

贵州七星洞洞穴系统中锶同位素特征及其意义

朱小龙^{①②}, 王世杰^{①*}, 罗维均^①

① 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;

② 中国科学院研究生院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: wangshijie@vip.skleg.cn

2010-08-19 收稿, 2010-12-01 接受

中国科学院知识创新工程方向性项目(KZCX-2-YW-306)、中国科学院创新团队国际合作伙伴计划、国家重点基础研究发展计划(2006CB403200)、国家自然科学基金(90202003)和中国科学院“西部之光”人才培养计划资助

摘要 系统分析了贵州都匀七星洞(QXD)洞穴系统中各组分(土壤水、滴水及其化学沉积物与土壤、基岩等)的锶同位素组成($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), 结果显示, 各组分的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征差异显著. QXD-1#, 4#和 9#滴水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值分别为 0.709568, 0.709139 和 0.708761, 其比值差异可能是由不同滴水点相应的渗流水运移路径、滞留时间和其他水文地质过程等因素不同所造成的. 两端员模式计算表明, 基岩(碳酸盐岩)溶解对 1#, 4#和 9#滴水的贡献率分别为 40.8%, 57.6%和 72.4%. 基岩溶解贡献率与之前研究的各滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值没有正相关关系(基岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 1.8‰), 相反, 基岩贡献率相对较低的 1#, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值最重(平均值-4.5‰), 而贡献率相对较高的 9#, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值最轻(平均值-9.3‰), QXD-4#基岩贡献率高于 1#低于 9#, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值(-8.6‰)却低于 1#高于 9#. 由此可见, 基岩的溶解对滴水稳定碳同位素的影响不是该洞穴不同滴水点间碳同位素巨大差异的主要原因, 水体运移路径中, 可能前期方解石沉积(PCP)过程的发生才是滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏重的主导因素. 此外, 本研究还发现, 1#和 4#滴水对应次生化学沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征主要反映了上覆土壤系统(土壤水)与基岩溶解相对贡献变化, 利用本地洞穴次生化学沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 指标表征上覆土壤风化强度及其变化是可行的, 进而反映本区域季风气候信息.

关键词

锶同位素
洞穴滴水
物质来源
前期方解石沉积(PCP)
贵州七星洞

从 1990 年 Avigour 等人^[1]对以色列南部的洞穴填充和脉状方解石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的研究以来, 洞穴次生化学沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 研究已有 20 年的历史. 由于碳酸盐在溶解、搬运和沉积过程中均不会发生 Sr 同位素分馏, 近年来 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值成为研究石笋等次生化学沉积物的物质来源和记录环境变化的重要指标之一, 如 Verheyden 等人^[2]利用比利时 Pèrre Noël 洞穴石笋 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 探讨了该地区在 13~2 ka BP 期间的气候环境变化趋势; Li 等人^[3]利用质量平衡模型研究陕南和尚洞石笋 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化, 成功重建了上覆土壤的化学风化强度及其变化; Zhou 等人^[4]发现川东

北宋家洞石笋 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化可指示大气粉尘活动和冬季风演化. 这些研究表明, 洞穴次生化学沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的波动与气候环境变化有着密切的联系. 虽然洞穴次生化学沉积物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 研究在国内外取得了比较显著的成果, 但还未见洞穴系统中各组分 Sr 同位素研究的相关报道. 而由于不同物源 Sr 的相对贡献不易区分, 致使对次生化学沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 指标指示的气候环境信息解读往往存在多解性^[2,5,6]. 因而, 要准确解释洞穴次生化学沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 记录的气候环境信息, 对各种潜在的 Sr 来源和变化进行监测和分析是必要的. 另外, 王世杰等

英文版见: Zhu X L, Wang S J, Luo W J. Characteristics of strontium isotopes and their implications in the Qixing Cave of Guizhou, China. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-010-4337-3

人^[7]的研究显示,由于基岩溶解和前期方解石沉积(PCP)过程均会导致稳定碳同位素值的偏重,因此,无法区分二者对滴水碳同位素组成的贡献,而由于Sr同位素在上述过程中只受物源影响而不发生分馏,所以可用来区分这两个过程对碳同位素的影响。

本文选择在稳定同位素和水文水化学等方面已有一定研究基础的贵州七星洞(QXD)^[7-11]作为研究对象,利用Sr同位素方法,结合滴水等的其他地球化学特征,示踪洞穴滴水及其对应化学沉积物的物质来源,以及探讨水文地球化学过程对稳定碳同位素信号传递的影响,为利用洞穴次生化学沉积物⁸⁷Sr/⁸⁶Sr指标反演古气候环境提供理论支持。

1 研究区概况、样品采集及测试方法

1.1 区域概况

七星洞(QXD)(25°59'N, 107°16'E)位于贵州省都匀市凯口镇凯西村东北方向约1.5 km处(图1(a))。该洞发育在C₁b-C₂hn(石炭系下统摆佐组-中统黄龙组)灰岩及白云质灰岩中,属高位水平旱洞,洞口海拔约1020 m;洞穴顶板厚50~90 m;洞穴上覆基岩裂隙不发育;洞穴上覆土壤较为连续,土层厚度不均匀,变化范围为6~180 cm(平均厚33 cm);植被类型为灌草。本地区气候受印度季风和东亚季风共同影响,据都匀市气象资料,在2003年4月至2004年5月采样期间,该地区年平均气温为16.6℃,年降雨量为1176 mm,其中77.5%的降水分布在雨季(4~9月),平

均大气相对湿度为77%,雨热同季。

1.2 样品采集

采集的样品主要包括土壤水、洞穴滴水及其对应化学沉积物、土壤和基岩。土壤水采集点分布在洞穴正上方,包括了50和100 cm两个不同土壤深度的样品(图1(b));洞穴滴水采集点分布在离洞口较远的主通道层中(图1(c)),不同滴水点之间的微环境没有明显差异;而对应化学沉积物采用玻璃皿收集,于2003年6月放置,2004年5月收回;土壤、基岩样品采集点均靠近土壤水采集点(SW);本研究的土壤水与滴水等均采集于2003年8月至2004年5月之间,具体时间见表1。

1.3 测试方法

土壤及基岩样品用玛瑙研钵磨成粉末,过0.075 mm筛,称取0.1~0.2 g该粉末样品,置于低压密封Teflon罐中,采用超纯HF+HNO₃+HCl混合酸酸解,之后蒸至尽干,转化为过氯酸盐,然后采用阳离子交换树脂Dowex50W-X8(200~400目)分离锶(Sr)与其他离子;土壤可交换态锶,称取3~5 g过2 mm筛的土壤样品,采用浓度1 mol/L的NH₄COOH提取,调整提取液的pH至8.0,经过离心分离后,提取液转移至Teflon杯中富集,同样也转化为过氯酸盐以备分离提纯Sr。土壤水、洞穴滴水经Teflon杯富集后,也采用阳离子交换树脂Dowex50W-X8(200~400目)分

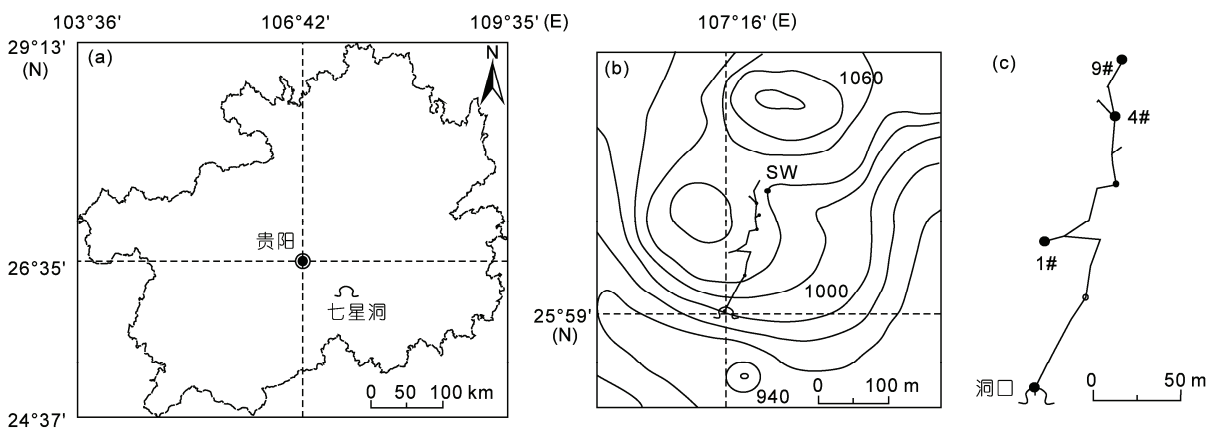


图1 七星洞洞穴位置及采样点位置

(a) 洞穴行政位置图; (b) 洞穴区域概况及土壤水采集位置图, SW表示土壤水采集点; (c) 洞穴走向和滴水采样点位置图, 其中1#表示1号洞穴滴水, 其他类推

表1 七星洞洞穴系统中各组分的 Sr 浓度和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值^{a)}

样品	采样时间	深度(cm)	Sr(ppb)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$2\sigma (\times 10^{-6})$
土壤	2003-10-14	10~20	—	0.727317	23
	2003-10-14	30~40	—	0.727417	15
土壤可交换态	2003-10-14	0~10	—	0.709704	13
	2003-10-14	30~40	—	0.709816	26
	2003-10-14	40~50	—	0.708944	15
土壤水	2004-05-27	50	14.4	0.710606	34
	2004-05-27	100	21.7	0.709746	12
基岩	2003-10-14		—	0.708059	18
	2003-09-13		14.5	0.709513	7
1#	2003-10-14		14.8	0.709567	7
	2004-02-26		17.8	0.709638	20
	2004-05-27		15.4	0.709554	13
洞穴沉积物	2003-06-11~2004-05-27		—	0.709561	13
	2003-08-14		27.0	0.709109	7
4#	2003-09-13		26.2	0.709054	5
	2004-02-26		23.4	0.709193	17
	2004-05-27		22.3	0.709201	11
洞穴沉积物	2003-06-11~2004-05-27		—	0.709043	28
9#	2003-08-14		42.9	0.708780	8
	2004-05-27		41.8	0.708742	11

a) “—”表示没有数据; 1 ppb=1 μg/L

离 Sr. 经上述处理的样品均通过 MC-ICP-MS 测定 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 质量分馏标准校正 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$, Sr 同位素标准物质 NBS987 测试结果为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710220 \pm 0.000029$ ($2\sigma, n=24$), 整个空白流程 Sr 小于 0.5 ng. 土壤水和滴水等的 Sr 浓度采用 ICP-MS 测定, 测试误差小于 5%.

样品前处理和测试均在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完成.

2 结果与讨论

2.1 七星洞洞穴系统中各组分 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征

七星洞洞穴系统中各组分 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征(表 1 和图 2)显示, 不同组分之间的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值差异明显, 其中大气降水和基岩最小, 而土壤最大, 其主要矿物组分是硅酸盐岩^[12]; 在同组分中, 除了土壤和基岩(只有一个样品)外, 其他组分样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值均有较大的变化范围, 其中土壤可交换态和土壤水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值随土壤深度增加而减小, 这与土壤水 Sr 浓度随土壤深度的增加而增加相对应, 而滴水以及对应沉积物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值相对土壤和土壤水

较小. 图 2 还显示, 土壤可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在大气降水和土壤之间, 土壤水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在土壤和土壤可交换态之间, 滴水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在土壤水和基岩之间, 洞穴次生化学沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值基本上与其对应的滴水对应.

2.2 土壤水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征

对 QXD 周边大气降水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的研究显示, 贵阳市区大气降水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的范围介于 0.707934~0.709080 之间, 平均值为 0.708219, Sr 平均浓度为 8.8 ppb^[13](1 ppb=1 μg/L, 下同), 而荔波原始森林区大气降水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的范围为 0.707463~0.712752, 平均值为 0.709058, Sr 平均浓度为 6.4 ppb^[14]. QXD 不仅位于上述两地之间(正好在这两地连线之中点附近), 而且地质概况和土地耕作方式等也与两地相似, 分别均为岩溶分布区和零星水稻田等, 因此, 通过差值法可估算得 QXD 地区大气降水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值约为 0.708689, Sr 浓度约为 7.6 ppb.

氢氧同位素研究显示, 本研究区土壤水直接来源于当地大气降水^[15], QXD 当地大气降水是土壤 Sr

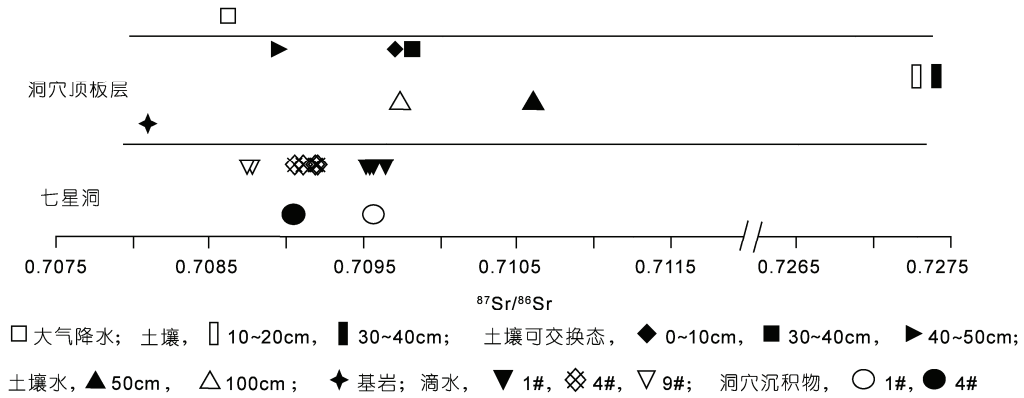


图2 七星洞洞穴系统各组分 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值特征
 大气降水的 Sr 同位素数据来自文献[13,14]; 图例 1#代表 1 号滴水点, 其他类推

的主要来源之一, 也就是说土壤 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值受大气降水影响, 所以, 土壤水中 Sr 除了来源于土壤本身外, 还部分来自于当地大气降水. QXD 上覆 50 和 100 cm 土壤水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值分别为 0.710606 和 0.709746, 介于当地大气降水和土壤组分之间(图 2), 且从 50 到 100 cm 减小, 而 Sr 浓度呈相反的变化趋势, 50 cm 土壤水 Sr 浓度值为 14.4 ppb, 100 cm 土壤水 Sr 浓度值为 21.7 ppb, 这可能是因为, 随着土壤深度的增加, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较低的基岩(图 2)溶解影响程度增加所致. 而土壤水与土壤可交换态组分间的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值不平衡, 且土壤水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高于大气降水和土壤可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(图 2), 可能是因为低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值大气降水进入土壤层后, 受到较高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的土壤硅酸盐组分^[12](图 2)的风化影响, 致使土壤水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值升高. 但土壤水在向下快速的运移过程中, 与土壤可交换态组分的离子交换作用不充分, 所以导致土壤水与土壤可交换态组分间 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值不平衡^[16], 类似的现象在其他研究中也发现^[17].

综上所述, 土壤水 Sr 浓度及其同位素组成是低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值大气降水下渗过程中, 与土壤硅酸盐、土壤可交换态组分等相互作用的结果. 尽管土壤系统极其复杂, 但土壤水作为该系统各组分相互作用的结果, 且是洞穴滴水的直接来源, 因此可用其作为洞穴上覆表层土壤系统的物质输出端员. QXD 上覆土壤分布虽然较连续, 但是土层厚度分布不均 (6~180 cm), 平均厚度 33 cm, 且在岩-土界面以上大于 10 cm 的土壤层中, 不同深度的土壤可交换态以

及整个土壤的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化不大, 受基岩影响较小(图 2), 因此, 我们采用 50 cm 土壤水代表上覆土壤层作为物质的一个输出端员, 即 0.710606.

2.3 滴水的物质来源及其意义

七星洞内, 1#, 4#和 9#滴水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值分别为 0.709568, 0.709139 和 0.708761, 介于上覆土壤水与基岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值之间, 且滴水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与 $1/\text{Sr}$ 呈显著的正相关关系(图 3). 尽管前期的研究显示, QXD 渗流水在洞穴上覆介质的运移过程中发生了明显的 PCP 过程^[7], 但由于水溶液中 Mg 和 Sr 等离子分配系数($\text{Tr}/\text{Ca}_{\text{CaCO}_3} = K_{\text{Tr}}(\text{Tr}/\text{Ca})_{\text{solution}}$, Tr 表示 Mg 或 Sr 等)远远小于 1^[18,19], 即 PCP 过程对渗流

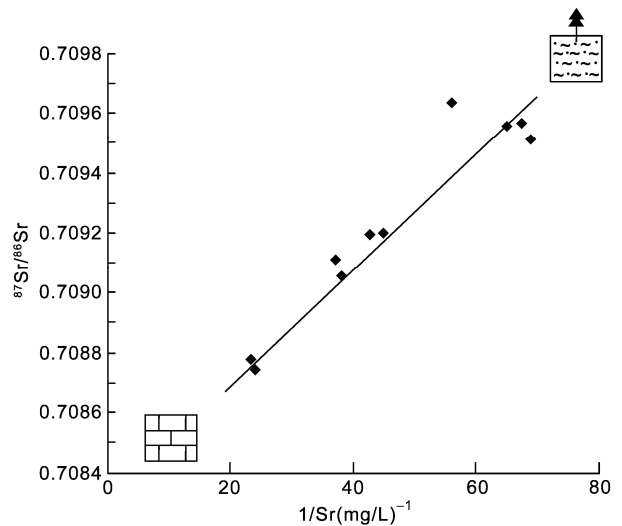


图3 七星洞滴水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与 $1/\text{Sr}$ 的关系

水中 Sr 的含量影响不大. 因此, 滴水 Sr 同位素比值和 $1/Sr$ 之间良好的线性关系, 应该指示着其主要物源的相对贡献, 即 QXD 滴水物质主要来源于上覆土壤系统的土壤水以及基岩, 符合两端员计算模型. 因此, 可利用两端员计算模型定量估算各个组分对滴水的相对贡献率^[20,21].

在此, 假设上覆土壤系统的 50 cm 土壤水(Soil water)相对贡献率为 $X(\%)$, 那么基岩(Rock)溶解的相对贡献就是 $1-X(\%)$, 即洞穴滴水(Drip water)作为土壤水与基岩溶解的混合输出端, 其 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值可由以下公式计算:

$$\left(^{87}Sr/^{86}Sr \right)_D = X \left(^{87}Sr/^{86}Sr \right)_S + (1-X) \left(^{87}Sr/^{86}Sr \right)_R, \quad (1)$$

于是:

$$X = \left[\left(^{87}Sr/^{86}Sr \right)_D - \left(^{87}Sr/^{86}Sr \right)_R \right] / \left[\left(^{87}Sr/^{86}Sr \right)_S - \left(^{87}Sr/^{86}Sr \right)_R \right] \times 100\%. \quad (2)$$

根据上述公式(2)可估算出, 1#, 4#和 9#滴水来源于上覆土壤水和基岩溶解的物质相对贡献率(表 2). 可见, 不同滴水点间, 源自上覆土壤层和基岩溶解的物质相对贡献率差异显著, 这可能反映了不同滴水点由于相应渗流水运移路径的不同, 其对应的渗流水在基岩层滞留时间长短不一, 导致各点水-岩作用强度不同, 从而致使基岩溶解贡献率差异明显^[22].

表 2 显示, 在研究的 3 个滴水点中, 尽管土壤水对滴水的物质贡献率各不相同, 但是均有较为显著的影响. 另外, 一般假设, 在洞穴次生化学沉积物发育的较短时间尺度范围内(小于数十万年), 洞穴上覆盖板层的结构和构造是不会发生明显变化的, 即滴水对应渗流水的运移通道没有明显变化, 也就是说, 在较短时间尺度内, 基岩对滴水的贡献率也不会发生明显变化; 另一方面, 基岩的 Sr 同位素是相对稳定的, 且洞穴次生化学沉积物对其滴水的 Sr 同位素信号具有较好的继承性(表 1 和图 2). 由此可见, 洞

表 2 不同滴水点滴水物质来源的相对贡献率及其稳定碳同位素组成

	1#	4#	9#
$^{87}Sr/^{86}Sr$ 平均值	0.709568	0.709139	0.708761
$X_{基岩}(\%)$	40.8	57.6	72.4
$X_{土壤}(\%)$	59.2	42.4	27.6
$\delta^{13}C_{DIC}(\text{‰})$	-4.5(-6.6~-2.7)	-8.6(-9.5~-7.0)	-9.3(-9.8~-9.2)

穴滴水/次生化学沉积物的 Sr 同位素组成变化可能主要记录着土壤 Sr 同位素信息, 在他人的研究中也得出类似的结论^[22]. 而碳酸盐岩风化壳(土壤)中的主要矿物成分为硅酸盐组分^[12], 且硅酸盐组分 Sr 同位素比值较大^[23], 因此土壤风化强度越强, 硅酸盐组分分解越多, 贡献给土壤水的 Sr 就会增加, 从而导致土壤水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值增大, 换句话说, 洞穴滴水/次生化学沉积物的 Sr 同位素比值能反映当地的土壤风化强度, 进而可能指示本地区季风气候的信息^[3,24].

2.4 滴水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值与 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的关系

前期的研究已表明, QXD 上覆土壤水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 信号向洞穴滴水传递过程中, 主要受基岩(碳酸盐岩)溶解和前期方解石沉淀(PCP)过程影响. 1#滴水属于 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值偏重的 I 组, 相对土壤水偏重 4.5‰~5.7‰, 受到基岩大量溶解以及 PCP 过程共同作用影响; 而 4#和 9#滴水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值比土壤水偏重仅 0.6‰~1.6‰, 归为 II 组, 基岩溶解以及 PCP 过程共同作用的影响较小^[7]. 由于基岩较重的碳同位素组成(1.8‰)以及 PCP 过程中 ^{12}C 的优先逃逸, 二者的发生均会导致滴水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值的增加, 因此, 仅通过碳同位素和水文学指标很难将基岩溶解和 PCP 过程对滴水碳同位素组成的影响区分开. 而由于 Sr 具有较大的原子质量, 且 ^{87}Sr 和 ^{86}Sr 之间的原子质量比不大, 因此其不同于 C(^{13}C 和 ^{12}C)稳定同位素, 在洞穴上覆介质中物质的迁移和转化过程中几乎不发生分馏, 其变化主要反映系统内物质来源的变化, 其同位素($^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值)已成为地球化学研究中示踪物质来源的有效指标之一, 有区分上述两个过程的潜力.

本研究 Sr 同位素组成揭示出, 基岩溶解对滴水的贡献率与其 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值之间没有显示出——对应的正相关关系, 相反, 在基岩溶解贡献率相对较小的 1#, 其 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值最重(-4.5‰), 而基岩溶解贡献率相对较大的 9#, 其 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值最轻(-9.3‰); 4#滴水基岩贡献率(57.6%)高于 1#和低于 9#, 与 1#相比, 4#滴水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值偏轻 4‰以上, 与 9#相比, 4#滴水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 略微偏重(表 2). 因此, 从滴水 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值与 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值之间的关系可以看出, 渗流水在洞穴上覆介质内的下渗过程中, 基岩溶解过程中的无机碳加入, 并不是 QXD 不同滴水点间 $\delta^{13}C_{DIC}$ 差异主控因素, 也就是说, 从土壤水到洞穴滴水的传递过程中, PCP 过程才应是稳定碳同位素信号变化的主要因素. 类似

的现象在石笋等洞穴次生化学沉积物稳定碳同位素等的研究^[25,26]中也有所发现。

3 结论

七星洞洞穴系统各组分 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值差异显著, 为分析各组分间的相互关系提供了条件。滴水点间滴水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的显著差异以及之前的研究^[8,9]说明, 水运移路径不同导致滞留时间、水文地质过程等存在差异, 最终影响滴水物质来源, 致使基岩溶解对 1#、4#和 9#滴水的贡献率不同, 分别为 40.8%、57.6% 和 72.4%。尽管 4#滴水与对应化学沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值有一点差异, 但总体上, 洞穴次生化学沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值基本上还是继承着滴水的信息。本研究

区外来物质输入很少或几乎没有, 洞穴滴水物质来源主要是上覆土壤和基岩, 滴水及其对应沉积物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化与土壤及基岩物质相对贡献的变化密切相关, 因此, 可采用本地区洞穴次生沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值表征上覆土壤的化学风化强度, 进而反映该区域季风气候变化。不过, 利用洞穴次生沉积物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 指标指示气候环境变化时, 有必要详细调查渗流水运移路径中, 水文地质过程等作用对上覆气候环境信息的干扰。

另外, 七星洞滴水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和稳定碳同位素信号之间的关系表明, 在洞穴顶板, 土壤水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 信号向滴水传递的过程中, 滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 主要受水流路径中 PCP 过程控制, 而基岩溶解的影响很小。

参考文献

- 1 Avigour A, Magaritz M, Issar A, et al. Sr isotope study of vein and cave calcites from southern Israel. *Chem Geol*, 1990, 82: 69–81
- 2 Verheyden S, Keppens E, Fairchild I J, et al. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: Implications for paleoclimate reconstructions. *Chem Geol*, 2000, 169: 131–144
- 3 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 ka ago. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 3933–3947
- 4 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. *Chem Geol*, 2009, 268: 233–247
- 5 Bar-Matthews M, Ayalon A, Kaufman A, et al. The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 166: 85–95
- 6 Frumkin A, Stein M. The Sahara-East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 217: 451–464
- 7 王世杰, 罗维均, 刘秀明, 等. 贵州七星洞系统中水文地球化学特征对滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响及其意义. *地学前缘*, 2009, 16: 66–76
- 8 周运超, 王世杰, 谢兴能, 等. 贵州 4 个洞穴滴水对大气降雨响应的动力学及其意义. *科学通报*, 2004, 49: 2220–2227
- 9 周运超, 王世杰. 贵州七星洞滴水的水文水化学特征及其意义. *水文地质工程地质*, 2006, 33: 52–57
- 10 彭子成, 张兆峰, 蔡演军, 等. 贵州七星洞晚更新世晚期石笋的古气候环境记录. *第四纪研究*, 2002, 22: 273–282
- 11 蔡演军, 彭子成, 安芷生, 等. 贵州七星洞全新世石笋的氧同位素记录及其指示的季风气候变化. *科学通报*, 2001, 46: 1398–1402
- 12 王世杰, 孙承兴, 冯志刚, 等. 发育完整的灰岩风化壳及其矿物学与地球化学特征. *矿物学报*, 2002, 22: 19–29
- 13 Han G L, Liu C Q. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. *Sci Total Environ*, 2006, 364: 165–174
- 14 Han G L, Tang Y, Wu Q X, et al. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China. *Atmos Environ*, 2010, 44: 174–181
- 15 罗维均. 喀斯特洞穴系统中稳定同位素地球化学特征及其环境意义. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007. 58–63
- 16 Bullen T, White A, Blum A, et al. Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium: II Mineralogic and isotopic constraints on the behavior of strontium. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 291–306
- 17 Pett-Ridge J C, Derry L A, Barrows J K. Ca/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as tracers of Ca and Sr cycling in the Rio Icacos watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chem Geol*, 2009, 267: 32–45
- 18 Huang Y M, Fairchild I J. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 47–62
- 19 Fairchild I J, Treble P C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quat Sci Rev*, 2009, 28: 449–468

- 20 Miller E K, Blum J D, Friedland A J. Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes. *Nature*, 1993, 362: 438–441
- 21 Dijkstra F A, Breemen N V, Jongmans A G, et al. Calcium weathering in forested soils and the effect of different tree species. *Biogeochemistry*, 2003, 62: 253–275
- 22 Musgrove M, Banner J L. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards aquifer, central Texas. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 1007–1020
- 23 Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: A study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chem Geol*, 2004, 204: 1–21
- 24 Banner J L, Musgrove M, Asmerom Y, et al. High-resolution temporal record of Holocene ground-water chemistry: Tracing links between climate and hydrology. *Geology*, 1996, 24: 1049–1053
- 25 Oster J L, Montañez I P, Guilderson T P, et al. Modeling speleothem $\delta^{13}\text{C}$ variability in a Central Sierra Nevada Cave using ^{14}C and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 5228–5242
- 26 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. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 244: 394–407