

文章编号:1001-4810(2010)02-0212-08

洞穴次生碳酸盐沉积的Mg/Ca与Sr/Ca比值研究进展

——兼论洞穴次生沉积物Mg/Ca与Sr/Ca的影响机制

郑立娜^{1,3},周厚云^{1,2},朱照宇¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 华南师范大学地理科学学院, 广东 广州 510631; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:微量元素是岩溶洞穴沉积中非常重要的一类古气候环境替代指标,为近20年来国内外的一个研究热点。总结前人的研究,主要取得了以下一些重要认识:(1)洞穴上覆土壤和围岩是洞穴次生碳酸盐沉积Mg、Sr的主要来源;(2)Mg/Ca与Sr/Ca能够指示气候环境变化,但需结合其它指标综合考虑。(3)洞穴次生碳酸盐沉积Mg/Ca与Sr/Ca受多种气候环境因素(包括土壤和围岩的组成和性质、水-岩相互作用、先期碳酸盐沉积、分配系数等)影响,其古气候环境指示意义具有多解性;(4)矿物结晶作用对Mg/Ca与Sr/Ca有一定的影响,特别是文石在方解石转变的过程中容易丢失Mg、Sr,此外,杂质的混入也将抑制Mg、Sr进入方解石,从而引起洞穴次生碳酸盐沉积Mg/Ca与Sr/Ca比值的变化。今后应进一步加强对石笋中这些微量元素的影响机制研究,尤其是对一些影响因素与微量元素含量变化之间的定量关系进行探讨。

关键词:洞穴次生碳酸盐沉积; Mg/Ca; Sr/Ca; 古气候环境; 影响机制

中图分类号: P595; P588. 24⁺⁵ **文献标识码:** A

0 引言

洞穴次生碳酸盐沉积(石笋,石钟乳,流石等)广泛分布于岩溶环境中,是近年来古气候环境研究中最重要地质档案之一^[1]。洞穴次生碳酸盐沉积中的多种地球化学指标如氧-碳稳定同位素组成($\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$)、Sr和U的同位素组成和多种微量元素(如Mg、Sr等)可提供诸如气温、植被、大气降水、化学风化、大气降尘和地下水古水文等多种古气候环境指标和过程的信息。 $\delta^{18}\text{O}$ 是应用最为广泛的指标,已经成功用于重建古温度^[2]、古降水^[3]、古植被^[4]、冰期/间冰期过渡气候变化^[5]、晚更新世Heinrich事件^[6]以及古季风气候变化历史^[7-14]等。随着微量元素分析技术的不断改进,研究的不断深入,石笋中的各种微量元

素越来越多地被应用于古气候环境重建之中。大量的研究证实石笋中的Mg/Ca与Sr/Ca变化受多种气候环境因素影响,而且由于地区之间的差异性,这些微量元素的影响机制和古气候意义具有多解性。例如,Roberts et al^[15]认为苏格兰北部石笋Mg/Ca在短时间尺度上与外界温度变化相关,而在长尺度上则要考虑外界干湿条件的影响;而比利时与巴西南部石笋Mg/Ca与Sr/Ca都被认为指示了降水量的变化^[16,17]。本文在系统整理和回顾前人研究成果的基础上,对洞穴次生碳酸盐沉积Mg/Ca与Sr/Ca的影响机制进行了总结,对目前研究中存在的不足及在未来古气候环境研究中潜在的意义进行了探讨。希望这一工作能够抛砖引玉,在今后基于洞穴次生碳酸盐沉积的古气候环境研究中,微量元素能够发挥越来越大

基金项目:国家自然科学基金项目(40973009, 40672120)、中科院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-152)和中国科学院广州地球化学研究所知识创新工程前缘领域项目(GIGCX-08-04)

第一作者简介:郑立娜(1985-),女,硕士研究生,第四纪地质学专业。E-mail: kulan1985@126.com。

收稿日期:2010-01-25

的作用。

1 洞穴次生沉积物的Mg/Ca与Sr/Ca研究历史

采用石笋微量元素记录重建古气候环境在最近20多年来才开始受到重视^[18~24]。其中关于Mg/Ca与Sr/Ca的研究,早期主要从Mg、Sr的分配系数受温度影响入手,探讨了石笋Mg、Sr在指示温度变化中的意义。例如在1983年,Gascoyne^[25]通过对水与方解石中Mg、Sr分配系数的研究,认为Mg/Sr可作为古温度指标。不过,这一指标只有在Mg、Sr供给机制完全一样的情况下才能有效地指示古温度变化。Huang and Fairchild^[26]通过模拟岩溶洞穴的环境条件,证实了温度影响方解石中Mg的分配系数,进而影响方解石的Mg/Ca比值;不过他们认为Sr的分配系数则可能主要受生长速率影响。Roberts et al^[15]采用二次离子质谱(SIMS)技术分析了苏格兰北部全新世石笋高精度Mg/Ca与Sr/Ca比值,认为Mg/Ca的年内变化由温度变化所引起,但Mg/Ca的长期变化不能仅用温度变化来解释,可能还受到滞留时间的影响。

Verheyden et al^[16]对比比利时全新世石笋Mg/Ca与Sr/Ca研究发现这两个元素指标受渗流水滞留时间影响,而渗流水滞留时间反映了外界干湿条件的变化。Johnson et al^[27]结合稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$)对湖北和尚洞石笋HS-4微量元素记录进行了分析,发现Mg/Ca与Sr/Ca明显正相关。作者认为这可能是碳酸盐先期沉积作用影响的结果;在干旱季节里,碳酸盐先期沉积作用加强导致石笋中Mg/Ca与Sr/Ca都有所上升。Cruz et al^[17]采用电子探针测定了采自巴西西南部的石笋BT2的Mg/Ca与Sr/Ca,发现在整个时间段中(116 ka至今)这两个比值呈明显的正相关关系。这也被认为是碳酸盐先期沉积作用的结果。这里Mg/Ca与Sr/Ca都被认为可能反映了外界干湿条件的变化。在Treble et al^[28]对澳大利亚西南部石笋MND-S1进行的高分辨率微量元素分析中,作者认为渗流水滞留时间和碳酸盐先期沉积作用共同影响滴水Mg/Ca比值,但石笋生长速率对Sr含量有影响,对Mg则影响不大。

Fairchild et al^[29]在对法国南部Clamouse洞和意大利东北部Ernesto洞滴水 and 洞内积水进行研究时,提出了影响Mg/Ca与Sr/Ca的4个因素:(1)方解石的溶解速率大于白云石。干旱时期水的滞留时间增加,白云石的溶解程度也随之增加,导致水中的Mg/Ca增大。(2)方解石中Mg、Sr的分配系数(D_{Mg} 、 D_{Sr})远远小于1,CO₂的逸出,碳酸盐先期沉积作用加强,

溶液的Mg/Ca与Sr/Ca上升。(3)方解石与白云石的不相容溶解性,白云石溶解的同时,伴随着方解石的沉淀。(4)在方解石溶解或重结晶过程中,Mg、Sr选择性析出。他们认为洞穴沉积物的Mg/Ca与Sr/Ca与古水文环境变化密切相关,反映了外界干湿条件变化。

Tooth and Fairchild^[30]通过对爱尔兰西南部Crag洞的降水量、土壤水及岩溶水近5个月的观测(1997.08~1998.01),探讨了岩溶水的地球化学性质与降水量和上覆土壤的关系,以及岩溶水文环境对石笋微量元素的影响。他们认为洞穴滴水地球化学性质(包括Mg/Ca、Sr/Ca)受到降水量、岩溶水来源、上覆土壤的淋滤作用以及发生在流经路径上的稀释作用和碳酸盐先期沉积作用等因素共同影响。Karmann et al^[31]对巴西东南部Santana洞进行了四年观测,测定了土壤水、滴水、洞内积水的Mg/Ca与Sr/Ca比值,他们发现Mg/Ca与Sr/Ca比值在土壤水、滴水和洞内积水之间略有差异,认为是水-岩相互作用、滞留时间和碳酸盐先期沉积作用等因素共同影响的结果。

与国外相比,国内对洞穴次生碳酸盐沉积Mg/Ca与Sr/Ca的古气候环境意义研究相对较少。李彬等^[32]通过桂林地区盘龙洞1号石笋与丰鱼岩4号石笋的Ca、Mg、Sr及其比值的研究,并与氧同位素记录对比分析,初步认为洞穴次生沉积物中的Ca、Mg、Sr及其比值的变化取决于环境温度与水文条件的变化。当大气环流系统未发生显著变化时,岩溶水文地质条件较相似,Mg/Ca与Mg/Sr主要取决于环境温度的变化;而当大气环流系统发生显著变化时,Mg/Ca与Mg/Sr主要取决于降水条件的变化。马志邦等^[33]对北京京东大溶洞石笋ZFFS-1进行了Mg、Sr、Ca分析,并结合该样品的高分辨率稳定同位素记录,探讨了北京东部地区过去3 ka来的古温度变化。通过分析石笋及其上方滴水Mg/Ca与Sr/Ca比值,并用Sr含量来校正Mg在初始溶液中的变化,并得到Mg的分配系数 $D_{\text{Mg}/\text{Ca}}$,它与Mg/Sr比值呈正相关,反映了碳酸盐沉积时的温度变化。

王新中等^[34]的研究发现洞穴次生沉积物Mg/Ca反映了外界干湿条件的变化。滴水中Mg/Ca比值存在明显季节变化,旱季较低而雨季较高,在雨季初期出现较大的波动。通过分析洞穴上覆土壤和洞内裂隙土壤数据,他们认为雨季初期滴水中Mg/Ca的波动是由土壤中Mg²⁺的快速淋滤所致。李清等^[35]对重庆梁天洞石笋Mg/Ca及其古气候环境意义进行了分析,发现石笋Mg/Ca与碳同位素具有明显正相关关

系,他们认为可能与碳酸盐先期沉积作用或滴率减小有关,因而间接地响应了降水的变化。但由于Mg/Ca影响机制的复杂性,将Mg/Ca作为一个独立的气候替代指标还欠妥当,必须与其他替代指标结合起来分析,相互验证,才能进一步提高古环境重建的准确性。

通过以上回顾可知,洞穴次生碳酸盐沉积的Mg/Ca与Sr/Ca的古气候环境指示意义具有多解性,可能与不同研究地点的具体条件差异包括洞穴上覆土壤层厚度、围岩性质、渗透带地球化学作用以及外界气候环境等的差异有关。此外由于早期分析测试技术的限制,数据精度不够高,也会影响解读Mg/Ca与Sr/Ca的古气候环境意义。但我们相信,随着微量元素分析测试技术的进一步发展,由于技术原因造成的对石笋微量元素古气候环境意义解读上的问题将会逐步得到解决。

2 微量元素分析技术

科技进步带动了微量元素分析技术不断发展,表现为数据的分辨率与准确性提高,分析周期缩短,分

析成本减少。目前常用的一些分析技术主要分为原位分析与非原位分析两类,如表1分析方法栏中1、2、3、4为原位分析,5、6为非原位分析。下面介绍以上6种微量元素分析技术各自的优缺点:电子探针方法(Electron Microprobe)简单易行,但检测限很高。二次离子质谱(SIMS)方法检测微量元素种类很多,但对于生长较慢的石笋样品,不能获得高分辨率数据。X射线同步辐射微探针技术(Micro X-ray fluorescence spectrometer using synchrotron radiation)虽然分析速度较慢,但它可以非常敏感地将大多数元素分析出来。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)方法可以较快速地分析石笋样品的微量元素并有助于年时间序列的确定。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)方法用于测试经稀酸溶解并稀释的碳酸盐样品。SIMS与LA-ICP-MS使数据分辨率提高到了亚年际,所需样品量和测量时间也大为减少,在未来石笋微量元素的研究中有望发挥越来越重要的作用^[28]。

表1 洞穴次生碳酸盐沉积物微量元素分析技术
Tab. 1 Methods used in speleothem trace element analysis

分析方法	检测限	检测元素	空间分辨率/样品大小
1 Electron Microprobe	100 ppm	Mg 与其它二价离子	1 μm spot
2 SIMS	0.01~10 ppm	H, F, Na, Mg, Si, P, Ca, Fe, Mn, Pb, Sr, Y, Ba, U, 稀土元素	1.8~10 μm spot
3 Micro X-ray fluorescence spectrometer	0.1~1 ppm	大多数元素	2 μm
4 LA-ICP-MS	0.1~10 ppm	大多数元素	20~1 000 μm diameter ablated spot
5 ICP-MS	ppt~ppb	稀释溶液中大多数元素	100~5 000 μg powder
6 ICP-AES	ppb~100 ppb	稀释溶液中Na, Mg, Ca, Sr, Ba,	100~5 000 μg powder

3 影响机制

洞穴次生沉积物中的微量元素主要来源于围岩与上覆土壤。来自大气的各类沉降也是经过土壤层而进入洞穴沉积物中(图1)。Mg、Sr主要来源于上覆土壤和围岩的溶解和淋滤,随渗流水进入洞穴并最终进入沉积物中。因此,洞穴次生沉积物的Mg/Ca与Sr/Ca不仅取决于土壤和围岩的组成和性质,还取决于渗流水运移路径、溶解围岩能力、水-岩相互作用时间等因素。本文着重从以下几个方面来讨论洞穴次生沉积物Mg/Ca与Sr/Ca的影响机制。

3.1 来源

洞穴上覆土壤和围岩是洞穴次生碳酸盐沉积中各种微量元素的主要提供者^[36],这两个来源的各种微量元素往往存在很大的差异,因此它们相对贡献的变化成为影响洞穴次生碳酸盐沉积中Mg、Sr含量变化的重要原因之一。尤其是随着气候环境的变化,这些不同来源的相对贡献很可能发生相应变化。如有的研究指出,在温暖湿润的气候环境背景下,表层土壤的化学风化作用会加强,将释放更多的Sr进入地下水中,进而影响洞穴沉积物中的Sr含量及Sr/Ca比值^[37]。而川东北宋家洞石笋SJ3的Sr含量可能与大气粉尘的活动有关,研究表明大气降尘的碳酸盐组分可能是SJ3中Sr的主要提供者之一^[24]。

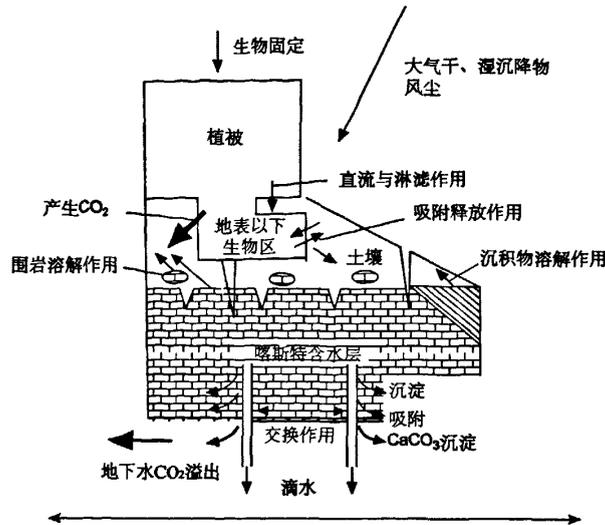


图1 洞穴次生碳酸盐沉积物的微量元素来源^[36]
(箭头代表微量元素以颗粒、胶体或溶质形式析出)

Fig. 1 Schematic flow chart to indicate sources of elements and processes including their transportation and deposition in speleothems (Arrows denote element separate out in form of particulates, colloids or solutes)

3.2 渗透带水-岩相互作用

渗流水经过土壤淋滤作用、渗透带水-岩相互作用,使自身Mg/Ca与Sr/Ca不断变化。渗透带内,水-岩相互作用程度取决于滞留时间长短。滞留时间延长,水-岩接触时间增加,促进白云石、方解石溶解。白云石中Mg含量高于方解石,但白云石的溶解速率比方解石慢得多^[38]。由于方解石与白云石的溶解速率不同,达到方解石饱和状态时,白云石还能够继续溶解,使溶液中Mg含量增加。因此滞留时间延长和水-岩作用的加强有利于洞穴沉积中Mg含量的增加。而滞留时间与外界干湿条件和降水量变化密切相关。大气降水量增加,进入渗透带的水量增加。一方面,地表植被和土壤微生物活动相应的变化会造成岩溶地下水pH值降低,使水-岩相互作用加强;另一方面,大气降水增加,渗透带水流速度加快,也会缩短滞留时间,减弱水-岩相互作用。Musgrove and Banner^[39]认为渗流水对上覆土壤、流经路径与顶板围岩的溶蚀溶滤作用程度存在差异,使不同洞穴、不同采样点的滴水的Mg/Ca与Sr/Ca差别很大。因此,大气降水变化导致的Mg/Ca与Sr/Ca的变化要结合其他替代指标综合考虑。这也是Mg/Ca与Sr/Ca目前研究中存在的一个问题。

3.3 碳酸盐先期沉积

碳酸盐先期沉积指岩溶地下水到达石笋(石钟乳、其它流石)之前发生的碳酸盐沉积。由于Mg、Sr在方解石(洞穴沉积的主要矿物)和溶液之间的分配系数远远小于1^[36],先期碳酸盐沉积将导致溶液和随

后的碳酸盐沉积中Mg、Sr的含量不断上升。许多研究中都提到了先期碳酸盐沉积对洞穴沉积Mg、Sr含量的影响。如早在1964年,Holland et al^[40]就提出碳酸盐先期沉积作用使岩溶水Mg/Ca与Sr/Ca增大;Fairchild也多次提到碳酸盐先期沉积作用使渗流水的Mg/Ca与Sr/Ca升高,进而影响洞穴次生沉积物的Mg/Ca与Sr/Ca比值^[1, 29, 36]。

在相对干旱的环境里先期碳酸盐沉积更容易发生,因而对洞穴沉积Mg/Ca与Sr/Ca的影响更加显著。因此一些研究将石笋Mg/Ca与Sr/Ca变化与大气降水、季风气候和厄尔尼诺现象联系起来。例如Karmann et al^[31]在对巴西东南部Santana洞穴Mg/Ca与Sr/Ca研究中指出,夏季风过境时,降水量丰富,渗流水流速很快,碳酸盐先期沉积作用不是很明显。而在干旱季节里,碳酸盐先期沉积作用加强,Mg/Ca与Sr/Ca增大。Cruz et al^[17]也谈到了干旱时期发生的碳酸盐先期沉积作用使石笋Mg/Ca与Sr/Ca升高。McDonald et al^[41]认为澳大利亚东部石笋Mg/Ca和Sr/Ca变化对2002-2003的厄尔尼诺有清晰响应,伴随厄尔尼诺的干旱气候使渗流水流速减慢和碳酸盐先期沉积作用加强,洞穴滴水的Mg/Ca与Sr/Ca增大。

3.4 分配系数

分配系数指在一定条件下Mg、Sr在碳酸盐-水两相之间达到平衡时的浓度比,常以 D_{Mg} 、 D_{Sr} 表示,即:

$$(X/Ca)_{CaCO_3} = D_X (X/Ca)_{solution}$$

其中, X 指代 Mg 或 Sr 。不同的矿物(如文石和方解石)的 Mg 、 Sr 的分配系数不同^[42]。此外, 温度和生长速率等对 D_x 也有影响。

根据 Gascoyne^[25] 的研究结果, 在 $5\sim 90^\circ C$ 范围内, D_{Mg} 主要由温度决定, 在 $7^\circ C$ 和 $23^\circ C$ 时, D_{Mg} 分别为 0.017 、 0.045 。 D_{Sr} 与温度无类似关系, Gascoyne^[25] 认为可以 Sr 为参照, 用 Mg/Sr 比值指示古温度变化。Goede 和 Vogel^[43] 对塔斯马尼亚一支石笋的研究结果支持这一观点, 但 Goede^[44] 对同一地区另一支石笋的研究结果发现 $98\sim 55$ ka 期间 Mg 浓度、 Mg/Sr 与 $\delta^{18}O$ 之间并没有很好的对应关系。Katz^[45] 使用含 $CaCl_2-MgCl_2$ 的溶液, 在封闭系统中合成文石。结果发现 D_{Mg} 与温度相关, D_{Mg} 在 $25^\circ C$ 时为 0.0573 ± 0.0017 , $35^\circ C$ 时为 0.0681 ± 0.0019 , $50^\circ C$ 时为 0.0778 ± 0.0022 , $70^\circ C$ 时为 0.0973 ± 0.0021 , $90^\circ C$ 时为 0.1163 ± 0.0034 (图2)。Mucci^[46] 采用了一种稳定非平衡技术测定了 $5^\circ C$ 、 $25^\circ C$ 与 $40^\circ C$ 时人工合成海水中方解石的化学组成, 并指出在给定条件下, 方解石中的 Mg 含量与沉积速率无关。这些结果显示, 温度是影响 D_{Mg} 的重要因素之一; 温度越高, D_{Mg} 越大, 有利于洞穴沉积中 Mg 含量增加。不过大多数洞穴温度的年际变化很小, 因而年际尺度温度引起的石笋中的 Mg/Ca 变化非常微弱; 但在长时间尺度上, 洞内温度变化达到 $3\sim 6^\circ C$, 足以引起洞穴沉积物的 Mg/Ca 比值变化^[17]。

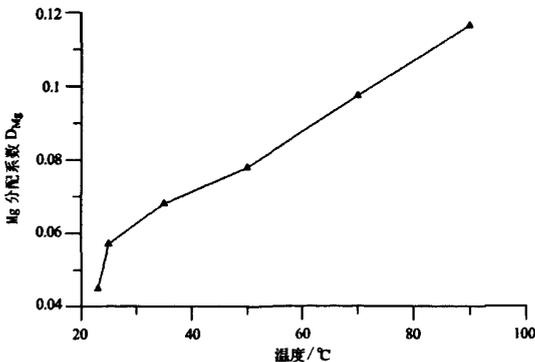


图2 D_{Mg} 随温度变化示意图^[45]

Fig. 2 Plot of D_{Mg} with change of temperature.

3.5 晶体生长

晶体生长影响石笋 Mg/Ca 与 Sr/Ca 比值, 主要表现为两个方面。其一, 石笋矿物成分变化。石笋中主要矿物是方解石, 还有少量的文石。方解石具有菱面体晶胞^[47], 含有 Mg 、 Sr 等类质同像替代物。文石呈现为晶簇^[48], 属于不稳定矿物, 其 Mg 、 Sr 含量明显高于方解石。文石向方解石转变的过程中容易丢失 Mg 、 Sr 。高镁方解石 ($>1\sim 3$ mol% $MgCO_3$) 也易丢失 Mg 、

但宏观结构不受影响。以上两种情形均会导致石笋 Mg/Ca 与 Sr/Ca 变化。石笋中文石与方解石可能具有不同的气候环境意义, 如博茨瓦纳西北部 Drotsky's 洞石笋文石与方解石交替呈现, 指示了外界气候环境变化。方解石年层厚度与大气降水密切相关, 而文石厚度可能与外界温度变化相关^[49]。其二, 杂质的混入对石笋 Mg/Ca 与 Sr/Ca 比值的影响。晶体生长过程中, 晶体结晶环境影响石笋微量元素成分, 溶液中其他离子进入晶格中, 将抑制 Mg 、 Sr 进入石笋晶格。例如 PO_4^{3-} , 经过吸附作用或替代作用进入晶体^[50], 抑制 Mg 、 Sr 进入方解石, 进而影响 Mg/Ca 与 Sr/Ca 比值。

4 存在问题与研究前景

(1) 前人在探讨洞穴次生碳酸盐沉积 Mg/Ca 与 Sr/Ca 的影响因素时, 大多将其与某一主导因素联系起来, 忽略了多方面综合探讨。事实上它们的影响因素很多, 如 Mg 、 Sr 的来源、渗透带水-岩相互作用、碳酸盐先期沉积作用、分配系数、生长机制及后期改造作用等, 是一个复杂的体系。 Mg/Ca 与 Sr/Ca 所指代的古气候环境意义仅用温度或降水量变化来解释, 将 Mg/Ca 和 Sr/Ca 与某一个影响因素直接挂钩, 不大可取。

(2) 尽管洞穴沉积物 Mg/Ca 与 Sr/Ca 的影响因素相对复杂, 这两个指标在岩溶洞穴的古气候环境记录研究中取得了一些成果。但也存在一些问题亟需加强研究的工作。对洞穴沉积物中的各种 Mg 、 Sr 来源的相对贡献难以区分, 因而对 Mg/Ca 与 Sr/Ca 变化的古气候环境意义的解读具有多解性。这些有待于今后进一步研究和对石笋的各种 Mg 、 Sr 来源进行观察和监测。缺少观察和监测是目前洞穴沉积物 Mg/Ca 研究中的另外一个问题。

(3) 从样品采集、仪器分析、数据处理应形成一定的规范, 根据研究需要采用适宜的分析仪器, 提高数据质量。目前, 高分辨率数据在石笋古气候研究中尤其探讨短尺度的气候事件时占有很大优势, 可能是以后研究的一种趋势。

参考文献

- [1] Fairchild, I J, Smith, C L, Baker, A, et al. Modification and preservation of environmental signals in speleothems[J]. Earth-Science Reviews, 2006, 75: 105-153.
- [2] Mangini, A., C. Spötl, and P. Verdes. Reconstruction of temperature in the Central Alps during the past 2000 yr from a $\delta^{18}O$ stalagmite record[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005. 235(3-4): 741-751.
- [3] McDermott F. Palaeo-climate reconstruction from stable

- isotope variations in speleothems; a review [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2004, 23: 901–918.
- [4] Hellstrom, J, McCulloch, M, Stone, J. A detailed 31,000-year record of climate and vegetation change, from the isotope geochemistry of two New Zealand speleothems [J]. *Quaternary Research*, 1998, 50: 167–178.
- [5] Spötl, C, Mangini, A, Frank, N, et al. Start of the last interglacial period at 135 ka; evidence from a high Alpine speleothem [J]. *Geology*, 2002, 30: 815–818.
- [6] Wang, Y J, Cheng, H, Edwards, R L, et al. A high-resolution absolute dated late pleistocene monsoon record from Hulu cave, China [J]. *Science*, 2001, 294: 2345–2348.
- [7] Yuan, D X, Cheng, H, Edwards, R. L., et al. Timing, duration, and transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon [J]. *Science*, 2004, 304: 575–578.
- [8] Dykoski, C A, Edwards, R L, Cheng, H, et al. A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 233: 71–86.
- [9] Cruz Jr, F W, Karmann I, Viana, Jr, et al. Stable isotope study of cave percolation waters in subtropical Brazil; implications for paleoclimate inferences from speleothems [J]. *Chemical Geology*, 2005, 220: 245–262.
- [10] Cruz Jr, F W, Burns S J, Karmann I, et al. Reconstruction of regional atmospheric circulation features during the Late Pleistocene in subtropical Brazil from oxygen isotope composition of speleothems [J]. *Earth Planetary Science Letters*, 2006, 248: 494–506.
- [11] Hu, C Y, Henderson, G M, Huang, J H, et al. Quantification of Holocene Asian monsoon rainfall from spatially separated cave records [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 266 (3–4): 221–232.
- [12] Wang, Y J, Cheng, H, Edwards, R L, et al. Millennial and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224, 000 years [J]. *Nature*, 2008, 451: 1090–1093.
- [13] Zhou, H Y, Zhao, J X, Feng, Y X, et al. Distinct climate change synchronous with Heinrich event one, recorded by stable oxygen and carbon isotopic compositions in stalagmites from China [J]. *Quaternary Research*, 2008a, 69: 306–315.
- [14] Zhou, H Y, Zhao, J X, Zhang, P Z, et al. Decoupling of stalagmite-derived Asian summer monsoon records from North Atlantic temperature change during marine oxygen isotope stage 5d [J]. *Quaternary Research*, 2008b, 70: 315–321.
- [15] Verheyden, S, Keppens, E, Fairchild, I J, et al. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem; implications for paleoclimate reconstructions [J]. *Chemical Geology*, 2000, 169: 131–144.
- [16] Roberts, M S, Smart, P, Baker, A, et al. Annual trace element variations in a Holocene speleothem [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 154: 237–246.
- [17] Cruz, F R, Burns, S J, Jercinovic, M, et al. Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 2250–2263.
- [18] Goede, A, McCulloch, M, McDermott, F, et al. Aeolian contribution to strontium and strontium isotope variations in a Tasmanian speleothem [J]. *Chemical Geology*, 1998, 149: 37–50.
- [19] Kaufman, A, Wasserburg, G, Porcelli, D, et al. U-Th isotope systematics from the Soreq cave, Israel and climatic correlations [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 156: 141–155.
- [20] Hellstrom, J C, McCulloch, M T, Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 179: 287–297.
- [21] Zhou, J Z, Lundstrom, C C, Fouke, B, et al. Geochemistry of speleothem records from southern Illinois: development of (^{234}U)/(^{238}U) as a proxy for paleoprecipitation [J]. *Chemical Geology*, 2005, 221: 1–20.
- [22] Zhou, H Y, Chi, B Q, Lawrence, M, et al. High resolution and precisely dated record of weathering and hydrological dynamics recorded by manganese and rare earth elements in a stalagmite from central China [J]. *Quaternary Research*, 2008c, 69: 438–446.
- [23] Zhou, H Y, Wang, Q, Zhao, J X, et al. Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from Central China and potential paleoclimatic implications [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2008d, 270: 128–138.
- [24] Zhou, H Y, Feng, Y X, Zhao, J X, et al. Deglacial variations of Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio recorded by a stalagmite from Central China and their association with past climate and environment [J]. *Chemical Geology*, 2009, 268: 233–247.
- [25] Gascoyne, M. Trace-element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies [J]. *Journal of Hydrology*, 1983, 61: 213–222.
- [26] Huang, Y, Fairchild, I J. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst analogue experimental conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 47–62.
- [27] Johnson, K R, Hu, C, Belshaw, N S, et al. Seasonal trace-element and stable isotope variations in a Chinese speleothem; the potential for high resolution paleomonsoon reconstruction [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 244: 394–407.
- [28] Treble, P C, Shelley, J M G, Chappell, J. Comparison of high-resolution subannual records of trace elements in a modern (1911–1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 216: 141–153.
- [29] Fairchild, I J, Borsato, A, Tooth, A F, et al. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters; implications for speleothem climatic records [J]. *Chemical Geology*, 2000, 166: 255–269.
- [30] Tooth, A F, Fairchild, I J. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland [J]. *Journal of Hydrology*, 2003, 273: 51–68.
- [31] Karmann, I, Cruz, F W, Viana Jr, et al. Climate influence on trace element geochemistry of waters from Santana-Pérolas cave system, Brazil [J]. *Chemical Geology*, 2007, 244: 232–247.
- [32] 李彬, 袁道先, 林玉石, 等. 洞穴次生化学沉积物中Mg、Sr、Ca及其比值的环境指代意义 [J]. *中国岩溶*, 2000, 19(2): 115–122.
- [33] 马志邦, 李红春, 夏明, 等. 距今3 ka来京东地区的古温度变化; 石笋Mg/Sr记录 [J]. *科学通报*, 2002, 47(23): 1829–

- 1834.
- [34] 王新中, 班凤梅, 潘根兴, 等. 洞穴滴水地球化学的空间和时间变化及其控制因素——以北京石花洞为例[J]. 第四纪研究, 2005, 25(2): 258—264.
- [35] 李清, 王健力, 李红春, 等. 重庆地区石笋记录中Mg/Ca比值及古气候意义[J]. 中国岩溶, 2008, 27(2), 145—150.
- [36] Fairchild, I J, Treble, P C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change [J]. Quaternary Science Reviews, 2009, 28: 449—468.
- [37] Li, H C, Ku, T L, You, C F, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Sr/Ca in speleothems for paleoclimate reconstruction in Central China between 70 and 280 kyr ago[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69: 3933—3947.
- [38] Morse, J W, Arvidson, R S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals [J]. Earth Science Reviews, 2002, 58: 51—84.
- [39] Musgrove, M, 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: 1007—1020.
- [40] Holland, H D, Kirsipu, T V, Huebner, J S, et al. On some aspects of the chemical evolution of cave water [J]. Journal of Geology, 1964, 72: 36—67.
- [41] McDonald, J, Drysdale, R, Hill, D. The 2002—2003 El Nino recorded in Australian cave drip waters; implications for reconstructing rainfall histories using stalagmites [J]. Geophysical Research Letters, 2004, 31: L22202. doi: 10.1029/2004GL020859.
- [42] McMillan, E A, Fairchild, I J, Frisia, S, et al. Annual trace element cycles in calcite-aragonite speleothems: evidence of drought in the western Mediterranean 1200—1100 yr BP [J]. Journal of Quaternary Science, 2005, 20: 423—433.
- [43] Goede, A, Vogel, J C. Trace element variations and dating of a Late Pleistocene Tasmanian speleothem [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1991, 88: 121—131.
- [44] Goede, A. Continuous early last glacial palaeoenvironmental record from a Tasmanian speleothem based on stable isotope and minor element variations [J]. Quaternary Science Reviews, 1994, 13: 283—291.
- [45] Katz, A. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25 ~ 95 °C and one atmosphere [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 36: 481—496.
- [46] Mucci, A. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1987, 51: 1977—1984.
- [47] Dickson, J A D. Crystal-growth diagrams as an aid to interpreting the fabrics of calcite aggregates [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1993, 63: 1—17.
- [48] Frisia, S., et al., Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): Environment, fabrics, and carbonate geochemistry [J]. Journal of Sedimentary Research, 2002, 72: 687—699.
- [49] Railsback, L. B., 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. Section A, Sedimentary Petrology and Processes 64: 147—155.
- [50] Huang, Y. M., et al., Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy) [J]. Chemical Geology, 2001, 175: 429—448.

Progress of study on Mg/Ca and Sr/Ca ratios of speleothem in caves

ZHENG li-na^{1,3}, ZHOU Hou-yun^{1,2}, ZHU Zhao-yu¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

2. School of Geography, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China;

3. The Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: Trace elements in speleothem are important proxies of paleoclimate. In recent years, investigation on speleothem Mg/Ca and Sr/Ca ratios has got some important conclusions as follows: (1) Mg and Sr in speleothems derive mainly from overlying soil layer and wall-rock. (2) Speleothem Mg/Ca and Sr/Ca ratios are able to indicate paleoclimate, but they should be explained in combination with other indices such as oxygen and carbon isotope ratios. (3) Speleothem Mg/Ca and Sr/Ca ratios are influenced by a variety of climatic and environmental parameters including the composition and features of overlying soil layer and wall-rock, interaction between water and rock, advance carbonate deposit, distribution coefficients of Mg and Sr between solution and carbonate etc. Thus their interpretation is multiple depending on the dominant factor. (4) Mineral and crystallization also have certain influences on speleothem Mg/Ca and Sr/Ca ratios. Especially, it is easy to lost Mg and Sr during the transformation from aragonite to calcite, and lead to lower Mg/Ca and Sr/Ca ratios; incorporation of impurity would enhance inhibition of Mg and Sr into calcite lattice. In the future, more efforts should be paid in the mechanisms controlling migration of trace elements in speleothems, particularly in quantifying the connections between speleothem trace elements and forcing factors.

Key words: speleothem; Mg/Ca ratio; Sr/Ca ratios; paleoclimate; influencing mechanism