第 34 卷　第 6 期
2014 年 11 月

第　四　纪　研　究
QUATERNARY　SCIENCES

Vol.34,　No.6
November, 2014

doi:10.3969/j.issn.1001-7410.2014.06.24　　文章编号　1001-7410(2014)06-1338-02

北京石花洞石笋季节尺度地球化学旋回特征
——以年层标定的纳米离子探针分析

Seasonal Scale Geochemical Cycles in A Stalagmite from Beijing Shihua Cave
——Nano SIMS Analysis for Annual Layers

谭　明　段武辉

(中国科学院地质与地球物理研究所新生代地质与环境重点实验室，北京　100029)

北京石花洞石笋发育了典型的中国北方型石笋年层，年层层面具有双重光性[1]，即在透光条件下表现为一阻光暗线，而在紫外光照射下表现为一发光亮线。研究表明，石笋年层层面的发光物质为有机质[2]。通过洞穴观测，确认有机质(DOC)在雨季初期从土壤淋滤至石笋顶部沉积[3]，而与之配合的是雨季碳酸钙沉积较少甚至不沉积[4]，从而形成很薄的有机质发光条带。然而，石花洞石笋层面的发光亮线并不总是与阻光暗线位置重合，例如石笋 TS9701，其发光亮线在两暗线之间也能单独出现[5]，说明有机质(DOC)是透明的，并因此推测阻光物质(形成暗线)另有所属。曾经猜想暗色物质可能是粘土矿物，又因为粘土为含水硅酸盐矿物，所以我们曾经试图在雨季洞穴滴水中检出硅离子，但没有结果。高分辨高灵敏的原位分析仪器有可能解决这个疑问。

采用原位分析仪器对石笋进行高分辨分析的工作可追溯到 1998 年：Roberts 等[6]利用二次离子质谱(SIMS)对一苏格兰全新世石笋进行了Mg/Ca、Sr/Ca 和 Ba/Ca 的原位分析。他们采用 TIMS-^{230}Th方法获得绝对年代，而以发光年层标定元素比值的年季变化，发现Mg/Ca 与Sr/Ca 呈反相变化，而Sr/Ca 和Ba/Ca 同相变化；尔后，石笋原位分析研究不断有报道，Baldini 等[7]利用 CAMECA ims-4f ion microprobe 对爱尔兰西南部的 Crag 洞石笋进行了微量元素分析，探讨了 8200 年冷事件的内部结构特征；Johnson 等[8]利用 LA-MC-ICP-MS 分析了和尚洞石笋年层内部微量元素的季节性旋回；Cruz 等[9]利用 Cameca SX-Ultrachron Electron Microprobe 分析了巴西南部石笋微量元素记录的当地干湿变化，Sano 等[10]利用更高分辨率的纳米离子探针(Nano SIMS)分析了天然碳酸盐的微量元素含量比值。但至今未见利用纳米离子探针对微层石笋进行微量元素和氧同位素比值研究的报道。笔者在本文介绍采用纳米离子探针分析沉积速率较低的石花洞石笋所获得的元素地球化学和同位素地球化学结果。

所采用仪器是中国科学院地质与地球物理研究所纳米离子探针实验室的 CAMECA-NanoSIMS 50L，所选样品为年层发育较好的北京石花洞晚全新世石笋 TS9901。上机测试前，将样品磨制成 1.0cm×1.7cm 见方，厚 1mm 的光薄片，然后利用环氧树脂将样品制备成直径为 2.5cm 的圆形样品靶，并在表面镀金。测试离子的束斑大小为 10μm×10μm，深度为 4μm，间隔为 18μm；碳酸盐氧同位素标样为 NBS18，IAEA-CO-8 和 IGGCAS。由于没有微量元素标样，Sr/Ca 和 S/Ca，P/Ca和 Si/Ca 直接利用离子束强度比值来计算，做定性分析。此次分析按两条平行线做重复对比(图 1)，编号为

图 1　离子束沿两条近垂直于石笋年层的路径照射样品后留下的束斑影像及编号，右为石笋顶面方向

第一作者简介：谭　明　男　59 岁　研究员　第四纪地质专业　E-mail：tanming@mail.iggcas.ac.cn

* 国家重点基础研究发展规划项目(973 项目)(批准号：2010CB950201)和中国科学院战略性先导科技专项“应对气候变化的碳收支认证及相关问题”项目(批准号：XDA05080501)共同资助

2014-08-13 收稿，2014-09-02 收修改稿

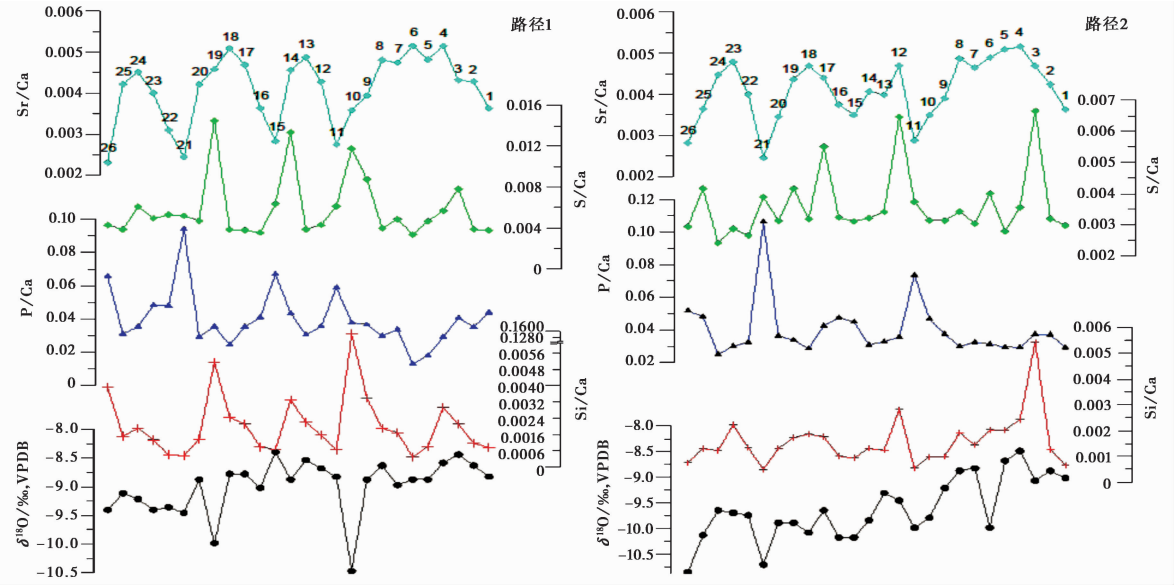

图 2　季节循环的元素、同位素比值变化(数据编号与图 1 中束斑影像编号一致)

11、15 和 21 的离子束斑位于较为明显的年层界面上，其他编号的离子束斑位于界面之间。

结果表明，年层边界中的Sr/Ca 低于其他部位，P/Ca 高于其他部位。S/Ca 和Si/Ca 在年层边界以及附近位置都处于比较低的值。而 $\delta^{18}O$两条平行路径重复性不好，且无显著规律(图 2)。年层边界部位Sr/Ca 最低，表明此时洞穴顶部的优先沉积作用小而降水量大[11]，这与观测确认的边界物质形成季节[2]是吻合的。此外，边界部位P/Ca 最高表明此时较大的降水将土壤腐殖质或有机酸分解产生的磷元素冲刷到石笋表面。这些结果进一步支持了石笋年层边界形成于雨季的研究结论[3]。而S/Ca 的峰值与界面错开，符合DOC 峰出现于 7~8 月[3]，硫酸根的峰值出现较早、7~8 月反而不高的滴水观测结果[12]。

综上所述，通过纳米离子探针对石花洞晚全新世具年层石笋做微量元素比值和氧同位素比值分析，获得如下新认识:1)硅元素在层面即雨季沉积相对较少，不支持不透光物质为粘土矿物的猜想，因为粘土矿物主要由含水铝硅酸盐矿物组成；2)雨季磷较高，而磷是腐殖质或有机酸的主要元素之一，进一步支持了有机质雨季沉积形成年层界面的观测结论；3)比较季节循环重复性，元素比值变化规律强于氧同位素比值。如果这个差别是一种自然特性，并非因分析路线邻近互相影响而造成，那么元素比值可能是更准确的地球化学年际旋回标志。

致谢　感谢审稿专家提出建设性意见。

参考文献 (References)

1 Tan Ming, Qin Xiaoguang, Shen Linmei *et al*. Bioptical microcycles of laminated speleothems from China and their chronological significance. *Chinese Science Bulletin*, 1999, **44**(17): 1604~1607

2 White W B, Brennan E S. Luminescence of speleothems due to fulvic acid and other activators. In: Proceedings of the 10th International Congress of Speleology, 1989. 212~214

3 Ban F, Pan G, Zhu J *et al*. Temporal and spatial variations in the discharge and dissolved organic carbon of drip waters in Beijing Shihua cave, China. *Hydrological Processes*, 2008, **22**(18): 3749~3758

4 Cai B, Zhu J, Ban F *et al*. Intra-annual variation of the calcite deposition rate of drip water in Shihua cave, Beijing, China and its implications for palaeoclimatic reconstructions. *Boreas*, 2011, **40**(3): 525~535

5 Tan M, Liu T, Qin X *et al*. Chronological and climatic signification of laminated speleothems in North China. *Karstologia*, 1998, **32**(2): 1~6

6 Roberts M S, Smart P L, Baker A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, **154**(1~4): 237~246

7 Baldini J U L, McDermott F, Fairchild I J. Structure of the 8200-year cold event revealed by a speleothem trace element record. *Science*, 2002, **296**(5576): 2203~2206

8 Johnson K R, Hu C, Nick S *et al*. Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, **244**(1~2): 394~407

9 Cruz F W, 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. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(9): 2250~2263

10 Sano Y, Shirai K, Takahata N *et al*. Nano-SIMS analysis of Mg, Sr, Ba and U in nature calcium carbonate. *Analitical Sciences*, 2005, **21**(9): 1091~1097

11 Fairchlid I J, Borsato, Tooth A F *et al*. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, 2000, **166**(3~4): 255~269

12 班凤梅，潘根兴，蔡炳贵等. 北京石花洞洞穴滴水中硫酸根浓度的时空变化及其意义. 中国岩溶，2009，**28**(3)：243~248
Ban Fengmei, Pan Genxing, Cai Binggui *et al*. Temporal-spatial variation of SO_4^{2-} concentration of the dip water and its significant in the Shihua Cave, Beijing. *Carsologica Sinica*, 2009, **28**(3): 243~248

·书 讯·

《中国三千年气象记录总集》（增订本）出版

作为古气候及相关问题研究的基础资料，《中国三千年气象记录总集》（张德二 主编）的第一版已于2004年由凤凰出版社、江苏教育出版社正式出版。10年之后，该书的增订本再由凤凰出版传媒公司、江苏教育出版社出版发行。

初版的《中国三千年气象记录总集》系统辑集了我国公元前13世纪至公元1911年三千多年间的各种有关气象的文字记载。内容包括：1）各种天气、气候、大气物理现象，水、旱、雨、雪、冷、暖、冰、冻、霜、雹、风、尘霾、风暴潮、雷电、大气光象等出现的时间、地点和情景；2）各种气象灾害的范围、危害程度和灾后赈济、蠲免情形；3）与气象条件有关的物候、农业丰歉和病虫害及疫病、饥荒和奇异现象。全书共四卷，第一卷为远古至元代的气象记录，第二卷为明代的记录，第三、四卷为清代的记录（上、下），共880万字。英文书名“A Compendium of Chinese Meteorological Records of the Last 3,000 years”。

新出版的《中国三千年气象记录总集》（增订本）净增加20万字，主要是增补了明朝前期的记录，补入采自《明实录》的记载2346条，对原书的相应内容有置换；增补了114种历史笔记杂著中的精彩记述；采用213种明代方志和8种稀见方志再作复核；完善各条史料出处的详细标注，补足原书疏漏的卷名或卷号标注；更为2~4分册增编了年份和页码的索引，列出各年气象记载的起始页码，便于读者快捷地由公元年份或帝王年号纪年查找相应的页码；还改正了初版中的若干文字错、漏。

《中国三千年气象记录总集》（增订本）的史料来源已有扩充。至此，该书共查录史籍8432种，实际编入引用7930种。全书900万字，正文3795页。

新版（增订本）的款式基本上同第1版，封面颜色由蓝色改换为赭色。定价￥900元（共四册）。

购书电话：025-85406265，85400774；网店地址：http://jsfhjy.taobao.com

（舒迅文）