

doi: 10.12029/gc20220309

杜磊, 文华国, 罗连超, 董俊玲, 温龙斌, 游雅贤, 王启宇. 2022. 陆地热泉钙华: 重建古气候历史信息重要载体[J]. 中国地质, 49(3): 802–821.
Du Lei, Wen Huaguo, Luo Lianchao, Dong Junling, Wen Longbin, You Yaxian, Wang Qiyu. 2022. Terrestrial hot–Spring travertine: An important window into paleoclimate reconstruction [J]. Geology in China, 49(3): 802–821(in Chinese with English abstract).

陆地热泉钙华: 重建古气候历史信息重要载体

杜磊^{1,2}, 文华国^{1,2}, 罗连超³, 董俊玲^{1,2}, 温龙斌^{1,2}, 游雅贤^{1,2}, 王启宇⁴

(1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学), 四川 成都 610059; 2. 成都理工大学沉积地质研究院, 四川 成都 610059; 3. 佛罗伦萨大学地球科学学院, 意大利 佛罗伦萨 50121; 4. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081)

摘要:【研究目的】陆地热泉钙华作为火山、地热区常见的陆相碳酸盐岩沉积物/岩被广泛用于恢复古环境,但其中可反映古气候信息的代用指标多受复杂外界条件变化控制,因此利用热泉钙华进行古气候信息提取有待深入研究。【研究方法】本文对当前热泉钙华在重建古气候信息方面的成功案例进行了总结,并梳理了与热泉钙华沉积相关的各类气候、非气候影响因素。【研究结果】研究认为针对热泉钙华进行古气候恢复代用指标的选取,目前较为可行的有C–O同位素、主微量元素,孢粉学数据由于孢粉保存的局限性,可作为佐证信息,配合其他气候代用指标来检验古气候意义的正确与否,同时需将热泉钙华中各项气候代用指标与生物地层学、冰芯、石笋等相对成熟的古气候研究手段进行对比,使各类古气候替代指标相互验证,从而更好的解读热泉钙华中古气候信息。【结论】利用热泉钙华中的各项气候代用指标进行可靠的古气候信息提取与恢复具有可行性。

关键词:热泉钙华;古气候;C–O同位素;主微量元素;孢粉学;水文和环境地质调查工程

创 新 点:本文梳理了国内外热泉钙华恢复古气候的成功案例,并探讨了针对热泉钙华进行古气候恢复研究存在的问题。

中图分类号:P532 文献标志码:A 文章编号:1000–3657(2022)03–0802–20

Terrestrial hot–spring travertine: An important window into paleoclimate reconstruction

DU Lei^{1,2}, WEN Huaguo^{1,2}, LUO Lianchao³, DONG Junling^{1,2},
WEN Longbin^{1,2}, YOU Yaxian^{1,2}, WANG Qiyu⁴

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation (Chengdu University of Technology), Chengdu 610059, Sichuan, China; 2. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 3. Department of Earth Sciences, University of Florence, Firenze 50121, Italy; 4. Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, Sichuan, China)

Abstract: This paper is the result of hydrogeological and environmental geological survey engineering.

收稿日期:2020–05–16; 改回日期:2020–07–05

基金项目:国家自然科学基金面上项目“准噶尔盆地乌尔禾地区二叠纪咸化湖盆热液喷流活动的比较沉积学研究”和“第四纪热泉钙华沉积–成岩特征及其古气候意义评价”(41572097, 4197021058)资助。

作者简介:杜磊,男,1993年生,硕士生,主要从事热水沉积学研究工作;E-mail: 1006517276@qq.com。

通讯作者:文华国,男,1979年生,博士,教授,主要研究方向为热水沉积学和储层沉积学;E-mail: wenhuaguo08@cdu.cn。

[Objective] Terrestrial hydrothermal spring travertine, as a common terrestrial carbonate sediment/rock in volcanic and geothermal areas, is widely used to restore paleoenvironment, but the proxy indicators that can reflect paleoclimate information are mostly controlled by complex external conditions. The extraction of paleoclimate information from hot spring travertine requires further research. **[Methods]** This paper summarizes the current successful cases of hydrothermal travertine in reconstructing paleoclimate information, and sorts out various climatic and non-climatic influencing factors related to the deposition of hydrothermal travertine. **[Results]** The authors believe that C-O isotopes, major and trace elements are more feasible for the selection of palaeoclimate restoration proxies for hydrothermal travertine. The palynological data can be used as corroborative information due to the limitation of sporopollen preservation, and can be used in conjunction with other climate proxies indicators to test whether the palaeoclimate significance is correct or not. At the same time, it is necessary to compare various climatic proxies in thermal spring travertine with relatively mature paleoclimate research methods such as biostratigraphy, ice cores, stalagmites, etc., so that various paleoclimate proxies can be verified with each other, so as to better obtain the information on the medieval climate of the hot spring travertine. **[Conclusion]** It is feasible to extract and restore reliable paleoclimate information by using various climatic proxies in hot spring travertine.

Key words: hot spring travertine; paleoclimate; C-O stable isotopes; major and trace elements; palynology; hydrogeological and environmental geological survey engineering

Highlights: This paper reviews the successful cases of hydrothermal travertine restoration of paleoclimate at home and abroad, and deeply discusses the problems existing in the study of paleoclimate restoration for hydrothermal travertine.

About the first author: DU Lei, male, born in 1993, master candidate, mainly engaged in the study of hydrothermal sedimentology; E-mail: 1006517276@qq.com.

About the corresponding author: WEN Huaguo, male, born in 1979, doctor, professor, mainly engaged in the study of hydrothermal sedimentology and reservoir sedimentology; E-mail: wenhuaguo08@cdut.cn.

Fund support: Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.41572097, No.4197021058).

1 引言

根据 CO₂ 来源不同, Pentecost and Viles (1994) 将钙华分为大气成因钙华(meteogene travertine), 又称表生钙华; 与热成因钙华(thermogene travertine), 又称内生钙华。前者主要形成于土壤来源 CO₂ 的脱气作用, 通常有较低 $\delta^{13}\text{C}$ 值($\delta^{13}\text{C}$ 多介于 $-11\text{‰} \sim 0$); 后者主要起因于来自深部地幔或变质成因 CO₂ 脱气, 通常有较高 $\delta^{13}\text{C}$ 值($\delta^{13}\text{C}$ 多介于 $-4\text{‰} \sim +8\text{‰}$) (Pentecost and Viles, 1994; Pentecost, 2005; Capezzuoli et al., 2014)。此外, 热成因钙华存在沉积过程中受生物因素控制较弱, 有较高沉积速率, 多形成较好的层状结构, 原生孔隙度较低, 生物含量较低, 矿物成分多为方解石、文石; 区别于热成因钙华, 大气成因钙华沉积过程可能受生物因素主控, 沉积速率较低, 原生孔隙度普遍较高, 多含有丰富的大型、微型植物和无脊椎动物残体, 矿物成分多为方解石(Capezzuoli et al., 2014)。热泉钙华(hot-spring travertine), 为沉淀于富含 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 热泉($\geq 20^\circ\text{C}$, 普遍 $\geq 30^\circ\text{C}$) 中的陆相碳酸盐沉积物/

沉积岩(Capezzuoli et al., 2014; 文华国等, 2018)。然而沉积热成因钙华的泉水并非都是热水。

热泉钙华的形成对环境敏感, 沉积速率普遍高。例如, 在印度尼西亚 Pancuran Pitu 的大型钙华丘, 日均沉积速率为 $0.43 \text{ mmol/cm}^2/\text{d}$ (Okumura et al., 2012), 因而用其进行古气候重建的分辨率可达年、季(Andrews et al., 2005), 这有利于对突发且持续的重大环境事件揭露, 克服了某些地质记录因分辨率过低造成的气候信号被平滑的问题(Mcdermott, 2004)。目前, 众多研究者都强调热泉钙华沉积与气候之间联系密切(De Filippis et al., 2012, 2013; Toker et al., 2015; Rodríguez-Berriguete et al., 2018)。如美国怀俄明州沉积的热泉钙华受到更新世冰川影响很大, 因为在寒冷条件下, 延伸广泛的冰冻环境通过堵塞水循环路径并改变水位差, 阻碍了地下热水的渗透。这种热水循环模式为热泉钙华沉积提供了良好的气候代理指标(Sturchio et al., 1994), 但仅存在于推测且并不适用于所有地区, 因为热泉钙华的沉积还受区域内构造活动等的广泛影响(Brogi, 2004; Brogi and Capezzuoli, 2009;

Brogi et al., 2012)。然而, Prado-Perez et al. (2013) 和 Toker et al. (2015) 的研究均指出热泉钙华反映古气候的替代指标(如 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$)能很好地指示气候变化,并推测热泉钙华是潜在的古气候档案。但是,热泉钙华中的气候替代指标(如 C-O 同位素)可能受沉积环境、微生物作用、成岩作用等多种因素的综合影响,利用热泉钙华来重建区域古气候仍存在未知性(文华国等, 2018)。因此,厘清热泉钙华代用指标的影响因素是古气候重建的基础。鉴于此,本文对热泉钙华在古气候重建方面的意义及其影响因素进行了综合阐述,为在火山地热区古气候重建提供指导。

2 热泉钙华古气候代用指标

古气候重建的关键在于适合的古气候指标选取与运用。目前利用热泉钙华恢复古气候主要基于 C-O 同位素和主、微量元素,少数采用年沉积速率(Kano et al., 2003; 刘再华等, 2006; 晏浩和刘再华, 2011)以及孢粉学(Bertini et al., 2013; Tchouatcha et al., 2016; Ricci et al., 2017)研究作为恢复古气候变化的方式。

在各项古气候指示代用指标中,以 C-O 同位素指标使用最为广泛(Sun et al., 2014; Toker et al., 2015; Falk et al., 2016; Teboul et al., 2016; Bisse et al., 2018; Parrish et al., 2018)。由于 CO_2 来源不同,利用热泉钙华进行古气候重建时,其代用指标(主要为钙华微层、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值)的指代意义也可能完全不同。前人研究表明,内生钙华 C 同位素组成主要受到幔源和碳酸盐岩供给 CO_2 比例的控制, O 同位素则受到大气降水和岩浆水比例的影响(Pentecost, 2005)。而表生钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要反映大气、土壤和植被的影响(Pentecost, 2005), $\delta^{18}\text{O}$ 值主要受碳酸盐矿物沉积时水体温度、水体 $\delta^{18}\text{O}$ 值以及蒸发导致的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化影响(Andrews, 2006)。热泉钙华多为内生钙华范畴,因此其 C-O 同位素也受到相同影响。

热泉钙华中主、微量元素含量主要受沉积水体温度和该元素在水中浓度的影响,而浓度主要源于降水对上部土壤的淋滤及地下水对母岩的溶解(胡欣欣等, 2008),因此热泉钙华中主、微量元素含量或比值可以指示沉积时水体的温度、降雨量或植被

等信息。

孢粉学则依据热泉钙华中遗留的孢粉记录来重建古植物区系,从而恢复第四纪主要气候环境变化信息(Ricci et al., 2015)。由此可见,将热泉钙华中各种代用指标的不同控制机理进行综合运用和比较,或许可以较准确地重建该地区古气候信息。

3 碳-氧同位素与古气候、古温度恢复

3.1 同位素与古气候恢复

3.1.1 热泉钙华 C-O 同位素来源及组成

热泉钙华中碳同位素组成主要来源于 CO_2 中 $\delta^{13}\text{C}$ 值影响,而 CO_2 来源主要来自大气($\delta^{13}\text{C} \approx -8\text{‰}$, Giustini et al., 2018)、土壤($\delta^{13}\text{C} < -20\text{‰}$, Cerling et al., 1991)、海相碳酸盐岩($\delta^{13}\text{C} = -1\text{‰} \sim +2\text{‰}$, Turi, 1986),以及地幔或岩浆释放的二氧化碳($\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰} \sim -8\text{‰}$, Cerling et al., 1991)。对于多数热泉钙华而言,其形成多与深部岩浆热源的存在相关,如云南腾冲地区热泉钙华 CO_2 主要来源于幔源 CO_2 ,但受不同地区地质条件差异的影响,碳酸盐岩与土壤都会或多或少提供部分 CO_2 (Luo et al., 2019)。热泉钙华中氧同位素组成则主要来自大气降水(Pentecost, 2015),其组成可解释以下信息:(1)热泉钙华方解石沉积过程中水温的变化;(2)通过沉积热泉钙华时水的同位素组成变化,进而反映大气降水同位素值的变化(O'Neil, 1969)。

热泉钙华 C-O 稳定同位素主要受其沉积流体 C-O 同位素组成的影响(Pentecost, 2015)。持续稳定的水热活动通常使得热泉钙华体在形成过程中,受到幔源 CO_2 和碳酸盐岩脱碳形成的 CO_2 的影响,岩浆水供给 H_2O 相对稳定,其流体 C-O 同位素组成变化受上述影响较小,而更多受控于土壤供给 CO_2 和大气降水供给 H_2O 的比例变化。恰恰这二者是受气候因素直接影响的,因为土壤供给 CO_2 与该地区植被类型及密度相关,大气降水供给的 H_2O 与该地区降雨量有关。例如干旱条件下植被生长受到阻碍;在较湿润气候条件下植物大量生长, $\delta^{13}\text{C}$ 会向负值偏移(Prado-Pérez et al., 2013)。而大气降水供给的 H_2O 与该地区降雨量有关。此外,热泉钙华 $\delta^{18}\text{O}_{\text{travertine}}$ 与流体温度也具有较强关系。假设 $\delta^{18}\text{O}_{\text{travertine}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 产生同位素分馏平衡,则 $\delta^{18}\text{O}_{\text{travertine}}$

可以直接反映当时流体的水温(O'Neil, 1969; Kim et al., 1997),而流体水温又在一定程度上受大气温度和大气降水量的影响,因此通过对C-O同位素数据的正确解读,是恢复古气候信息的关键。

3.1.2 热泉钙华C-O同位素组成的非气候影响因素

热泉钙华中C-O同位素除受气候变化影响外,还可能受沉积作用与环境因素影响,如水温、CO₂脱气作用、蒸发作用、流体滞留时间、沉积速率(Kele et al., 2008, 2011; Rodríguez-Berriguete et al., 2018)以及成岩作用(Andrews et al., 1993; Kele et al., 2008, 2011; Mohammadi et al., 2018)的影响。水温会通过影响热泉系统中O同位素交换的分馏系数从而直接造成热泉钙华和沉积流体中O同位素组成的差异(Kim and O'Neil, 1997; Kele et al., 2008, 2011, 2015)。通过Craig(1965)的热力学方程模拟可知,水温升高18℃可导致沉淀的方解石中 $\delta^{18}\text{O}$ 降低0.24‰。

在热泉沉积系统中,CO₂脱气和快速蒸发会使C-O同位素发生动力学平衡分馏(Kele et al., 2008, 2011),从而影响其同位素数据组成。CO₂脱气会导致沉积流体中¹²C优先逸散,使热泉钙华中富集¹³C(Fouke et al., 2001; Chafetz and Guidry, 2003; Kele et al., 2011)。Kele et al.(2008)年发现位于匈牙利Egerszalók的热泉钙华 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值从泉口到远端斜坡逐渐增加,研究表明主要是由于CO₂脱气和温度降低造成。在平衡动力学条件下,强烈的蒸发作用使热泉水中H₂¹⁶O分子被优先去除,而较重的H₂¹⁸O分子在水中富集(Gonfiantini et al., 1968; Friedman et al., 1970; Chafetz et al., 1991; Sharp, 2007),使形成的钙华出现高 $\delta^{18}\text{O}$ 现象(Pentecost, 2005)。

流体滞留时间对热泉钙华 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响主要源于 $\delta^{16}\text{O}$ 相对于 $\delta^{18}\text{O}$ 较高的蒸汽压力(Craig et al., 1963)。有野外数据表明在流体滞流时间较长的池水系统中,溶解性碳酸盐(HCO₃⁻)和H₂O之间可以实现氧同位素平衡(Yan et al., 2012)。而其对于热泉钙华C同位素的影响主要表现在长时间流体滞留会导致流体中溶解HCO₃⁻与大气中CO₂之间实现碳同位素平衡(Andrews et al., 1993)。

有研究表明沉积速率对热泉钙华中C-O同位素都具有影响,高沉积速率通过降低方解石与溶解无机碳(DIC)间的平衡常数并使系统偏离O同位素

平衡来影响碳酸盐沉积物的C-O同位素(Kele et al., 2011; Rodríguez-Berriguete et al., 2018)。另外Martin et al.(2019)的研究也表明方解石与水之间的O同位素分馏会受到方解石沉淀速率的影响,实验表明碳酸盐高沉积速率会使其 $\delta^{18}\text{O}$ 值降低。就内生钙华而言,由于内生钙华的沉积速率在暖湿季节低,而干冷季节高。因此,夏季较低的沉积速率会导致内生钙华 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏正,从而抵消部分因温度效应造成的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏负,冬季则正好相反(刘再华, 2014)。

有研究表明对于具有广泛(早期)成岩蚀变的热泉钙华,碳和氧稳定同位素数值似乎不受成岩作用的显著影响(Chafetz and Guidry, 2003; Doran et al., 2015; Claes et al., 2017)。然而近期研究表明成岩作用对热泉钙华影响主要表现在成岩产物(如胶结物)与原始沉淀矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 差异(Mohammadi et al., 2020)。由于成岩过程中不同期次或成分的成岩胶结物、有机组分等存在或矿物转化作用的发生,对于热泉钙华,C-O同位素组成在经历成岩作用改造后都有不同程度改变,而且其成岩作用(尤其是早期成岩作用)发生较早,因此不管是现代正在发生沉积的热泉钙华还是热泉古钙华沉积都经历了一定程度改造(De Boever et al., 2017)。不同时期的泥晶化作用、新生变形作用、胶结作用等,能改造热泉钙华原始沉淀矿物并形成次生矿物,继而影响并改变反映古气候记录的地球化学信息(De Boever et al., 2017)。例如, Filippis et al.(2013)在研究意大利Tivoli高原钙华时讨论了上层较新钙华与下层较老的致密钙华在氧同位素组成上存在差异的原因(上覆Testina层钙华 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于-4.5‰~-4.0‰;下伏层钙华 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于-7.18‰~-4.76‰),认为Testina层同位素可以代表未受强烈成岩作用改造的钙华;而下层紧密的钙华部分是后期受到成岩蚀变的改造。这种变化可能是由沉积过程中温度改变或不同来源的沉淀水引起的(De Filippis et al., 2013)。另外在土耳其Kocabas地区更新世热泉钙华在任何一个剖面上氧同位素变化值都不超过4‰。如果以成岩作用(文石-方解石的矿物转化作用)对中国江西神农洞洞穴沉积物O同位素的改变值(0.85‰±0.29‰)为参考标准(Zhang et al., 2014),那么这种接近1‰的改变很可能导致古气候分析不准确,甚至获得完全

相反的信息。

3.1.3 热泉钙华C-O同位素恢复古气候研究进展

近期的研究显示热泉钙华形成及其C-O同位素组成与气候存在一定的变化关系。例如通过对土耳其西南部Denizli地区热泉钙华的稳定碳、氧同位素数据研究并结合放射性定年结果表明:该剖面中发育的层状钙华和上覆泡沫状钙华样品有较低 $\delta^{18}\text{O}$ 值,且将剖面中三处明显的 $\delta^{18}\text{O}$ 值下降趋势结合测年数据比较,认为这可能与沉积时期气候变冷有关。另外在该剖面中发育的芦苇相钙华样品 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值较高,且在这种岩相中含有丰富的稻草类植物和腹足类动物,代表在这一时期为气候暖期,或是由于气候变暖形成的浅水池环境(图1, Toker et al., 2015)。

再如Prado-pérez et al. (2013)通过对西班牙东南部地区Guadix盆地766个内生钙华样品的C-O同位素特征分析并进行U/Th测年,建立起 $\delta^{18}\text{O}$ 值、 $\delta^{13}\text{C}$ 值与时间的关系,并结合冰芯同位素数据进行比较,全面重建了该地区219~5 ka以来古气候环境(图2)。并通过利用 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线降低划分出气候由

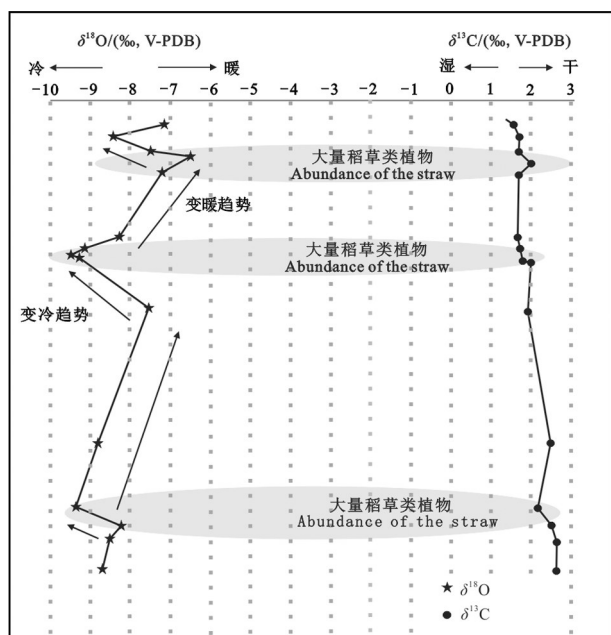


图1 土耳其西南部Denizli地区热泉钙华C和O同位素曲线
(据Toker et al., 2015修改)

Fig.1 C and O isotope curves of hot spring travertine, Denizli, southwestern Turkey(modified from Toker et al., 2015)

暖到冷,通过 $\delta^{13}\text{C}$ 曲线升高划分出气候由潮湿到干旱,从而区分出12个气候时期和四种气候场景(图3):(I)以高温度和低湿度为特征的气候场景;(II)由冰川时期组成的更潮湿气候环境(寒冷和潮湿场景);(III)出现显著的植被覆盖的间冰期,温暖、湿润环境场景;(IV)冰川时期,相对湿度较小的冷期和干旱期场景。研究结果与在低纬度地区进行的其他古气候研究结论一致。这一研究数据充分表明内生热泉钙华具有极好的古气候重建能力。

3.2 同位素地球化学与古温度恢复

热泉钙华沉积的古水温可能与气候存在联系,一定程度上能反映气候的冷暖变化或降雨量变化。近年来在古气候研究中,地球化学记录在古温度定量恢复研究中的应用,极大增强了人们对全球气候变化的了解。因此利用古温度定量恢复建立古气候代用指标与古气候之间的函数关系,丰富了气候变化的研究内容,对重建年至百万年的历史时期气候发挥了重要作用(蓝先洪,2003)。

3.2.1 传统 $\delta^{18}\text{O}$ 温度计

自Urey于1947年建立同位素分馏的理论基础(他发现碳酸盐在水中沉淀时的温度会导致碳酸盐岩的同位素比值发生变化,当碳酸盐岩与水体达到氧同位素平衡时,如果盐度一定,碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 随温度的升高而降低)(Urey, 1947)以来,陆相碳酸盐矿物中氧同位素比值($\delta^{18}\text{O}$)如洞穴堆积物(Hendy, 1971; Harmon et al., 1978; Desmarchelier et al., 2000; Mickler et al., 2004; Cruz et al., 2005)和冷水钙华/热泉钙华(Matsuoka et al., 2001; Andrews et al., 2005; Andrews, 2006; O'Brien et al., 2006; Liu et al., 2006; Kano, 2007; Lojen et al., 2009; Brasier et al., 2010; Rodriguez-berriguete et al., 2018)被广泛用作古气候研究的有力工具。即如果碳酸盐矿物和原始沉积流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值已知,则可以根据氧同位素平衡分馏($1000\ln\alpha_{\text{clacite-water}}$)与平衡条件下温度的负相关关系来估算沉积温度(Yan et al., 2012)。

热泉钙华古温度计算主要基于沉积水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和沉积方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。方解石中 $\delta^{18}\text{O}$ 值由沉积水温度和原始沉积流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值决定,前提是沉积发生在同位素平衡分馏条件下(McCrea, 1950; Kim and O'Neil, 1997)。然而由于动力学同位素效应(如较高 CO_2 脱气或高沉淀速率),前人研究发现在碳酸

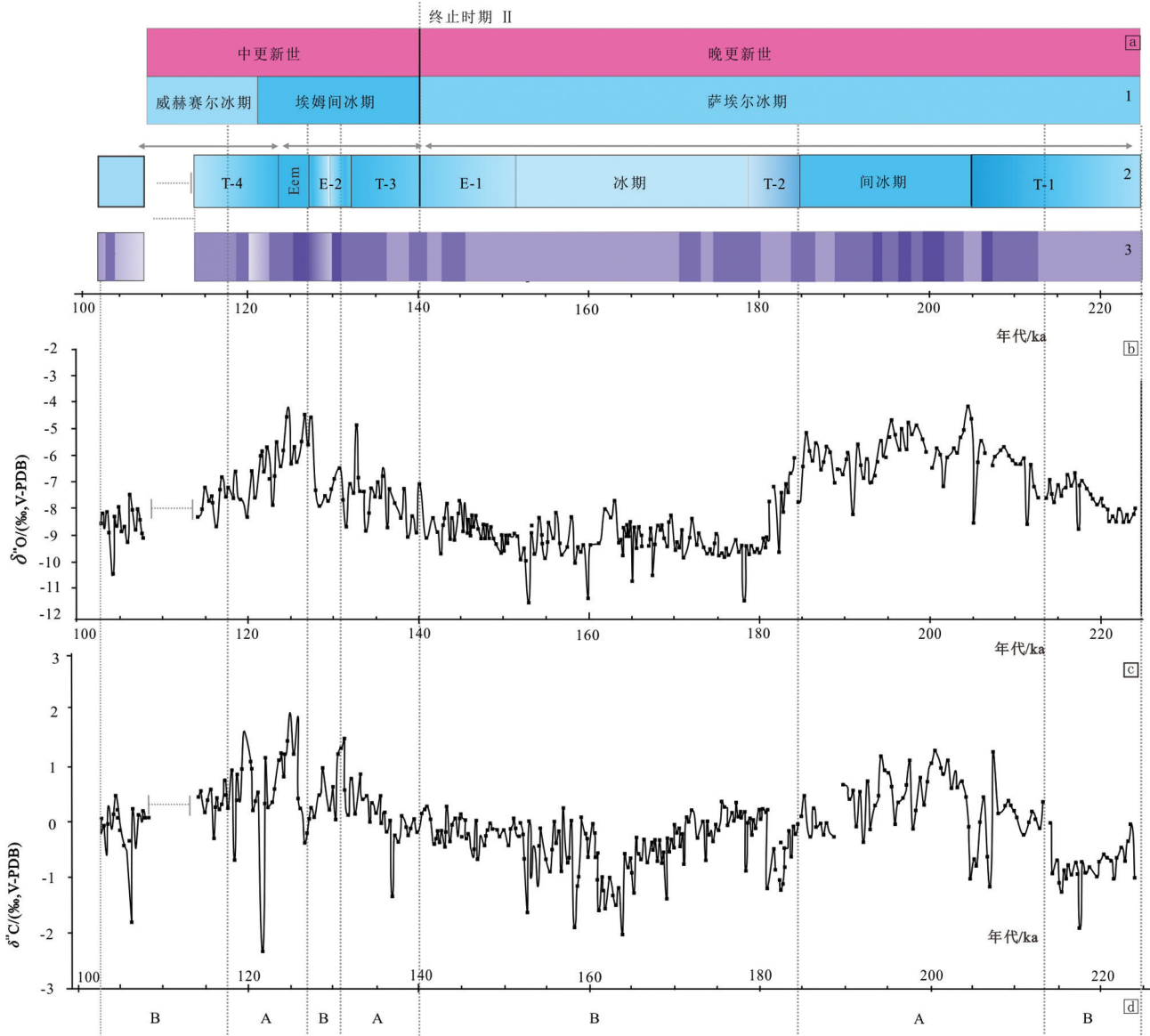


图2 西班牙 Guadix-Baza 盆地钙华上部地层 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 数据综合解释(据 Prado-Pérez et al., 2013 修改)
 a1—年代地层学信息;a2—钙华上部地层确定的主要冰期和间冰期;浅蓝色表示冰期,深蓝色表示间冰期;a3—估算的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录中 $\delta^{13}\text{C}$ 的贡献;
 b— $\delta^{18}\text{O}$ 曲线记录;c— $\delta^{13}\text{C}$ 曲线记录;d—钙华上部地层中确定的主要气候幕;A—以温暖、干燥气候为主要特征的气候场景;B—以寒冷、潮湿气候为主要特征的气候场景

Fig.2 Interpretation of integrated $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of travertine (Upper Unit) in the Guadix-Baza basin, Spain (modified from Prado-Pérez et al., 2013)

a1-Chronostratigraphy; a2-The main glacial and interglacial periods identified in the travertine Upper Unit, where light blue indicates glacial age and dark blue indicates interglacial age; a3-Estimated $\delta^{13}\text{C}$ contribution from the $\delta^{13}\text{C}$ record. b-Recorded $\delta^{18}\text{O}$ values; c-Recorded $\delta^{13}\text{C}$ values; d-Major climatic episodes identified in the travertine Upper Unit, where A indicates episodes characterised by a warm and dry climate while B indicates episodes characterised by a cold and humid climate

盐岩沉积系统中,不平衡分馏占主导地位 (Friedman et al., 1970; Gonfiantini et al., 1970; Fouke et al., 2001; Coplen et al., 2007; Kele et al., 2008; Demény et al., 2010; Kele et al., 2015)。但是利用洞穴沉积物和冷水钙华等测试建立的O同位

素数据却能较好地反映古气候,因此不可否认的是虽然多数碳酸盐矿物的沉积脱离同位素平衡 (Daëron et al., 2019),但其数据仍然是可信且有指导意义的。因此,沉积古水温的恢复在区域古气候重建研究中是有一定必要的。

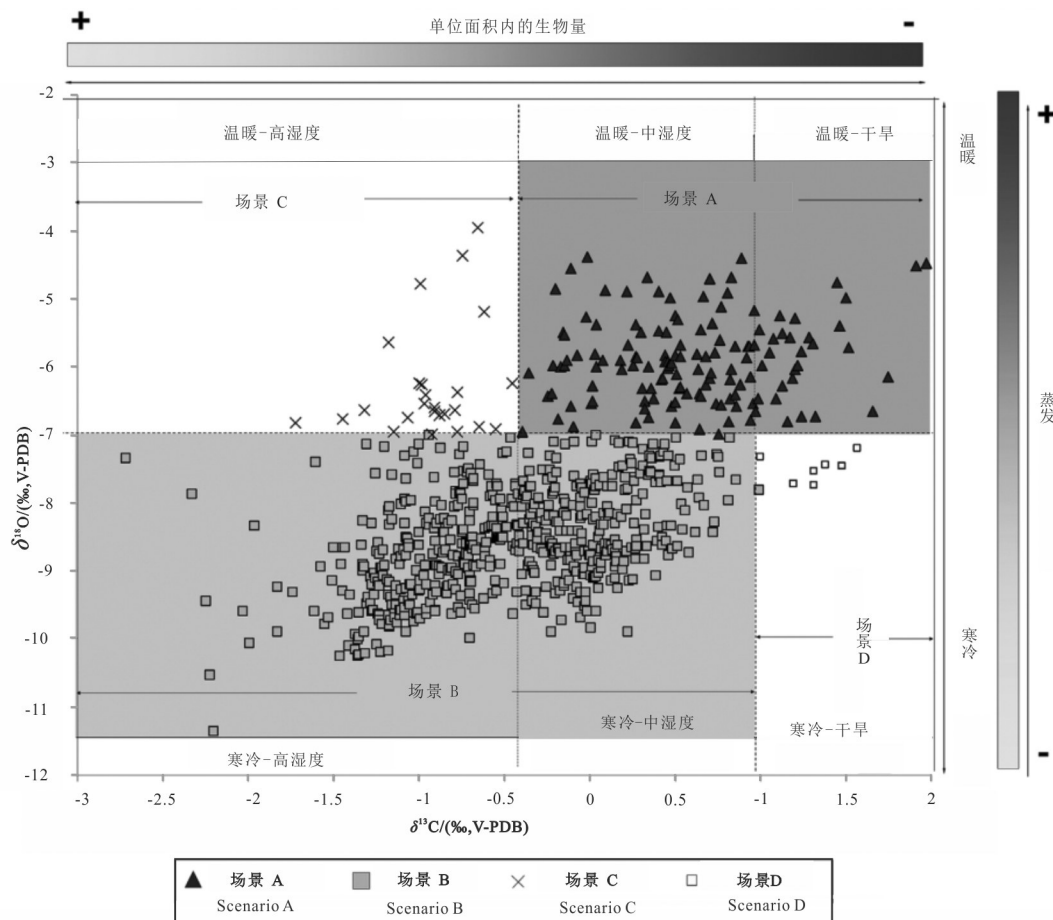


图3 西班牙 Alicún de las Torres 钙华碳氧同位素变化代表的气候场景与古气候意义(据 Prado-Pérez et al.,2013 修改)

图中 X 轴和 Y 轴分别表示 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值的古气候含义

Fig.3 Climatic scenarios and palaeoclimatic implications as deduced by changes in carbon and oxygen isotopes in the travertine layer, Alicún de las Torres in Spain(modified from Prado-Pérez et al.,2013)

X- and Y-axes show the values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$, respectively

目前而言,利用碳酸盐岩氧同位素计算方解石沉淀过程中水温的计算方程众多(Friedman and O'Neil,1977; Hałas and Wołacewicz, 1986; Hays and Grossman, 1991; Coplen et al., 2007; Affek and Zaarur, 2014; Kele et al., 2015)。然而,这些方程都有一定局限性。例如,一些方程以相对低温沉积环境为计算基础(通常 $T < 50^\circ\text{C}$),高温数据来源于推测,且相对缺乏二氧化碳脱气和高沉淀速率的影响(Hays and Grossman, 1991)。在温泉系统中, CO_2 脱气速度与沉淀率通常很高,并可能导致产生动力学同位素效应(Kele et al., 2011),这将导致古温度计算中有 $8\sim 9^\circ\text{C}$ 的差异(Kele et al., 2008, 2011)。Affek and Zaarur(2014)进行的沉淀实验($7\sim 69^\circ\text{C}$)也证实了 CO_2 脱气对方解石沉淀氧同位素组成的巨

大影响。Kele et al.(2015)年推导的方程由现代钙华采集的样品中获得,这些钙华在广泛的温度范围($6\sim 95^\circ\text{C}$)下形成,它们的计算温度与实测温度非常接近。因此,该方程可以减少温泉系统中的脱气和蒸发对计算温度的影响。

为对比各公式在中-高温热泉中的适用性,本文利用云南腾冲地区现代热泉钙华计算其水温,并将结果与实测现代热泉水温进行对比。此次研究分别选用 Friedman and O'Neil (1977)、Hays and Grossman (1991)、Kim and O'Neil (1997)、Coplen (2007)、Affek and Zaarur(2014)和 Kele et al. (2015)的经验方程(表1),计算得到 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、和 T_6 (表2)。不同经验公式间计算结果对比显示,各公式得到的温度数据存在一定差异,以得到的 T_4 、 T_5 、

表1 常用碳酸盐岩氧同位素恢复古温度方程

Table 1 common oxygen isotopic thermometers used in carbonate systems

古温度计算方程	作者	说明
$1000 \ln \alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = 17 \frac{10^3}{T} - 26$	Kele et al.,2015	
$1000 \ln \alpha^{18} = \frac{(15.63 \pm 0.99) \times 10^3}{T} - (23.29 \pm 3.30)$	Affek and Zaarur,2014	
$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = \frac{17.4 \times 10^3}{T} - 28.6$	Coplen,2007	适用于低温(T<50°C) 碳酸盐岩
$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = \frac{18.03 \times 10^3}{T^2} - 32.42$	Kim and O'Neil,1997	
$T = 15.7 - 4.36(\delta^{18}O_{\text{calcite}} - \delta^{18}O_{\text{water}}) + 0.12(\delta^{18}O_{\text{calcite}} - \delta^{18}O_{\text{water}})^2$	Hays and Grossman,1991	适用于低温(T<50°C) 碳酸盐岩
$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = \frac{2.78 \times 10^6}{T^2} - 2.89$	Friedman and O'Neil,1977	

和 T_0 钙华沉积温度更接近实测水温。其中,石墙-S1 热泉计算温度与实际水温差异最大,可能由于石墙-S1 古钙华 $\delta^{18}O_{\text{water}}$ 值的测试结果存在偏差,导致其古水温计算结果均偏低。总体而言,由于 Kele et al.(2015)的经验方程获取基于大量 6~95°C 的现代热泉,能有效规避或降低温度、CO₂脱气、蒸发作用等对计算结果的影响,且利用该经验方程获取的结果与真实水温较其他公式更接近,可能表明该方程更具实用性。

3.2.2 团簇同位素温度计

然而利用以上传统方式获得的碳酸盐矿物生长温度,必须确定碳酸盐矿物和其流体之间 $\delta^{18}O$ 的

分馏系数 α 。虽然碳酸盐矿物 $\delta^{18}O$ 可以通过磷酸法测试获得(McCrea, 1950),但对于古钙华,其沉淀流体的 $\delta^{18}O$ 值往往无从得知,这将成为制约传统氧同位素温度计测温的关键(李平等,2017)。

与传统氧同位素温度计不同的是,碳酸盐团簇同位素温度计利用矿物中 ¹³C¹⁸O¹⁶O 的丰度对温度具有敏感性,而与矿物的全岩同位素以及矿物形成时期的流体性质无关,因此利用矿物晶格中的 ¹³C-¹⁸O 键的相对丰度(团簇同位素 Δ_{47})的测定来获得矿物生长的古温度,反过来还可确定矿物生长流体的 $\delta^{18}O$ 值(Eiler, 2007)。这就解决了传统氧同位素温度计受生长流体(沉积水) $\delta^{18}O$ 制约的问题。因此,

表2 腾冲古钙华水温计算结果与现代热泉水温比较

Table 2 Comparison of the calculations of ancient travertine versus modern water temperatures in Tengchong

泉名	样品号	$\delta^{18}O_{\text{calcite}}/$ ‰ (V-PBD)	$\delta^{18}O_{\text{water}}/$ ‰ (V-SMOW)	$T_1/(^{\circ}\text{C})$	$T_2/(^{\circ}\text{C})$	$T_3/(^{\circ}\text{C})$	$T_4/(^{\circ}\text{C})$	$T_5/(^{\circ}\text{C})$	$T_6/(^{\circ}\text{C})$	实测水温/($^{\circ}\text{C}$)
热水塘	RST3-S01	-20.045	-9.58	76.73	74.47	71.99	86.21	90.81	85.15	90.00
石墙-S1	1	-18.62	-10.97	56.60	56.08	54.09	66.18	68.18	67.7	82.50
	2	-18.7		57.13	56.57	54.58	66.72	68.79	68.2	
	3	-18.22		54.00	53.62	51.69	63.51	65.18	65.3	
	10	-18.08		53.11	52.77	50.86	62.58	64.15	64.5	
石墙-S2	4	-17.08	-10.81	47.89	47.75	45.95	57.13	58.05	59.7	56.60
	5	-18.33		55.74	55.27	53.30	65.30	67.19	66.9	
	6	-18.57		57.32	56.76	54.75	66.92	69.01	68.3	
	7	-18.76		58.58	57.95	55.91	68.21	70.46	69.5	
	8	-18.79		58.78	58.13	56.09	68.42	70.69	69.7	
9	-18.43	56.39	55.89	53.90	65.97	67.95	67.5			
供销社	gongxiaoshe	-20.91	-10.75	74.43	72.37	70.01	83.99	88.28	83.2	73.00
竹园	zhuyuan	-20.91	-11.35	69.94	68.33	66.09	79.59	83.30	79.4	84.00

注:石墙样品数据源于 Jones and Peng(2016);供销社和竹园样品数据源于 Jones and Peng(2014)。

目前团簇同位素测温被广泛应用于古温度重建 (Meckler et al., 2009; Eiler, 2011; Dennis et al., 2013; Wang et al., 2016; Kele et al., 2015)。

在获得正确的 Δ_{47} 之后, 可利用 Δ_{47} 和温度的标定关系来获得温度。目前, 主要依靠实验法和理论计算来建立 Δ_{47} 与温度的标定关系。Ghosh et al. (2006) 最早利用天然形成和实验室合成的无机方解石建立了温度在 1~50°C 的标定关系 (式 1)。Dennis and Scharg (2010) 随后利用被动脱气沉淀方解石的方法, 测定了沉淀物的 Δ_{47} 值, 建立了温度在 5.5~77°C 的标定关系 (式 2), 使得温度的适用范围更广。Kluge et al. (2015) 利用过饱和 CaCO_3 溶液脱气方法以及 CaCl_2 和 NaHCO_3 溶液混合的方法合成方解石, 建立了适用温度在 20 ~ 250°C 的温度标定关系 (式 3), 使得对相对高温碳酸盐的标定成为可能。

$$\Delta_{47}=0.0592 \times 10^6 \times T^{-2}-0.02 \quad (1)$$

$$\Delta_{47}=0.0337 \times 10^6 \times T^{-2}+0.247 \quad (2)$$

$$\Delta_{47}=0.98 \times (-3.407 \times 10^9 \times T^{-4}+2.365) \times 10^7 \times T^{-3}-2.607 \times 10^3 \times T^{-2}-5.88 \times T^{-1}+0.293 \quad (3)$$

Kele et al. (2015) 最近研究了天然温泉中混合沉积方解石与文石的钙华样品, 以及一个洞穴碳酸盐岩样品的氧同位素和团簇同位素。样品具有广泛的沉积温度和 pH 值范围, 不同矿物学组成以及沉积环境和来自不同地区的不同沉积速率的钙华数据显示, 矿物和沉积水之间的氧同位素分馏符合 Tremaine et al. (2011) 和 Kele et al. (2015) 推导的公式关系。方解石-水和文石-水的氧同位素分馏没有显著差异, 表明 Δ_{47} 数据与温度呈良好的相关性 ($R^2 > 0.96$), 其方程为:

$$\Delta_{47}=(0.044 \pm 0.005 \times 10^{-6})/T^2+(0.205+0.047) \quad (4)$$

$\Delta_{47}-T$ 相关性很强 ($R^2 = 0.96$), 表明温度是碳酸盐岩 Δ_{47} 的主要影响因素, 其他因素 (如 pH 值、矿物学、沉淀速率) 对碳酸盐岩的 Δ_{47} 没有或只有很小影响。因此, 基于对意大利中部热泉钙华经验性方程确定的方解石-水的氧同位素分馏因子, 可以确信团簇同位素可以有效地恢复热泉钙华沉积时期的沉积温度。

4 主、微量元素与古气候恢复

4.1 主、微量元素的古气候意义

主、微量元素的含量、组合形式及其比值关系

一定程度上受到沉积环境、气候背景的控制, 使这些元素与周围物理化学条件间保持复杂的地球化学平衡, 这就为利用沉积物主微量元素变化重建古气候、古环境提供了科学依据 (梁文君等, 2015)。热水钙华中元素的分配一方面取决于元素本身的物理化学性质, 如水温 (晏浩等, 2011), 另一方面受到古气候、古环境的影响。因为热泉钙华沉积时可以保留继承自母液流体的地球化学特征, 因此被认为是重建古气候和古流体特征的有利对象 (Kokh et al., 2015)。例如, 水中的 Mg^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 可以取代方解石晶格中的 Ca^{2+} , 硫酸盐阴离子 (SO_4^{2-}) 也可以取代碳酸盐中的碳酸根离子 (CO_3^{2-})。若方解石沉淀速率增加一个数量级时, K_{Sr} 也增加约 10% (Tesoriero and Pankow, 1996; Huang and Fairchild, 2001), 均表明水中元素含量间接影响其在钙华中的含量。此外, 主微量元素的比值变化, 如 Mg/Sr 、 Mg/Ca 、 Sr/Ca 、 Sr/Ba 等以及稀土元素 (REE) 分布规律也可以在一定程度上指示古气候古环境的演化历程 (闫佳贤, 2012; 覃建勋等, 2014; 付雷等, 2019)。

由于热水钙华仍属碳酸盐岩的一种, 因此可借鉴前人对石笋和表生钙华的相关研究机理来探讨热水钙华沉积时水温及古气候变化。Katz (1973) 和 Mucci et al. (1990) 早期研究表明, 25 ~ 90°C 条件下, Mg 元素在流水和沉积方解石中含量的分配系数受温度影响, 且二者呈正相关, 温度上升 Mg 元素含量升高, 因此可利用 Mg 元素含量的高低来判断沉积温度升降。Sr 作为比较稳定的元素多呈离子状态赋存, 在岩溶作用过程中形成可溶性重碳酸盐进入水溶液, 水溶液中的重碳酸盐又通过 CO_2 脱气产生沉淀 (覃建勋等, 2014)。室内实验研究表明, Sr 离子沉积速率几乎不受温度和离子浓度变化影响, 但可能取决于方解石沉淀速率 (Pingitore et al., 1986; Huang and Fairchild, 2001), 且呈正相关 (Lorens, 1981), 因此利用 Sr 元素含量来校正 Mg 元素在初始溶液中的变化, 即 Mg/Sr 的比值可反映碳酸钙沉积时的温度变化: Mg/Sr 比值升高, 指示沉积温度升高 (黄俊华等, 2002; 马志邦等, 2002)。

Roberts et al. (1998) 进行洞穴沉积物研究时发现, Mg/Ca 比值除受温度影响外还受岩溶水在母岩中滞留时间的影响, 因岩溶水滞留时间与降雨量有

关,当降雨充沛时Mg/Ca比值减小;干旱时期Mg/Ca比值增大。这一结论在随后针对英国全新世表生钙华的研究中也得到验证,Mg/Ca与沉积温度呈正相关、与降雨量呈负相关(Garnet et al.,2000;Huang and Fairchild, 2001)。

但付雷等(2019)对青海冰凌山热成因钙华(内生钙华)中主微量元素与古气候关系进行研究时却得出结论,认为Mg/Ca和Mg/Sr比值与古降水量呈正相关。分析表明强降雨过程会携带地表大量含Mg黏土矿物进入水体并随内生钙华沉积,使得其中Mg/Ca、Mg/Sr等元素比值在暴雨期间出现峰值,因此表现出Mg/Ca、Mg/Sr比值随降水量增加而升高的现象。

此外,Verheyden et al.(2000)对比利时石笋研究发现,受长期渗流水滞留影响而升高的Sr/Ca比值可反映外界较湿润的气候条件;Fairchild et al.(2000, 2006, 2009)也证实碳酸盐矿物前期沉淀会使渗流水中Sr/Ca比值升高,而这种前期沉淀亦反映渗流水滞留时间变化,从而反映外界干湿条件变化。Ihlenfeld et al.(2003)对澳大利亚14处现代表生钙华研究发现主微量元素数据与C-O同位素数据之间有较好相关性,由此开始相关学者重新注重钙华中主微量元素与古气候信息的意义。覃建勋等(2014)在探究中国西藏荣玛温泉钙华主微量元素与古气候意义的研究中取得了一定进展:研究发现温泉钙华中Sr/Ca与Sr/Ba比值同样受降雨量影响,主要表现为比值降低则降雨量升高(图4)。

与石笋或表生钙华类似,热泉钙华中主微量元素的积累主要来源于上覆土壤及灰岩的溶解物。从现阶段研究来看,热泉钙华中的主微量元素比值可能主要取决于水体中元素含量的影响。由于热泉钙华沉积时水的温度主要受控于地下热源,在年度范围内热泉水温度相对恒定,因此通过热泉钙华中Mg/Ca、Mg/Sr、Sr/Ca、Sr/Ba等比值的变化或许可以较准确地推测过去降雨量的变化趋势以及气候的干湿,但具体数据的解读仍需要配合其他代用指标共同比较使用。

稀土元素指元素周期表中原子序数为57至71的15个元素,即镧系元素,用REE表示。一般分为两组,即轻稀土(LREE):La(57)~Eu(63)和重稀土(HREE):Gd(64)~Lu(71)(任耀武,1998)。稀土元

素具有相似的地球化学性质,并且在流体溶滤、运移、再沉积过程中不易迁移,在地质过程中整体出现,因此可以作为重要的物源示踪剂(关秀宇,2010;陈雷等,2011)。加之纯净的碳酸盐岩中不富集稀土元素,其组成主要取决于外来碎屑组分。因此,若在热泉钙华沉积期间不断有外来陆源碎屑物质(如上覆土壤等)参与沉积,利用热泉钙华中稀土元素总量与季风、流水等强弱呈正比的特点,可间接指示沉积期季风或气候干湿、冷暖的变化特征。付雷等(2019)将青海冰凌山内生钙华的稀土元素总量曲线与该地区孢粉图谱相对应,并结合测年数据对比发现,在万年尺度下利用内生钙华中的稀有元素总量重建古气温方法可行,且稀土元素总量与古气温呈负相关关系。

4.2 主、微量元素含量的非气候影响因素

在热泉钙华系统中,Minissell et al.(2002)曾指出由于地下循环热水与三叠纪含蒸发岩的碳酸盐岩相互作用,而导致热泉中Sr离子和 SO_4^{2-} 的浓度升高。Minissale(2004)研究又发现热泉钙华中 Sr^{2+} 和 S^{2-} 的递增与热泉水温度以及富Sr灰岩内部水文循环通道的长度和深度有关,因此热泉钙华中Sr的含量可能携带了有关沉积热水来源的重要地球化学信息。Teboul et al.(2016)也通过利用Ba和Sr含量作为地球化学示踪剂来确定热泉和冷泉钙华的母岩来源,证实冷、热泉钙华中主微量元素含量与原岩种类或含量有关,并与地表非热液或地下热液水文地质系统有关。另外早期研究也表明热泉钙华沉积水中的元素浓度会随空间(即流动路径)和时间变化而变化。如在热泉钙华沉积的活跃环境中, Sr^{2+} 的浓度会从泉口向下游逐渐减少(Fouke et al., 2001)。除了这两个控制因素外,元素分布还可能受到成岩作用的影响。这些因素的叠加可能导致元素数据解读变得更加复杂。

综上所述,对于深层地下水出露地表沉积的热泉钙华,由于水体温度受周围环境温度影响变化幅度相对稳定,而受深部地质构造和深部热源影响的水源与水温相对稳定。因此沉积的热泉钙华中主微量元素含量可能会因受到局部地区降水影响而发生改变。但在元素含量出现异常的历史时期发生改变的主控因素究竟是水温、水文循环路径或是外来碎屑物质的加入均还有待进行更深入研究

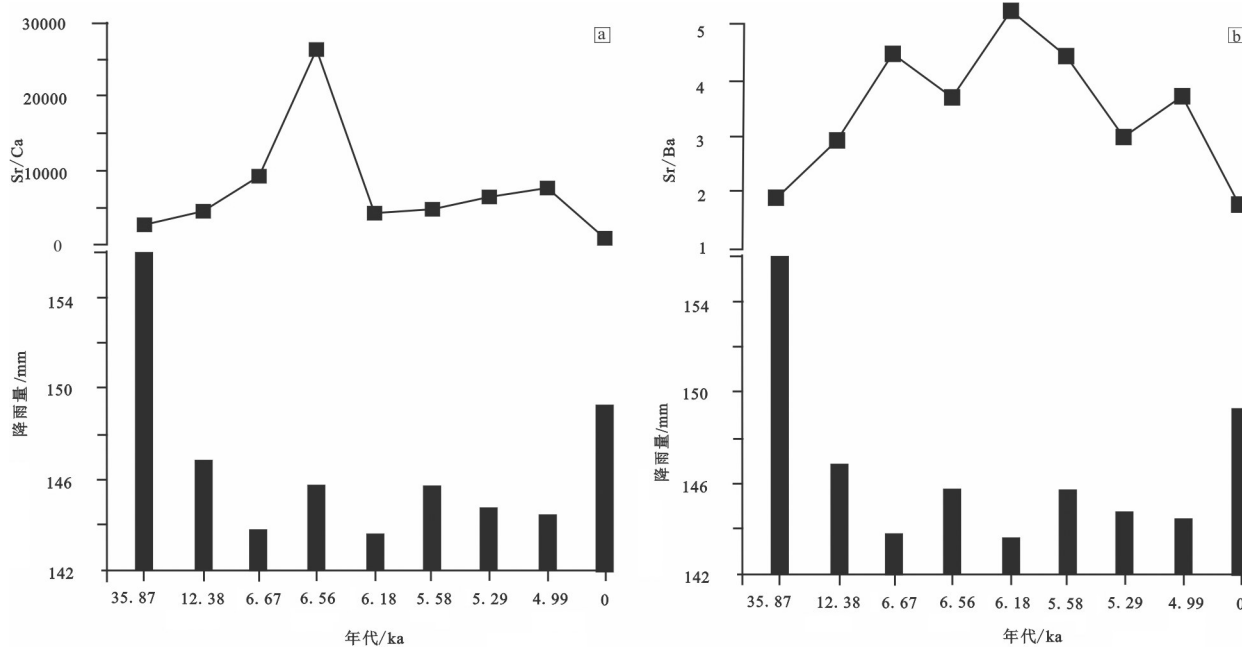


图4 荣玛钙华 Sr/Ca、Sr/Ba 比值与降雨量变化趋势图(据覃建勋等,2014 修改)

a—荣玛钙华 Sr/Ca 与降雨量变化趋势图; b—荣玛钙华 Sr/Ba 与降雨量变化趋势图

Fig.4 Variations in Sr/Ca and Sr/Ba in travertines and rainfall at Rongma(modified from Qin et al.,2014)

a—Variation in Sr/Ca in travertines and rainfall in Rongma; b—Variation in Sr/Ba in travertines and rainfall at Rongma

进行区分,各类元素比值所反映的气候变化信号强弱也有待定量分析和对比。

5 孢粉学恢复古气候

孢粉是植物的孢子和花粉,作为植物体的繁殖器官(赵徐等,2010),具有耐酸碱、耐高温、抗氧化、抗腐蚀及易保存等特性,是探讨古气候和古环境最直接、最可信的代用指标之一,对于正确认识和恢复过去气候及古环境变化具有重要的指示作用(范淑贤等,2002;朱大岗等,2006;张英芳和姜均伟,2010;张国富等,2019;徐增连等,2021)。不同植物的孢粉具有特定的外壁结构和萌发器官,可根据孢粉壁的形态特征追溯其母体植物,从而通过孢粉组合反映一个地区的植被面貌、群落组成。而植物的生长与特定气候相关,地表植被的发育也直接受气候条件影响,因此可以根据现代植物群生长的气候环境推断植物群过去生长时期的气候条件和地理环境(吉利明,1994)。目前国内外通过孢粉学定量重建古气候的方法均在根本上遵循均变论和将今论古的原则,根据其原理不同基本分为三类:(1)指示物种法(The Indicator-species Approach)及其衍生的共生气候范围法(The Mutual Climate Range Method),如气候区间法

(Climate Amplitude Method)以及共存分析法(Coexistence Approach);(2)集合法(The Assemblage Approach),如响应曲面法(Response Surface Method)以及现代类比法(Modern Analogue Method);(3)多元校正函数法(The Multivariate Calibration-Function Approach),如转换函数法(Transfer Function Method)(Birks et al.,2010;李秦,2018)。

化石孢粉记录通常报道于陆相沉积环境,尤其是来自湖泊沉积物中富含有机质的黏土地层。由于具有稳定沉积环境,较大花粉源区,适合的水介质条件,搬运距离较短,均利于孢粉的保存,为详细解读一个地区与植物学和植被有关的气候信息提供了丰富的研究材料(Magri and Sadori,1988;Allen and Huntley,2009)。在淡水碳酸盐岩中孢粉学的研究相对较少,因为许多学者认为孢粉在碱性沉积环境中难以保存(Gray and Boucot,1975;Traverse,2007)。也有后人分析表明,碱性条件(pH > 7)的沉积物中不足以引起孢粉外壁的降解或腐蚀现象(Weinstein-Evron,1987;Murton et al.,2001)。此外,氧化条件也可能是淡水碳酸盐岩中孢粉保存情况较差的另一因素(Williams et al.,1996),因为含氧

条件可能在干湿循环的气候中形成(Havinga, 1967),同时干湿循环的气候也可能导致孢粉外壁的机械损伤(Campbell and Campbell, 1994)。

但利用钙华中孢粉学信息恢复古气候的研究仍不乏一些成功案例,大多集中在全新世冷水钙华沉积中(Vermoere et al., 1999; Makhnach et al., 2004; Schulte et al., 2008; Curras et al., 2012)。因为在有广阔发育面积的冷水钙华中获得孢粉记录以及古植被变化信息,并配合其中发现的大型植物化石,已经在提取古气候演变信息、了解现代森林模式演变、推断过去乔木物种分布以及过去火灾影响等研究中做出了巨大贡献(Fauvert et al., 2012)。

Marianna Ricci et al. (2015)曾对意大利中部的晚第四纪陆相碳酸盐岩演化进行研究时发现,热泉或冷泉钙华中孢粉或保存完好或完全缺失,这一事实似乎表明孢粉缺失更多是由于沉积物中缺乏原始孢粉沉积(或由于钙华快速沉淀未沉积孢粉),而非由于其连续的氧化环境破坏。因此,尽管存在质疑但利用热泉钙华中存在的孢粉记录恢复古气候信息仍是可行的。

针对利用热泉钙华沉积中孢粉学信息恢复古气候的研究工作近年来逐渐展开。Bertini et al. (2008)对意大利Rapolano和Tivoli的两个热泉钙华剖面中孢粉进行了分析,表明热泉钙华沉积物也保存有足够数量的孢粉,这项研究在晚第四纪古气候研究中具有重要意义,表明热泉钙华中孢粉记录对气候环境敏感,可用于晚第四纪古气候恢复研究。Capezuoli et al. (2011)年对意大利中部两处热泉钙华和冷水钙华剖面分别进行了详细的古气候和古环境研究,分析结果表明两处的孢粉种类组合特征具有显著变化,这种变化主要与冰期间冰期的气候演变有关;Bertini et al. (2013)也对意大利中部Serre di Rapolano和Bagnoli(托斯卡纳地区)两个晚第四纪热泉钙华剖面进行了孢粉学研究,表明:(1)热泉钙华样品中孢粉数量稀少可能由于气候或构造条件改变导致在干燥气候阶段产生氧化作用,或由于斜坡相钙华快速沉积导致同时期无孢粉沉积;(2)不同岩相中保存的孢粉有不同来源和不同输入途径(如来自当地或沉积区域外孢粉,水流搬运或空气搬运等)以及不同组分,表明孢粉组合的变化与古气候、古环境变化一致;(3)孢粉组合特征可表明热泉钙华的岩相类型和沉积体系与古

气候变化无关。

此外,Toker et al. (2015)、Ricci et al. (2015)以及Tchouatcha et al. (2016)曾分别将孢粉学用于土耳其、意大利和喀麦隆等地热泉钙华的古气候研究中,并结合C-O同位素分析、沉积学和年代学方式,进行晚第四纪主要气候事件重建,均取得了一定研究进展。如Toker et al. (2015)通过统计热泉钙华中非木本植物(NAP)百分率和耐旱生植物孢粉数量(木犀科和常绿栎类)的丰度发现土耳其西南部Kocabas地区在MIS 6时期的寒冷气候条件下同时是干旱的(图5)。Tchouatcha et al. (2016)也通过对喀麦隆中北部一个低温热泉钙华露头进行了孢粉学和岩石学研究,发现其孢粉组合主要为真菌孢粉(*Rhizophagites* sp. 和*Monoporisporites* sp.等)和少量淡水藻类孢粉以及菊科、禾本科等被子植物孢粉,表明钙华生长阶段为炎热半干旱到干旱的古气候环境,并由此揭示了更新世—全新世的沉积时代特征,为孢粉学在热泉钙华中的古气候研究提供了思路和证据。

尽管已经成功利用热泉钙华中的孢粉记录进行了古气候推断,但目前仍存在不少问题有待解决。首先,热泉钙华中孢粉的保存有其自身局限性,如热泉钙华沉积速率快、水温高以及热水流速快等特征,加之局地地势高低也会带来影响,这些因素都可能制约孢粉在热泉钙华中的保存与发现。由此带来的问题是难以达到统计所需的孢粉数量,这将对利用孢粉组合来判断过去植物类型带来困难。其次,目前孢粉鉴定很难鉴定到种级水平,木本植物多鉴定到属,草本植物甚至停留在科级水平,这为利用孢粉资料重建古植被、古气候带来较多不确定性。此外孢粉与植被并非简单的线性关系,它们之间的关系仍存在诸多不确定性,而建立花粉与植被的定量关系,并建立起诸多模型则是解决这一问题的关键手段。但如何建立可信的孢粉-植被关系模型仍是有待解决的问题(孔昭宸等,2018)。因此将孢粉学研究用于重建古气候古环境的方法和模型仍需不断完善和改进,并需要孢粉科研工作者对新方法和新模型的不断开发和尝试(许清海等,2015)。

6 结论与展望

热泉钙华因其能够进行绝对定年并提供沉积

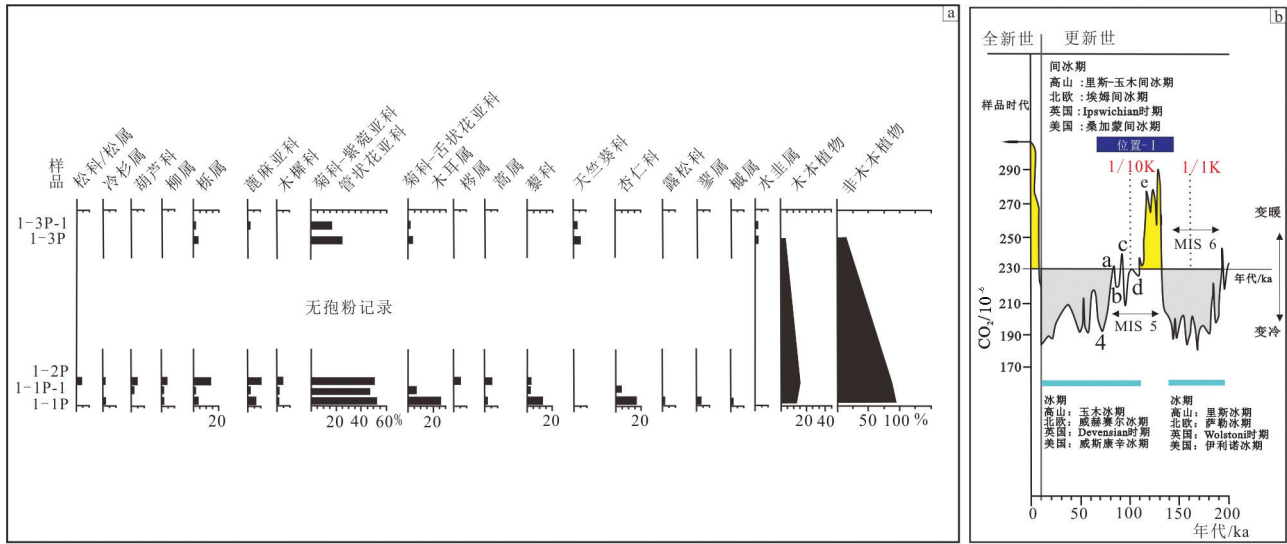


图5 土耳其西南部Denizli地区花粉图与晚更新世和全新世阶段同位素曲线(据Toker et al.,2015修改)

a—孢粉图谱;b—对应的晚更新世和全新世阶段同位素曲线信息

Fig.5 Diagram of pollen and isotopic stages of the Late Pleistocene and Holocene in the Denizli region of southwestern Turkey (modified from Toker et al.,2015)

a—Diagram of pollen; b—Isotopic stages during the Late Pleistocene and Holocene

时的气候环境信息,因此除了在构造活动和火山地热活动中,在第四纪古气候变化的恢复中也存在巨大的应用潜力。随着研究的不断深入,可利用热泉钙华中的各项气候代用指标进行可靠的古气候信息提取与恢复。

(1)在利用热泉钙华进行古气候恢复的代用指标选取中,较为可行有效的指标为C-O同位素、主微量元素和稀土元素数据;孢粉学数据由于孢粉保存的局限性,可作为佐证信息,配合其他气候代用指标来共同检验古气候意义的正确与否。但在利用热泉钙华中以上代用指标进行古气候信息恢复时,应对各种影响因素进行逐一判别,尽量排除由于非气候原因产生的代用指标变化带来的干扰。因此,细分热泉钙华中各类地化代用指标的影响因素,同时明确热泉钙华中各项地化代用指标的变化机理则显得尤为关键。此后仍须将热泉钙华中各项物理、化学代用指标的变化机理分别与气候改变的响应机制作为研究重点,开展更加深入的实验和理论分析。

(2)对于同位素数据的解读,主要表现为:低δ¹⁸O值对应冷湿气候阶段;高δ¹⁸O和高δ¹³C值对应温暖干旱气候阶段。但由于不同地区的热泉钙华样品同位素数据差异较大,因此冷暖干湿的判别也

多局限于样品采集地区而言,可能无法进行大尺度区域的气候判别。同时,利用O同位素数据可以有效进行古温度恢复,但须注意样品O同位素分馏平衡的问题。此外,由于同位素数据影响因素众多,如大气降水、水温、CO₂脱气作用、蒸发作用、流体滞留时间、沉积速率用等。不同类型影响因素对沉积的钙华共同作用,必将对古气候信息解读产生一些列干扰。因此,理清各项影响因素与稳定同位素数据间的变化趋势、响应机制以及与气候变化间的联系显得尤为重要,且有待进一步深入研究与探索(高竞,2013);对同位素数据有效解读还须对热泉钙华的沉积环境、沉积模式和演化特征进行深入而系统的研究(王华等,2007)。

(3)对于主微量元素与热泉钙华古气候间的关系,现有研究发现:Mg/Ca和Mg/Sr比值与古降雨量呈正相关;Sr/Ca与Sr/Ba比值与雨量呈负相关;稀土元素总量与古气温呈负相关关系,与季风、流水等强弱可能呈正相关。同样由于影响主微量元素的众多因素,有水岩作用、水文循环路径、水温以及外来碎屑物质加入、大气降水等,在元素含量出现异常的历史时期,发生这种改变的主控因素究竟是水温、水文循环路径或是外来碎屑物质的加入均还有较大不确定性,有待进行更深入研究进行区分。此

外,各类元素比值所反映的气候变化信号强弱也有待定量分析和对比。

(4)针对孢粉学而言,可以通过统计热泉钙华中耐旱、耐寒植物孢粉数量的丰度、种类等孢粉组合特征推断可能的古气候信息。但由于孢粉的保存存在局限性,如热泉钙华沉积速率快、水温高、以及热水流速快等特征,局域地势高低,都可能制约孢粉在热泉钙华中的保存与发现。其次,目前孢粉鉴定很难鉴定到种级水平,这为利用孢粉资料重建古植被、古气候带来较多不确定性。此外,孢粉与植被并非简单的线性关系,它们之间的关系仍存在诸多不确定性,而建立花粉与植被的定量关系,并建立起诸多模型则是解决这一问题的关键手段。因此,不断完善和改进孢粉学研究用于重建古气候古环境的方法和模型,并需要孢粉工作者对新方法和新模型进行不断开发和尝试。

综上所述,在利用热泉钙华各项进行古气候重建的研究时需要关注如下工作:需要将热泉钙华测年数据、同位素数据、主微量元素数据等各项地球化学指标同基础岩石学、矿物学特征相结合,避免造成对地化数据的随意解读;同时需将热泉钙华中各项气候代用指标与生物地层学、冰心、石笋等相对成熟的古气候研究手段进行对比,使各类古气候替代指标相互验证,从而更好地解读热泉钙华中古气候信息。

References

- Affek H P, Zaarur S. 2014. Kinetic isotope effect in CO₂ degassing: Insight from clumped and oxygen isotopes in laboratory precipitation experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 319–330.
- Allen J R M, Huntley B. 2009. Last Interglacial palaeovegetation, palaeoenvironments and chronology: A new record from Lago Grande di Monticchio, southern Italy[J]. *Quaternary Science Reviews*, 28(15/16): 1521–1538.
- Andrews J E, Brasier A T. 2005. Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: Short review and future prospects[J]. *Journal of Quaternary Science*, 20(5): 411–421.
- Andrews J E, Riding R, Dennis P F. 1993. Stable isotopic compositions of recent freshwater cyanobacterial carbonates from the British Isles: Local and regional environmental controls[J]. *Sedimentology*, 40(2): 303–314.
- Andrews J E. 2006. Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review[J]. *Earth–Science Reviews*, 75(1/4): 85–104.
- Anzalone E, D' Argenio B, Ferreri V. 2017. Depositional trends of travertines in the type area of Tivoli (Italy)[J]. *Rendiconti Lincei*, 28(2): 341–361.
- Bertini A, Minissale A, Ricci M. 2008. Use of Quaternary travertine of central–southern Italy as archives of paleoclimate, paleohydrology and neotectonics[J]. *Ital. J. Quatern. Sci.*, 21: 99–112.
- Bertini A, Minissale A, Ricci M. 2013. Palynological approach in upper Quaternary terrestrial carbonates of central Italy: Anything but a 'mission impossible' [J]. *Sedimentology*, 61(1): 200–220.
- Birks H J B, Heiri O, H. Seppä, Anne E B. 2010. Strengths and weaknesses of quantitative climate reconstructions based on Late–Quaternary Biological Proxies[J]. *The Open Ecology Journal*, 3: 68–110.
- Bisse S B, Ekomane E, Eyong J T, Ollivier V, Douville E, Nganne M J, Bitom L D. 2018. Sedimentological and geochemical study of the Bongongo and Ngol travertines located at the Cameroon Volcanic Line[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 143: 201–214.
- Brasier A T, Andrews J E, Marca–Bell A D, Dennis P F. 2010. Depositional continuity of seasonally laminated tufas: Implications for δ¹⁸O based palaeotemperatures[J]. *Global and Planetary Change*, 71(3): 160–167.
- Broggi A, Capezzuoli E, Buracchi E, Branca M. 2012. Tectonic control on travertine and calcareous tufa deposition in a low–temperature geothermal system (Sarteano, Central Italy) [J]. *Journal of the Geological Society*, 169(4): 461–476.
- Broggi A, Capezzuoli E. 2009. Travertine deposition and faulting: the fault–related travertine fissure–ridge at Terme S. Giovanni, Rapolano Terme (Italy)[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 98(4): 931–947.
- Broggi A. 2004. Faults linkage, damage rocks and hydrothermal fluid circulation: Tectonic interpretation of the Rapolano Terme travertines (southern Tuscany, Italy) in the context of Northern Apennines Neogene–Quaternary extension[J]. *Eclogae Geologicae Helveticae*, 97(3): 307–320.
- Campbell I D, Campbell C. 1994. Pollen preservation: Experimental wet–dry cycles in saline and desalinated sediments[J]. *Palynology*, 18(1): 5–10.
- Capezzuoli E, Broggi A, Ricci M, Bertini A. 2011. Travertines and Calcareous Tufa in Southern Tuscany (Central Italy)[M]. *Field Trip Guide Book of ISTT (International school of travertine and tufa)*. Ed. Il Campano, Pisa, 66.
- Capezzuoli E, Gandin A, Pedley M. 2014. Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art[J]. *Sedimentology*, 61(1): 1–21.
- Cerling T E, Solomon D K, Quade J, Bowman J R. 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3403–3405.
- Chafetz H S, Guidry S A. 2003. Deposition and diagenesis of

- Mammoth Hot Springs travertine, Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A.[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*,40(11): 1515–1529.
- Chafetz H, Rush P F, Utech N M. 1991. Microenvironmental controls on mineralogy and habit of CaCO₃ precipitates: An example from an active travertine system[J]. *Sedimentology*, 38(1): 107–126.
- Chen Lei, Qin Kezhang, Li Guangming, Xiao Bo, Li Jinxiang, Jiang Huazhai, Chen Jinbiao, Zhao Junxing, Fan Xin, Han Fengjie, Huang Shufeng, Ju Yitai. 2011. Geochemical characteristics and origin of skarn rocks in the Nuri Cu–Mo–W deposit, southern Tibet[J]. *Geology and Exploration*, 47(1):78–88 (in Chinese with English abstract).
- Claes H, Degros M, Soete J, Claes S, Kele S, Mindszenty A, Török Á, Desouky E H, Vanhaecke F, Swennen R. 2017. Geobody architecture, genesis and petrophysical characteristics of the Budakalász travertines, Buda Hills (Hungary) [J]. *Quaternary International*, 437: 107–128.
- Coplen T B. 2007. Calibration of the calcite–water oxygen–isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(16): 3948–3957.
- Craig H, Gordon L I, Horibe Y. 1963. Isotopic exchange effects in the evaporation of water: 1. Low–temperature experimental results[J]. *Journal of Geophysical Research*, 68(17): 5079–5087.
- Craig H. 1965. The Measurement of Oxygen Isotope Temperatures[M]. *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, 3: 161–182.
- Cruz F W, Karmann I, Viana O, Burns S J, Ferrari J A, Vuille M, Sial A N, Moreira M Z. 2005. Stable isotope study of cave percolation waters in subtropical Brazil: Implications for paleoclimate inferences from speleothems[J]. *Chemical Geology*, 220(3/4): 245–262.
- Curras A, Zamora L, Reed J M, García–Soto E, Ferrero S, Armengol X, Mezquita–Joanes F, Marqués M A, Riera S, Julià R. 2012. Climate change and human impact in central Spain during Roman times: High–resolution multi–proxy analysis of a tufa lake record (Somolinos, 1280 m asl)[J]. *Catena*. 89(1): 31–53.
- Daëron M, Drysdale R N, Peral M, Huyghe D, Blamart D, Coplen T B, Lartaud F, Zanchetta G. 2019. Most Earth–surface calcites precipitate out of isotopic equilibrium[J]. *Nature Communications*, 10(1): 429.
- De Filippis L, Faccenna C, Billi A, Anzalone E, Brilli M, Ozkul M, Soligo M, Tuccimei P, Villa I M. 2012. Growth of fissure ridge travertines from geothermal springs of Denizli Basin, western Turkey[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 124(9/10): 1629–1645.
- De Filippis L, Faccenna C, Billi A, Anzalone E, Brilli M, Soligo M, Tuccimei P. 2013. Plateau versus fissure ridge travertines from Quaternary geothermal springs of Italy and Turkey: Interactions and feedbacks between fluid discharge, paleoclimate, and tectonics[J]. *Earth–Science Reviews*, 123: 35–52.
- Demény A, Kele S, Siklósy Z. 2010. Empirical equations for the temperature dependence of calcite–water oxygen isotope fractionation from 10 to 70°C[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(24): 3521–3526.
- Dennis K J, Cochran J K, Landman N H, Schrag D P. 2013. The climate of the Late Cretaceous: New insights from the application of the carbonate clumped isotope thermometer to Western Interior Seaway macrofossil[J]. *Earth and Planetary Science Letters*,362: 51–65.
- Dennis K J, Schrag D P. 2010. Clumped isotope thermometry of carbonates as an indicator of diagenetic alteration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,74(14): 4110–4122.
- Desmarchelier J M, Goede A, Ayliffe L K, McCulloch M T, Moriarty K C. 2000. Stable isotope record and its palaeoenvironmental interpretation for a Late Middle Pleistocene speleothem from Victoria Fossil Cave, Naracoorte, South Australia[J]. *Quaternary Science Reviews*, 19(8): 763–774.
- Dettman D L, Lohmann K C. 1995. Microsampling carbonates for stable isotope and minor element analysis: Physical separation of samples on a 20 micrometer scale[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 65(3): 566–569.
- Dietzel M, Tang J, Leis A, Köhler S J. 2009. Oxygen isotopic fractionation during inorganic calcite precipitation– Effects of temperature, precipitation rate and pH[J]. *Chemical Geology*, 268 (1/2):107–115.
- Doran T L, Herries A I R, Hopley P J, Sombroek H, Hellstrom J, Hodge E, Kuhn B F. 2015. Assessing the paleoenvironmental potential of Pliocene to Holocene Tufa deposits along the Ghaap Plateau escarpment (South Africa) using stable isotopes[J]. *Quaternary Research*, 84(1): 133–143.
- Eiler J M. 2007. “Clumped–isotope” geochemistry– The study of naturally–occurring, multiply–substituted isotopologues[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3–4): 309–327.
- Eiler J M. 2011. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry[J]. *Quaternary Science Reviews*, 30(25/26): 3575–3588.
- Faccenna C, Soligo M, Billi A, De Filippis L, Funicello R, Rossetti C, Tuccimei P. 2008. Late Pleistocene depositional cycles of the Lapis Tiburtinus travertine (Tivoli, Central Italy): Possible influence of climate and fault activity[J]. *Global and Planetary Change*, 63(4): 299–308.
- Fairchild I J, Borsato A, Tooth A F, Frisia S, Hawkesworth C J, Huang Y, McDermott F, Spiro B. 2000. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records[J]. *Chemical Geology*,166(3): 255–269.
- Fairchild I J, Smith C L, Baker A, Fuller L, Spotl C, Matthey D, McDermott F. 2006. Modification and preservation of environmental

- signals in speleothems[J]. *Earth Science Reviews*, 75(1): 105–153.
- Fairchild I J, Treble P C. 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change[J]. *Quaternary Science Reviews*, 28(5/6): 449–468.
- Falk E S, Guo W, Paukert A N, Matter J M, Kelemen P B. 2016. Controls on the stable isotope compositions of travertine from hyperalkaline springs in Oman: Insights from clumped isotope measurements[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192: 1–28.
- Fan Shuxian, Zheng Hongrui, Liu Pinggui, Guo Shengqiao. 2002. Late Quaternary sporopollen records and rapid climatic fluctuation events in the Yinchuan basin[J]. *Geology in China*, 29(4): 431–434 (in Chinese with English Abstract).
- Fauvert N, Ali A A, Terral J, Roiron P, Blarquez O, Carcaillet C. 2012. Holocene upper tree– limits of *Pinus section sylvestris* in the Western Alps as evidenced from travertine archives[J]. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 169: 96–102.
- Follieri M, Magri D, Sadori L. 1988. A 250000– years pollen record from Valle di Castiglione (Roma)[J]. *Pollen et Spores*, 30: 329–356.
- Fouke B W, Farmer J D, Des Marais D J, Pratt L M, Sturchio N C, Burns P C, Discipulo M K. 2001. Depositional facies and aqueous–solid geochemistry of travertine– depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A.)[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 70(3): 565–585.
- Friedman I. 1970. Some investigations of the deposition of travertine from Hot Springs– I. The isotopic chemistry of a travertine– depositing spring[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(12): 1303–1315.
- Friedman I, O'Neil J R. 1977. Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest[M]. United States Geological Survey, 1–12.
- Fu Lei, Zhang Senqi, Jia Xiaofeng, Li Shengtao, Yang Tao. 2019. Test of the paleoenvironment reconstruction of Bingling Hill travertine in large time scale[J]. *Quaternary Sciences*, 39(2): 510–517 (in Chinese with English abstract).
- Gao Jing. 2013. Hydrochemical Control Factors of Travertine Precipitation and the Significance of Laminated Travertine as Archives of Climate and Environment[D]. China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Garnett E R, Andrews J E, Preece R C, Dennis P F. 2004. Climatic change recorded by stable isotopes and trace elements in a British Holocene tufa[J]. *Journal of Quaternary Science*, 19(3): 251–262.
- Ghosh P, Adkins J, Affek H, Balta B, Guo W, Schauble E A, Schrag D, Eiler J M. 2006. ^{13}C – ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6): 1439–1456.
- Giustini F, Brilli M, Mancini M. 2018. Geochemical study of travertines along middle– lower Tiber valley (central Italy): Genesis, palaeo– environmental and tectonic implications[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 107(4): 1321–1342.
- Gonfiantini R, Panichi C, Tongiorgi E. 1968. Isotopic disequilibrium in travertine deposition[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 5: 55–58.
- Gray J, Boucot A J. 1975. Color changes in pollen and spores: A review[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 86(7): 1019–1033.
- Guan Xiuyu. 2010. Study on the Tufa and the Environment Information Significance from Annual Laminations in Huangguoshu, Guizhou[D]. China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Halas S, Wołacewicz W. 1982. The experimental study of oxygen isotope exchange reaction between dissolved bicarbonate and water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 76(11): 5470–5472.
- Harmon R S, Thompson P, Schwarcz H P, Ford D C. 1978. Late Pleistocene paleoclimates of North America as inferred from Stable isotope studies of speleothems [J]. *Quaternary Research*, 9(1): 54–70.
- Havinga A J. 1967. Palynology and pollen preservation[J]. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 2(1): 81–98.
- Hays P D, Grossman E L. 1991. Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate[J]. *Geology*, 19(5): 441–444.
- Hendy C H. 1971. The isotopic geochemistry of speleothems—I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35(8): 801–824.
- Hu Anping, Li Xiuping, Jiang Yiming, Hu Yuanyaun, Zhang Jie. 2014. Development and application of microarea geochemistry analysis technology for carbonate reservoirs[J]. *Natural Gas Geoscience*, 25(1): 116–123 (in Chinese with English Abstract).
- Hu Xinxin, Huang Chengmin. 2008. Tufa formation and its application in paleoenvironment and paleoclimate reconstruction[J]. *World Science–Teach R & D*, 30(3): 331–335 (in Chinese with English abstract).
- Huang Junhua, Hu Chaoyan, Zhou Qunfeng, Yang Guifang. 2002. Study on high– resolution carbon, oxygen isotope and trace element records and paleoclimate from Heshang Cave, the middle reach of the Yangtse River[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 20(3): 442–446 (in Chinese with English abstract).
- Huang Y, Fairchild I J. 2001. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst– analogue experimental conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1): 47–62.
- Ihlenfeld C, Norman M D, Gagan M K, Drysdale R N, Maas R, Webb J. 2003. Climatic significance of seasonal trace element and stable isotope variations in a modern freshwater tufa[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(13): 2341–2357.
- Jones B, Peng X. 2016. Mineralogical, crystallographic, and isotopic constraints on the precipitation of aragonite and calcite at Shigiang

- and other hot springs in Yunnan Province, China[J]. *Sedimentary Geology*, 345(nov): 103–125.
- Jones B, Peng X. 2014. Signatures of biologically influenced CaCO₃ and Mg–Fe silicate precipitation in hot springs: Case study from the ruidian geothermal area, western Yunnan Province, China[J]. *Sedimentology*, 61(1):56–89.
- Ji Liming. 1994. The Provincialization Position and the Paleoclimate of the Early Cretaceous Microflora in the MinheBasin,Gansu Province[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 12(2): 133–142 (in Chinese with English abstract).
- Kano A, Hagiwara R, Kawai T, Hori M, Matsuoka J. 2007. Climatic conditions and hydrological change recorded in a high–resolution stable–isotope profile of a recent laminated tufa on a Subtropical Island, southern Japan[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 77(1): 59–67.
- Kano A, Matsuoka J, Kojo T, Fujii H. 2003. Origin of annual laminations in tufa deposits, southwest Japan[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 191(2): 243–262.
- Katz A. 1973. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25–90° C and one atmosphere[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(6): 1563–1586.
- Kele S, Breitenbach S F M, Capezzuoli E, Meckler A, Ziegler M, Millan I M, Kluge T, Deák J, Hanselmann K, John C, Yan Hao, Liu Zaihua, Bernasconi S M. 2015. Temperature dependence of oxygen– and clumped isotope fractionation in carbonates: A study of travertines and tufas in the 6–95° C temperature range[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168: 172–192.
- Kele S, Demény A, Siklósy Z, Nemeth T, Toth M, Kovacs M B. 2008. Chemical and stable isotope composition of recent hot–water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: Depositional facies and non–equilibrium fractionation[J]. *Sedimentary Geology*, 211(3/4): 53–72.
- Kele S, özkul M, Fórizs I, Gokgoz A, Baykara M O, Alcicek M C, Nemeth T. 2011. Stable isotope geochemical study of Pamukkale travertines: New evidences of low–temperature non–equilibrium calcite–water fractionation[J]. *Sedimentary Geology*, 238(1/2): 191–212.
- Kim S, O'Neil J R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3461–3475.
- Kluge T, John C M, Jourdan A, Davis S, Crawshaw J P. 2015. Laboratory calibration of the calcium carbonate clumped isotope thermometer in the 25–250°C temperature range[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157: 213–227.
- Kokh S N, Shnyukov Y F, Sokol E V, Novikova S A, Kozmenko O A, Semenova D V, Rybak E N. 2015. Heavy carbon travertine related to methane generation: A case study of the Big Tarkhan cold spring, Kerch Peninsula, Crimea[J]. *Sedimentary Geology*, 325: 26–40.
- Kong Zhaochen, Zhang Yun, Wang Li, Duan Xiaohong, Li Yumei. 2018. The past, present and future of palynology in China–Concentrate on Quaternary palynology[J]. *Science Bulletin*, 63(2): 164–171 (in Chinese).
- Lan Xianhong. 2003. Application of geochemical records in the study of quantitative restoration of paleotemperature[J]. *Marine Geology Letters*, 19(2): 9–13 (in Chinese).
- Li Pingping, Ma Qianqian, Zou Huayao, Yu Xinya. Basic principle of clumped isotopes and geological applications[J]. *Journal of Palaeogeography*, 19(4): 713–728 (in Chinese with English abstract).
- Li Qin. 2018. The Ancient Environment of the Mount Everest Area since the Late Miocene[D]. Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Liang Wenjun, Xiao Chuantao, Xiao Kai, Lin Wan. 2015. The relationship of Late Jurassic paleoenvironment and paleoclimate with geochemical elements in Amdo Country of northern Tibet[J]. *Geology in China*, 42(4):1079–1091 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yuhui, Nick B, Hu Chaoyong. 2012. Ultra–precise micromilling of porous stalagmite carbonate[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 31(1): 103–112 (in Chinese with English abstract).
- Liu Z, Zhang M, Li Q, You S. 2003. Hydrochemical and isotope characteristics of spring water and travertine in the Baishuitai area (SW China) and their meaning for paleoenvironmental reconstruction[J]. *Environmental Geology*, 44: 698–704.
- Liu Zaihua, Li Hongchun, You Zhenfeng, Wan Nairong, Sun Hailong, Liu Xiangling. 2006. Thickness and stable isotopic characteristics of modern seasonal climate–controlled sub–annual Travertine Laminas in a Travertine–depositing stream at Baishuitai, Southwest China: Implications for paleoclimate reconstruction[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 27(5): 479–486 (in Chinese with English abstract).
- Liu Zaihua. 2014. Research progress in paleoclimatic interpretations of tufa and travertine[J]. *Science Bulletin*, 59(23): 2229–2239 (in Chinese).
- Lojen S, Trkov A, ščančar J, Vazqueznavarro J A, Cukrov N. 2009. Continuous 60–year stable isotopic and earth–alkali element records in a modern laminated tufa (Jaruga, river Krka, Croatia): Implications for climate reconstruction[J]. *Chemical Geology*, 258 (3/4): 242–250.
- Lorens R B. 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(4): 553–561.
- Luo L, Wen H, Li Y, You Y, Luo X. 2019. Mineralogical, crystal morphological, and isotopic characteristics of smooth slope travertine deposits at Reshuitang, Tengchong, China[J]. *Sedimentary Geology*, 381: 29–45.
- Ma Zhibang, Xia Ming, Li Hongchun, Gu Delong, Peng Zicheng, Zhang Zhaofeng, Chen Yushu. 2002. Paleotemperature change from 3ka in the east of Beijing area: Mg/Sr records of stalagmite[J]. *Science Bulletin* (23): 1829–1834 (in Chinese).
- Makhnach N, Zernitskaja V, Kolosov I, Simakova G. 2004. Stable

- oxygen and carbon isotopes in Late Glacial–Holocene freshwater carbonates from Belarus and their palaeoclimatic implications[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 209(1/4): 73–101.
- Matsuoka J, Kano A, Oba T, Watanabe T, Sakai S, Seto K. 2001. Seasonal variation of stable isotopic compositions recorded in a laminated tufa, SW Japan[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 192(1): 31–44.
- McCrea J M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6): 849–857.
- Mcdermott F. 2004. Palaeo–climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: A review[J]. *Quaternary Science Reviews*, 23(7/8): 901–918.
- Meckler A N, Adkins J F, Eiler J M, Cobb K M. 2009. Constraints from clumped isotope analyses of a stalagmite on maximum tropical temperature change through the Late Pleistocene[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(13): 863.
- Mickler P J, Banner J L, Stern L, Asmerom Y, Edwards R L, Ito E. 2004. Stable isotope variations in modern tropical speleothems: Evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21): 4381–4393.
- Minissale A, Kerrick D M, Magro G, Murrell M T, Paladini M, Rihs S, Sturchio N C, Tassi F, Vaselli O. 2002. Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy): Structural, hydrologic and palaeoclimatic implications[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 203: 709–728.
- Minissale A. 2004. Origin, transport and discharge of CO₂ in central Italy[J]. *Earth–Science Reviews*, 66(1/2): 89–141.
- Mohammadi Z, Claes H, Capezzuoli E, Mozafari M, Soete J, Aratman C, Swennen R. 2018. Lateral and vertical variations in sedimentology and geochemistry of sub–horizontal laminated travertines (Çakmak quarry, Denizli Basin, Turkey)[J]. *Quaternary International*, 540: 146–168.
- Mucci A, Morse J W. 1990. Chemistry of low–temperature abiotic calcites: Experiment studies on coprecipitation. Stability and fractionation[J]. *Rev. Aqu. Sci.*, 3: 217–254.
- Murton J B, Baker A, Bowen D Q, Caseldine C J, Coope G R, Currant A P, Evans J G, Field M H, Green C P, Hatton J, Ito M, Jones R L, Keen D H, Kerney M P, McEwan R, McGregor D F M, Parish D, Robinson J E, Schreve D C, Smart P L. 2001. A Late Middle Pleistocene temperate–periglacial–temperate sequence (Oxygen Isotope Stages 7–5e) near Marsworth, Buckinghamshire, UK[J]. *Quaternary Science Reviews*, 20(18): 1787–1825.
- O'Brien G R, Kaufman D S, Sharp W D, Atudorei V, Parnell R A, Crossey L J. 2006. Oxygen isotope composition of annually banded modern and mid–Holocene travertine and evidence of paleomonsoon floods, Grand Canyon, Arizona, USA[J]. *Quaternary Research*, 65(3): 366–379.
- Okumura T, Takashima C, Shiraishi F, Akmaluddin, Kano A. 2012. Textural transition in an aragonite travertine formed under various flow conditions at Pancuran Pitu, Central Java, Indonesia[J]. *Sedimentary Geology*, 265: 195–209.
- O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope Fractionation in Divalent Metal Carbonates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 51(12): 5547–5558.
- Parrish J T, Hyland E G, Chan M A, Hasiotis S T. 2018. Stable and clumped isotopes in desert carbonate spring and lake deposits reveal palaeohydrology: A case study of the Lower Jurassic Navajo Sandstone, south–western USA[J]. *Sedimentology*, 66(1): 32–52.
- Pentecost A, Viles H. 1994. A review and reassessment of travertine classification[J]. *Géographie physique et Quaternaire*, 48: 305–314.
- Pentecost A. 2005. *Travertine*[M]. Springer Science & Business Media, 129–146.
- Pingitore N E, Eastman M P. 1986. The coprecipitation of Sr²⁺ with calcite at 25°C and 1 atm[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10): 2195–2203.
- Prado–Pérez A J, Huertas A D, Crespo M T, Sánchez A M, Pérez D V L. 2013. Late Pleistocene and Holocene mid–latitude palaeoclimatic and palaeoenvironmental reconstruction: An approach based on the isotopic record from a travertine formation in the Guadix–Baza basin, Spain[J]. *Geological Magazine*, 150(4): 602–625.
- Qin Jianxun, Han Pen, Che Xiaochao, Yuan Guoli, Fang Bing, Wang Genhou. 2014. Resuming the Holocene paleoclimate using δ¹⁸O and trace elements of travertine in Rongma area, Tibet[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(2): 312–322 (in Chinese with English abstract).
- Ren Yaowu. 1998. The evolutionary characteristics of the rare earth element (REE) and application in the geology[J]. *Henan Geology*, 16(4): 64–69 (in Chinese with English abstract).
- Ricci M, Bertini A, Capezzuoli E, Horvatincic N, Andrews J E, Fauquette S, Fedi M E. 2015. Palynological investigation of a Late Quaternary calcareous tufa and travertine deposit: The case study of Bagnoli in the Valdelsa Basin (Tuscany, central Italy)[J]. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 218(S1): 184–197.
- Roberts M S, Smart P L, Baker A. 1998. Annual trace element variations in a Holocene speleothem[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 154: 237–246.
- Rodríguez–Berriguete Á, Alonso–Zarza A M, Martín–García R, Cabrera M C. 2018. Sedimentology and geochemistry of a human–induced tufa deposit: Implications for palaeoclimatic research[J]. *Sedimentology*, 65(7): 2253–2277.
- Schulte L, Julià R, Burjachs F, Hilgers A. 2008. Middle Pleistocene to Holocene geochronology of the River Aguas terrace sequence (Iberian Peninsula): Fluvial response to Mediterranean environmental change[J]. *Geomorphology*, 98(1/2): 13–33.
- Sharp Z. 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*[M]. Pearson Prentice Hall, New Jersey, 334–335.
- Spötl C, Mathey D. 2006. Stable isotope microsampling of speleothems for palaeoenvironmental studies: A comparison of microdrill, micromill and laser ablation techniques[J]. *Chemical Geology*, 235

- (1/2): 48–58.
- Sturchio N C, Pierce K L, Murrell M T, Sorey M L. 1994. Uranium-series ages of travertines and timing of the last glaciation in the Northern Yellowstone Area, Wyoming– Montana[J]. *Quaternary Research*, 41(3): 265–277.
- Sun H, Liu Z, Yan H. 2014. Oxygen isotope fractionation in travertine-depositing pools at Baishuitai, Yunnan, SW China: Effects of deposition rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 133: 340–350.
- Tchouatcha M S, Njoya A, Ganno S, Toyama R, Ngouem P A, Ngaha P R M. 2016. Origin and paleoenvironment of Pleistocene–Holocene Travertine deposit from the Mbere sedimentary sub-basin along the Central Cameroon shear zone: Insights from petrology and palynology and evidence for neotectonics[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 118: 24–34.
- Teboul P A, Durllet C, Gaucher E C, Virgone A, Girard J, Curie J, Camoin G. 2016. Origins of elements building travertine and tufa: New perspectives provided by isotopic and geochemical tracers[J]. *Sedimentary Geology*, 334: 97–114.
- Tesoriero A J, Pankow J F. 1996. Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(6): 1053–1063.
- Toker E, Kayseri-özer M S, özkul M, Kele S. 2015. Depositional system and palaeoclimatic interpretations of Middle to Late Pleistocene travertines: Kocabaş, Denizli, south– west Turkey[J]. *Sedimentology*, 62(5): 1360–1383.
- Traverse A. 2007. *Paleopalynology*[M]. 2nd edn. Netherlands: Springer, 1–772.
- Tremaine D M, Froelich P N, Wang Y. 2011. Speleothem calcite formed in situ: Modern calibration of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ paleoclimate proxies in a continuously– monitored natural cave system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17): 4929–4950.
- Turi B. 1986. Stable isotopes geochemistry of travertines[C]//Fritz P, Fontes J C (eds.). *The Terrestrial Environment. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 207–238.
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 562–581.
- Verheyden S, Keppens E, Fairchild I J, Mcdermott F, Weis D. 2000. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: Implications for paleoclimate reconstructions[J]. *Chemical Geology*, 169(1): 131–144.
- Vermoere M, Degryse P, Vanhecke L, Muechez P, Paulissen E, Smets E, Waelkens M. 1999. Pollen analysis of two travertine sections in Basköy (southwestern Turkey): Implications for environmental conditions during the Early Holocene[J]. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 105(1/2): 93–110.
- Wang Hua, Yang Geng, Qin Jiaming, Guo Jianqiang, Cao Jun. 2007. Records of paleoclimate changes based on the Dawan–Zhangjiagou travertine deposition profile in Huanglong, Sichuan[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 7(5): 469–474 (in Chinese with English abstract)
- Wang Lan, Yang Lingqing, Wang Yaping, Feng Liang, Chen Xue, Chen Zansheng. 2012. Developments of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry(LA– ICP– MS) in microanalysis[J]. *Geological Bulletin of China*, 31(4):637–645 (in Chinese with English abstract).
- Wang X, Cui L, Zhai J, Ding Z. 2016. Stable and clumped isotopes in shell carbonates of land snails *Cathaica* sp. and *Bradybaena* sp. in north China and implications for ecophysiological characteristics and paleoclimate studies[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(1): 219–231.
- Weinstein–Evron M. 1987. Palynology of Pleistocene travertines from the Arava Valley, Israel[J]. *Quaternary Research*, 27(1): 82–88.
- Wen Huaguo, Luo Lianchao, Luo Xiaotong, You Yaxian, Du Lei. 2019. Advances and prospects of terrestrial thermal spring travertine research[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 37(6): 1162–1180(in Chinese with English abstract).
- Williams C A, Hills L V, Krause F F. 1996. Preserved organic matter and miospores in buried Middle Devonian (Givetian) paleosols: Indicators of weathering, oxidation and maturity[J]. *Catena*, 28(1/2): 1–19.
- Wurster C M, Patterson W P, Cheatham M M. 1999. Advances in micromilling techniques: A new apparatus for acquiring high– resolution oxygen and carbon stable isotope values and major/minor elemental ratios from accretionary carbonate[J]. *Computers and Geosciences*, 25(10): 1159–1166.
- Xu Qinghai, Li Manyue, Zhang Shengrui, Zhang Yahong, Zhang Panpan, Lu Jingyao. 2015. Modern pollen processes of China: Progress and problems[J]. *Scientia Sinica Terrae*, 45(11): 1661–1682 (in Chinese).
- Xu Zenglian, Li Jianguo, Zhu Qiang, Li Hongliang, Zeng Hui, Wei Jialin, Zhang Bo, Cao Minqiang, Hong Bo. 2021. Early Cretaceous spore and pollen assemblage from the Yixian Formation in the Qianjiadian Depression of Kailu Basin and its paleoclimate evolution[J]. *Geology in China*, 48(6):1924–1934 (in Chinese with English abstract).
- Yan H, Sun H, Liu Z. 2012. Equilibrium vs. kinetic fractionation of oxygen isotopes in two low– temperature travertine– depositing systems with differing hydrodynamic conditions at Baishuitai, Yunnan, SW China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95: 63–78.
- Yan Hao, Liu Zaihua. 2011. A review of palaeoclimatic implications from Laminated tufa and travertine[J]. *Quaternary Science*, 31(1): 88–95 (in Chinese with English abstract).
- Yan Jiaxian. 2012. A Study of the Elements and Formation of the Travertine Laminas from Thermal Groundwater at the Wang 4 Well in Baodi District of Tianjin[D]. China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zhang Guofu, Wang Tianqiang, Zhou Linzhong. 2019. Preliminary study on the research progress of stable isotope of pollen[J].

- Yunnan Chemical Technology, 46(10):97-99 (in Chinese with English abstract).
- Zhang H, Cai Y, Tan L, Qin S, An Z. 2014. Stable isotope composition alteration produced by the aragonite-to-calcite transformation in speleothems and implications for paleoclimate reconstructions[J]. *Sedimentary Geology*, 309: 1-14.
- Zhang Han, Wei Lai, Liao Xu, Wang Jiani, Shi QiuYue, Zhang Xian. 2020. In situ carbon stable isotope analysis of organic carbon by laser ablation-isotope ratio mass Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 48(6):774-779 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yingfang, Jiang Junwei. 2010. Paleoclimate significance of the Middle Jurassic flora in the Western Hills of Beijing[J]. *Geology in China*, 37(2): 515-524 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Xu, Yu Yang, Zhong Lei, Li Jijing. 2010. Application of palynological analysis in the study of quaternary environmental evolution[J]. *Economic Research Guide*, (4):178-179 (in chinese)
- Zhu Dagang, Meng Xiangang, Shao Zhaogang, Yang Chaobin, Han Jianen, Yu Jia, Meng Qingwei, Lü Rongping. 2006. Early Pleistocene deposits and paleoclimatic and paleoenvironmental changes in the Zanda basin, Ngari area, Tibet[J]. *Geology in China*, 33(6):1276-1284 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 陈雷, 秦克章, 李光明, 肖波, 李金祥, 江化寨, 陈金标, 赵俊兴, 范新, 韩逢杰, 黄树峰, 琚宜太. 2011. 西藏山南努日铜钨钼矿床矽卡岩地球化学特征及成因[J]. *地质与勘探*, 47(1): 78-88.
- 范淑贤, 郑宏瑞, 刘平贵, 郭盛乔. 2002. 银川盆地晚第四纪孢粉记录的快速气候波动事件[J]. *中国地质*, 29(4): 431-434.
- 付雷, 张森琦, 贾小丰, 李胜涛, 杨涛. 2019. 万年尺度下钙华的古环境重建检验——以青海冰凌山为例[J]. *第四纪研究*, 39(2): 510-517.
- 高竞. 2013. 地下热泉钙华沉积的水化学影响因素和热泉钙华微层的气候环境指示意义[D]. 中国地质大学(北京).
- 关秀宇. 2010. 贵州黄果树地区钙华及其环境意义研究[D]. 中国地质大学(北京).
- 胡安平, 李秀芝, 蒋义敏, 胡圆圆, 张杰. 2014. 碳酸盐岩储层微区地球化学分析技术的发展及应用[J]. *天然气地球科学*, 25(1):116-123.
- 胡欣欣, 黄成敏. 2008. 钙华成因及其在古环境与古气候重建中的应用[J]. *世界科技研究与发展*, 30(3): 331-335.
- 黄俊华, 胡超涌, 周群峰, 杨桂芳. 2002. 长江中游和尚洞石笋的高分辨率同位素、微量元素记录及古气候研究[J]. *沉积学报*, 20(3): 442-446.
- 吉利明. 1994. 甘肃民和盆地早白垩世孢粉植物群的古气候环境和地理分区位置[J]. *沉积学报*, 12(2):133-142.
- 孔昭宸, 张芸, 王力, 段晓红, 李玉梅. 2018. 中国孢粉学的过去、现在及未来——侧重第四纪孢粉学[J]. *科学通报*, 63(2): 164-171.
- 蓝先洪. 2003. 地球化学记录在古温度定量恢复研究中的应用[J]. *海洋地质前沿*, 19(2): 9-13.
- 李平平, 马倩倩, 邹华耀, 余新亚. 2017. 团簇同位素的基本原理与地质应用[J]. *古地理学报*, 19(4): 713-728.
- 李秦. 2018. 珠峰地区晚中新世以来的古植被与古气候研究[D]. 四川:成都理工大学.
- 梁文君, 肖传桃, 肖凯, 林婉. 2015. 藏北安多晚侏罗世古环境、古气候与地球化学元素关系研究[J]. *中国地质*, 42(4):1079-1091.
- 刘浴辉, Nick B, 胡超涌. 2012. 疏松质石笋碳酸盐的精确微区取样[J]. *岩矿测试*, 31(1):103-112.
- 刘再华, 李红春, 游镇烽, 万乃容, 孙海龙, 刘香玲. 2006. 云南白水台现代内生钙华微层的特征及其古气候重建意义[J]. *地球学报*, 27(5):479-486.
- 刘再华. 2014. 表生和内生钙华的气候环境指代意义研究进展[J]. *科学通报*, 59(23): 2229-2239.
- 马志邦, 夏明, 李红春, 顾德隆, 彭子成, 张兆峰, 陈玉舒. 2002. 距今3ka来京东地区的古温度变化:石笋mg/sr记录[J]. *科学通报*, (23): 1829-1834.
- 任耀武. 1998. 稀土元素演化特征及应用[J]. *河南地质*, 16(4):64-69.
- 覃建勋, 韩鹏, 车晓超, 袁国礼, 方斌, 王根厚. 2014. 利用荣玛地区温泉钙华 $\delta^{18}\text{O}$ 及微量元素重建西藏全新世以来古气候[J]. *地学前缘*, 21(2): 312-322.
- 王华, 杨更, 覃嘉铭, 郭建强, 曹俊. 2007. 四川黄龙大湾—张家沟钙华沉积剖面的古气候记录研究[J]. *地球学报*, (5): 469-474.
- 王岚, 杨理勤, 王亚平, 冯亮, 陈雪, 陈占生. 2012. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析进展评述[J]. *地质通报*, 31(4): 637-645.
- 文华国, 罗连超, 罗晓彤, 游雅贤, 杜磊. 2019. 陆地热泉钙华研究进展与展望[J]. *沉积学报*, 37(06):1162-1180.
- 许清海, 李曼玥, 张生瑞, 张娅红, 张攀攀, 卢静瑶. 2015. 中国第四纪花粉现代过程:进展与问题[J]. *中国科学:地球科学*, 45(11):1661-1682.
- 徐增连, 李建国, 朱强, 里宏亮, 曾辉, 魏佳林, 张博, 曹民强, 洪波. 2021. 开鲁盆地钱家店凹陷早白垩世义县组孢粉组合及其古气候演变[J]. *中国地质*, 48(6):1924-1934.
- 闫佳贤. 2012. 天津市宝坻区王四井地下水热泉钙华微层的成分及成因研究[D]. 中国地质大学(北京).
- 晏浩, 刘再华. 2011. 层状钙华及其地球化学指标的古气候/环境意义[J]. *第四纪研究*, 31(1): 88-95.
- 张国富, 王天强, 周林宗. 2019. 孢粉稳定同位素研究进展初探[J]. *云南化工*, 46(10):97-99.
- 张晗, 魏来, 廖旭, 王佳妮, 史秋月, 张娴. 2020. 激光剥蚀原位有机碳稳定同位素分析方法[J]. *分析化学*, 48(6):774-779.
- 张英芳, 姜均伟. 2010. 北京西山中侏罗世植物群的古气候意义[J]. *中国地质*, 37(2):515-524.
- 赵徐, 于洋, 钟雷, 李吉晶. 2010. 孢粉分析在第四纪环境演变研究中的应用[J]. *经济研究导刊*, (4):178-179.
- 朱大岗, 孟宪刚, 邵兆刚, 杨朝斌, 韩建恩, 余佳, 孟庆伟, 吕荣平. 2006. 西藏阿里札达盆地早更新世早期沉积及其古气候与古环境变化[J]. *中国地质*, 33(6): 1276-1284.