石数据,其他两个洞穴中重结晶形成的方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围均与原生文石相似。

由上述列举研究结果可简要总结以下几点:(1)发生重结晶的石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 在转化前后会发生变化,且重结晶形成的方解石 $\delta^{18}\text{O}$ 较原生文石 $\delta^{18}\text{O}$ 偏负或者变化幅度呈现变大趋势,这一变化程度在不同洞穴可能是不同的。因此,对于发生重结晶现象的石笋,在应用其 $\delta^{18}\text{O}$ 指标作为古气候代用指标时需格外谨慎,应着重加强检验其平衡测试和重复测试^[39]。

(2)在 $\delta^{13}\text{C}$ 方面,重结晶前后的结果呈现较为复杂的特点,具体表现为不同洞穴环境下得到不同矿物相的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在差异。有些研究者指出尽管重结晶形成的方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相似于原生文石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和变化趋势,但该 $\delta^{13}\text{C}$ 仍主要是受到前体矿物的影响,不能作为气候或环境代用指标^[2]。然而,其他一些研究结果显示重结晶前后的 $\delta^{13}\text{C}$ 绝对值和幅度的变化是微弱的,因此认为转变方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以

继承原生文石的 $\delta^{13}\text{C}$ 信号,并与文石和方解石相对含量无关,故能作为气候代用指标^[23]。

(3)对于不同洞穴石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 表现的结果不一致的现象,有研究者认为这可能与洞穴沉积物重结晶发生的类型有关^[23]。当重结晶的发生是由于石笋内部的孔隙水和文石晶体间隙的方解石胶结物共同作用造成时,这种条件是达不到碳酸盐矿物与流体 $\delta^{13}\text{C}$ 平衡所需水岩比,转变方解石就会继承原生文石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值;然而,有些重结晶过程是发生在对于文石不饱和、但对于方解石饱和的渗透水中,这种类型的重结晶因为渗透水的不断渗入,原生文石的稳定同位素组成会被渗透水的稳定同位素组成改变^[23]。

3.3 石笋重结晶对微量元素的影响

如上所述,由于文石和方解石的晶体结构不同,文石在重结晶过程中容易导致某些地球化学元素组成特点发生变化^[40]。如,基于欧洲相关石笋的分析,发现重结晶后的方解石相较于原生文石,更富集 Mg^[4],但 Ca 浓度在原生文石和重结晶形成的方解石中相差不大,且 Sr 和 U 在重结晶后的纯方解石中发生浓度降低现象^[3]。同时,对中国神农洞两根发生重结晶的石笋(SN3 和 SN15)开展深入分析,综合生长轴和生长层的结果认为转变方解石的 Mg/Ca 比值高于前体文石,受成岩流体 Mg/Ca 比值影响大,但同一生长层 Sr/Ca 比值与前体文石相似,因此受前体文石的 Sr/Ca 比值影响更大;且对 SN3 和 SN15 石笋在文石—方解石交界处的方解石进一步分析,发现该部位石笋 Mg/Ca 峰值对应 Sr/Ca 的谷值,而作者们认为这可能与 Sr²⁺和 Mg²⁺在晶格位置和非晶格位置的竞争有关,而不是与气候变化相关^[16]。此外,重结晶的发生程度也会影响地球化学元素的组成特点,如,当文石重结晶发生不完全时,重结晶形成的方解石中富含文石残体,进而会导致原生文石信号部分残留在该种方解石中,如 Sr 和 U 浓度可能高于原生方解石^[6]。然而,对韩国三个洞穴中的原生文石、转变方解石和原生方解石的对比分析,发现原生文石和转变方解石 Sr 和 Mg 含量相似,进而认为在这些洞穴中文石转变成方解石过程中的成岩系统相对于微量元素是半封闭的^[8]。综上,文石转变成方解石这一过程对于地球化学元素含量变化的影响还具有争议,且在不同成岩条件下,重结晶过程对微量元素造成的结果有可能不同,这在一定程度上限制了相关元

素指标在古气候研究中的应用。因此,关于相关重结晶对石笋元素指标的影响还需开展更深入的研究。

3.4 石笋重结晶转变过程的可能古气候意义

如上所述,石笋重结晶会对石笋中的一些代用指标产生影响,并影响其应用于古气候研究的可靠性。然而,不少研究也发现,由于方解石和文石矿物沉淀的环境条件需求存在差异,故不同矿物类型指示的气候和环境存在区别。如,在湿润时期,水岩反应时间缩短,碳酸盐前期沉积作用变弱,导致岩溶水体中的 Mg^{2+} 浓度降低,促进方解石矿物的沉淀,或引起文石石笋的重结晶转化^[14-15];相反在相对干旱条件下,水体滞留时间增长,水岩反应时间充足,碳酸盐前期沉积加强,导致岩溶水体中的 Mg^{2+} 浓度可能增强,最终可能会抑制方解石的沉淀^[25],引起文石矿物的沉积^[2,41-42]。因此,文石石笋发生重结晶或者矿物相转变过程(方解石层和文石层交替出现),本身可能就

是一种气候环境变化反演,但关于石笋重结晶或矿物转化能否作为气候环境演变的代用指标,未来还需更多的研究工作来加以验证。

4 湖南湘西惹迷洞石笋矿物相和年代结果分析

4.1 研究区概况与方法

惹迷洞(28°47'57"N~29°26'26"N; 109°13'40"E~109°41'46"E)位于湖南省湘西土家族苗族自治州龙山县境内的乌龙山国家地质公园乌龙山园区(图1(a)),该园区地处武陵山区腹地,湘、鄂、渝三省交界区域,发育于寒武系中上统、奥陶系中下统地层中,地层主要组成岩石有灰岩、白云岩、白云质灰岩等^[43]。惹迷洞现代气候为典型的亚热带季风气候,表现出夏季暖湿,冬季冷干的特点。据最近的龙山气象站点数据结果显示,1981-2010年该区年均温

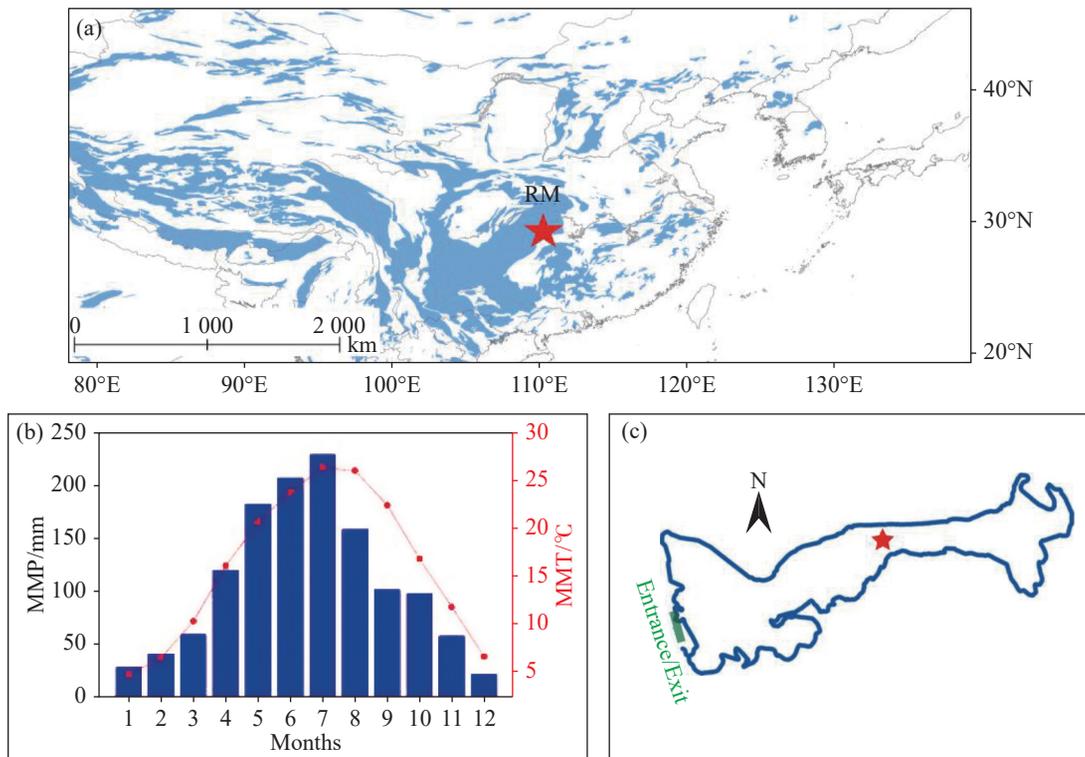


图1 (a) 惹迷洞区位图(红色五角星),浅色阴影部分为喀斯特分布区;(b) 1981-2010年龙山县月均温和月均降水量分布图;(c) 已开发的惹迷洞简易平面图,红色五角星代表RM2石笋采样点位置。

Fig. 1 (a) Locations of Remi (RM) cave (red star) and the distribution of karst areas (light-blue background; data from downloaded from https://www.whymap.org/whymap/EN/Maps_Data/Wokam/wokam_node_en.html); (b) Variation of monthly mean precipitation (MMP, blue bars) and monthly mean temperature (MMT, red dots) in Longshan (covering a period of 1981-2010; data from National Meteorological Information Center, <http://data.cma.cn/data/weatherBk.html>); (c) Plan view of the passages of Remi Cave, showing the location of RM2 (red star)

为 16.1 °C, 年均降水量 1 308 mm, 其中 4~10 月降水量约占全年降水量的 84%(图 1(b)), 上覆植被发育茂盛, 主要以 C3 植物为主。此外, 惹迷洞土层发育分布不均匀, 洞口上覆土壤较薄且近乎基岩裸露。

惹迷洞目前已开发能够通行的有两个大厅, 进洞为第一个厅(迎客厅), 后洞尚未向游客开放, 两个大厅之间的通道内洞穴沉积物极为发育, 包括有石柱、石笋、石钟乳等, 文石石笋 RM2 收集于此(图 1(c))。石笋 RM2, 形状为柱状, 长约 200 cm, 于 2020 年 12 月采集, 采样期间没有滴水, 并且在洞穴监测期间发现夏季该处滴水速率也较慢。

石笋 RM2 在湖南师范大学地球化学与全球气候变化实验室进行样品前处理, 具体工作包括: 整支石笋样本运至实验室后, 在室内对这些样品进行简单的清洗, 将石笋表面附着的杂质洗净; 而后利用国产台式切割机, 沿石笋生长轴方向切割开, 该步骤要确保切割的均匀性; 最后利用德国生产的 Flex 型手提式抛光机对石笋的剖面进行剖光, 使用 150~3 000 等不同型号的磨片, 由粗到细的打磨顺序, 对样品进行打磨抛光, 抛光后将样品用清水清洗干净, 放置样品收纳架上自然干燥并保存。石笋碳酸盐年代样利用手持牙钻在石笋抛光剖面平行于生长层钻取了 15 个年代样品(~100 mg), 年代样品化学前处理和铀系定年测试于西安交通大学全球环境变化研究院同位素实验室完成, 方法参考^[44-45], 测试仪器为 Thermo-Finnigan Neptune Plus 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。石笋 XRD 样品亦是用牙钻钻取(60~80 mg, 共 12 个), XRD 测试在中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室进行, 测试仪器为日本 Rigaku Rapid IIR 微区衍射仪, 工作电压 40 kV, 工作电流 250 mA, X 射线由铜靶产生, X 射线准直管直径为 0.1 mm, 测试时间为 20 分钟。

4.2 矿物相的判别

首先, 观察石笋剖面, 发现石笋 RM2 自顶部至底部, 组成矿物结构发生了明显转变, 距石笋顶部 0~20.3 cm 段呈现文石微针状结构, 纹层、放射性构造明显, 个别纹层出现的柱状、糖粒状方解石(可能由文石转变而成)仍保留放射性构造, 暗示矿物转变微弱; 而自 20.3 cm 至石笋底部, 石笋剖面几乎全部呈现糖粒状晶体, 尤其是距石笋顶部 24.0~109.8 cm 段主要由细粒—粗粒晶体组成, 只见一处文石针状

结构、放射状纹层构造残余, 而其他层段局部仍可观察到文石放射性构造, 同时纹层也较为清晰, 说明矿物可能发生中等转变或强烈转变, 且分布不均^[17]。因此, 根据该观察结果, 我们初步推测 RM2 石笋主要由两种岩相特征交替组成(图 2), 一种(以下统称为特征①)组成矿物以石笋生长轴为中心, 呈放射状分布, 生长纹层较明显; 另一特征(以下统称为特征②)组成矿物呈糖粒状分布, 且孔隙较大, 层状结构不明显或缺失, 且该特征某些石笋段也呈现出放射状结构。另外, 该石笋的两种特征与邻近的莲花洞 LL1 石笋岩相特征相似^[33]。整体上, 距石笋顶部 0~20.3 cm 段主要为特征①结构, 在石笋距顶 20.3~198.1 cm 段矿物组成主要以特征②为主, 但有少数位置出现特征①。

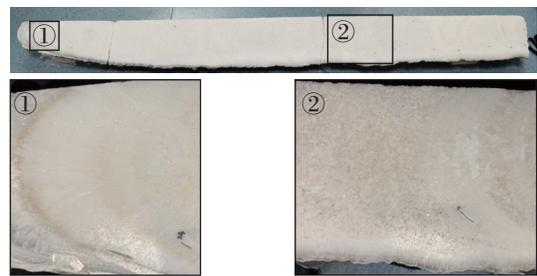


图 2 RM2 石笋抛光剖面与①②部位细节图

Fig. 2 Pictures of RM2 stalagmite and detail of parts with feature ① and ②

而后, 根据初步观察的结果, 对上述两种特征部位分别取样并进行 XRD 测试, 随后进行矿物相识别以及矿物相对含量粗略计算。其中 RM2-1 和 RM2-195.6 是在特征①处取样, RM2-3.2、RM2-75.5、RM2-88.8 和 RM2-180.8 是在特征②处取样。XRD 测试结果分析(图 3)表明: 在特征①处采样的 RM2-1 由~41% 文石和~59% 方解石组成, RM2-195.6 只检测出方解石, 在特征②处的除 RM2-75.5 含有少量文石外, 其余样品均由方解石组成。根据剖面观察和 XRD 结果, 我们认为 RM2 石笋部分部位发生了重结晶现象, 重结晶类型为放射状或针状、糖粒状或粉末状。特征①处的重结晶以放射状或针状为主, 虽然结构上仍呈现放射状, 但 XRD 结果含方解石或只检测到方解石, 暗示重结晶方解石在纹层构造上可能呈现的是文石假象; 特征②则主要是糖粒状或粉末状, 易碎, XRD 结果均为纯方解石或含微量文石, 即文石向方解石转变较完全。

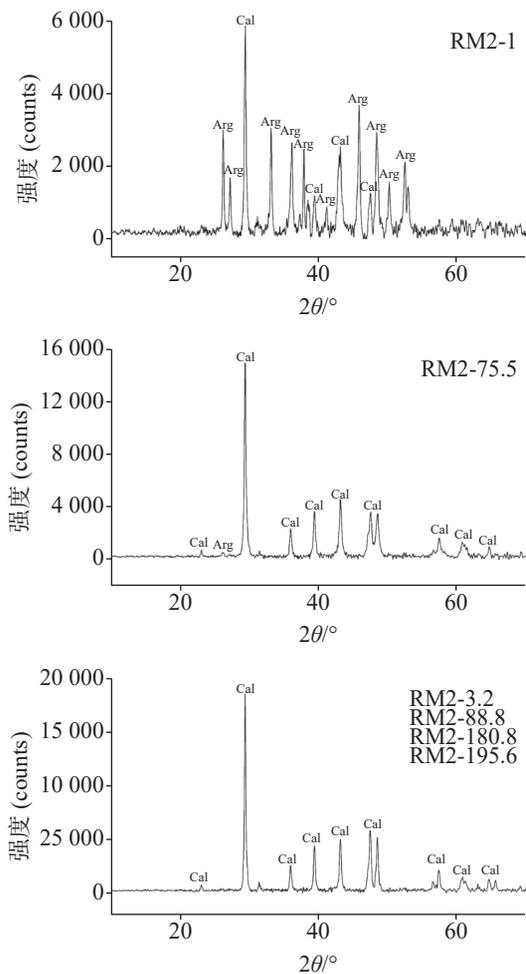


图 3 RM2 石笋不同位置矿物的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) spectra of samples in different positions of RM2 stalagmite

4.3 RM2 石笋铀系年代结果

石笋 RM2 测年结果详见表 1。整体而言, RM2 石笋 ^{238}U 浓度较高, 但变化幅度较大 (607.3~2967.0 ppb)。此外, 石笋 RM2 沉积于 176.9~72.7 kyr BP 之间, 但石笋年代结果不符合沉积层学, 部分有倒序年代现象发生 (表 1, 图 4)。具体而言, RM2 石笋年代在距顶 0~20.3 cm 层段, 符合沉积层学, 未有发生倒序。然而, 在距顶 20.3~198.1 cm 段, 年代结果发生多处倒序, 分别是 RM2-14, RM2-12, RM2-9, RM2-7, RM2-6, RM2-5, 且除 RM2-14 是位于特征①处, 其余年代均于特征②处采样, 该处主要为糖粒状或粉末状的重结晶方解石, 因此, 初步怀疑年代倒序与石笋重结晶作用有关。

结合石笋的矿物相结果, 发现 RM2 石笋在年代 RM2-4 (约 20.3 cm 附近) 至底部处, 文石的放射状结构开始变得不明显或消失, 且 XRD 结果显示 RM2 自 20.3 cm 处开始至底部, 石笋矿物相主要是重结晶方解石, 部分位置含少量文石, 且结晶较粗, 有较多孔隙。已有研究表明文石向方解石转变过程中, 晶体结构改变, UO_2^{2+} 从文石晶体表面脱离出来, 从而可以导致 U 元素流失^[33]。事实上, 距顶 20.3~198.1 cm 石笋段不仅 ^{238}U 浓度变化幅度大, 且在部分倒序或偏老年代结果, 发现该异常年代样中的 ^{238}U 元素浓度异常偏低, 如 RM2-5 和 RM2-10 年代样中的 ^{238}U 元素浓度仅有 607.3 ppb 和 749.5 ppb, 是 RM2 石笋 ^{238}U 含

表 1 RM2 石笋 ^{230}Th 年龄结果

Table 1 ^{230}Th dating results of RM2 stalagmite

Sample Number	Depth to top /cm	^{238}U /ppb	^{232}Th /ppt	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ /atomic $\times 10^{-6}$	$\delta^{234}\text{U}$ (measured)	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (activity)	^{230}Th Age (yr) (uncorrected)	^{230}Th Age (yr) (corrected)	$\delta^{234}\text{U}_{\text{Initial}}$ (corrected)
RM2-1	1	316.8±2.2	11602±233	2875±58	1961.5±2.8	1.5365±0.0031	72851±216	72775±222	2409±4
RM2-2	3.2	2000.2±2.4	494±10	116979±2476	1948.5±2.4	1.7523±0.0028	87566±223	87563±223	2495±4
RM2-3	5.6	941.3±0.9	756±16	45347±933	1868.2±2.4	2.2102±0.0029	129742±338	129736±338	2694±4
RM2-4	20.3	2690.9±3.4	228±6	455677±11428	1883.4±2.7	2.3412±0.0039	141688±480	141687±480	2809±6
RM2-5	59.5	607.3±0.6	288±7	78874±1800	1847.1±2.9	2.2700±0.0030	137472±402	137468±402	2723±5
RM2-6	136.3	1170.1±1.1	64±4	726400±41269	1826.6±2.5	2.4208±0.0033	156182±475	156182±475	2838±5
RM2-7	143.8	1534.6±1.5	65±4	908617±55837	1793.7±2.1	2.3439±0.0033	150612±437	150612±437	2744±5
RM2-8	150.2	872.4±1.7	353±8	92480±2090	1787.6±4.3	2.2674±0.0061	142593±780	142589±780	2673±9
RM2-9	155	787.4±5.4	55±3	595714±37679	1744.4±18.5	2.5029±0.0188	176917±3709	176916±3709	2874±43
RM2-10	159.3	749.5±1.5	523±11	54380±1152	1786.6±3.7	2.3020±0.0065	146544±823	146538±823	2702±8
RM2-11	165.8	1070.2±1.8	69±3	587864±28877	1774.7±3.5	2.3036±0.0062	147913±795	147912±795	2694±8
RM2-12	180.8	2632.1±4.6	57±4	1789567±115522	1764.9±3.7	2.3612±0.0056	155744±795	155743±795	2739±8
RM2-13	188.3	976.9±3.2	109±4	345298±11946	1767.2±6.4	2.3305±0.0154	151817±1943	151816±1944	2712±18
RM2-14	195.6	1618.7±2.6	555±12	114618±2396	1751.7±3.3	2.3823±0.0050	159848±741	159845±741	2750±8
RM2-15	198.1	2967.0±9.5	518±11	224494±4586	1773.1±4.1	2.3782±0.0085	156909±1136	156907±1136	2761±11

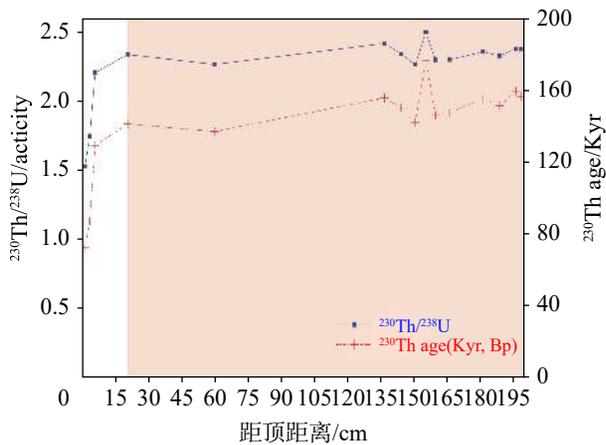


图4 RM2石笋 ^{230}Th 年龄及 $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比值分布图

Fig. 4 ^{230}Th age and $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ of RM2 stalagmite

量的最低值(表1)。此外, RM2石笋年代结果显示, 自20.3 cm至底部, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比值变化较为复杂, 且不遵循铀系元素在封闭体系中的衰变特征^[34](图4)。因此, 我们认为石笋的重结晶作用(文石向方解石的转变)可能是石笋RM2年代发生偏差、倒序的主要原因, 当文石向方解石转变过程中, 系统相对开放, 铀系元素的流失或残留, 从而影响RM2石笋年代结果。然而, RM2石笋的重结晶及其对其他指标的影响还需进一步的深入研究, 如结合现代监测研究(如基岩和滴水的理化性质、洞内环境变化、现代沉积物的理化特点等), 分析惹迷洞文石石笋发生重结晶的具体影响因素, 以及重结晶作用的发生会对该洞文石石笋中的某些代用指标(如 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和微量元素等)产生哪些影响。

5 结 语

文石石笋作为洞穴次生沉积物的主要类型之一, 其U含量高, 定年精准, 且在我国南方岩溶洞穴中广泛分布, 是完善和扩展石笋古气候研究的重要地质材料。然而, 文石极易发生重结晶作用, 可能会影响古气候重建结果的可靠性。因此, 基于前人的研究, 关于文石石笋重结晶的影响因素及其对古气候的影响, 本文简要梳理前人研究成果, 以期在深入理解文石石笋重结晶对相关古气候重建影响的同时, 能更好地利用文石石笋用于相关区域的古气候研究中。具体而言, 梳理的初步认识有以下几点:

(1) 石笋剖面特征、XRD结果、电子显微镜观察重结晶方解石是否存在文石残体和地球化学结果反演等可作为石笋重结晶的判断依据;

(2) 洞穴滴水、孔隙水、文石晶体缺陷和晶体之间的方解石胶结物以及洞穴溶液中Mg离子浓度等对文石石笋发生重结晶作用具有重要影响;

(3) 重结晶石笋会使U含量发生一定程度地流失, 从而产生异常古老的放射性年龄, 导致年代倒序问题;

(4) 矿物重结晶的发生会使原有的一些指标发生变化, 如 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 以及石笋微量元素浓度(或比值)等, 且这些指标在重结晶前后的变化特征因洞穴而异;

(5) 石笋矿物相转变可能可以作为指示环境和气候变化的代用指标, 但需开展更多的研究来加以验证。

最后, 我们对惹迷洞一支长约2 m的文石石笋RM2开展了初步的矿物学和年代学分析研究工作, 其结果显示, RM2石笋部分部位发生了重结晶现象, 重结晶类型为放射状或针状、糖粒状或粉沫状。并且, 结合已开展的15个铀系年代结果, 分析发现, 重结晶作用对RM2石笋的铀系定年产生了一定的影响, 导致该支石笋部分年代不符合沉积层序。另一方面, 对于惹迷洞文石石笋发生重结晶的具体影响因素, 以及重结晶作用的发生会对该洞文石石笋中的某些代用指标(如 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和微量元素等)产生何种影响, 还需进一步的深入研究, 如开展现代监测研究工作(如基岩和滴水的理化性质、洞内环境变化、现代沉积物的理化特点等)。

致谢: 西安交通大学程海教授和宁有丰教授为本文石笋年代样品的测试顺利完成提供了大力的技术支持。湖南师范大学魏士凯博士、冯子贤和陈向阳同学为本文石笋年代样品的野外采取提供了很多帮助。

参考文献

- [1] 程海, 张海伟, 赵景耀, 李瀚瑛, 宁有丰, Kathayat G. 中国石笋古气候研究的回顾与展望[J]. 中国科学: 地球科学, 2019, 49(10): 1565-1589.
CHENG Hai, ZHANG Haiwei, ZHAO Jingyao, LI Hanying, NING Youfeng, Kathayat G. Chinese stalagmite paleoclimate researches: A review and perspective[J]. Science China Earth Sciences, 2019, 62: 1489-1513.
- [2] Frisia S, Borsato A, Fairchild I J, McDermott F, Selmo E M. Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): Environment, fabrics and carbonate geochemistry[J]. Journal of Sedimentary Research, 2002, 72(5): 687-699.
- [3] Ortega R, Maire R, Devès G, Quinif Y. High-resolution map-

- ping 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.
- [4] Domínguez-Villar D, Krklec K, Pelicon P, Fairchild I J, Cheng H, Edwards L R. Geochemistry of speleothems affected by aragonite to calcite recrystallization-potential inheritance from the precursor mineral[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 200: 310-329.
- [5] Perrin C, Prestimonaca L, Servelle G, Tilhac R, Maury M, Cabrol P. Aragonite-calcite speleothems: Identifying original and diagenetic features[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2014, 84(4): 245-269.
- [6] Railsback L B, Dabous A A, Osmond J K, Fleisher C J. Petrographic and geochemical screening of speleothems for U-series dating: An example from recrystallized speleothems from Wadi Sannur Cavern, Egypt[J]. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2002, 64(2): 108-116.
- [7] Bruni S F and Wenk H R. Replacement of aragonite by calcite in sediments from the San Cassiano formation (Italy)[J]. *Journal of sedimentary petrology*, 1985, 55(2): 159-170.
- [8] Woo K S, Choi D W. Calcitization of aragonite speleothems in limestone caves in Korea: Diagenetic process in a semiclosed system[A]//*Perspectives on Karst Geomorphology, Hydrology and Geochemistry*[C]. A tribute volume to Derek C. Ford and William B. White, 2006: 297-306.
- [9] Wang M, Chen S T, Wang Y J, Zhao K, Wang X F, Liang Y J, Wang Z J, Zhang Z Q, Chen G Z. Stalagmite multi-proxy evidence of wet and dry intervals in the middle Yangtze Valley during the last glacial period[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2022, 586: 110764.
- [10] 尹黎明, 袁志忠, 周耀渝. 湖南省岩溶地区土地石漠化现状及防治对策[J]. *中国水土保持*, 2012(5): 10-12.
YIN Liming, YUAN Zhizhong, ZHOU Yaoyu. Status quo and countermeasures of rock desertification in karst area of Hunan Province[J]. *Soil and Water Conservation in China*, 2012(5): 10-12.
- [11] Cosford J, Qing H R, Eglington B, Matthey D, Yuan D X, Zhang M L, Cheng H. 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.
- [12] Cosford J, Qing H R, Yuan D X, Zhang M L, Holmden C, Patterson W, Cheng H. Millennial-scale variability in the Asian monsoon: Evidence from oxygen isotope records from stalagmites in Southeastern China[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2008, 266: 3-12.
- [13] Zhang H L, Yu K F, Zhao J X, Feng Y X, Lin Y S, Zhou W, Liu G H. East Asian Summer Monsoon variations in the past 12.5ka: 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.
- [14] 张会领, 余克服, 赵建新, 俸月星, 林玉石, 周玮, 刘国辉. 文石方解石化对文石石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的影响[J]. *热带地理*, 2016, 36(3): 457-467.
ZHANG Huiling, YU Kefu, ZHAO Jianxin, FENG Yuexing, LIN Yushi, ZHOU Wei, LIU Guohui. Process of Calcitization of Aragonite Altering $\delta^{18}\text{O}$ Records of Aragonite Stalagmites[J]. *Tropical Geography*, 2016, 36(3): 457-467.
- [15] 张海伟, 蔡演军, 安芷生, 秦世江. 石笋矿物由文石转变为方解石后碳、氧同位素组成的变化[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, 33(1): 31-37.
ZHANG Haiwei, CAI Yanjun, AN Zhisheng, QIN Shijiang. Variation of oxygen and carbon isotope compositions in transformation of speleothem primary aragonite to secondary calcite[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2014, 33(1): 31-37.
- [16] He M, Cai Y J, Zhang H W, Gang X, Cheng X, Lu Y B, Wang G Z, Qiu X L, Ma L, Wei Y Y, Huang S Y, Chang H, Yan H. The impact and implications of aragonite-to-calcite transformation on speleothem trace element composition[J]. *Sedimentary Geology*, 2021, 425: 106010.
- [17] 林玉石, 张美良, 覃家铭, 姜光辉, 舒丽, 刘玉, 杨琰, 彭稳, 黄新跃, 黄芬. 论洞穴石笋结构构造转变[J]. *西北地质*, 2009, 42(3): 36-46.
LIN Yushi, ZHANG Meiliang, QIN Jiaming, JIANG Guanghui, SHU Li, LIU Yu, YANG Yan, PENG Wen, HUANG Xinyue, HUANG Fen. On the transformation of stalagmite texture and structure[J]. *Northwestern Geology*, 2009, 42(3): 36-46.
- [18] 林玉石, 黄新耀, 张美良, 覃家铭, 姜光辉, 朱晓燕, 杨琰, 向官生, 黄智勇. 中国南方发现大型文石石笋[J]. *地学前缘*, 2007, 14(2): 236-241.
LIN Yushi, HUANG Xinyao, ZHANG Meiliang, QIN Jiaming, JIANG Guanghui, ZHU Xiaoyan, YANG Yan, XIANG Guan-sheng, HUANG Zhiyong. Large aragonite stalagmites found in South China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2007, 14(2): 236-241.
- [19] 李霞, 滕晓云. X射线衍射原理及在材料分析中的应用[J]. *物理通报*, 2008(9): 58-59.
LI Xia, TENG Xiaoyun. X-ray diffraction principle and its application in material analysis[J]. *Physics Bulletin*, 2008(9): 58-59.
- [20] Frisia S, Borsato A, Fairchild I J, McDermott F. Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2000, 70(5): 1183-1196.
- [21] Martín-García R, Alonso-Zarza A M, Frisia S, Rodríguez-Berriguete Á, Drysdale R, Hellstrom J. Effect of aragonite to calcite transformation on the geochemistry and dating accuracy of speleothems. An example from Castañar Cave, Spain[J]. *Sedimentary Geology*, 2019, 383: 41-54.
- [22] Riechelmann S, Schröder-Ritzrau A, Wassenburg J A, Schreuer J, Richter D K, Riechelmann D F, Terente M, Constantin S, Mangini A, Immenhauser A. Physicochemical characteristics of drip waters: Influence on mineralogy and crystal morphology of

- recent cave carbonate precipitates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 145: 13-29.
- [23] Zhang H W, Cai Y J, Tan L C, Qin S J, An Z S. 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.
- [24] Lachniet M S, Bernal J P, Asmerom Y, Polyak, V. Uranium loss and aragonite-calcite age discordance in a calcitized aragonite stalagmite[J]. *Quaternary Geochronology*, 2012, 14: 26-37.
- [25] Berner R A. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975, 39(4): 489-504.
- [26] Sandberg P A and Hudson J D. Aragonite relic preservation in Jurassic calcite - replaced bivalves[J]. *Sedimentology*, 1983, 30: 879-892.
- [27] Li H C, Lee Z H, Wan N J, Shen C C, Li T Y, Yuan D X, Chen Y H. The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ records in an aragonite stalagmite from Furong Cave, Chongqing, China: A-2000-year record of monsoonal climate[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 40(6): 1121-1130.
- [28] Li T Y, Shen C C, Li H C, Li J Y, Chiang H W, Song S R, Yuan D X, Lin C D. -J., Gao P, Zhou L P, Wang J L, Ye M Y, Tang L L, Xie S Y. 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.
- [29] Cosford J, Qing H R, Matthey D, Eglinton B, Zhang M L. Climatic and local effects on stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ values at Lianhua Cave, China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeocology*, 2009, 280(1-2): 235-244.
- [30] 殷建军, 林玉石, 唐伟. 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[J]. *中国岩溶*, 2014, 33(4): 387-395. YIN Jianjun, LIN Yushi, TANG Wei. Aragonite stalagmite use in paleoclimate and environmental change research: Progress, disadvantages and further directions[J]. *Carsologica Sinica*, 2014, 33(4): 387-395.
- [31] Shen C C, Lin K, Duan W, Jiang X Y, Partin J W, Edwards R L, Cheng H, Tan M. Testing the annual nature of speleothem banding[J]. *Scientific reports*, 2013, 3(1): 1-5.
- [32] Richards D A, Dorale J A. U-series chronology and environmental applications of speleothems [M]// Bourdon B, Henderson G M, Lundstrom C C, Turner S P. Reviews in Mineralogy and Geochemistry(Vol. 52): Uranium-series Geochemistry. Washington D C: Mineralogical Society of America, 2003: 407-460.
- [33] 杨琰, 袁道先, 程海, 覃嘉铭, 张美良, 林玉石, 朱晓燕. 文石—方解石石笋U/Th体系的封闭性判断及意义[J]. *地球化学*, 2008, 37(2): 97-106. YANG Yan, YUAN Daoxian, CHENG Hai, QIN Jiaming, ZHANG Meiliang, LIN Yushi, ZHU Xiaoyan. Discrimination of close U/Th system in aragonite-calcite stalagmites[J]. *Geochimica*, 2008, 37(2): 97-106.
- [34] Edwards R L, Gallup C D, Cheng H. Uranium-series dating of marine and lacustrine carbonates[M]//Bourdon B, Henderson G M, Lundstrom C C, Turner S P. Reviews in Mineralogy and Geochemistry(Vol. 52): Uranium-Series Geochemistry. Washington D C: Mineralogical Society of America, 2003: 363-405.
- [35] 郑永飞, 周根陶, 龚冰. 碳酸盐矿物氧同位素分馏的理论研究[J]. *高校地质学报*, 1997, 3(3): 241-251. ZHENG Yongfei, ZHOU Gentao, GONG Bing. Theoretical study of oxygen isotope fractionation in carbonate minerals[J]. *Geological Journal of China Universities*, 1997, 3(3): 241-251.
- [36] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, An Z S, Wu J Y, Shen C C, Dorale J A. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China[J]. *Science*, 2001, 294(5550): 2345-2348.
- [37] Tarutani T, Clayton R N, Mayeda T K. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33(8): 987-996.
- [38] Rubinson M and Clayton R N. Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33(8): 997-1002.
- [39] Lachniet M S. Are aragonite stalagmites reliable paleoclimate proxies? Tests for oxygen isotope time-series replication and equilibrium[J]. *Bulletin*, 2015, 127(11-12): 1521-1533.
- [40] 郑立娜, 周厚云, 朱照宇. 洞穴次生碳酸盐沉积的Mg/Ca与Sr/Ca比值研究进展——兼论洞穴次生沉积物Mg/Ca与Sr/Ca的影响机制[J]. *中国岩溶*, 2010, 29(2): 212-218. ZHENG Lina, ZHOU Houyun, ZHU Zhaoyu. Progress of study on Mg/Ca and Sr/Ca ratios of speleothem in caves[J]. *Carsologica Sinica*, 2010, 29(2): 212-218.
- [41] Railsback L B, Brook G A, Chen J, Kalin R, Fleisher C J. 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, 64(1a): 147-155.
- [42] Duan W H, Cai B G, Tan M, Liu H, Zhang Y. The growth mechanism of the aragonitic stalagmite laminae from Yunnan Xianren Cave, SW China revealed by cave monitoring[J]. *Boreas*, 2011: 113-123.
- [43] 袁珍. 乌龙山国家地质公园岩溶地貌的形成原因研究[J]. *产业创新研究*, 2018(10): 66-67. YUAN Zhen. Study on the formation reason of Karst landform in Wulongshan National Geopark[J]. *Industrial Innovation*, 2018(10): 66-67.
- [44] Cheng H, Edwards R L, Hoff J, Gallup C D, Richards D A, Asmerom Y. The half-lives of uranium-234 and thorium-230[J]. *Chemical Geology*, 2000, 169: 17-33.
- [45] Cheng H, Edwards R L, Shen C-C, Polyak V J, Asmerom Y, Woodhead J, Hellstrom J, Wang Y J, Kong X G, Spötl C, Wang X F, Alexander Jr E C. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2013, 371-372: 82-91.

Factors influencing the recrystallization of aragonite stalagmites and their implications for paleoclimate

LI Jiayan¹, TIAN Yiping¹, GUANG Kaiyue¹, ZHU Shanying¹, LI Yunxia¹, GAO Yongli², RAO Zhiguo¹

(1. College of Geographic Science, Hunan Normal University, Changsha, Hunan 410081, China; 2. Department of Earth and Planetary Sciences, University of Texas at San Antonio, San Antonio, TX 78249, USA)

Abstract The karst geomorphology is widely distributed in central south and southwestern China, especially in western Hunan Province, where speleothems (especially stalagmites) have become one of the most important archives for high-resolution paleoclimatic studies. Stalagmites are mainly composed of calcite and aragonite, and aragonite stalagmites can provide precise chronology with high uranium content. However, aragonite is easily transformed to calcite if continuously infiltrating and leaching by dripping water in wet cave environment. Some stalagmites in western Hunan of China initially deposited in aragonite minerals, which are prone to recrystallization (especially transforming into calcite), and could change the relevant chemical element signals, limiting the application of some aragonite stalagmite proxy indicators in paleoclimate research. Here, we summarize and sort out the influencing factors of the recrystallization of aragonite stalagmites and their influence on the stalagmites paleoclimate from published literature to define the applications of aragonite stalagmites in paleoclimate research.

The determination of mineral phases and recrystallization of aragonite stalagmites is the first prerequisite for stalagmites paleoclimatic research. The stalagmite profile characteristics, XRD results, microscope observations and geochemical element characteristics could be used as the basis for discriminating the recrystallization of stalagmites.

The influencing factors of the recrystallization of aragonite stalagmites include, (1) The saturation of cave dripping water and pore water in stalagmite. When the water is in the state of unsaturation for aragonite and infiltrates into the porous aragonite stalagmites, it will dissolve aragonite and reprecipitate to calcite. (2) Aragonite crystal defects and the existence of calcite cement between crystals can facilitate aragonite transform to calcite. (3) The recrystallization of aragonite stalagmite normally occurs in lower concentration of Mg^{2+} in karst water. (4) Other factors, such as organic matter and α -recoil, will also affect the mineral transformation of aragonite stalagmites.

Besides, the recrystallization of aragonite stalagmites can modify some geochemical signals initially preserved in aragonite. (1) Due to the difference of crystal fabrics of calcite and aragonite, the uranium element will be lost when aragonite is transformed to calcite, and the losing will cause abnormal or reverse chronology. (2) The recrystallization of aragonite stalagmites can result in depleted or abnormal $\delta^{18}O$ signals, and $\delta^{13}C$ values of recrystallized calcite present more complex characteristics, which will be depleted or similar to primary aragonite. (3) Compared with recrystallized calcite, the primary aragonite is enriched in Sr but depleted in Mg in some caves. However, trace element concentration of recrystallized calcite in other caves does not differ greatly with that of primary aragonite. In brief, the changes of these proxies before and after recrystallization may vary between caves. Consequently, the process of aragonite to calcite transformation will weaken the accuracy of dating and the reliability of these proxies as environmental indicators. (4) Due to the different precipitation conditions of aragonite and calcite, the variation of stalagmite mineral phase may indicate climate and environmental evolution, but more studies are needed to confirm for recrystallization stalagmites.

Finally, we present results of mineral analysis and ^{230}Th dating of RM2 stalagmite with 200 cm length from Remi cave, Longshan, Hunan Province. RM2 stalagmite has undergone inhomogeneity recrystallization process. Meanwhile, we find that recrystallization does have a certain influence on the ^{230}Th dating. However, the mechanism of recrystallization and the effect of stalagmite recrystallization on other proxies needs further studies.

Key words stalagmite, recrystallization, paleoclimate, ^{230}Th dating, proxies

(编辑 张玲 杨杨)