

洞穴滴水-CaCO₃体系氧碳同位素组成的气候意义研究现状和问题

李玲珑, 刘再华*

(中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要:近年来,通过对洞穴滴水-CaCO₃体系各项指标的长期监测,以了解现代碳酸钙沉积的形成机制成为了石笋古气候研究的重点。尤其是对滴水-CaCO₃体系氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}$)的研究取得了显著的进展。人们在对滴水和CaCO₃的 $\delta^{18}\text{O}$ 与古温度关系的研究中,不断地修改普遍使用的关系式,甚至提出了适合自身研究区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与温度的关系式。无疑这将增加利用石笋氧同位素组成重建本地区古温度的可信度。在对碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)的研究中,学者们更加细致地研究了各种影响滴水 $\delta^{13}\text{C}$ 值的因素(如先期碳酸盐沉积PCP、通风条件等),为更好地利用石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 重建古气候环境提供了科学支撑。由于洞穴监测条件的限制,至今大多数洞穴都未能建立起完善的自上而下的监测体系,所以对一些 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 变化的解译仍然存在多解性和不确定性,有待未来的研究继续加强。

关键词:滴水-CaCO₃体系;氧碳同位素组成;先期碳酸盐沉积;平衡分馏;动力分馏;石笋古气候重建

中图分类号: P597; X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2015)02-0223-10 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2015.02.013

洞穴化学沉积物(如石笋)的稳定氧、碳同位素组成($\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$)蕴含着丰富的古气候环境信息,是重要的气候代用指标^[1]。然而由于石笋碳、氧稳定同位素组成气候意义的多解性,其在定量重建古气候方面仍存在一定的问题和困难,因此通过对现代洞穴滴水-CaCO₃体系监测,揭示现代碳酸钙沉积的形成机制,进而建立其氧、碳同位素组成与气候因子之间的关系对于解译石笋的古气候环境意义是非常必要的^[1]。

洞穴滴水的 $\delta^{18}\text{O}$ 虽然一定程度上反映了大气降水的状况,但由于洞穴上覆岩层厚度及裂隙的差异等,导致滴水对降水响应时间不同,从而出现滴水 $\delta^{18}\text{O}$ 变化的多样性。而石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化更为复杂,石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 相比 $\delta^{18}\text{O}$ 更易受到碳酸盐的先期沉积(PCP-prior calcite precipitation)、滴水的快速CO₂脱气等的影响^[1]。此外,过去的研究中,人们认为石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录与气候因子(如气温、降雨等)的变化直接相关^[2-3],而 $\delta^{13}\text{C}$ 记录与气候的变化没有直接的关系,所以早期洞穴石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录远不如其 $\delta^{18}\text{O}$

记录受到重视,随着土壤和洞穴碳酸盐稳定同位素研究的发展,人们渐渐重视石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录的研究,并利用 $\delta^{13}\text{C}$ 来描述古植被的变化^[1-2]。出于对石笋氧、碳同位素组成以及微量元素和气候因子之间的关系的理解,必须通过将今论古的方法了解现代碳酸钙沉积的形成机制,因此国内外许多学者将研究重点转移到了现代洞穴滴水-CaCO₃体系的监测,并取得了许多进展,这些都为利用石笋重建古气候提供了实验支撑。

1 研究现状

1.1 滴水-石笋氧稳定同位素

1.1.1 氧稳定同位素指示意义的研究

近年来,越来越多的研究表明,在同位素平衡分馏条件下,控制石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 因素主要有三种:降雨量、温度和降雨汽团来源。然而石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 主要记录的是古气候中气温变化信息还是降水变化信息,或同时记录着气温与降水信息,都导致了石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 在重建古气候指示意义的不确定。如李红春^[2]等通过对

收稿日期:2013-09-02;改回日期:2013-09-25

基金项目:国家自然科学基金(41172232)。

第一作者简介:李玲珑(1991-),女,硕士研究生,环境工程专业。E-mail:903873130@qq.com。

*通讯作者:刘再华,男,博士,研究员。E-mail:liuzaihua@vip.gyig.ac.cn。

北京石花洞石笋的 C、O 同位素分析,得出石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的记录在分辨率 $<10\text{ a}$ 的时间尺度上主要反映了降雨量为主的气候变化:降雨量增加时,石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏低;在分辨率介于 $10\sim 50\text{ a}$ 的时间尺度上,反映了雨量与温度两者综合的气候变化:石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值变低,指示为气候湿冷。 $\delta^{18}\text{O}$ 值增加,指示气候干热;在分辨率 $>50\text{ a}$ 的时间尺度上主要反映温度变化为主的气候信息。此外,洞穴滴水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值,是代表地表水全年平均值?还是某个季节或者一次降雨的地表水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值?洞穴中水汽的蒸发又是如何影响洞穴水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值等问题还有待进一步研究。

(1) 洞穴石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 对温度的指示意义

Gascoyne^[3]指出在平衡分馏的条件下,洞穴滴水的氧同位素($\delta^{18}\text{O}_p$)组成和洞穴沉积时的古温度是影响石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的主要因素。而洞穴石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 对温度的指示意义更是存在两种截然不同的研究结果:其一, $\delta^{18}\text{O}$ 与古温度呈正相关;其二, $\delta^{18}\text{O}$ 与古温度呈负相关。而针对导致这样的现象的原因,学者们的观点也是不同的。研究者在法国地区、温哥华岛、塔斯马尼亚岛和新西兰北岛的研究结果都曾发现石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值与温度呈正相关^[4]。然而处于季风区的中国的洞穴研究得出 $\delta^{18}\text{O}$ 值与温度呈负相关^[5-7]。章新平和姚檀栋^[8]认为降水 $\delta^{18}\text{O}$ 与温度呈正相关,主要是由于在中高纬度同位素温度效应比较明显,且越向大陆内部正相关关系越密切。而覃嘉铭等^[7]认为东亚季风区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与气温呈负相关响应,与雨量效应和暴雨效应及亚洲季风雨热同期的配置有关,并据此推测东亚季风区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与气温呈负相关响应、地中海式气候区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与气温呈正相关响应的模式。然而上述两个观点都理想地认为石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 源自降水,忽视了洞穴滴水的 $\delta^{18}\text{O}$ 应该是来自于洞穴顶板基岩、大气降水和大气 CO_2 综合的结果,而且大气降水的同位素组成主要存在四大效应,即纬度效应、大陆效应、季节效应和高度效应,在全球不同地域石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的气温应看作各效应综合作用的结果^[9],从而导致以上解释的可信度存在问题,因此,某一特定地域可能以某种效应居主导地位,因而对特定地区现代洞穴环境的监测,以了解哪种效益占主导地位对恢复当地的古气候环境信息尤为重要。

(2) 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 对降水的指示意义

对于石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与降水的关系,Bar-Matthews

等^[10]通过对地中海沿岸一个洞穴系统的研究表明,石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 主要反映年降雨量的波动以及气候的干湿变化情况;Mattey 等^[11]通过 53 年的研究表明 $\delta^{18}\text{O}$ 最能代表冬季降雨情况,可以用来重建这 53 年每年冬季降水。李红春和顾德隆^[12]对北京石花洞古环境重建的研究得出季风地区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值与降水量呈负相关的结论。陈昌海和姜修洋^[13]对江苏宜兴茗岑洞石笋的研究也得出了同样的结论。针对这样的结论,章新平和姚檀栋^[8]在对我国降水 $\delta^{18}\text{O}$ 的分布特点中将其归因于降水量效应,而且这种降水量效应主要分布在东南沿海、云贵高原和青藏高原。但是随后谭明等^[14]在研究北京石花洞全新世石笋时对季风区上述降雨量效应的适用性提出了质疑,他们的研究表明:在强季风年,我国东部雨带迅速北上,由于前期降水较少,北方降水不但增加而且水汽的 $\delta^{18}\text{O}$ 值也偏高,导致强季风年水汽的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏高的反降雨量效应出现,因此他们认为我国季风区的洞穴碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 也可作为季风强弱变化的指示信号。Wang 等^[15-16]、Yuan 等^[17]和李红春等^[18]的研究表明石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录可以反映季风强弱的变化,而且,普遍认为,石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 变低,指示夏季风增强,降雨量增大,气温变暖;反之亦反。Dayem 等^[19]通过对中国多个洞穴石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与降雨量的关系研究得出,以下某一个或多个过程可能控制着中国石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化:①不同的降雨水汽来源;②降雨水汽团不同的运移路径;③在大气中水汽蒸发、凝结的不同混合过程;④不同类型的降雨。Jex 等^[20]对土耳其地区的石笋进行研究得出石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与秋冬季节(10月~1月)总降雨量相关性最好,而在春季相关性较差。可见石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与降雨量的关系不是绝对的,而是可能随着地域甚至时间的变化而变化。而且由于现今利用石笋重建古降水过程中用到的 Craig^[21]提出的大气降水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系式(即全球平均大气雨水线公式) $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ 的 δD 数据 40% 来自北美地区,其本身并不具有全球代表性,因此在利用该公式计算古降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 存在偏差,并且 Schwarcz 等^[22]指出运用现代雨水线公式也必须满足 4 个重要前提:(1)矿物中流体包裹体水的成分与渗透水一致;(2)渗透水的组成与当地大气降水一致;(3)洞穴地区大气降水的 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 关系可用公式 $\delta\text{D} = A\delta^{18}\text{O} + B$ 描述(其中 A、B 为常数);(4)矿物的流体包裹体形成后一直未受破裂及其它改造作用的叠加。但是在自然洞穴里,洞穴微

观物理环境的变化是复杂的,这些条件常难以全部满足。

由上可知,简单地将季节性雨水 $\delta^{18}\text{O}$ 值与温度、降水量和季风的关系套用到年际或更长尺度分辨率的石笋记录中去,可能是不合适的,应与其它气候代用指标相互印证。

1.1.2 石笋滴水氧同位素分馏的研究

O'Neil 等^[23]发现当碳酸盐与母液间氧同位素分馏建立平衡后,碳酸盐的氧同位素值直接对应于所处环境的温度值,并提出关于 CaCO₃ 与其母液之间的氧同位素分馏随温度变化的经验公式:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{水}} \approx 1\,000 \ln \alpha = 2.78(10^6 T^{-2}) - 3.39 \quad (1)$$

式中, T 为水温,非常接近洞穴气温,用绝对温度表示。

在此基础上,Hendy^[24]对利用石笋氧同位素重建古气候的方法作了系统论述,从理论上提出利用洞穴次生化学沉积物的同位素组成作为古气候指标,并进行了一系列模型研究,同时提出了判定洞穴次生化学沉积物形成时碳酸盐和母液是否处于同位素平衡分馏的 Hendy 准则,即碳酸钙与母液达到同位素平衡分馏的判别准则:(1)同一生长纹层,洞穴碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 应基本一致,且向外侧无富集现象;(2)洞穴碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间无相关关系。

Kim & O'Neil^[25]从无机沉积实验总结的同位素平衡条件下碳酸钙与母液氧同位素分馏与温度的关系式如下:

$$1\,000 \ln \alpha = 18.03 \times 10^3 / T - 32.42 \quad (2)$$

Coplen^[26]通过对三个洞穴的研究,表明实际的氧同位素平衡分馏系数 α 要比现在普遍被接受的即(2)式中的氧同位素平衡分馏系数 α 更大,并提出了新的关系式:

$$1\,000 \ln \alpha = 17.4 \times 10^3 / T - 28.6 \quad (3)$$

该方程的适用温度为 13 ~ 40 °C,在温度为 33.7 °C 时, $\alpha = 1.028\,49$ 。

此外,有研究表明文石型石笋也是可以用来重建古气候的,Patterson 等^[27]的文章中提到如下(4)式中文石类型的石笋氧同位素平衡分馏方程,随后 Lachniet^[28]的研究中推荐了一个新的文石-滴水氧同位素平衡条件下的分馏方程式(5):

$$1\,000 \ln \alpha_{\text{文石-滴水}} = 18.56 (\pm 0.32) \times 1\,000 / T - 33.49 (\pm 0.31) \quad (4)$$

$$1\,000 \ln \alpha_{\text{文石-滴水}} = 17.88 (\pm 0.13) \times 1\,000 / T$$

$$-31.14 (\pm 0.46) \quad (5)$$

式中, α 代表文石-滴水的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 分馏系数; T 是沉积时的绝对温度。

李廷勇等^[29]利用上述公式对重庆芙蓉洞的文石型石笋的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ 的平衡分馏进行了计算,结果表明芙蓉洞文石沉积处于氧同位素平衡分馏状态,文石型石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 可以反映古气候变化。

值得注意的是,应用上述公式计算的温度只有在满足洞穴碳酸盐沉积是在同位素平衡分馏的条件下才有意义。过去,人们常用 Hendy 平衡分馏的两个判据(所谓 Hendy 准则)进行检验,然而近年来有学者提出同位素平衡分馏检验的 Hendy 准则在理论和实践上均存在问题。如 Dorale & Liu^[30]指出 Hendy 准则的两个判定条件均存在不足:Hendy 准则第一条(即在石笋同一纹层中其 $\delta^{18}\text{O}$ 的值应基本一致)并不能有效地检验同位素平衡是否达到,因为理论上同位素在石笋中心达到同位素平衡的时候很可能在石笋边缘发生了同位素非平衡动力分馏,并且在同一纹层内取样的理念无论在实践还是理论上都是有问题的。准则第二条(即石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 间无相关性)的前提是洞穴沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与气候变化无关。然而,气候是对土壤生产力和植被类型的首要控制因子,因此洞穴石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值理应与气候有着相关性,而且现在的多数研究得出 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 是存在相关性的,而且 $\delta^{13}\text{C}$ 在一定程度上反应水动力条件(与降雨有关)。因此,Hendy 准则的第二条并不是所有同位素平衡沉积的必要条件。由此 Dorale & Liu^[30]提出用重现性准则(即两个或是更多的洞穴石笋具有相同的同位素记录)来检验石笋是否是在同位素平衡条件下沉积的,以判别洞穴石笋古气候重建的适宜性(只有达到同位素平衡的石笋才能被用于古气候重建)。该文指出,只有在缺少动力过程和蒸发过程(即达到同位素平衡)的条件下,两个或多个石笋的同位素记录才具有重现性。因此,重现性检验是最有效的排除动力过程和蒸发过程,以确保同位素平衡条件的准则。

长期以来,大部分研究者认为滴水-CaCO₃ 沉积体系是否处于同位素平衡分馏状态对于氧碳稳定同位素的气候环境解译十分重要,因为动力分馏过程如滴水的快速 CO₂ 脱气以及蒸发等会显著改变原始的同位素信息。Watanabe & Matsuoka^[31]的研究支持了 Fleitmann 等^[32]的结论,即认为即使是在动力分馏条件下, $\delta^{18}\text{O}$ 也对古气候重建有用,因为

他们的研究区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与降雨量呈明显的负相关。Feng 等^[33]对美国 Texas 中部地区的两个洞穴进行了十年的研究表明,94%现代沉积的洞穴沉积物与其配套的滴水之间存在不平衡分馏,而且得出碳酸钙 $\delta^{18}\text{O}$ 偏离分馏平衡的值 $\Delta^{18}\text{Occ-e}$ 与水温(t_w)以及方解石的沉积速率(R_c)存在如下线性关系:

$$\Delta^{18}\text{Occ-e} = 0.3 t_w - 4.7; r^2 = 0.56; \quad (6)$$

$$\Delta^{18}\text{Occ-e} = -0.77 \lg R_c; r^2 = 0.70; \quad (7)$$

由此得出水温越低,沉积速率越快时的 $\delta^{18}\text{O}$ 值越接近平衡值。这个结论明显背离了之前的沉积速率越快越使滴水- CaCO_3 的沉积体系偏离平衡的模式以及 Wiedner 等^[34]通过实验室研究得出的结论,即 CO_2 缓慢脱气时更接近平衡的观点。如果缓慢的沉积速率更有利于达到平衡($\Delta^{18}\text{Occ-e} \rightarrow 0$),那么 Feng 等^[33]的研究结果表明,实际的氧同位素平衡分馏系数 α 要比现在普遍接受的更大^[25]。Tremaine^[35]在对美国洞穴(HRC)的研究也得出同样的结论。但是当利用更大的同位素分馏系数来计算时,Feng 等^[33]得出的 $\Delta^{18}\text{Occ-e}$ 上升至 -2.4% ,这无法用现在存在的动力分馏模型来解释,进而他们认为这可能与方解石内部存在比平衡时更低的 $\delta^{18}\text{O}$ 的表层捕获体有关。而(7)中的线性关系得出在水温 $5 \sim 25^\circ\text{C}$ 和 $\text{pH} = 8.3$ 且滴水 $\delta^{18}\text{O}$ 不变的情况下,每当沉积速率增加 10 倍时,方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值有约 0.8% 的降低。Tremaine 等^[35]结合最近的研究数据,得出了一个新的氧同位素分馏经验关系:

$$1000 \ln \alpha = 16.1 \times 10^3 / T - 24.6 \quad (8)$$

其中的氧同位素分馏对温度的依赖系数: $\Delta^{18}\text{O}/\Delta T = -0.177\%/^\circ\text{C}$, 低于普遍接受的 $-0.206\%/^\circ\text{C}$ 。

Dietzel^[36]通过模拟方解石沉积得出方解石与水之间的氧同位素分馏系数 α 主要受控于溶液的温度, pH 以及方解石的沉积速率,该实验还得出当溶液的 pH 和温度为常数时, $1000 \ln \alpha$ 将随着方解石沉积速率的提高而减小。在 $\text{pH} = 8.3, T = 55, 25, 40^\circ\text{C}$ 时,可以得出 $1000 \ln \alpha$ 与方解石沉积速率 R 的关系式如下:

$$1000 \ln \alpha = -1.102 \log R + 34.56 \quad (9)$$

$$1000 \ln \alpha = -1.094 \log R + 30.87 \quad (10)$$

$$1000 \ln \alpha = -0.534 \log R + 26.80 \quad (11)$$

方解石沉积速率对氧同位素分馏系数 α 的影响清楚地表明了,方解石沉积时氧同位素分馏过程受动力效应的影响,即使在一定温度下,缓慢的方解石

沉积也不例外。该研究还支持了 Coplen^[26] 以及 Tremaine 等^[35]的研究结果,即实际的氧同位素平衡分馏系数 α 要比现在普遍接受的更大。

1.2 滴水-石笋碳同位素

1.2.1 碳同位素的气候环境指示意义研究

自 Cerling 等^[37]系统论证了土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要反映不同气候条件影响下的 C3 和 C4 植物的分配比例以来,土壤和洞穴碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录便被用于间接地描述古气候的变化。Coplen 等^[38], Bar-Matthews 等^[39], Genty & Massault^[40] 的研究均证实利用洞穴次生沉积物中的碳同位素信息可以反映洞穴上覆植被的变化,即 $\delta^{13}\text{C}$ 值越低,表示植被发育,C3/C4 的比值越高,对应于湿凉的水热条件;反之亦反。在随后的一些研究中研究者发现洞穴沉积物不仅可以用来作为覆被演变的指标还可能用来重建洞穴的通风条件以及大气 CO_2 的变化,如 Baskaran & Krishnamurthy^[41]首次利用美国得克萨斯州 Harrel 洞的鹅管(约 115 年)和冰柱状石钟乳(约 195 年)洞穴碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录反映大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化;Tremaine 等^[35]的研究表明 $\delta^{13}\text{C}$ 不仅可以作为上覆植被演变的指标,而且可能代表洞穴的通风条件。

1.2.2 影响滴水- CaCO_3 体系 $\delta^{13}\text{C}$ 值的因素

由于影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值的因素多而且其中的影响机制未知,这些都导致利用石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 在定量重建古环境方面仍存在一定的问题和困难,如 Linge^[42]等指出即使在同一个洞穴的同一个位置,所取得的次生沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 信息也可能会不一致,这也是当前利用 $\delta^{13}\text{C}$ 重建古气候的一个巨大争议,因此在利用石笋重建植被变化时,必须对滴水进行监测以了解是否有这些因素的影响及其影响程度,才能更加准确地利用石笋重建古生态环境的演化。

平衡分馏条件下,洞穴滴水 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要取决于大气降水溶解 CO_2 、土壤 CO_2 及基岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 。在岩溶生态系统中,碳元素的运移过程是:大气 $\text{CO}_2 \rightarrow$ 植被 \rightarrow 土壤 $\text{CO}_2 \rightarrow$ 土壤水 DIC(溶解土壤 CaCO_3) \rightarrow 洞穴滴水 DIC(溶解基岩 CaCO_3) \rightarrow 洞穴次生化学沉积物。但是由于基岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本不变,所以洞穴滴水- CaCO_3 体系,实际上是反映了大气 CO_2 和土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化。由此,影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值的因素可大体概括为:(1)大气 CO_2 浓度的变化以及大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化;(2)植被盖度的变化以及植被类型(C3/C4 植物);(3)土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的

变化; (4) 上覆土壤-基岩中的碳酸钙溶解-沉积动态过程; (5) 含 CO₂ 溶液在溶解 CaCO₃ 时体系开放-封闭条件的变化(如通风条件致 CO₂ 脱气和 PCP 对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响); (6) “新水”和“老水”的混合效应; (7) 滴水下落的速率以及所受洞穴内部环境的影响。总之, 石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值受土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(与气候间接相关)、水动力条件(与气候直接相关), 以及近代大气 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(非气候因素)的控制, 各因素在不同时间尺度上对石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值影响程度是不同的。许多研究表明土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化最为重要^[36,41,43], 它与溶液 pH 值、温度、C3/C4 植物的比值、大气 CO₂ 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值、植被密度、有机物分解程度、生物和细菌活动强度等均有关系; 而水动力条件的改变往往造成地下充气/充水环境变化, 从而改变 CO₂ 脱气和 PCP 环境, 使石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 发生变化, 说明在高分辨率短时间尺度上的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录可以直接反映以降雨量为主的气候变化。由于之前研究中 $\delta^{13}\text{C}$ 的分辨率均是在几十至上千年的时间尺度, 碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要受控于土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 因此, 气候因子(诸如温度和降雨)的变化对碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响主要体现在对区域植被的改造上, 至于水动力条件(与降雨有关)和大气 CO₂ 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化对洞穴碳酸盐的影响, 便无法从长时间尺度的记录作估计^[43], 只有提高样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的分辨率, 才能利用 $\delta^{13}\text{C}$ 值重建古大气 CO₂ 浓度以及古降雨(可与 $\delta^{18}\text{O}$ 值重建的古降雨互相印证)。

近年来, 通过对现代洞穴滴水-CaCO₃ 体系的监测, 研究者们更加详细地研究了影响该体系 $\delta^{13}\text{C}$ 值的因素。Fairchild 等^[1] 指出表层岩溶带的开放程度、年内时间尺度上土壤 CO₂ $\delta^{13}\text{C}$ 的季节变化、滴水 CO₂ 脱气程度的变化、地表植被量或生物量的变化、岩溶含水层以及岩溶水运移路径的不同等, 都可能导致滴水 DIC- $\delta^{13}\text{C}$ 的变化, 进而影响次生沉积物的碳同位素信息。以下简要介绍近年来影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 的因素的一些代表性成果。

(1) 洞顶地表植被的变化对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响

张美良^[44] 对对桂林盘龙洞监测研究指出, 在温暖潮湿的气候条件下, 植被、土壤发育, 土壤 CO₂ 来源于植物的分解和生物化学的降解作用, 其 C3/C4 升高, 洞穴滴水 $\delta^{13}\text{C}$ 变轻。而干冷的气候条件下或生态系统被严重破的条件下, 土壤 CO₂ 来源主要为大气 CO₂ (或 C4 植物), 其 C3/C4 降低、洞穴滴水 $\delta^{13}\text{C}$ 变重。李廷勇等^[45] 通过对重庆芙蓉洞的研究

发现洞穴滴水和池水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 冬季较夏季偏重, 可能反映夏季洞穴滴水 DIC 有较多的有机碳分解来源并证实洞穴沉积物的碳同位素在适当条件下可以作为反映洞穴上覆植被变化的有效工具。刘子琦、李红春等^[46] 对贵州中西部洞穴研究表明洞穴沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 在植被覆盖率低、石漠化严重的地区明显比植被覆盖率高地区偏重, 因此他们认为, 洞穴沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 可以作为重建古植被和喀斯特地区石漠化演变的重要依据。

(2) 表层岩溶带开放程度对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响

Fohlmeister 等^[47] 通过对实验模型的分析指出, 滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 受到不同性质的方解石溶解体系(封闭体系、开放体系以及中间状态)的影响, 这个模型基于方解石溶解方程($\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$)模拟了不同条件下 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化, 将该模型应用于 Grotta di Ernesto 洞穴, 证实了岩溶系统开放体系-封闭体系的变化确实对滴水 $\delta^{13}\text{C}$ 有影响。在模拟过程中还发现滴水 DIC-¹⁴C 活性随着土壤 pCO₂ 增加而增强, 而滴水 DIC- $\delta^{13}\text{C}$ 随着土壤 pCO₂ 增加偏轻。他们认为这两种不同的响应主要是由于同位素分馏以及基岩溶解程度的差异所引起。而且用该模型计算出的系统开放和封闭的比例能用来指示洞穴上部干湿状况; 还可以利用该模型计算土壤 CO₂ 碳同位素占滴水碳同位素的比例, 用这样的方法可以最终重建土壤 CO₂ 浓度。

(3) 先期碳酸盐沉积(PCP)对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响

近年来, 在盖层开放的岩溶系统中 CO₂ 脱气形成先期沉积(PCP)对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响得到很多的关注。PCP 过程中由于轻的¹²CO₂ 优先脱气^[48], 导致下渗溶液碳同位素偏重进而导致滴水 $\delta^{13}\text{C}$ 信号改变, 这些已经被改变的信号可能被误认为是古气候信号, 使得利用石笋重建的古气候信息是不准确的甚至错误的。在 PCP 过程中, Mg、Sr、Ba 等的分配系数小于 1, 将导致下渗溶液中富集这些元素, 因此 Mg/Ca、Sr/Ca 和 Ba/Ca 的变化可以指示在表层岩溶带中 PCP 是否占主导作用^[49-52]。

Johnson 等^[48] 对中国和尚洞石笋研究得出, Mg/Ca、Sr/Ca 和 Ba/Ca 相互成正相关, 并分别与 $\delta^{13}\text{C}$ 均呈正相关($R=0.38\sim 0.51$), 而且在干燥季节, PCP 会导致更高的 Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 和 $\delta^{13}\text{C}$, 这与 Fairchild 和 Tooth 等^[53-54] 对洞穴研究得出的结果一致, 因此这些值可能可以作为指示过去季风降雨的指标。Masako Hori^[55] 对日本洞穴石

笋的研究表明石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 、Sr/Ca 和 Ba/Ca 均与瑞利分馏模型一致,这支持了 PCP 导致 ^{13}C 、Sr 和 Ba 在水中依次富集的观点,并在控制滴水微量元素的变化中扮演了重要的角色。Frisia 等^[56]的研究也表明 PCP 会增加石笋碳同位素以及微量元素与钙的比值,使得这些指标在用来指示古环境的时候出现偏差。

(4) 洞穴内部环境对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响

以往的研究多认为洞穴中的空气是静止不动的,但是最近许多研究证明洞穴通风驱使的 CO_2 脱气控制着滴水的 CO_2 脱气速率以及方解石沉积速率^[57-63]、滴水以及方解石沉积物的同位素组成^[35, 64-66],但是这些研究都是定性的分析了洞穴通风条件对滴水- CaCO_3 体系碳氧同位素组成的影响,直到 Tremaine^[35]对 HRC 洞穴的研究才首次得出碳酸钙的沉积速率及其随季节变化的 $\delta^{13}\text{C}$ 和洞穴通风控制的 pCO_2 梯度之间存在直接联系。Dreybrodt^[67]提出滴水碳氧同位素分馏也受到滴水滴落时间间隔的影响,通过建立模型和模拟实验方法对滴落间隔影响进行定量的分析,当滴落间隔(T_d) < $0.1\tau_p$ (τ_p 为方解石沉积持续时间),溶液 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 在时间上演变呈线性关系。当滴水间隔(T_d) > τ_p ,方解石沉积的同位素伴随着滴落间隔增加而偏重,大致在 (T_d) > $4.5\tau_p$ 时到达最大值。此外,通过实验模拟计算出维持滴水化学和同位素平衡的滴落间隔(T_d) 约为 10~100 s。当滴落间隔较长时,方解石沉积时会产生停滞水膜,因此较长的滴水间隔

会对方解石 DIC 的组成产生影响,因此这样的过程在利用石笋重建古气候时必须加以考虑。

综上所述,影响碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的因素多而复杂,只有通过洞穴滴水-碳酸钙体系进行监测,以了解在滴水到达石笋之前影响 $\delta^{13}\text{C}$ 的因素是如何改变 $\delta^{13}\text{C}$,以及影响程度如何,研究洞穴中控制 $\delta^{13}\text{C}$ 的主导因素是什么,这样才能更加准确地利用石笋碳同位素重建古环境。

2 问题和展望

通过洞穴滴水-现今碳酸钙沉积物碳氧同位素组成对现今气候环境响应的监测,来破译石笋中的古气候环境信息(如古温度、古降水、古植被演化状况等)已经取得了较好的进展,但由于岩溶生态系统的复杂性(图 1),碳氧同位素的变化受控于多种因素,尤其是碳同位素更容易受到各种环境因素的影响,导致利用石笋碳同位素重建古气候还存在巨大争议。下面就目前洞穴滴水- CaCO_3 体系碳氧同位素研究中所遇到的问题及解决办法总结如下:

(1) 利用石笋氧同位素来重建古温度时存在的问题

过去普遍接受的碳酸钙-水氧同位素分馏系数 α ^[25] 遭到质疑,而且满足利用经验分馏公式重建古温度的条件,即同位素分馏必须为平衡分馏是十分苛刻的,所以对氧同位素与温度之间的关系还有待进一步在不同区域的洞穴,甚至同一洞穴不同位置对滴水以及配套的 CaCO_3 进行成对研究。

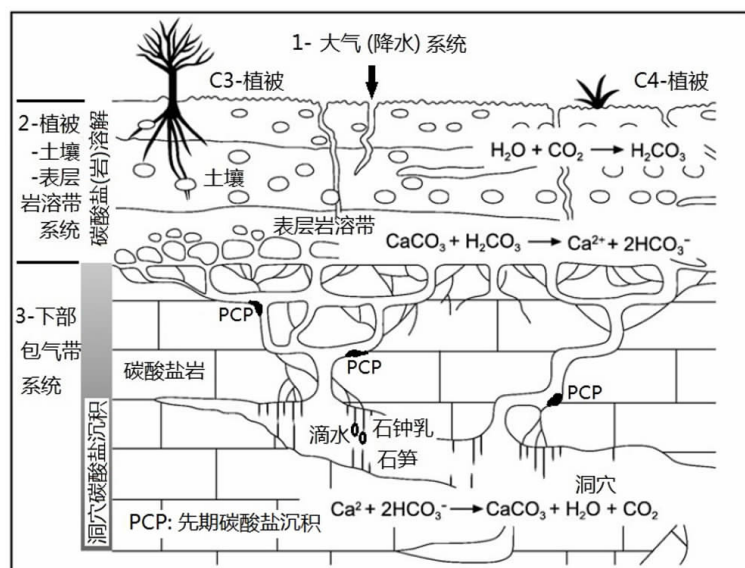


图 1 洞穴滴水-碳酸钙的形成及其完整监测体系示意图(据文献[1]修改)

Fig. 1 Formation of drip water and associated speleothem and the complete monitoring system (modified after ref. [1])

(2) 利用石笋碳同位素来重建古环境时存在的问题

由现代洞穴监测可知,表层岩溶带的开放程度、年内时间尺度上土壤 CO₂-δ¹³C 的季节变化、滴水 CO₂脱气程度的变化、洞穴通风程度、滴水滴落间隔、洞穴地表植被量或生物量的变化、岩溶含水层以及岩溶水运移路径的不同等(图 1)都可能导致滴水 DIC-δ¹³C 的变化,进而影响次生碳酸钙碳同位素的组成,因此碳同位素的研究还必须结合其他地球化学指标,如 Mg/Ca、Sr/Ca 等的配套分析,以提高石笋古环境重建的可信度。

(3) 洞穴滴水-CaCO₃体系系统研究

大气降水经过洞穴上覆土壤和基岩,形成洞穴滴水。由于上覆土壤-基岩空隙中的碳酸钙溶解-沉积动态过程(如先期沉积 PCP),以及“新水”和“老水”的混合效应等都一定程度导致了滴水-CaCO₃体系碳氧同位素的失真^[1],因此在未来的研究中应该注重植被-土壤-基岩-洞穴滴水-洞穴现代沉积物整个体系(图 1)及其变化过程的系统研究,只有建立完整的洞顶环境(气温、降雨、上覆植被以及二氧化碳浓度)到洞穴内部环境(洞穴温度、湿度、CO₂浓度)对滴水及其沉积物的系统监测,才能更好地破译石笋氧碳同位素组成所蕴含的古气候环境信息。

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(1): 105-153.
- [2] 李红春, 顾德隆, 陈文寄, 等. 高分辨率洞穴石笋中稳定同位素应用[J]. *地质论评*, 1998, 44(5): 456-463.
- [3] Gascoyne M. Palaeoclimate determination from cave calcite deposits[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1992, 11(6): 609-632.
- [4] William P W, Marshall A, Ford D C *et al.* palaeoclimatic interpretation of stable isotope data from Holocene speleothems of the Waitomo District, North Island, New Zealand[J]. *The Holocene*, 1999, 9(6): 649-657.
- [5] 李平, 彭子成, 文启彬, 等. 福建宁化天鹅洞石笋年代和古温度[J]. *沉积学报*, 1996, 14(1): 149-155.
- [6] 李彬, 袁道先, 林玉石, 等. 桂林地区洞穴碳酸盐氧碳同位素的环境指代意义[J]. *第四纪研究*, 1999, (2): 187.
- [7] 覃嘉铭, 袁道先, 林玉石, 等. 桂林 44ka B. P. 石笋同位素记录及其环境解译[J]. *地球学报*, 2000, 21(4): 408-416.
- [8] 章新平, 姚檀栋. 我国降水中 δ¹⁸O 的分布特点[J]. *地理学报*, 1998, 53(4): 356-364.
- [9] 王建明, 王建力, 李廷勇. 洞穴石笋 δ¹⁸O 与 δ¹³C 气候意义研究[J]. *热带地理*, 2008, 28(5): 395-399.
- [10] Bar-Matthews M, Ayalon A, Matthews A, *et al.* Carbon and oxygen isotope study of the active water-carbonate system in the karstic Mediterranean cave: implications for paleoclimate research in semiarid regions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(2): 337-347.
- [11] Matthey D, Lowry D, Duffet J, *et al.* A 53 year seasonally resolved oxygen and carbon isotope record from a modern Gibraltar speleothem: reconstructed drip water and relationship to local precipitations[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269(1): 80-95.
- [12] 李红春, 顾德隆, 陈文寄, 等. 利用洞穴石笋的 δ¹⁸O 和 δ¹³C 重建 3 000 a 以来北京地区古气候和古环境[J]. *地震地质*, 1997, 30(1): 77-86.
- [13] 陈昌海, 姜修洋. 中全新世十~百年降水波动的江苏宜兴石笋 δ¹⁸O 记录[J]. *中国岩溶*, 2004, 23(4): 273-276.
- [14] 谭明, 刘东生, 秦小光, 等. 北京石花洞全新世石笋微生长层与稳定同位素气候意义初步研究[J]. *中国岩溶*, 1997, 16(1): 1-10.
- [15] 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(5550): 2 345-2 348.
- [16] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, *et al.* The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate[J]. *Science*, 2005, 308(5723): 854-857.
- [17] Yuan D X, Cheng H, Edwards R L, *et al.* Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon[J]. *Science*, 2004, 304 (5670): 575-578.
- [18] 李红春, 顾德隆, Paulsen D, 等. 陕南石笋稳定同位素记录中的古气候和古季风信息[J]. *地震地质*, 2000, 22(12): 63-78.

- [19] Dayem K E, Molnar P, Battisti D S, *et al.* Lessons learned from oxygen isotopes in modern precipitation applied to interpretation of speleothem records of paleoclimate from eastern Asia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 295(1): 219–230.
- [20] Jex C N, Baker A, Fairchild I J, *et al.* Calibration of speleothem $\delta^{18}\text{O}$ with instrumental climate records from Turkey [J]. *Global and Planetary Change*, 2010, 71(3): 207–217.
- [21] Craig H. Isotopic variations in meteoric water[J]. *Science*, 1961, 133(3465): 1 702–1 763.
- [22] Schwarcz H P, Harmon R S, Thompson P, *et al.* Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(6): 657–665.
- [23] O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1969, 51(12): 5 547–5 558.
- [24] Hendy C H. 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 paleoclimatic indicators[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1971, 35(8): 801–824.
- [25] Kim S T, O'Neil J R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16): 3 461–3 475.
- [26] Coplen T B. Calibration of the calcite-water oxygen isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(16): 3 948–3 957.
- [27] Patterson W P, Smith G R, Lohmann K C. Continental paleothermometry and seasonality using the isotopic composition of aragonite otoliths of freshwater fishes[J]. *Climate Change in Continental Isotopic Records*, 1993, 78: 191–202.
- [28] Lachniet M S. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28(5): 412–432.
- [29] Li T Y, Shen C C, Li H C, *et al.* Oxygen and carbon isotopic systematics of aragonite speleothems and water in Furong Cave, Chong Qing, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(15): 4 140–4 156.
- [30] Dorale J A, Liu Z. Limitations of Hendy test criteria in judging the paleoclimatic suitability of speleothems and the need for replication[J]. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2009, 71(1): 73–80.
- [31] Watanabe Y, Matsuoka H. Comparison of stable isotope time series of stalagmite and meteorological data from West Java, Indonesia[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2010, 293(1): 90–97.
- [32] Fleitmann D, Burns S J, Neff U, *et al.* Paleoclimate interpretation of high-resolution oxygen isotope profiles derived from annually laminated speleothems from Southern Oman[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2004, 23(7): 935–945.
- [33] Feng W, Banner J, Guilfoyle A L, *et al.* Oxygen isotopic fractionation between drip water and speleothem calcite: A 10-year monitoring study, central Texas USA[J]. *Chemical Geology*, 2012, 304–305: 53–67.
- [34] Wiedner E, Scholz D, Mangini A, *et al.* Investigation of the stable isotope fractionation in speleothems with laboratory experiments[J]. *Quaternary International*, 2008, 187(1):15–24.
- [35] Tremaine D M, Froelich P N, Wang Y. 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*, 2011, 75(17): 4 929–4 950.
- [36] Dietzel M, Tang J W. Oxygen isotopic fractionation during inorganic calcite precipitation -Effects of temperature, precipitation rate and pH[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(1):107–115.
- [37] Cerling T E. The stable isotopic composition of soil carbonate and its relationship to climate[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 71(2):229–240.
- [38] Coplen T B, Winograd I J, Landwehr J M, *et al.* 500,000-year stable carbon isotopic record from Devil's Hole, Nevada[J]. *Nature*, 1994, 263(5145): 361–365.
- [39] Bar-Matthews M, Ayalon A, Kaufman A. Late Quaternary paleoclimate in the eastern Mediterranean region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel [J]. *Quaternary Research*, 1997, 47(2): 155–168.
- [40] Genty D, Massault M. Carbon transfer dynamics from bomb- ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ time series of a laminated stalagmite from SW France-modeling and comparison with other stalagmite records[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(10): 1 537–1 548.
- [41] Baskaran M, Kishnamurthy R V. Speleothems as proxy for the carbon isotope composition of atmospheric CO_2 [J]. *Ge-*

- ophysical Research Letters, 1993, 20(24): 2 905-2 908.
- [42] Linge H, Lauritzen S E, Lundberg J, *et al.* Stable isotope stratigraphy of Holocene speleothems: Examples from a cave system in Rana, northern Norway[J]. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 2001, 167(3): 209-224.
- [43] 李红春, 顾德隆, Stott L D, 等. 北京石花洞石笋 500 年来的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录与古气候变化及大气 CO₂ 浓度变化的关系[J]. *中国岩溶*, 1997, 16(4): 285-296.
- [44] 张美良, 林玉石, 覃嘉铭. 桂林地区 44 ka 洞穴石笋碳酸钙(盐) $\delta^{13}\text{C}$ 的同位素组成与大气 CO₂ 浓度估算[J]. *地球学报*, 2001, 22(5): 447-452.
- [45] 李廷勇, 李红春, 向晓晶, 等. 碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)在重庆岩溶地区植被-土壤-基岩-洞穴系统运移特征研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42(4): 526-535.
- [46] 刘子琦, 李红春, 徐晓梅, 等. 贵州中西部洞穴水系与碳酸钙的稳定同位素意义[J]. *地质论评*, 2007, 53(2): 233-241.
- [47] Fohlmeister J, Scholz D, Kromer B, *et al.* Modelling carbon isotopes of carbonates in cave drip water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(18): 5 219-5 228.
- [48] Johnson K R, Hu C Y, 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(1): 394-407.
- [49] Morse J W, Bender M L. Partition coefficients in calcite: examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems[J]. *Chemical Geology*, 1990, 82: 265-277.
- [50] Fairchild I J, Treble P C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28(5): 449-468.
- [51] Gascoyne M. Trace element partition coefficients in the calcite water system and their paleoclimatic significance in cave studies[J]. *Journal of Hydrology*, 1983, 61(1-3): 213-222.
- [52] Huang Y M, Fairchild I J. Partitioning of Sr²⁺ and Mg²⁺ in to calcite under karst analogue experimental conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(1): 47-62.
- [53] 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(3): 255-269.
- [54] 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(1): 51-68.
- [55] Masako H. Prior calcite precipitation and source mixing process influence Sr/Ca, Ba/Ca and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr of a stalagmite developed in southwestern Japan during 18.0-4.5 ka[J]. *Chemical Geology*, 2013, 347: 190-198.
- [56] Frisia S, Fairchild I J, Fohlmeister J, *et al.* Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(2): 380-400.
- [57] Spotl C, Fairchild I J, Tooth A. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(10): 2 451-2 468.
- [58] McDermott F. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: A review[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2004, 23(7): 901-918.
- [59] Mickler P J, Banner J L, Stern L A, *et al.* Stable isotope variations in modern tropical speleothems: Evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(21): 4 381-4 393.
- [60] Mickler P J, Stern L A, Banner J L. Large kinetic isotope effects in modern speleothems[J]. *Bulletin of Geological Society of American*, 2006, 118(1): 65-81.
- [61] Bourges F, Genthon P, Mangini A. Microclimates of l'Aven d'Orgnac and other French limestone caves (Chauvet, Esparros, Marsoulas)[J]. *International Journal of Climatology*, 2006, 26(12): 1 651-1 670.
- [62] Banner J L, Guilfoyle A, James E, *et al.* Seasonal variations in modern speleothem calcite growth in Central Texas, USA[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2007, 77(8): 615-622.
- [63] Kowalczk A, Froelich P. Cave air ventilation and CO₂ outgassing by radon-222 modeling: how fast do caves breathe? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 289(1): 209-219.
- [64] Cosford J, Qing H, Matthey D, *et al.* Climatic and local effects on stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ values at Lianhua Cave, China[J].

- Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 2009, 280(1): 235–244.
- [65] Oster J, Montanez I, Guilderson T, *et al.* Modeling speleothem $\delta^{13}\text{C}$ variability in a central Sierra Nevada cave using ^{14}C and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(18): 5 228–5 242.
- [66] Lambert W, Aharon P. Controls on dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ in cave waters from DeSoto Caverns: Implications for speleothem $\delta^{13}\text{C}$ assessments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3): 753–768.
- [67] Dreybrodt W, Scholz D. Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: From soil Water to speleothem calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3): 734–752.

Research Status of Climatic Implications of Oxygen and Carbon Isotopic Compositions in Cave Drip Water–Carbonate Systems

LI Linglong, LIU Zaihua*

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: In recent years, monitoring drip water– CaCO_3 systems in karst caves to understand the forcing mechanisms of modern calcite has become the focus in speleothem paleoenvironmental research. Especially, the study on oxygen isotope compositions has achieved considerable progress. In the study on the relationship between CaCO_3 $\delta^{18}\text{O}$ and temperature, researchers modified the commonly used equations continuously, and even put forward their own equations which are more appropriate to their research areas, and thus increased the accuracy and confidence level of the calculated paleotemperature. In the study on carbon isotopes, researchers studied various influences on the $\delta^{13}\text{C}$ values in more detail (such as PCP, Ventilation), which provide a scientific support to reconstructing the paleoclimate with the speleothem $\delta^{13}\text{C}$ values. However, due to complex drip water– CaCO_3 systems, the integrated monitoring systems haven't set up in most cases. Therefore, there is high uncertainty in climatic interpretation of carbon and oxygen isotopic compositions need to be solved in future researches.

Key words: Cave drip water– CaCO_3 system; carbon; oxygen; isotopic composition; prior calcite precipitation; equilibrium fractionation; dynamic fractionation; speleothem paleoclimate reconstruction