

黄洋阳, 李廷勇, 肖思雅, 等. 新生碳酸钙沉积矿物形态的影响因素分析: 以重庆芙蓉洞为例[J]. 中国岩溶, 2022, 41(3): 488-500.

DOI: 10.11932/karst20220315

新生碳酸钙沉积矿物形态的影响因素分析 ——以重庆芙蓉洞为例

黄洋阳^{1,2}, 李廷勇³, 肖思雅¹, 陈朝军¹, 黄冉¹, 王涛¹,
吴尧¹, 徐玉珍¹, 邱海英¹, 杨琰¹, 李俊云^{1,2}

(1. 西南大学地理科学学院岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆 400715; 2. 自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室/中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004; 3. 云南省高原地理过程与环境变化重点实验室, 云南师范大学地理学部, 云南昆明 650500)

摘要: 石笋是古气候重建的重要地质载体, 文石与方解石是石笋碳酸钙晶体的常见矿物形态。根据现代洞穴监测数据分析洞穴新生碳酸钙沉积物 (Active Speleothem: AS) 的矿物形态的研究较少。本文在重庆武隆芙蓉洞三个滴水点 (MP2、MP5、MP9) 下放置玻璃片, 收集新生碳酸钙沉积物和滴水样品, 监测新生碳酸钙沉积物矿物形态、滴水的 Mg/Ca 比值、pH、滴率和洞穴环境等指标, 分析玻璃片正面和反面新生碳酸钙沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 Mg/Ca 比值。研究发现: (1) MP2 滴水点下的玻璃片正反面新生碳酸钙沉积物的矿物形态均为方解石; MP5 和 MP9 滴水点的正面沉积方解石和文石-方解石混合两种情况, 反面沉积文石-方解石, 且反面文石多于正面。(2) MP2 滴水 Mg/Ca 比值小于 MP5 和 MP9, 说明滴水 Mg/Ca 比值是影响新生碳酸钙沉积物矿物形态的重要因素; 而滴水 pH 值对 AS 矿物形态的影响在不同滴水点有差异。(3) 不论是玻璃片正面还是反面, 文石-方解石混合的新生碳酸钙沉积物 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 比以方解石为主的沉积物偏正, 说明 AS 矿物形态的变化会导致 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 发生变化。通过在芙蓉洞的系统监测和分析, 发现新生碳酸钙沉积物的矿物形态与地表环境、洞穴上部岩溶水文地质条件密切相关, 并验证了洞穴新生碳酸钙沉积物的矿物形态对石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 具有重要影响。

关键词: 洞穴滴水; 新生碳酸钙沉积物; 方解石; 文石; Mg/Ca 比值

中图分类号: P578.6; P532 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810 (2022) 03-0488-13 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

洞穴石笋的稳定同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$)、微量

元素、沉积速率以及矿物组成等被广泛应用于古气候和古环境重建^[1-5]。在我国云南、贵州、湘西等大量石笋研究中, 发现石笋矿物形态可以分为文石、

基金项目: 广西岩溶动力学重大科技创新基地开放课题资助项目(KDL & Guangxi 202003); 国家自然科学基金项目(41772170, 42011530078, 42172204); 中央高校基本科研业务费专项资助(XDJK2017A010)

第一作者简介: 黄洋阳(1998—), 女, 硕士研究生, 自然地理学专业。E-mail: hyy970728@email.swu.edu.cn。

通信作者: 李廷勇(1978—), 男, 研究员, 博士研究生导师, 主要从事自然地理学和第四纪地质学研究。E-mail: cdlity@163.com; 李俊云(1978—), 女, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事自然地理学和第四纪地质学研究。E-mail: jxlyj@swu.edu.cn。

收稿日期: 2022-01-12

方解石和文石—方解石三种类型^[6]。许多学者对于影响石笋矿物形态的因素进行了分析,包括洞穴围岩性质、洞穴温度、方解石饱和指数、滴水 Mg/Ca 比值(摩尔比)、滴率和 pH 等指标^[7-11]。Mg²⁺主要来源于白云岩,文石石笋主要生长于洞穴围岩为白云岩的洞穴中^[11-12]。不同的文石特征反映了其形成条件,在法国南部克拉姆兹洞中长时间的蒸发与脱气有利于针状文石的形成并产生同位素的富集^[8]。Riechelmann 通过对德国、摩洛哥和罗马尼亚七个洞穴中的新生碳酸钙沉积物(Active Speleothem: AS)矿物形态进行分析,认为较高的滴水 Mg/Ca 比(≥ 0.5)、较高的滴水 pH (>8.2)、较低的方解石饱和指数(SIc)以及低滴率有利于文石的沉积^[11]。海水中 Mg²⁺和 Ca²⁺的浓度几乎是恒定的,温度是无机沉淀物中碳酸钙晶型的主要控制因素^[13]。但是在 2.4-20 °C 的洞穴中都发现有沉积文石,因此温度可能并不是影响洞穴碳酸钙沉积物矿物形态的主要因素^[8]。在洞穴滴水中 Mg²⁺和 Ca²⁺浓度变化显著,滴水中较低的 Mg/Ca 比值(<1)和较低的方解石饱和指数有利于方解石沉积,文石沉积时则需要更高的滴水饱和度^[13-15]。当滴水饱和度足够高时能够抵消 Mg²⁺对于方解石的抑制作用,方解石能够从高镁溶液中析出^[16]。同时也有学者指出,滴水 Mg/Ca 对碳酸钙矿物形态影响不大,并认为沉积速率为控制参数^[17]。由于水在洞穴上部包气带滞留时间的延长会增加白云石的溶解,进而升高滴水的 Mg/Ca 比值^[18],在降雨减少时期,碳酸钙先期沉积(Previous Calcite Precipitation: PCP)作用增强,滴水 Mg/Ca 增加,因此石笋中文石的沉积可能是气候变化的结果,指示了干湿状态的变化^[14, 19-20]。同时,洞穴小环境中存在一定差异,不同位置滴水的理化性质也不尽相同,而滴水的理化性质对于碳酸钙沉积物的矿物形态具有一定影响。因此,通过洞穴现代观测,对滴水的理化性质和新生碳酸钙沉积物(AS)的矿物形态进行研究,可以进一步了解石笋中各种替代指标的环境意义,对于准确解译石笋矿物形态及其环境指示意义具有重要作用^[20-24]。

目前的研究多集中于石笋矿物形态与石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 相结合推测气候和环境的变化,较少通过现代洞穴监测数据分析新生碳酸钙沉积物的矿物形态的影响因素^[23, 25-31]。本文根据在重庆芙蓉洞三个滴水点(MP2、MP5 和 MP9)的连续监测数据,主要探讨

滴水 Mg/Ca 比值、pH、滴率和基岩性质在相对稳定的洞穴温度范围内(16~18 °C)对滴水点下方沉积的 AS 矿物形态的影响,以及玻璃片上正反面沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 Mg/Ca (摩尔比)的差异,分析不同矿物形态对气候和环境的指示意义。

1 研究区概况

芙蓉洞位于重庆市武隆区(29°13'44"N, 107°54'13"E),发育于中寒武统白云质灰岩和白云岩地层中,区域地形为陡峭的喀斯特山谷(图 1)。芙蓉洞入口海拔约 480 m,主洞长约 2 700 m,高 30~50 m,宽 2~30 m^[32],上覆基岩厚度为 300~500 m^[33-34]。芙蓉洞所在地区属于典型的亚热带季风气候区,冬暖夏热多伏旱,四季分明,年平均气温 16~18 °C,年平均降水量 1 000~1 200 mm^[33-34]。洞穴滴水监测点 MP2 位于一根高约 2 m 的石笋上方,滴水下落过程中分散为多个滴水点,滴水高度约 27 m。监测点 MP5 属于单个滴水点,滴水高度约 13 m。监测点 MP9 位于一根高约 1 m 的石笋上方,滴水下落过程中也分散为多个滴水点,滴水高度约 42 m^[34-35]。由于芙蓉洞地表植被较好、土壤层相对较厚,碳酸盐岩厚度大,具有较好的调蓄功能,3 个滴水点均为常年滴水^[36]。

2 数据与方法

2.1 洞穴监测

在 2017-2018 年期间,每月现场检测芙蓉洞滴水点附近的洞穴环境(包括洞穴空气温度、湿度、 $p\text{CO}_2$ 、滴水滴率和 pH 值)(图 2)。滴水 pH 值使用德国 Smart Tester 公司生产的防水型多参数水质检测仪 CX-401 测定,测量误差为 ± 0.01 ^[37]。洞穴空气 CO_2 浓度使用德国制造的手持式 Testo 535 CO_2 监测,仪器的测量范围为 $0\sim 9\,999 \times 10^{-6}$,分辨率为 1×10^{-6} ,测试精度优于 2%^[35]。滴水滴率按每分钟接收的水量体积计算,用漏斗和量筒测量滴水量($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。

收集滴水样品的聚乙烯瓶(体积 30 mL)在 1:5 体积比的硝酸溶液中浸泡 5 h,用超纯水清洗并在洁净室自然干燥。将清洗好的样品瓶放置在每个滴水点下收集滴水,装满水样时间为 1~4 h(视滴水滴率而定),然后密封样品瓶,在 24 h 内将样品转移到实

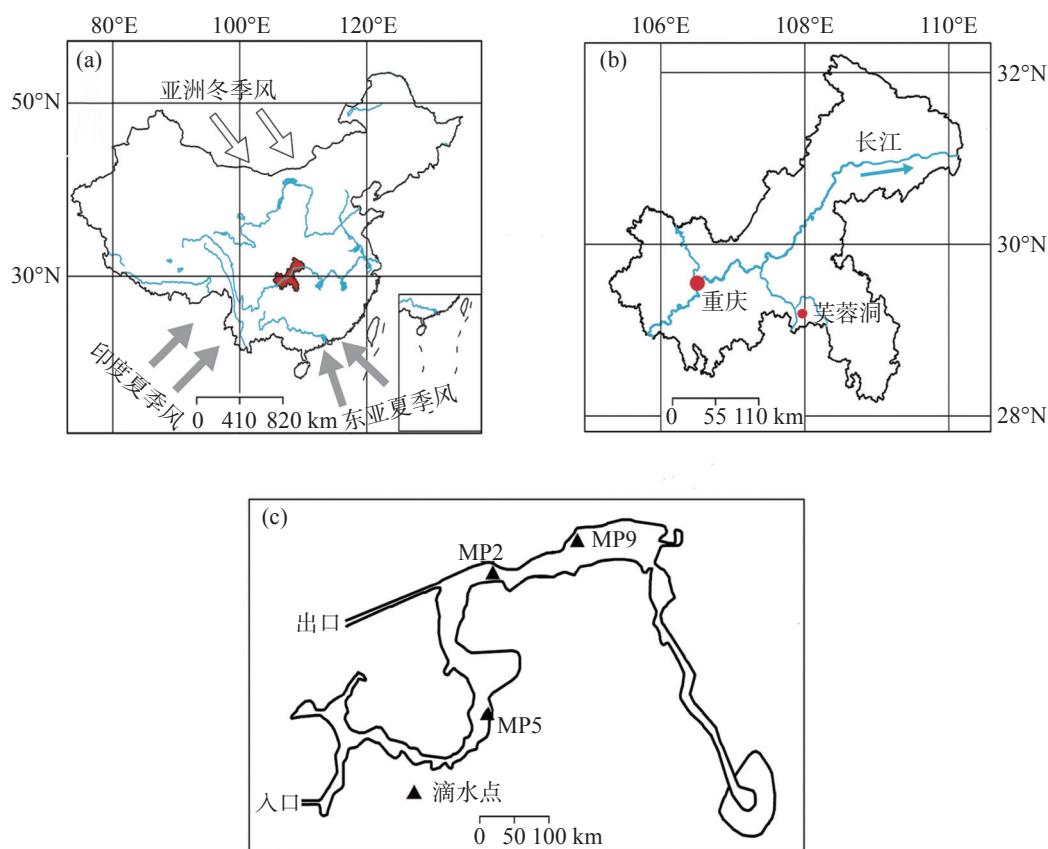


图 1 (A) 研究区的位置。灰色箭头为印度夏季风和东亚夏季风, 白色箭头为亚洲冬季风, 红色区域为重庆市所在位置;
(B) 芙蓉洞和重庆主城区的位置; (C) 芙蓉洞示意图及监测点位置 (黑色三角形)。修改自参考文献 [33]

Fig. 1 (A) Location of the study area. Gray arrows: the Indian summer monsoon and the East Asian summer monsoon; white arrows: the Asian winter monsoon; red area: the location of Chongqing City; (B) Location of Furong Cave and the main urban area of Chongqing; (C) Sketch map of Furong Cave and the locations the locations of monitoring sites (black triangles). (modified from the previous study³³)

验室冰箱 (4 °C) (表 1)。在滴水点正下方放置玻璃片收集新生碳酸钙沉积物 (AS: Active Speleothem), 每 3 个月更换一次。玻璃片直接放置在地表或者石笋顶部, 为避免滴水滴落在玻璃片上的振动引起玻璃片位移, 在玻璃片旁边放置石块围住。玻璃片为圆形表面皿, 直径 10 cm, 使用前在实验室用稀盐酸浸泡 12 h, 使用超纯水洗净, 自然干燥后称重。野外取回玻璃片后在干燥器中自然风干, 称重, 计算 3 个月内的 AS 沉积量。

2.2 实验室分析

在玻璃片正反面以中心至边缘 2 cm 或 2.5 cm 等距取样, 正反面分别采 9 个 AS 样品。在西南大学岩溶环境重庆市重点实验室, 结合 Kiel IV 自动碳酸盐装置, 利用 Finnigan Delta V Plus 气体同位素质谱仪对 AS 样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 进行了测定。实验室标准样品 (SWU1) 在每 5~7 个样品测量一次, 以测试仪器的稳定性, 实验结果均以 Vienna-Pee Dee Bele-

mnite standard (V-PDB) 标准给出, $\delta^{18}\text{O}$ 分析误差 ($\pm 1\sigma$) 小于 0.1 ‰, $\delta^{13}\text{C}$ 小于 0.06 ‰^[33]。使用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Optima-2100DV 电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-OES) 测定滴水水和 AS 中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度, 分析误差 $\leq 2\%$ ^[38]。新生碳酸钙沉积物的矿物形态使用 Nikon ECLIPSE LV100NPOL 偏光显微镜观察, 并通过 NIS-Elements F 3.0 软件获取照片。

3 分析与讨论

3.1 玻璃片 AS 矿物形态

在观测期间内, 三个滴水点在玻璃片正反面均收集到新生碳酸钙沉积物。通过观察发现, MP2 滴水点下的玻璃片正反面均沉积为方解石, 在 MP5 滴水点 2017 年 7~9 月, MP9 点在 2017 年 1~3 月和 4~6 月、2018 年 1~3 月和 10~12 月, 玻璃片正反面均

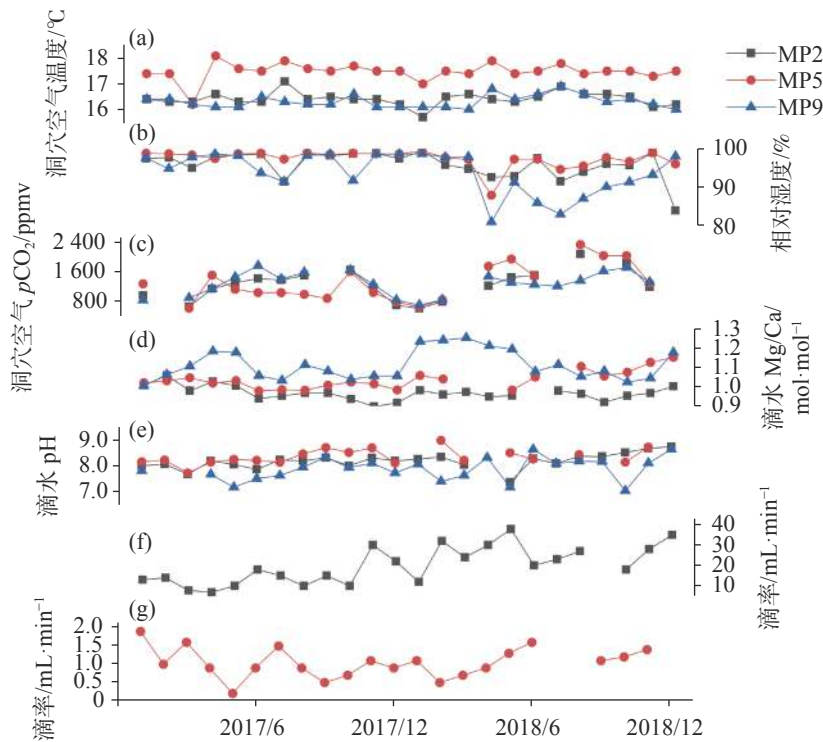


图 2 2017-2018 年芙蓉洞洞穴空气温度 (a) ; 洞穴空气湿度 (b); 洞穴空气 CO₂ 浓度 (c) ; 滴水 Mg/Ca 摩尔比 (d); 滴水 pH(e); MP2 滴水点滴率 (f) ; MP5 滴水点滴率的变化趋势 (g)

Fig. 2 Variation of air temperature(a),air humidity (b) ; cave air CO₂ concentration(c), drip water Mg/Ca (d) , pH (e),discharge of MP2 (f) , MP5(g) in Furong Cave during 2017-2018

表 1 MP2、MP5 和 MP9 滴水点的洞穴环境特征及滴水水化学特征

Table 1 Cave environmental characteristics and drip water chemical characteristics at MP2, MP5 and MP9

监测点	时间	温度 /°C	湿度 /%	pCO ₂ /10 ⁻⁶	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	Mg/Ca /mol·mol ⁻¹	滴率 /mL·min ⁻¹	pH
MP2	201701	16.4	97.5	950	36.83	60.20	1.01	13	8.0
	201702	16.3	97.7	—	37.29	58.04	1.06	14	8.1
	201703	16.3	95.0	643	35.14	59.12	0.98	7.8	7.7
	201704	16.6	97.9	1 132	36.86	59.14	1.03	6.9	8.2
	201705	16.3	98.4	1 298	36.88	60.47	1.01	10	8.1
	201706	16.3	98.6	1 413	33.89	59.57	0.94	18	7.9
	201707	17.1	91.4	1 376	35.21	60.91	0.95	15	8.3
	201708	16.4	98.6	1 498	34.42	58.65	0.97	10	8.2
	201709	16.5	98.2	—	34.46	58.72	0.97	15	8.3
	201710	16.4	98.7	1 646	33.96	59.80	0.94	10	8.0
	201711	16.4	98.8	1 160	32.74	60.13	0.90	30	8.3
	201712	16.2	97.4	686	33.17	59.70	0.92	22	8.2
	201801	15.7	99.4	594	40.98	68.80	0.98	12	8.3
	201802	16.5	95.8	783	41.36	71.06	0.96	32	8.4
	201803	16.6	94.8	—	41.24	69.81	0.97	24	8.1
	201804	16.4	92.6	1 216	40.61	70.58	0.95	30	—
	201805	16.3	92.8	1 444	41.43	71.61	0.95	38	7.4
	201806	16.5	97.5	1 499	—	—	—	20	8.3

续表 1

监测点	时间	温度 /°C	湿度 /%	pCO ₂ /10 ⁻⁶	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	Mg/Ca /mol·mol ⁻¹	滴率 /mL·min ⁻¹	pH
MP2	201807	16.9	91.5	—	41.01	69.04	0.98	23	8.1
	201808	16.6	94.0	2 085	40.76	69.73	0.96	27	8.4
	201809	16.6	96.0	—	35.16	63.05	0.92	—	8.4
	201810	16.5	95.7	1 839	35.49	61.40	0.95	18	8.5
	201811	16.1	99.0	1 185	35.54	60.62	0.97	28	8.7
	201812	16.2	83.8	—	35.53	58.42	1.00	35	8.8
MP5	201701	17.4	98.8	1 269	36.94	59.65	1.02	1.9	8.2
	201702	17.4	98.7	—	37.01	59.17	1.03	1.0	8.2
	201703	16.2	98.4	598	36.45	57.38	1.05	1.6	7.7
	201704	18.1	97.4	1 505	37.79	61.10	1.02	0.9	8.2
	201705	17.6	98.7	1 118	36.92	58.98	1.03	0.2	8.3
	201706	17.5	98.8	1 029	34.71	58.44	0.98	0.9	8.2
	201707	17.9	97.3	1 029	35.39	59.24	0.98	1.5	8.2
	201708	17.6	98.9	977	34.76	58.35	0.98	0.9	8.5
	201709	17.5	98.5	865	34.06	55.70	1.01	0.5	8.7
	201710	17.7	98.8	1 600	34.64	55.75	1.02	0.7	8.5
	201711	17.5	98.7	1 031	33.02	53.62	1.02	1.1	8.7
	201712	17.5	98.7	765	34.15	57.23	0.98	0.9	8.1
	201801	17.0	99.4	637	41.41	64.44	1.06	1.1	—
	201802	17.5	97.7	831	40.62	64.37	1.04	0.5	9.0
	201803	17.4	97.2	—	—	—	—	0.7	8.2
	201804	17.9	87.8	1 746	—	—	—	0.9	—
	201805	17.4	97.3	1 947	44.51	74.65	0.98	1.3	8.5
	201806	17.5	97.3	1 474	42.58	66.78	1.05	1.6	8.3
	201807	17.8	94.6	—	—	—	—	—	—
	201808	17.4	95.5	2 344	41.42	61.76	1.11	—	8.5
201809	17.5	97.7	2 040	34.51	53.90	1.06	1.1	—	
201810	17.5	96.7	2 040	35.12	53.81	1.08	1.2	8.2	
201811	17.3	99.0	1 286	34.86	51.00	1.13	1.4	8.8	
201812	17.5	96.0	—	34.11	48.75	1.15	—	—	
MP9	201701	16.4	97.6	820	37.24	61.01	1.01	—	7.8
	201702	16.4	94.8	—	37.85	58.66	1.06	—	7.8
	201703	16.2	97.8	883	36.97	55.05	1.11	—	—
	201704	16.1	98.6	1 133	38.21	53.12	1.19	—	7.7
	201705	16.1	98.2	1 454	36.18	50.58	1.18	—	7.2
	201706	16.5	93.7	1 764	35.75	55.68	1.06	—	7.5
	201707	16.3	91.4	1 395	35.87	57.24	1.03	—	7.6
	201708	16.2	98.2	1 584	35.02	51.77	1.12	—	8.0
	201709	16.2	98.6	—	34.76	53.00	1.08	—	8.4
	201710	16.6	91.7	1 645	34.56	54.82	1.04	—	8.0
	201711	16.1	98.6	1 253	34.63	54.01	1.06	—	8.1
	201712	16.1	98.6	821	34.03	53.09	1.06	—	7.7
	201801	16.1	98.7	685	42.40	56.52	1.24	—	8.1

续表 1

监测点	时间	温度 /°C	湿度 /%	pCO ₂ /10 ⁻⁶	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	Mg/Ca /mol·mol ⁻¹	滴率 /mL·min ⁻¹	pH
	201802	16.1	97.8	830	42.76	56.71	1.24	—	7.4
	201803	16.0	97.9	—	42.50	55.78	1.26	—	7.6
	201804	16.8	80.8	1 470	42.70	58.02	1.21	—	8.3
	201805	16.4	91.2	1 302	44.71	61.66	1.20	—	7.2
	201806	16.6	85.8	1 251	43.31	66.14	1.08	—	8.7
MP9	201807	16.9	82.8	1 206	41.89	61.93	1.12	—	8.1
	201808	16.6	86.9	1 355	42.89	67.14	1.05	—	8.2
	201809	16.3	90.0	1 619	35.33	53.82	1.08	—	8.2
	201810	16.4	91.3	1 712	35.24	56.72	1.02	—	7.0
	201811	16.2	93.2	1 317	35.36	55.79	1.04	—	8.1
	201812	16.0	98.0	—	34.73	48.54	1.18	—	8.7

注：— 代表数据缺失。MP2 2018年6月水样丢失，MP5由于部分月份滴水量少，缺少滴水Mg²⁺、Ca²⁺、滴率和pH等数据，MP9滴水点2017-2018年未进行滴率监测，由于仪器故障部分洞穴空气pCO₂数据缺失。

为文石—方解石混合，其余时间正面沉积方解石，反面沉积为文石—方解石混合（因玻璃片放置野外，

MP2 2017 年 10-12 月的玻璃片被人为破坏未收集到样品。）(表 2, 图 3)。

表 2 MP2、MP5 和 MP9 滴水点下玻璃片正反面 AS 的矿物形态统计

Table 2 Mineral morphology statistics of AS on the front and back sides of glass plates at MP2, MP5 and MP9

监测点	正反面均为方解石	正上方解石，反面文石	正反面均有文石
MP2	所有	无	无
MP5	无	2017.01-03、2017.04-06、2017.10-12、2018.01-03、2018.04-06、2018.07-09、2018.10-12	2017.07-09
MP9	无	2017.07-09、2017.10-12、2018.04-06、2018.07-09	2017.01-03 2017.04-06 2018.01-03 2018.10-12

注：MP2缺少2017年10-12月的玻璃片。

本研究中玻璃片反面出现沉积物的原因可能有以下两点：(1) 滴水在滴到玻璃片后，顺着表面向四周流散，在到达边缘时会逐渐漫延到背面导致碳酸钙沉积；(2) 流到地面的滴水由于蒸发作用，使水分在玻璃片反面凝结产生碳酸钙沉积物。MP5 和 MP9 滴水点下玻璃片反面 AS 均为文石-方解石，且反面沉积的文石较正面更多。因此，在有文石沉积的 MP5 和 MP9 监测点，玻璃片正面沉积文石较反面少。

3.2 AS 矿物形态的影响因素分析

3.2.1 滴水Mg/Ca

一些研究已经证实，Mg²⁺ 阻碍了方解石的成核

与沉积，但是不阻碍文石的形成^[16, 30, 39]。本研究滴水 Mg/Ca 摩尔比值（以下 Mg/Ca 均为摩尔比值）在 MP2、MP5 和 MP9 滴水点分别为 0.90~1.06 (n=23)、0.98~1.15 (n=21) 和 1.01~1.26 (n=24) (图 2, 表 1)。MP2 的滴水 Mg/Ca 均小于 1.06，且 MP2 的滴水 Mg/Ca 整体上小于 MP5 和 MP9 (图 2)，在 MP2 滴水点，AS 均为方解石。在 MP9 滴水点，2017 年 1-3 月、4-6 月、2018 年 1-3 月和 2018 年 10-12 月的玻璃片正反面均出现了文石沉积 (表 2)，在这几个沉积时段中，相应的滴水 Mg/Ca 较高 (图 2)，说明滴水 Mg/Ca 更高时有利于文石的沉积，是影响 AS 矿物形态的重要因素之一。

MP2、MP5 和 MP9 滴水点下玻璃片正面 AS 的 Mg/Ca 平均值分别为 0.030±0.003、0.036±0.008 和

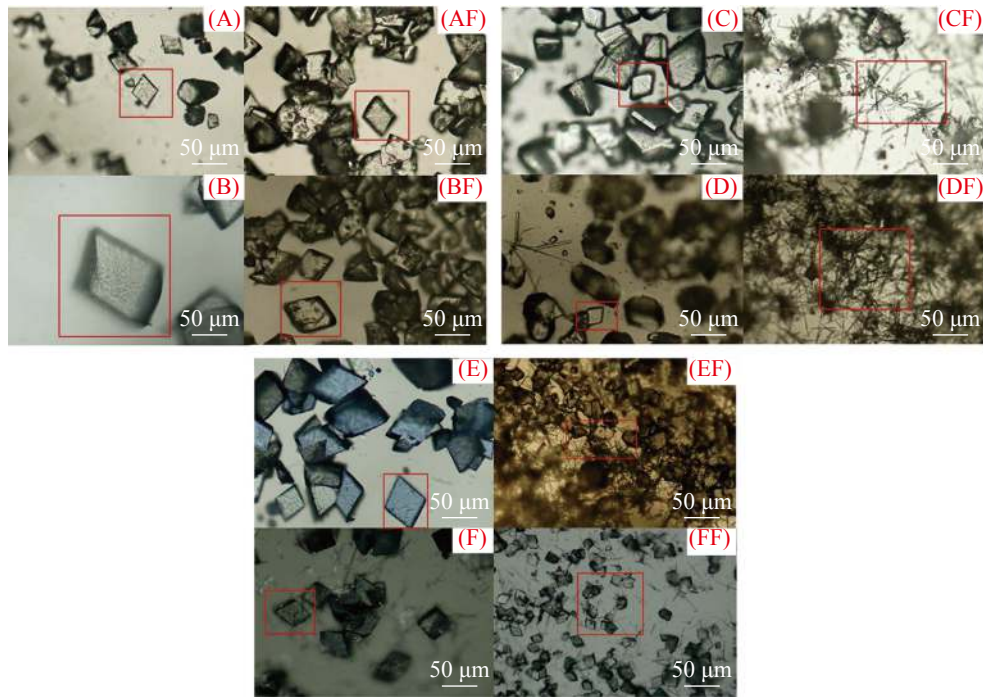


图3 MP2、MP5、MP9 新生碳酸钙沉积物矿物晶体形态

(A) MP2 点玻璃片正面 (2017 年 1-3 月); (B) MP2 点玻璃片正面 (2017 年 4-6 月); (C) MP5 点玻璃片正面 (2017 年 1-3 月); (D) MP5 点玻璃片正面 (2017 年 7-9 月); (E) MP9 点玻璃片正面 (2018 年 7-9 月); (F) MP9 点玻璃片正面 (2018 年 10-12 月); AF、BF、CF、DF、EF 和 FF 均为对应沉积时段玻璃片反面新生碳酸钙沉积物的矿物形态

Fig. 3 Mineral morphology of active speleothem at MP2, MP5 and MP9

(A) Front side of glass plate at MP2 (Jan.-Mar. 2017); (B) Front side of glass plate at MP2 (April-June 2017); (C) Front side of glass plate at MP5 (January-March 2017); (D) Front side of glass plate at MP5 (July-September 2017); (E) Front side of glass plate at MP9 (July-September 2018); (F) Front side of glass plate at MP9 (October-December 2018); AF, BF, CF, DF, EF and FF are mineral forms of AS on the back side of the glass plates during the corresponding deposition period

0.038±0.004, 由此可见, MP5 和 MP9 新生沉积物中的 Mg/Ca 平均值均大于 MP2 (图 4), 与滴水 Mg/Ca 呈现相似的特征。整体来看, MP2 和 MP5 玻璃片反

面 AS 的 Mg/Ca 基本高于正面 (图 4), 但 MP9 没有明显的差别, 可能是多数时段玻璃片正、反面均有文石和方解石, 文石与方解石所占比例不稳定导致。

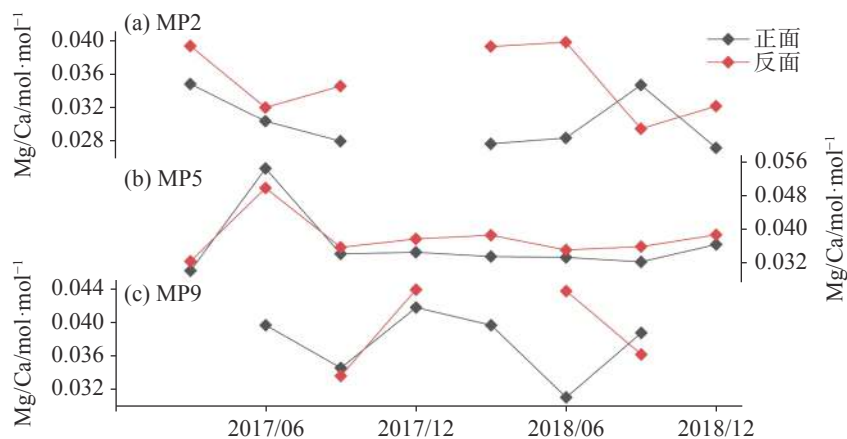


图4 MP2(a)、MP5(b) 和 MP9(c) 玻璃片正反面新生碳酸钙沉积物 Mg/Ca 比值比较
注: MP2 2017 年 10-12 月玻璃片被人为损坏, 其余没有数值的点均为样品不足

Fig. 4 Mg/Ca of AS on the front and back sides of glass plates at MP2, MP5 and MP9.

值得注意的是,在 MP5 滴水点 2017 年 10–12 月沉积的玻璃片,正面沉积方解石,玻璃片反面边缘沉积方解石,反面中间沉积文石(图 5),从正面—反面

边缘—反面中间沉积的新生碳酸钙沉积物 Mg/Ca 比值分别为 0.035、0.038 和 0.046,在这个时间段沉积的文石 Mg/Ca 高于方解石。

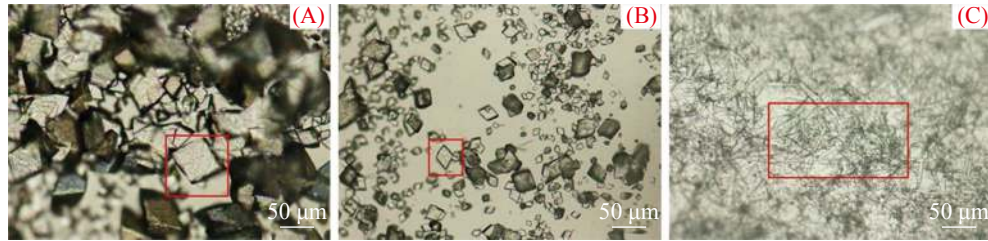


图 5 MP5 2017 年 10-12 月沉积的玻璃片正面 (A)、反面边缘 (B) 和反面中心 (C) 的 AS 矿物形态

Fig. 5 Mineral morphology of AS depositing on the front side (A), at the edge of back side (B) and at the center of back side (C) of the glass plate at MP5 during October-December, 2017

文石石笋通常沉积于白云岩或白云质石灰岩中发育的洞穴,而白云岩是 Mg^{2+} 的重要来源^[40-41]。Riechelmann^[11]对比基岩以石灰岩为主和以白云岩为主的滴水 Mg/Ca,发现最低的滴水 Mg/Ca 出现在前者,均值小于 0.11;而均值大于 0.4 的滴水 Mg/Ca 出现在以白云岩为主的基岩中。在本研究中,三个滴水点的滴水 Mg/Ca 平均值为 1.04 ± 0.08 ,洞穴上覆基岩为白云岩及白云质石灰岩,上覆基岩是芙蓉洞中滴水 Mg^{2+} 的主要来源^[42]。因此,上覆基岩的岩性通过影响洞穴滴水中 Mg/Ca 比值,影响 AS 的矿物形态。

3.2.2 滴水的滴率与 pH 值对 AS 矿物形态的影响

石笋中文石层常被认为指示气候干旱^[22, 43-45],形成条件为滴水速率慢且脱气时间长^[8]。MP2 和 MP5 滴水点的滴率范围分别为 $7 \sim 38 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (表 1, 图 2f)和 $0.2 \sim 1.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (表 1, 图 2g),MP9 在 2017–2018 年未进行滴率监测,在 2019 年监测的滴率为 $14 \sim 26 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当滴水滴率较小时,在滴水洞穴顶部产生 PCP 作用的可能性增强,导致滴水的 Mg/Ca 上升,滴率与滴水 Mg/Ca 的负相关关系是形成文石沉积的重要条件^[8, 18]。在这三个监测点中,MP5 的滴率最小(表 1, 图 2f, 2g),PCP 出现的可能性相对较大(图 2d),但是其滴水 Mg/Ca 低于滴率更高的 MP9,且 MP9 在 2017 年 4–6 月的玻璃片正反面沉积物均为方解石和文石混合,说明在本研究中滴率可能并不是影响文石形成的主要原因,还需要结合滴水的地球化学性质等进行分析。

滴水 Mg/Ca 在很大程度上受到水岩相互作用的

影响,包括水在洞穴含水层中停留的时间、碳酸钙先期沉积作用(PCP),以及岩溶水在基岩中流经的路径(岩层)^[18, 46-47]。对比 MP5 和 MP9 滴水的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度可以发现,MP5 的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 平均浓度分别为 $36.90 \pm 3.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $58.77 \pm 5.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,MP9 滴水的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度分别为 $38.12 \pm 3.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $56.53 \pm 4.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,MP9 的 Mg^{2+} 浓度高于 MP5,但 Ca^{2+} 浓度低于 MP5,从而导致 MP9 的 Mg/Ca 比值大于 MP5。PCP 作用、地下水流经白云岩层的增加都可能导致滴水的 Mg^{2+} 浓度的上升和 Ca^{2+} 浓度的下降。根据 MP5 和 MP9 的滴率数据(表 1, 图 2g),MP5 发生 PCP 的可能性高于 MP9。因此,MP9 滴水的 Mg^{2+} 浓度高于 MP5,并导致 Mg/Ca 比值更高的原因可能与补给 MP5 和 MP9 的岩溶水在基岩中流经的路径差异有关,即 MP9 流经的白云岩层相对更多。因此,通过 AS 的矿物晶体形态,分析导致 Mg/Ca 比值差异的原因,有助于了解地下水在表层岩溶带的水文地质条件。

此外,滴水脱气的时间越长,滴水 pH 也会随之升高^[47],研究发现在滴水 $\text{pH} < 8.4$ 时没有文石沉积^[11, 47]。在本研究中,滴水 MP2 的 pH 为 7.4–8.8,MP5 为 7.8–9.0,MP9 为 7.2–8.7(图 2),平均值分别为 8.2 ± 0.3 、 8.4 ± 0.3 和 7.9 ± 0.4 ,最低值 7.0 于 2018 年 10 月出现在 MP9 滴水点。尽管 MP9 的平均 pH 最小,且小于以往研究中关于文石沉积所对应的滴水 pH^[11, 47],但是 AS 中仍有文石沉积。MP5 在 2017 年 7–9 月滴水的 pH 呈现一个上升趋势(平均值为 8.5),10–12 月的平均滴水 pH 为 8.4,两者相近,但是矿物形态有差异,前者玻璃片正面出现文石沉积。因此,滴水

pH 为 8.4 的文石与方解石临界点可能对于 MP5 有效,但是对于 pH 远小于 8.4 的 MP9 没有明显作用。

3.3 碳酸钙沉积物不同矿物形态的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 对比分析

当文石和方解石在同一溶液中平衡沉淀时,文石的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 较方解石偏正^[12]。实验证明平衡分馏条件下,在 25 °C 时,文石的 $\delta^{18}\text{O}$ 比方解石偏正 0.6‰ 或者 0.8‰,在 3–19 °C 的温度范围内,文石的 $\delta^{18}\text{O}$ 比方解石偏正 0.7‰,原生文石与原生方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值为 $1.8\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$ ^[48–51]。在 MP2、MP5 和 MP9 中选取 6 个玻璃片对其正反面 AS 的氧碳同位素稳定进行测试。结果显示,除了 MP9 滴水点 2017 年 7–9 月玻璃片反面 AS 的 $\delta^{13}\text{C}$ 比正面偏负 0.02‰

(在误差范围内),其余玻璃片上反面 AS 的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 均比正面的 AS 偏正,偏正程度分别为 0.32~0.38‰ 和 0.28~0.97‰ (表 3)。滴水蒸发及快速脱气引起的不平衡分馏均会导致 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 富集^[52–54],在本研究中,反面 AS $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正的程度基本小于上述实验结果,说明本研究中方解石及文石-方解石混合的沉积过程虽然经历了微弱的动力分馏,但基本接近平衡分馏状态。导致正反面玻璃片上 AS 的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 出现差异的原因,可能与正、反面沉积物的脱气时间有关。当水滴落到玻璃片正面时,由于 CO_2 的脱气作用导致碳酸钙沉积物生成;当滴水沿玻璃片边缘向反面漫延的过程中, CO_2 脱气时间增长,从而导致同位素分馏时间延长,使玻璃片反面碳酸钙沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 均升高。

表 3 玻璃片正反面新生碳酸钙沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 及差值 (反面-正面)
Table 3 $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in AS and the difference between the front and the back sides of glass plates

监测点	$\delta^{18}\text{O}$ /‰, V-PDB			$\delta^{13}\text{C}$ /‰, V-PDB			沉积时间
	正面	反面	差值	正面	反面	差值	
MP2	-7.33	-6.95	0.38	-10.44	-10.13	0.31	2017.04–06
MP5	-7.48	-7.14	0.35	-10.28	-9.85	0.43	2018.10–12
MP9	-7.17	-7.18	-0.02	-9.95	-9.58	0.37	2017.07–09
MP9	-7.10	-6.75	0.36	-9.40	-9.12	0.28	2017.10–12
MP9	-7.30	-6.94	0.36	-9.73	-9.02	0.71	2018.04–06
MP9	-7.11	-6.79	0.32	-9.75	-8.78	0.97	2018.07–09

对 MP2、MP5 和 MP9 玻璃片正面方解石和文石-方解石混合沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值进行比较(表 4),可以发现,文石-方解石混合的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值分别为 $-6.85 \pm 0.47\text{‰}$ 、 $-8.98 \pm 1.13\text{‰}$,

纯方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 $-7.29 \pm 0.37\text{‰}$ 、 $-10.00 \pm 0.71\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的偏正幅度分别为 0.44‰ 和 1.02‰,说明沉积物的矿物形态差异是影响石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的重要因素。

表 4 玻璃片正面新生碳酸钙沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值
Table 4 $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of AS on the front side of glass plates

沉积时间	MP2		MP5		MP9	
	$\delta^{18}\text{O}$ /‰, V-PDB	$\delta^{13}\text{C}$ /‰, V-PDB	$\delta^{18}\text{O}$ /‰, V-PDB	$\delta^{13}\text{C}$ /‰, V-PDB	$\delta^{18}\text{O}$ /‰, V-PDB	$\delta^{13}\text{C}$ /‰, V-PDB
2017.01-03	—	—	-6.95	-9.42	-6.51	-7.90
2017.04-06	-7.33	-10.44	-7.80	-10.96	-6.65	-9.23
2017.07-09	-7.05	-10.31	-7.54	-10.45	-7.17	-9.94
2017.10-12	—	—	-7.70	-10.96	-7.10	-9.40
2018.01-03	—	—	-7.53	-10.13	-6.69	-8.34
2018.04-06	—	—	-7.79	-10.57	-7.30	-9.73
2018.07-09	—	—	-7.63	-10.52	-7.11	-9.75
2018.10-12	—	—	-7.48	-10.28	—	—

4 结 论

通过在 2017-2018 年期间对重庆武隆芙蓉洞 3 个滴水点 (MP2、MP5、MP9) 的监测研究, 鉴定了 AS 矿物形态, 并分析了其影响因素。在本研究区域, 地下水在上覆基岩中流经的岩性差异通过影响滴水 Mg/Ca 会间接影响到新生碳酸钙沉积物矿物的形态, 而滴水 pH 值对于某些滴水点的矿物形态有影响, 说明 AS 的矿物形态受控于滴水地球化学组成和洞穴环境等物理环境指标, 而这些因素与地表气候和水文条件具有密切联系^[38]。AS 为文石—方解石混合矿物形态的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 比方解石偏正, 偏正程度分别为 0.44‰、1.02‰。因此, 通过对石笋矿物形态影响因素的研究, 以及不同矿物形态的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 对比分析, 结合其他地球化学指标, 有助于更加全面和准确地了解石笋记录的气候环境变化信息^[55], 并且在解译石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 记录的环境信息时需要考虑矿物形态的影响。

致谢: 感谢芙蓉洞风景名胜区管理处等单位在芙蓉洞野外监测工作中给予的大力支持和帮助, 感谢西南大学地理科学学院刘川老师在新生碳酸钙沉积物矿物形态鉴定上的帮助。

参考文献

- [1] 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): 2345-2345.
- [2] Bar-Matthews M, Ayalon A, Gilmour M, Matthews A, Hawkesworth C J. Sea-land oxygen isotopic relationships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(17): 3181-3199.
- [3] Wang X, Auler A S, Edwards R L, Cheng H, Cristalli P S, Smart P L, Richards D A, Shen C C. Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies[J]. *Nature*, 2004, 432(7018): 740-743.
- [4] Denniston R F, Dupree M, Dorale J A, Asmerom Y, Polyak V J, Carpenter S J. Episodes of late Holocene aridity recorded by stalagmites from Devil's Icebox Cave, central Missouri, USA[J]. *Quaternary Research*, 2007, 68(1): 45-52.
- [5] Cheng H, Edwards R L, Broecker W S. Ice Age Terminations[J]. *Science*, 2009, 326(5950): 248-252.
- [6] 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笋[J]. *地质前缘*, 2007(2): 236-241.
- [7] 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(2): 236-241.
- [8] Murray J W. The deposition of calcite and aragonite in caves[J]. *The Journal of Geology*, 1954, 62(13): 481-492.
- [9] Fairchild I J, Selmo E M, Borsato A, McDermott F, Frisia S. Aragonite-calcite relationships in speleothems (grotte de clamouse, france): environment, fabrics, and carbonate geochemistry[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2002, 72(5): 687-699.
- [10] Davis K J. The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth[J]. *Science*, 2000, 290(5494): 1134-1137.
- [11] Dove P M, Davis K J, De Yoreo J J, Wasylenki L E. Morphological consequences of differential Mg^{2+} incorporation at structurally distinct steps on calcite[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(5-6): 714-720.
- [12] Riechelmann S, Schroeder Ritzrau A, Wassenburg J A, Schreuer J, Richter D K, Riechelmann D F C, 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.
- [13] Zhang H W, Cai Y J, Tan L C, 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.
- [14] Burton E A, Walter L M. Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: Temperature or carbonate ion control?[J]. *Geology*, 1987, 15(2): 111-114.
- [15] Railsback L B, Brook G A, 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*, 1994, 64(1a): 147-155.
- [16] 张海伟, 蔡演军, 谭亮成. 石笋矿物类型、成因及其对气候和环境的指示[J]. *中国岩溶*, 2010, 29(3): 222-228.
- [17] ZHANG Haiwei, CAI Yanjun, TAN Liangcheng. Phase composition and formation of stalagmite minerals: Indications of climate and environment[J]. *Carsologica Sinica*, 2010, 29(3): 222-228.
- [18] Fernández-Díaz L, Putnis A, Prieto M, Putnis C V. The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1996, 66: 482-491.
- [19] Given R K, Wilkinson B H. Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiogenic sedimentary carbonates[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1985, 55(1): 109-119.
- [20] Fairchild I J, Tooth A F, Frisia S, Hawkesworth C J, Huang Y M, McDermott F, Borsato A. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for

- speleothem climatic records[J]. *Chemical Geology*, 2000, 166(3): 255-269.
- [19] Harmon R S, Atkinson T C, Atkinson J L. The mineralogy of Castleguard Cave, Columbia Icefields, Alberta Canada[J]. *Arctic and Alpine Research*, 1983, 15(4): 503-516.
- [20] 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.
- [21] Caddeo G A, Waele J D, Frau F, Bruce Railsback L. Trace element and stable isotope data from a flowstone in a natural cave of the mining district of SW Sardinia (Italy): evidence for Zn^{2+} -induced aragonite precipitation in comparatively wet climatic conditions[J]. *International Journal of Speleology*, 2011, 40(2): 181-190.
- [22] Wassenburg J A, Immenhauser A, Richter D K, Jochum K P, Fietzke J, Deininger M, Goos M, Scholz D, Sabaoui A. 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(1): 23-47.
- [23] Wassenburg J A, Scholz D, Jochum K P, Cheng H, Oster J, Immenhauser A, Richter D K, Haeger T, Jamieson R A, Baldini J U L, Hoffmann D, Breitenbach S F M. Determination of aragonite trace element distribution coefficients from speleothem calcite-aragonite transitions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 190: 347-367.
- [24] Jens F, Jennifer A, Christoph S, Andrea S R, Birgit P, Christina G, Norbert F, Martin T. Carbon and oxygen isotope fractionation in the water-calcite-aragonite system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018: 127-139.
- [25] Frisia S. Microstratigraphic logging of calcite fabrics in speleothems as tool for palaeoclimate studies[J]. *International Journal of Speleology*, 2014, 44(1): 1-16.
- [26] Perrin C, Prestimonaco 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.
- [27] 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*, 2016, 200: 310-329.
- [28] 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 and their significance[J]. *Geochimica*, 2008, 37(2): 97-106.
- [29] 段武辉, 谭明, 程海, 张勇. 云南仙人洞文石类石笋年层结构电镜分析[J]. *第四纪研究*, 2010, 30(5): 1066-1067.
DUAN Wuhui, TAN Ming, CHENG Hai, ZHANG Yong. Intra-annual Structure of Aragonitic Stalagmite Laminae from Yunnan Xianren Cave: SEM Analysis[J]. *Quaternary Sciences*, 2010, 30(5): 1066-1067.
- [30] 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*, 2012, 41(1): 113-123.
- [31] Ruan J Y, Hu C Y. Seasonal variations and environmental controls on stalagmite calcite crystal growth in Heshang Cave, central China[J]. *Science Bulletin*, 2010(34): 83-89.
- [32] 朱学稳. 芙蓉洞的次生化学沉积物[J]. *中国岩溶*, 1994, 13(4): 357-368.
ZHU Xuewen. Secondary speleothems in Furong Cave[J]. *Carsologica Sinica*, 1994, 13(4): 357-368.
- [33] 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, 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.
- [34] LI T Y, LI H C, XIANG X J, KUO Tz S, LI J Y, ZHOU F L, CHEN H L, PENG L L. Transportation characteristics of $\delta^{13}C$ in the plants-soil-bedrock-cave system in Chongqing karst area[J]. *Science China*, 2012, 55(4): 685-694.
- [35] Zhang J, Li T Y. Seasonal and interannual variations of hydrochemical characteristics and stable isotopic compositions of drip waters in Furong Cave, southwest China based on 12 years' monitoring[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 572: 40-50.
- [36] 黄春霞, 李廷勇, 韩立银, 李俊云, 袁娜, 王海波, 张涛涛, 赵鑫. 重庆芙蓉洞滴水现代次生化学沉积物沉积速率与元素特征[J]. *中国岩溶*, 2015, 34(3): 238-246.
HUANG Chunxia, LI Tingyong, HAN Liyin, LI Junyun, YUAN Na, WANG Haibo, ZHANG Taotao, ZHAO Xin. Deposition rates and element features of active sediments under drip water in Furong cave of Chongqing[J]. *Carsologica Sinica*, 2015, 34(3): 238-246.
- [37] 周福莉, 李廷勇, 陈虹利, 彭玲莉, 李俊云, 代彪. 重庆芙蓉洞洞穴水文地球化学指标的时空变化[J]. *水土保持学报*, 2012, 26(3): 253-259.
ZHOU Fuli, LI Tingyong, CHEN Hongli, PENG Lingli, LI Junyun, DAI Biao. Spacial and temporal variation of hydrogeochemical indices of the cave water in Furong cave, Chongqing[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(3): 253-259.
- [38] Li J Y, Li T Y. Seasonal and annual changes in soil/cave air pCO_2 and the $\delta^{13}C$ DIC of cave drip water in response to changes in temperature and rainfall[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 93: 94-101.
- [39] 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: 489-504.

- [40] Thraillkill J. Carbonate deposition in Carlsbad caverns[J]. *The Journal of Geology*, 1971, 79(6): 683-695.
- [41] Cabrol P, Coudray J. Climatic fluctuations influence the genesis and diagenesis of carbonate speleothems in southwestern France [J]. *National Speleological Society Bulletin*, 1982, 44(4): 112-117.
- [42] Li J Y, Li T Y, Shen C C, et al. Variations and significance of Mg/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a karst cave system in southwest China[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 596: 126140.
- [43] Spötl C, Unterwurzacher M, Mangini A, Mangini A. 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.
- [44] 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 1200–1100yrBP [J]. *Journal of Quaternary Science*, 2005, 20 (5).
- [45] Csoma A E, Goldstein R H, Pomar L. Pleistocene speleothems of Mallorca: implications for palaeoclimate and carbonate diagenesis in mixing zones[J]. *Sedimentology*, 2006, 53(1): 213-236.
- [46] Musgrove M L and Banner J L. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards aquifer, central Texas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(5): 1007-1020.
- [47] Rossi C, Lozano R P. Hydrochemical controls on aragonite versus calcite precipitation in cave dripwaters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 192: 70-96.
- [48] 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.
- [49] Mucci A, O'Neil J R, Kim S T, Hillaire-Marcel C. Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg^{2+} concentration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(19): 4704-4715.
- [50] Grossman E L, Ku T L. Aragonite-isotopic paleotemperature scale based on the benthic foraminifera *Hoeglundina elegans* [J], 1981, 13: 464.
- [51] Rubinson M, Clayton R N. Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33(8): 997-1002.
- [52] Mickler P J, Stern L A, Banner J L. Large kinetic isotope effects in modern speleothems[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2006, 118(1-2): 65-81.
- [53] Deininger M, Fohlmeister J, Scholz D, Mangini A. Isotope disequilibrium effects: The influence of evaporation and ventilation effects on the carbon and oxygen isotope composition of speleothems: A model approach[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 96(1): 57-79.
- [54] Feng W M, Casteel R C, Banner J L, Ayla Heinze-Fry. Oxygen isotope variations in rainfall, drip-water and speleothem calcite from a well-ventilated cave in Texas, USA: Assessing a new speleothem temperature proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 127: 233-250.
- [55] Chen C J, Huang R, Yuan D X, Zhang J, Cheng H, Ning Y F, Yu T L, Shen C C, Edwards R L, Long X Y, Wang T, Xiao S Y, Wu Y, Liu Z Q, Li T Y, Li J Y. Karst hydrological changes during the Late-Holocene in Southwestern China[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2021, 258: 106865.

Analysis of influencing factors on mineral morphology of active speleothem

——A case study of Furong cave in Chongqing

HUANG Yangyang^{1,2}, LI Tingyong³, XIAO Siya¹, CHEN Chaojun¹, HUANG Ran¹, WANG Tao¹,
WU Yao¹, XU Yuzhen¹, QIU Haiying¹, YANG Yan¹, LI Junyun^{1,2}

(1. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR/Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi 541004, China;

3. Yunnan Key Laboratory of Plateau Geographical Processes & Environmental Changes,
Faculty of Geography, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500, China)

Abstract Stalagmites, secondary mineral deposits forming in karst caves, record much paleo-climate and paleo-environment information. In stalagmites, the mineral forms of calcium carbonate are aragonite and calcite. It is considered that the properties of bedrock, discharge of drip water, pH, and the Mg/Ca ratios of drip water are the important factors affecting the crystal morphology. In addition, the changes of mineral morphology in stalagmites are thought to indicate the changes of paleo-climate and paleo-environment. At present, most studies focus on inferring the change of paleoclimate through the crystal morphology in stalagmites, while there are few studies on analyzing the mineral crystal morphology of active speleothem (AS) according to modern cave monitoring data. In this study, in order to collect active speleothem and drip water samples during 2017-2018, glass plates were placed under 3 drip

water sites (MP2, MP5, MP9) in Furong Cave located in Wulong District, Chongqing. The mineral crystal morphology of AS was identified by polarizing microscope. Systematic monitoring was performed on Mg/Ca ratios, pH, the discharge of drip water, the cave environment, as well as $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and Mg/Ca ratios of the active speleothem deposited on the front and back sides of glass plates. The results suggest that, (1) The mineral crystal morphology of active speleothem that deposit on both sides of glass plates at MP2 is calcite. There are calcite and aragonite-calcite mixture on the front side of glass plates at MP5 and MP9. However, aragonite-calcite crystals deposit on the back side of the glass plates, and there are more aragonites than those on the front sides. (2) The Mg/Ca ratios of drip water collected from MP2 is less than the ratios from MP5 and MP9, which indicates that the Mg/Ca ratio of drip water is an important factor affecting the mineral morphology of active speleothem. And the effect of pH values of drip water on AS mineral crystal morphology is different at different drip sites. (3) Regardless of the front or back side of glass plates, the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of AS mixed with aragonite-calcite are more positive than the calcite-dominated AS, which suggests that changes in the AS mineral morphology will lead to changes in $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. The systematic monitoring and analysis in Furong Cave show that the mineral form of AS is closely related to the surface environment and the karst hydrogeological conditions in the upper part of the cave, and it has been verified that the mineral form of AS in caves has important influence on the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of stalagmites.

Key words drip water, active speleothem, calcite, aragonite, Mg/Ca

(编辑 张玲)