

贵州七星洞系统中水文地球化学特征对滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响及其意义

王世杰, 罗维均, 刘秀明, 谢兴能, 周运超, 黎廷宇, 刘启明

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, 贵州 贵阳 550002

Wang Shijie, Luo Weijun, Liu Xiuming, Xie Xingneng, Zhou Yunchao, Li Tingyu,
Liu Qiming

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

Wang Shijie, Luo Weijun, Liu Xiuming, et al. Effects of hydrogeochemistry on $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ values of drip water in Qixing Cave, Guizhou, China and their implications. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(6): 066-076

Abstract: Monitoring and sampling of soil waters and cave drip waters during the periods from April 2003 to May 2004 were performed monthly at Qixing Cave, Duyun, Guizhou, southwest China, in order to understand the effects of hydrogeochemistry on $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ of cave drip waters and their implications for interpreting the potential paleoenvironmental signal preserved in speleothems. The results show that there exists remarkable difference ($\leq 6.9\%$) among $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ of cave drip waters at 9 sampling sites synchronously. Drip waters are obviously classified into two groups. Compared to Group II (3#, 4#, 5# and 9#), Group I (1#, 2#, 6#, 7# and 8#) is characterized by heavier $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ values, smaller Ca, Sr and HCO_3 concentrations as well as electrical conductivity (EC) and saturation index for calcite (SI_c), and larger Mg/Ca ratio. Good correlations between $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ of drip water and its corresponding contents of Ca, Sr and HCO_3 , EC, Mg/Ca, and SI_c, respectively, have been found in drip waters. These characteristics imply that $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ of cave drip waters are controlled to some extent by hydrogeochemistry. In comparison with average $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ value -9.9% of soil waters, $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ values of drip waters in Group I are heavier up to $4.5\% \pm 5.7\%$, which is caused by the contribution from amounts of bedrock dissolution and prior calcite precipitation (PCP); by contrast, those in Group II are slightly heavier ($0.6\% \pm 1.6\%$), which is affected less by bedrock dissolution and PCP, especially for 9# drip water. Therefore, the accurate interpretation of $\delta^3\text{C}$ recorded in speleothems can not be guaranteed if not considering the effects of the above mentioned hydrogeochemical processes.

Key words: cave drip water; hydrogeochemistry; stable carbon isotope; correlation; Qixing Cave, Guizhou

摘要: 2003年4月至2004年5月,笔者对贵州七星洞(QXD)进行了较为详细的监测,逐月采集了土壤水和洞穴滴水等样品,分别测定了样品的稳定碳同位素组成和水文地球化学参数。结果显示,9个滴水点同期的溶解无机碳同位素值($\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$)之间存在着大的差异,最大达 6.9% ; $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重的I组滴水,其Ca、Sr、

收稿日期: 2009-04-21; 修回日期: 2009-07-23

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性项目(kzcx2-yw-306)和创新团队国际合作伙伴计划; 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2006CB403200); 国家自然科学基金项目(90202003); 贵州省科学技术基金(黔科合J字[2008]2219)

作者简介: 王世杰(1966—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事喀斯特生态环境和表生地球化学研究。E-mail: wangshijie@vip.skleg.cn

HCO₃、电导率(EC)和方解石饱和度(SI_c)等水文地球化学指标偏小,而Mg/Ca比值偏大,II组则相反;不同滴水点的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{DIC}}$ 值分别与相应滴水的Ca、Sr、HCO₃、EC、Mg/Ca和SI_c等水文地球化学指标之间存在较好的相关关系。进一步分析表明,与土壤水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{DIC}}$ 平均值-9.9‰相比,I组1#、2#、6#、7#和8#滴水点 $\delta^{34}\text{S}_{\text{DIC}}$ 值偏重4.5‰~5.7‰,主要是由大量的基岩溶解以及前期方解石沉积(prior calcite precipitation, PCP)共同作用的结果;II组3#、4#、5#和9#滴水点 $\delta^{34}\text{S}_{\text{DIC}}$ 值偏重0.6‰~1.6‰,受基岩溶解和PCP过程影响较小,尤其是9#滴水点受影响最小。因此,若不考虑基岩溶解和PCP过程影响作用,将会极大地影响洞穴化学沉积物碳同位素记录的准确解释。

关键词: 洞穴滴水; 水文地球化学特征; 稳定碳同位素; 相关性; 贵州七星洞

中图分类号: P59; P641.3 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2009)06-0066-11

对洞穴次生化学沉积物稳定碳同位素的研究已有40多年的历史^[1-3]。早在1971年, Hendy^[4]就提出了“Hendy法则”的同位素分馏判定方法,但在之后的20多年时间里,却很少有学者对洞穴次生化学沉积物碳同位素进行研究。直到20世纪90年代, Talma和Vogel^[5]利用石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值成功建立起南非Cango洞穴地区晚更新世以来的植被变化,特别是1994年, Coplen等^[6]利用美国Devils Hole洞穴次生化学沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 成功地重建该地区50万年的古植被变化以来,洞穴沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值才成为国内外科学家们研究的热点之一。在接下来的10多年间,取得了一系列重要的研究成果。纵观这些研究发现,大多数学者都是利用洞穴沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值重建洞穴上覆植被类型C3/C4比^[7-10]和/或植被覆盖度^[10-19]等。不过,也有部分研究发现洞穴沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值受非植被因素影响的现象,如同一洞穴内不同石笋同一时期的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间就出现4‰~10‰的差异;在没有C4植被分布的地区,部分沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于目前公认的C3植被下的洞穴沉积物最大 $\delta^{13}\text{C}$ 值-6‰。对于这些现象的原因,目前还没有形成统一的认识,主要可归结为以下几个推测性的因素:(1)土壤水与土壤CO₂由于接触时间短而没达到碳同位素平衡^[9, 16-17];(2)水的渗透路径和滴水滴率差异^[17];(3)复杂的沉积过程^[10];(4)在气候事件驱动下土壤CO₂会发生相应变化^[12, 18-19]。这些推测或多或少都跟洞穴系统的水文过程有关。

有关洞穴滴水 $\delta^{13}\text{C}$ 值与水文过程之间关系的研究仅见两例文献报道。1996年, Bar-Matthews等^[20]对以色列Soreq洞进行了研究,发现快速滴水点与慢/很慢滴水点之间无机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)值存在较大差异,同时也发现同种类型的现代低镁洞穴沉积物,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异也高达5‰。计算显示都基本上达到同位素沉积平衡,推测这种差异可能是渗

流水的渗透路径差异与不同程度的基岩溶解共同作用的结果;2005年, Spötl等^[21]对奥地利Obir洞的水文过程与滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值进行了详细的研究,发现滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与其对应的水文地球化学参数,如pH值、Ca、EC、HCO₃和SI_c等值之间存在季节的对应关系,不同滴水点之间具有相同的变化趋势,证实这种对应关系与洞穴的水文地球化学过程关系不大,而是由于该洞特殊的洞穴结构与气候条件导致洞穴空气 $p(\text{CO}_2)$ 存在着明显的夏高冬低的变化趋势,进而在洞穴空气和滴水间形成反向的季节变化 $p(\text{CO}_2)$ 梯度,驱动着洞穴化学沉积物的形成。从某种意义上说,每个洞穴都是独特的,我们对贵州七星洞(QXD)的调查研究发现,不同滴水点 $\delta^{13}\text{C}$ 值和水文地球化学参数之间存在较大的差异,为探讨洞穴水文过程与滴水 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间的关系提供了良好的研究场所。本文主要报道该方面的初步研究成果。

1 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1A)。该洞发育于早一中石炭世灰岩及白云质灰岩中,洞穴盖板厚度50~90 m;洞穴上覆土壤较为连续,土层厚度分布极不均匀,为6~180 cm,平均厚约33 cm;岩石裂隙不发育;植被类型为灌草。据都匀市气象站资料,在2003年4月至2004年5月采样期间,该区年均气温(MAT)约为16.6℃,年降水量(MAP)为1 176.0 mm,其中77.5%降水分布在雨季(4~9月),平均大气相对湿度为77.0%,雨热同季(图2)。实测数据显示,洞内平均相对湿度大于98%,平均气温为(13.5±1.7)℃(10.5℃到15.1℃)。

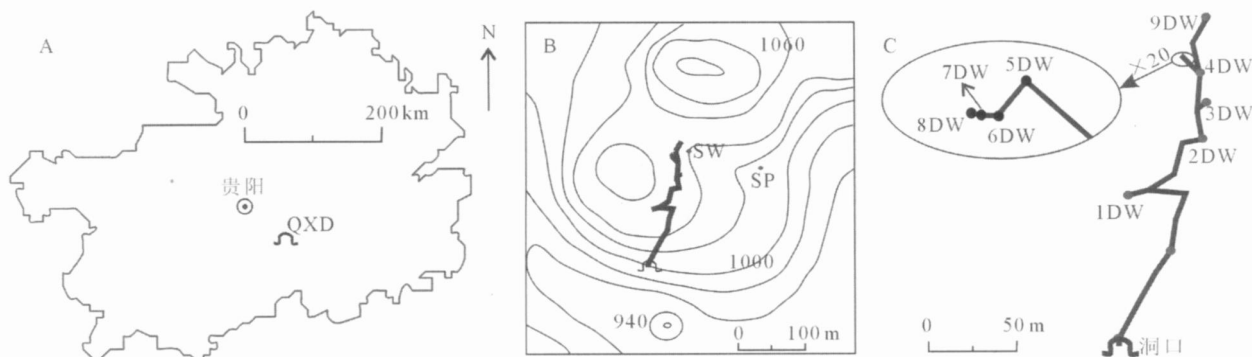


图1 洞穴位置和采样点示意图

Fig.1 Sketch maps of cave location and sampling sites

A—洞穴行政位置图; B—洞穴系统区域概况和土壤水等采样位置图, 其中 SW 表示土壤水收集点; SP 表示泉水; C—洞穴走向和滴水采样位置图, 其中 1DW 表示 1 号滴水, 其他的依此类推

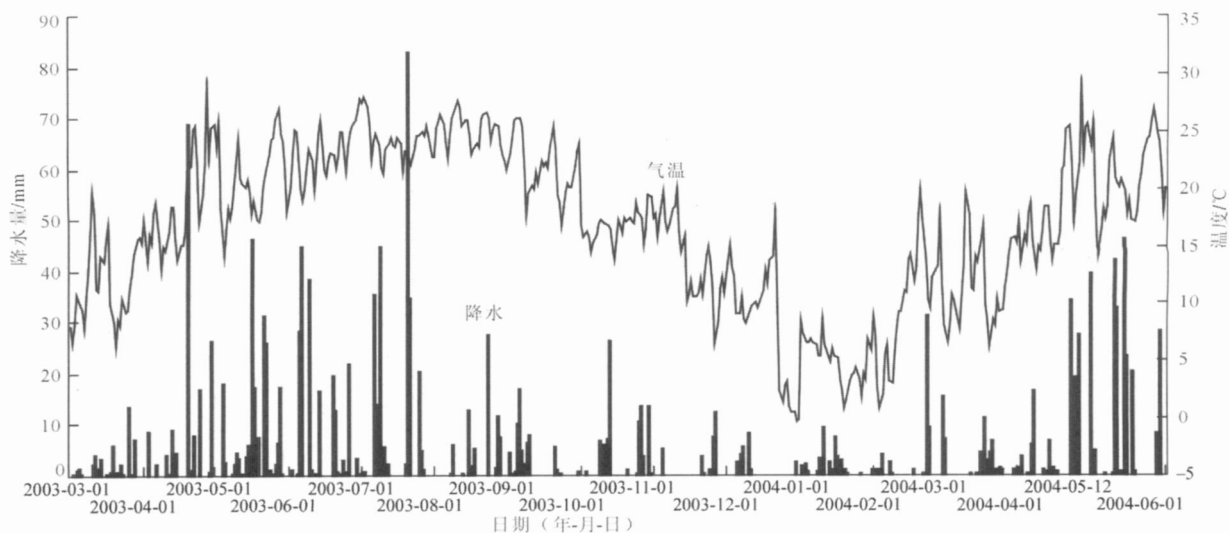


图2 采样期间洞穴附近都匀气象站气温和降水量

Fig.2 Temperature and rainfall at the nearby meteorological station of Dunnyun for the sampling period

1.2 采样和测试

本次研究所采集样品包括植物、土壤 CO_2 和土壤水、基岩、泉水、洞穴滴水 and 对应洞穴次生化学沉积物等。土壤水收集点分布在洞穴正上方(图 1B), 9 个洞穴滴水采样点分别分布在洞穴的主通道内(图 1C), 植被、基岩和土壤 CO_2 等样品均采于土壤水收集点附近。其中, 植物和基岩样品均采集于 2003 年 10 月, 植物样为混合样; 2003 年 6 月利用玻璃片接收洞穴沉积物并于 2004 年 6 月取回; 其他所有样品的详细采集时间详见表 1。土壤水和土壤气的具体收集办法分别详见罗维均^[22]和 Li 等^[23]。植物样品通过高温氧化燃烧转化为 CO_2 , 水样、基岩分别通过与无水磷酸 H_3PO_4 反应转化为 CO_2 , 纯化后用气体质谱仪 MAT-252 测试, 方法详见 Li 等^[23]。

碳同位素采用 PDB 标准, 单位为 ‰ 测定误差小于 0.15 ‰。水样的温度、pH 值、EC 现场采用便携式多参数测定仪测试, HCO_3^- 浓度现场用稀盐酸与甲基红-溴甲酚绿混合指示剂滴定, 误差分别为 0.1 °C、0.02、1% 和小于 5%; Na、K、Ca 和 Mg 浓度通过原子吸收光谱仪测定, 误差分别为 0.1×10^{-6} 、 0.2×10^{-6} 、 0.5×10^{-6} 和 2×10^{-6} ; SO_4 和 Cl 等阴离子浓度用高效液相色谱仪测试, 测试精度在 5% 以内; Sr 等微量元素浓度通过 ICP-MS 测定, 测试精度在 5% 以内; 而 SiC 利用上述相关参数通过水化学分析软件 WATSPAC 计算而得, 总误差均控制在 $\pm 5\%$ 以内。所有测试工作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。

表 1 QXD 洞穴系统中土壤 CO₂、土壤水和滴水以及泉水无机碳的 δ¹³C 值(‰, VPDB)

Table 1 δ¹³C values (‰, VPDB) of soil CO₂, soil water and drip water as well as spring water inorganic carbon in QXD cave

样品类型	采样日期									平均值	σ	n	沉积物
	04-08	06-11	07-13	08-14	09-13	10-14	02-26	04-12	05-27				
土壤 CO ₂	-14.8	-19.4	-18.7	-17.3	-21.2	-18.6	—	—	-16.2	-18.0	2.1	7	—
50 cm	—	—	-9.7	-10.0	-11.1	-11.7	-9.5	-9.9	-8.7	-10.1	1.0	7	—
100 cm	—	—	-8.6	-9.7	-10.7	—	-9.4	-9.3	—	-9.6	0.8	5	—
I 组													
1 #	-2.8	-6.0	-2.9	-3.2	-6.6	-2.7	-5.7	-5.4	-4.8	-4.5	1.6	9	1.7
2 #	-6.2	-5.9	-5.4	-5.9	-4.2	-4.7	-5.7	-5.9	-5.0	-5.4	0.7	9	-3.8
6 #	-8.6	-3.9	-3.5	-4.0	-4.0	-3.9	-2.9	-3.0	—	-4.2	1.8	8	1.4
7 #	-2.4	-4.2	-4.2	-4.1	-3.8	-3.2	-6.1	-5.4	-4.4	-4.2	1.1	9	-2.9
8 #	-5.2	-5.4	-7.3	-5.0	-5.4	-5.1	-5.7	-5.7	-4.1	-5.4	0.9	9	-2.3
II 组													
3 #	-7.5	-10.1	-8.1	-8.1	-7.8	-8.0	-8.6	-8.3	-8.5	-8.3	0.7	9	-6.5
4 #	-8.7	-9.5	-8.8	-8.4	-8.8	-8.8	-8.9	-8.6	-7.0	-8.6	0.7	9	-5.1
5 #	-8.7	-9.8	-8.9	-8.1	-8.4	-8.5	-9.2	-8.8	-5.9	-8.5	1.1	9	-7.4
9 #	-9.2	-9.3	-9.8	-9.2	-9.4	-9.2	-9.3	-9.4	-8.5	-9.3	0.3	9	-5.9
SP	-8.9	-10.5	-10.0	-9.1	-9.4	-9.5	-9.5	-9.1	-7.8	-9.3	0.8	9	—

注：—表示没有采样；土壤 CO₂ 采集于土深 40 cm 处；50 cm 和 100 cm 分别表示 50 cm 和 100 cm 深的土壤水；1 # 表示 1 号滴水点，其他的依此类推；SP 表示泉水。

2 结果

2.1 洞穴系统稳定碳同位素组成

QXD 洞穴上覆植被为灌草，植物平均 δ¹³C 值为 (-27.3 ± 1.1) ‰ (n=5)，为 C3 类型植被。在表 1 中，土壤 CO₂ 的 δ¹³C 值在 -14.8‰ ~ -21.2‰，平均值为 -18.0‰；50 cm 和 100 cm 土壤水 δ¹³C_{DIC} 值分别在 -8.7‰ ~ -11.7‰ 和 -8.6‰ ~ -10.7‰，平均值分别为 -10.1‰ 和 -9.6‰，差异不大，所有土壤水 δ¹³C_{DIC} 平均值为 (-9.9 ± 0.7) ‰ (n=12)。该洞穴系统中 9 个滴水点滴水的 δ¹³C_{DIC} 值之间存在大的差异(表 1)，可分为两组(图 3)；1 #、2 #、6 #、7 # 和 8 # 滴水点滴水之间 δ¹³C_{DIC} 值相近，平均约为 (-4.8 ± 1.3) ‰，相对偏重，归为 I 组；而 3 #、4 #、5 # 和 9 # 滴水点滴水之间 δ¹³C_{DIC} 值也相近，约为 (-8.7 ± 0.8) ‰，相对偏轻，归为 II 组。偏重的 I 组和偏轻的 II 组间滴水平均碳同位素值相差约 4‰，这个差值与挪威的 SG 洞穴^[17] 相似，其差异明显大于洞穴上覆土壤水 DIC 碳同位素值之间不到 3‰ 的差异(表 1)。总体上，在 9 个滴水点中，δ¹³C_{DIC} 值随时间(月)的变化不明显(图 3)，在 I 组滴水中，以 2 # 和 8 # 滴水点 δ¹³C_{DIC} 较轻，而 1 # 和 6 # 点变化幅度较大；II 组滴水中，9 # 滴水点滴水 δ¹³C_{DIC} 相对偏轻，随时间的变化幅度最小，与 100 cm 深的土壤水和泉水 δ¹³C_{DIC} 值都十分接近(表 1)。洞穴次生化学沉积物 δ¹³C 值也基本上与其滴水

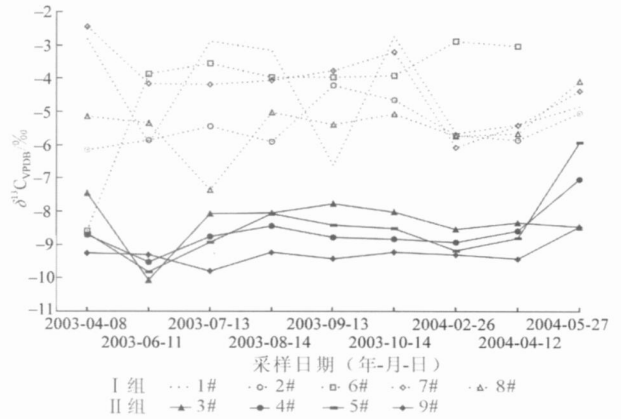


图 3 QXD 滴水 δ¹³C_{DIC} 随时间的变化
Fig 3 Variations of δ¹³C_{DIC} values of drip waters with time in QXD cave

δ¹³C_{DIC} 值对应，即 I 组对应沉积物的 δ¹³C 值显著偏重于 II 组对应沉积物的值。

2.2 水文地球化学特征

在 QXD 系统中(表 2)，土壤水、滴水 and 泉水中的主要离子均为 Ca、Mg 和 HCO₃ 等，其他阳离子(Na 和 K 等)以及阴离子(Cl 和 SO₄ 等)之和都分别小于总离子含量的 25%，水化学类型均为 Ca·Mg-HCO₃ 型^[24]，而 Mg 在不同滴水点之间没有显著差异，因此，下面对水文地球化学特征的离子浓度描述和讨论主要集中在 Ca 和 HCO₃ 上。

在土壤水中(表 2)，50 cm 土深的 pH 值较 100 cm 偏小；Na、Ca、Mg、Sr、SO₄、Cl、HCO₃ 等离子浓度和 EC、SIc 基本上也是 50 cm 土深低于 100 cm

表2 土壤水、滴水和泉水的水文地球化学参数

Table 2 Hydrogeochemical parameters of soil waters, drip waters and spring water

日期和分组	样号	T/ °C	滴率/ (d ⁻¹ s ⁻¹)	pH	EC/ (μS ° cm ⁻¹)	ρ _B /(mg ° L ⁻¹)						SI _C	ρ(Sr)/ (μg ° L ⁻¹)		
						K	Na	Ca	Mg	Cl	SO ₄			HCO ₃	
2003-04-08	1 #	13.5	0.200	8.71	221	0.4	1.4	20.5	25.6	0.2	9.5	189.2	0.7	—	
	2 #	12.5	0.267	8.71	269	0.3	1.1	36.0	28.7	0.7	6.9	263.8	1.0	19.7	
	6 #	12.2	0.233	8.74	223	0.4	1.1	18.8	30.1	0.8	8.1	212.2	0.7	8.7	
	I 组	7 #	12.2	0.267	8.70	242	0.5	1.2	83.8	33.6	0.5	8.0	385.4	1.5	—
	8 #	12.2	0.367	8.71	204	0.3	1.4	29.0	27.9	0.7	8.0	229.4	0.9	12.9	
	3 #	12.7	0.244	8.74	282	0.4	1.3	38.6	28.5	0.4	4.8	246.6	1.0	21.1	
	II 组	4 #	12.4	0.767	8.61	303	0.4	1.4	50.0	28.5	0.5	6.3	273.6	1.1	13.8
	5 #	12.1	0.467	8.47	317	0.3	1.1	82.6	35.0	0.8	9.2	383.2	1.3	—	
	9 #	13.3	0.100	8.66	321	0.3	1.0	35.0	26.2	0.5	11.2	236.4	0.9	—	
SP	13.9	—	8.18	346	0.6	1.5	55.3	31.5	1.1	31.7	292.4	0.7	26.8		
2003-06-11	1 #	14.0	0.210	8.83	208	0.4	1.3	63.6	29.0	0.3	9.4	307.0	1.4	—	
	2 #	13.9	0.164	8.86	244	0.3	1.1	38.0	27.1	0.5	6.7	229.4	1.1	18.9	
	6 #	13.7	0.336	8.79	220	0.3	1.2	41.0	30.1	0.6	7.9	250.2	1.1	—	
	I 组	7 #	13.9	0.155	8.77	233	0.3	1.4	47.9	30.0	0.4	7.8	272.2	1.2	—
	8 #	13.8	0.368	8.67	259	0.2	1.0	52.2	29.6	0.5	7.9	275.2	1.2	24.3	
	3 #	13.9	0.179	8.72	285	0.3	1.1	41.7	29.2	0.4	4.9	269.5	1.1	27.7	
	II 组	4 #	13.8	0.511	8.66	303	0.4	1.3	68.2	31.3	0.5	6.3	326.7	1.3	—
	5 #	13.7	0.413	8.51	323	0.2	1.0	82.2	32.5	0.5	7.4	377.9	1.3	—	
	9 #	13.9	0.085	8.61	312	0.3	1.1	56.2	25.3	0.4	12.2	292.4	1.2	34.2	
2003-07-13	50 cm	25.0	—	7.79	392	0.4	3.9	21.9	20.2	6.0	8.8	173.3	-0.1	23.2	
	100 cm	24.7	—	7.96	455	1.2	3.3	25.0	21.2	2.3	12.4	179.9	0.2	—	
	1 #	14.7	0.220	8.62	266	0.1	1.0	13.4	25.8	0.2	8.9	173.3	0.4	—	
	2 #	14.7	0.222	8.63	324	0.3	1.1	13.3	34.2	0.5	6.3	215.3	0.5	7.1	
	I 组	6 #	14.4	0.340	8.56	298	0.2	0.7	10.9	28.6	0.5	7.6	171.3	0.2	—
	7 #	14.5	0.143	8.55	311	0.2	0.7	11.7	28.3	0.5	7.7	172.3	0.3	—	
	8 #	14.5	0.362	8.51	349	0.2	0.8	12.0	29.2	0.7	7.6	170.8	0.2	—	
	3 #	14.9	0.179	8.47	379	0.3	0.9	9.6	29.4	0.6	4.6	175.3	0.1	—	
	II 组	4 #	14.7	0.571	8.45	412	0.3	1.1	11.8	32.4	0.6	5.9	203.2	0.2	7.1
5 #	15.0	0.397	8.38	435	0.2	0.7	10.0	32.7	0.5	7.3	202.7	0.1	4.8		
9 #	14.9	0.109	8.42	413	0.1	1.1	13.5	24.9	0.3	12.1	164.7	0.2	—		
SP	20.6	—	8.06	410	0.1	0.8	14.5	24.5	0.5	8.8	161.4	-0.1	—		
2003-08-14	50 cm	26.1	—	7.31	285	0.4	2.3	34.6	13.8	3.8	6.2	166.8	-0.3	19.6	
	100 cm	23.6	—	7.31	493	0.3	2.2	72.6	20.4	1.1	12.6	290.2	-0.6	—	
	1 #	14.6	0.230	8.28	237	0.3	1.4	18.1	27.1	0.8	9.4	171.8	0.2	18.7	
	2 #	15.0	0.214	8.45	282	0.3	1.5	26.6	29.8	0.9	6.8	212.3	0.6	23.0	
	I 组	6 #	15.1	0.386	8.44	264	0.3	1.3	19.9	28.5	1.6	7.8	197.1	0.4	8.0
	7 #	15.1	0.120	7.97	268	0.4	1.4	21.0	28.9	1.2	7.5	202.1	0.0	14.8	
	8 #	15.0	0.372	8.42	301	0.3	1.2	32.1	28.6	1.0	7.9	227.4	0.7	16.8	
	3 #	15.4	0.171	8.38	325	0.5	1.5	39.1	29.5	0.7	4.9	262.8	0.8	26.5	
	II 组	4 #	15.1	0.485	8.35	354	0.2	0.9	46.5	28.3	0.9	6.3	288.1	0.9	27.0
5 #	15.2	0.414	8.32	370	0.2	0.8	48.4	28.8	0.9	7.6	293.1	0.9	23.8		
9 #	15.7	0.099	8.15	361	0.2	1.1	54.6	25.2	1.5	11.9	252.7	0.7	42.9		
SP	20.5	—	7.87	386	0.2	1.3	51.9	24.1	2.0	13.9	257.7	0.5	29.5		
2003-09-13	50 cm	22.8	—	7.64	337	0.2	1.1	31.6	11.2	1.6	6.4	131.4	-0.2	18.4	
	100 cm	23.1	—	7.78	420	0.2	2.4	54.2	19.3	2.2	13.1	272.9	0.5	28.6	
	1 #	24.7	0.197	8.50	128	0.2	1.4	16.5	24.7	1.1	9.5	176.9	0.5	14.5	
	2 #	15.5	0.126	8.81	148	0.1	0.6	18.8	26.6	1.8	7.0	197.1	0.8	13.6	
	I 组	6 #	14.6	0.399	8.61	146	0.2	1.2	18.6	27.7	1.1	8.0	192.0	0.6	7.4
	7 #	14.6	0.127	8.72	148	0.2	1.1	18.1	26.6	0.8	7.8	197.1	0.7	9.9	
	8 #	14.7	0.301	8.68	168	0.2	0.5	31.4	29.6	5.0	8.4	222.4	0.9	14.2	

续表

日期和分组	样号	T/ °C	滴率/ (d ° s ⁻¹)	pH	EC/ (μS ° cm ⁻¹)	ρ _B /(mg ° L ⁻¹)						SI _c	ρ(Sr)/ (μg ° L ⁻¹)	
						K	Na	Ca	Mg	Cl	SO ₄			HCO ₃
II 组	3 #	15 0	0 189	8 52	187	0 3	1 9	37 1	27 6	1 2	5 1	272 9	0 9	24 0
	4 #	15 1	0 572	8 74	203	0 3	1 3	44 8	26 3	0 8	6 3	283 0	1 2	26 2
	5 #	14 8	0 368	8 65	211	0 3	1 3	48 7	27 6	1 6	7 8	288 1	1 1	23 5
	9 #	14 7	0 090	8 70	206	0 1	0 3	31 4	26 3	1 0	11 3	231 9	0 9	22 5
	SP	15 8	—	8 75	204	0 2	0 9	54 7	25 9	1 5	14 3	301 8	1 3	—
2003-10-14	1 #	14 6	0 185	7 64	203	0 3	0 4	17 0	28 7	0 5	10 6	181 9	-0 5	14 8
	2 #	14 5	0 115	7 66	226	0 3	0 5	21 6	28 7	0 8	7 3	197 1	-0 3	18 0
	6 #	14 2	0 372	8 29	221	0 3	0 8	19 1	27 6	0 8	8 7	202 1	0 3	10 2
	7 #	14 3	0 126	8 29	219	0 5	0 6	18 8	35 0	1 0	9 3	202 1	0 3	23 5
	8 #	14 3	0 289	8 33	246	0 2	0 5	27 8	27 7	0 5	6 3	222 4	0 5	14 9
II 组	3 #	14 6	0 166	8 20	275	0 3	0 4	35 0	29 1	1 6	5 9	262 8	0 6	25 0
	4 #	14 5	0 671	8 18	294	0 4	0 5	43 8	28 1	0 5	6 6	277 9	0 7	28 2
	5 #	14 3	0 467	8 17	306	0 2	0 4	48 2	30 5	0 6	7 6	293 1	0 7	25 4
	9 #	14 6	0 089	8 32	295	0 1	0 3	32 6	25 3	0 6	11 9	228 9	0 6	—
	SP	17 9	—	7 94	290	0 1	0 5	46 4	24 5	1 3	15 8	256 2	0 5	—
2004-02-26	50 cm	17 8	—	7 48	383	0 2	0 6	26 8	11 5	1 8	26 1	115 3	-0 5	12 3
	100 cm	16 6	—	7 52	491	0 1	1 2	35 3	12 4	2 4	27 3	149 0	-0 3	15 8
I 组	1 #	11 0	0 200	7 86	299	0 2	0 3	21 7	25 6	0 2	7 8	201 3	-0 1	17 8
	2 #	10 8	0 204	8 05	340	0 1	0 3	28 6	29 1	0 3	6 5	249 1	0 3	18 0
	6 #	11 0	0 169	8 12	281	0 1	0 3	14 3	29 7	0 4	7 8	201 0	-0 1	5 4
	7 #	11 1	0 204	8 05	331	0 2	0 3	25 5	25 2	0 4	8 0	214 3	0 2	13 1
	8 #	11 0	0 278	8 03	323	0 1	0 3	23 5	28 0	0 4	7 9	216 3	0 1	11 1
II 组	3 #	11 4	0 175	7 87	424	0 2	0 3	36 3	28 0	0 4	4 8	265 5	0 2	20 7
	4 #	11 4	0 769	8 05	397	0 2	0 2	41 8	26 1	0 3	3 3	274 9	0 5	23 4
	5 #	10 8	0 400	8 02	410	0 1	0 2	44 8	26 5	0 4	6 9	281 6	0 5	21 6
	9 #	11 4	0 130	8 14	392	0 1	0 3	43 3	24 1	0 4	10 7	251 5	0 5	34 8
	SP	15 4	—	7 90	583	0 1	0 6	37 1	19 6	1 5	15 9	202 3	0 2	22 6
2004-04-12	50 cm	16 9	—	7 89	224	0 3	0 9	28 0	14 6	1 5	22 4	137 9	-0 1	13 7
	100 cm	17 2	—	7 93	284	0 2	1 4	39 2	16 2	3 5	26 2	173 5	0 2	20 5
I 组	1 #	12 5	0 206	8 56	254	0 2	0 3	23 3	26 5	0 3	9 6	209 0	0 6	20 5
	2 #	12 6	0 210	8 60	281	0 2	0 4	26 1	28 3	1 0	7 2	234 1	0 7	21 7
	6 #	12 4	0 121	8 52	275	0 2	0 6	21 3	30 0	1 0	8 4	186 0	0 5	13 4
	7 #	12 4	0 099	8 49	231	0 2	0 4	26 5	31 2	1 5	8 4	225 7	0 6	13 8
	8 #	12 5	0 292	8 50	276	0 2	0 4	24 9	28 9	1 2	8 5	225 7	0 6	14 3
II 组	3 #	12 5	0 153	8 51	313	0 3	0 3	32 8	26 6	0 7	4 8	247 5	0 8	18 0
	4 #	12 7	0 078	8 58	327	0 2	0 4	22 7	25 4	1 0	6 5	201 4	0 6	20 1
	5 #	12 4	0 346	8 42	352	0 2	0 3	45 8	27 5	1 1	7 4	291 4	0 9	24 8
	9 #	12 5	0 223	8 35	346	0 1	0 3	80 2	25 8	1 2	11 9	329 3	1 1	44 1
	SP	17 2	—	8 31	290	0 1	0 5	38 2	20 1	0 7	14 9	204 8	0 6	24 8
2004-05-27	50 cm	29 2	—	7 20	267	0 1	0 3	29 4	15 5	0 9	9 6	171 6	-0 5	14 4
	100 cm	28 3	—	7 32	347	0 3	0 7	45 1	16 9	0 8	18 2	217 3	-0 1	21 7
I 组	1 #	14 0	0 227	7 90	264	0 1	0 2	19 9	25 5	0 3	9 4	192 0	-0 1	15 4
	2 #	13 7	0 160	7 89	291	0 2	0 2	22 0	26 7	0 5	6 9	212 1	0 0	14 3
	6 #	13 0	0 129	7 95	246	0 2	0 2	12 4	28 9	0 5	7 8	191 6	-0 3	4 1
	7 #	13 0	0 113	7 96	278	0 1	0 2	18 7	29 1	0 5	7 9	210 8	-0 1	8 4
	8 #	13 0	0 325	7 73	302	0 2	0 2	25 0	27 7	0 5	8 1	220 3	-0 1	13 1
II 组	3 #	13 4	0 157	7 83	340	0 3	0 2	32 8	26 8	1 5	5 5	241 3	0 1	18 3
	4 #	13 3	0 055	7 84	365	0 2	0 2	40 8	25 6	0 8	6 7	262 3	0 3	22 3
	5 #	13 1	0 368	7 69	385	0 2	0 2	43 7	26 1	0 7	7 0	271 0	0 1	22 6
	9 #	13 2	0 244	7 89	374	0 1	0 2	45 4	21 3	1 2	13 3	251 6	0 3	41 8
	SP	17 0	—	7 49	319	0 1	0 4	35 0	19 3	0 8	16 2	201 1	-0 2	23 9

注: EC 为电导率; SI_c 为方解石饱和指数; —表示没有数据; SP 表示泉水; 50 cm 表示 50 cm 深的土壤水; 1 #表示 1 号滴水点, 其他的依此类推。

(其 EC 比滴水和泉水都高)。50 cm 土壤水的 Ca 和 HCO_3^- 平均浓度分别为 28.7 mg/L (21.9 ~ 34.6 mg/L) 和 149.4 mg/L (115.3 ~ 173.3 mg/L), 100 cm 的平均浓度分别为 45.2 mg/L (25.0 ~ 72.6 mg/L) 和 213.8 mg/L (149.0 ~ 290.2 mg/L); 50 cm 和 100 cm 土壤水 SI_c 平均值分别为 -0.3 (-0.5 ~ -0.1) 和 0 (0.5 ~ -0.6), 前者指示着土壤水为方解石不饱和溶液, 后者接近于饱和溶液; Mg/Ca (质量浓度比, 下同) 比值基本上都在 0.3 ~ 0.5。

在滴水中(表 2 和图 4), 滴水的平均滴率大小为 4 # > 5 # > 8 # > 6 # > 1 # > 2 # > 3 # > 7 # > 9 #, 而滴率的时间变化幅度却是 4 # > 6 # > 9 # > 7 # > 2 # > 5 # > 8 # > 3 # > 1 #, 其中 1 # 和 6 # 显示出显著的雨季大而旱季小的季节变化趋势, 尤其是 6 # 变化幅度非常大, 具有快速响应降雨变化的特点。在水化学指标方面, 根据各指标值的大小, 9 个滴水点可分为两组, 与碳同位素值具有对应关系, 即: 1 #、2 #、6 #、7 # 和 8 # 滴水点归为 I 组, Ca 和 HCO_3^- 平均浓度分别为 25.9 mg/L (19.6 ~ 31.7 mg/L) 和 217.6 mg/L (200.1 ~ 236.0 mg/L), Mg/Ca 比值大多分布在 0.9 ~ 2.6 之间; 3 #、4 #、5 # 和 9 # 滴水点归为 II 组, Ca 和 HCO_3^- 平均浓度分别为 42.2 mg/L (33.7 ~ 50.5 mg/L) 和 265.5 mg/L (248.8 ~ 298.0 mg/L), Mg/Ca 比值在 0.3 ~ 0.9。总体上, 相对于 II 组, 在 I 组滴水中, Ca、Sr、 HCO_3^- 等离子浓度和 EC、SI_c 都较小, 而 Mg/Ca 比值较大。另外, 9 # 滴水点的 Mg 离子浓度相对于 100 cm 土壤水稍高, 但是比其他 8 个滴水点(他们相互之间没有显著差异) 都低; SO_4^{2-} 离子浓度在 9 # 相对最高, 与 100 cm 土壤水相近。图 4 显示, 所有滴水中的 Cl 均受 2003 年 6 月 11 日施加的食盐 (NaCl) 示踪剂影响, 出现大致相似的变化特征, 但是不同滴水出现峰值的时间存在差异, 具体表现在, 滴水 2 # 的峰值出现在第 47 天, 而 3 #、4 # 和 5 # 峰值出现的时间相对其他点明显往后推迟。有关示踪实验的详细报道见 Zhou 等^[25]。

在泉水中(表 2), 其 pH 大致处于 100 cm 土壤水和滴水之间; Na、K、Ca、Mg、Sr、 SO_4^{2-} 、Cl、 HCO_3^- 等离子浓度和 EC、SI_c 基本上处于 100 cm 土壤水和 9 # 滴水之间, Mg/Ca 比值大多在 0.5 左右。

2.3 滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与水文地球化学指标之间的关系

从图 4 中明显可以看出, 滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与大多

数水文地球化学参数之间存在较为显著的相关关系, 具体表现在: 在不同滴水点之间, 滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值分别与其 Ca、Sr、 HCO_3^- 、EC 和 SI_c 等呈反相关关系, 与 Mg/Ca 呈正相关关系, Verheyden 等通过研究洞穴次生化沉积物也得出相似的结果^[26]。大多数滴水点间的滴率(除 4 #)、Mg、pH、Na、Cl 和 K 变化不大, 与 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值没有显示出显著的相关关系。另外, 1 # 和 6 # 滴率随大气降水的季节变化显著(图 4), 相对应地, 这两个滴水点 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 随时间的变化幅度也是所有 9 个滴水水中最大的, 且其 SI_c 偏小。总体上, 滴水的 Ca、Sr、 HCO_3^- 、EC、SI_c 和 Mg/Ca 等水文地球化学参数与 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间相关性显著, 相关系数绝对值大于 0.3 ($P < 0.001$) (表 3)。

3 讨论

3.1 碳同位素信号传递过程分析

从大气降水穿透土壤和洞穴盖板层形成滴水的过程分析, 滴水碳同位素值的原始信号来源于土壤中生物成因 CO_2 的溶解, 如果没有别的碳源物质加入, 该信号随着土壤水的运移进入洞穴保存在洞穴次生化沉积物如石笋中。该传递过程主要包含两个碳同位素分馏过程: 一是土壤层中的水-气 (HCO_3^- - CO_2) 碳同位素交换过程, 二是洞穴次生化沉积物形成过程中的固-液 (CaCO_3 - HCO_3^-) 碳同位素交换过程。

首先, 需要检验 QXD 洞穴系统 2 步碳同位素分馏过程是否平衡。据表 1, 实测 40 cm 土壤 CO_2 的 $\delta^3\text{C}$ 平均值约为 -18.0‰; 50 cm 和 100 cm 土壤水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 分别为 -10.1‰ 和 -9.6‰, 平均值为 -9.9‰。土壤 CO_2 与土壤水碳同位素值之间平均相差 8.0% 左右, 该值接近于 MAT (16.6 °C) 条件下的水-气 (HCO_3^- - CO_2) 碳同位素平衡分馏值 8.6‰^[27], 也即在土壤层, 土壤 CO_2 与土壤水之间的碳同位素交换是接近平衡分馏的。I 组和 II 组滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值分别为 -4.8‰ 和 -8.7‰, 滴水点对应洞穴次生化沉积物 $\delta^3\text{C}$ 平均值分别约为 -1.2‰ 和 -6.2‰。两者之间的差值大致接近于洞穴平均气温 13.5 °C 条件下固-液 (CaCO_3 - HCO_3^-) 之间的平衡分馏值 2.1‰^[27], 这表明, 在 I 组和 II 组滴水点中, 固-液之间的碳同位素交换过程大多数是达到或接近平衡的。但也存在着一些滴水点是偏离平衡的, 如 I 组的 1 # 和 6 #, 这可能是滴水的 SI_c 较小,

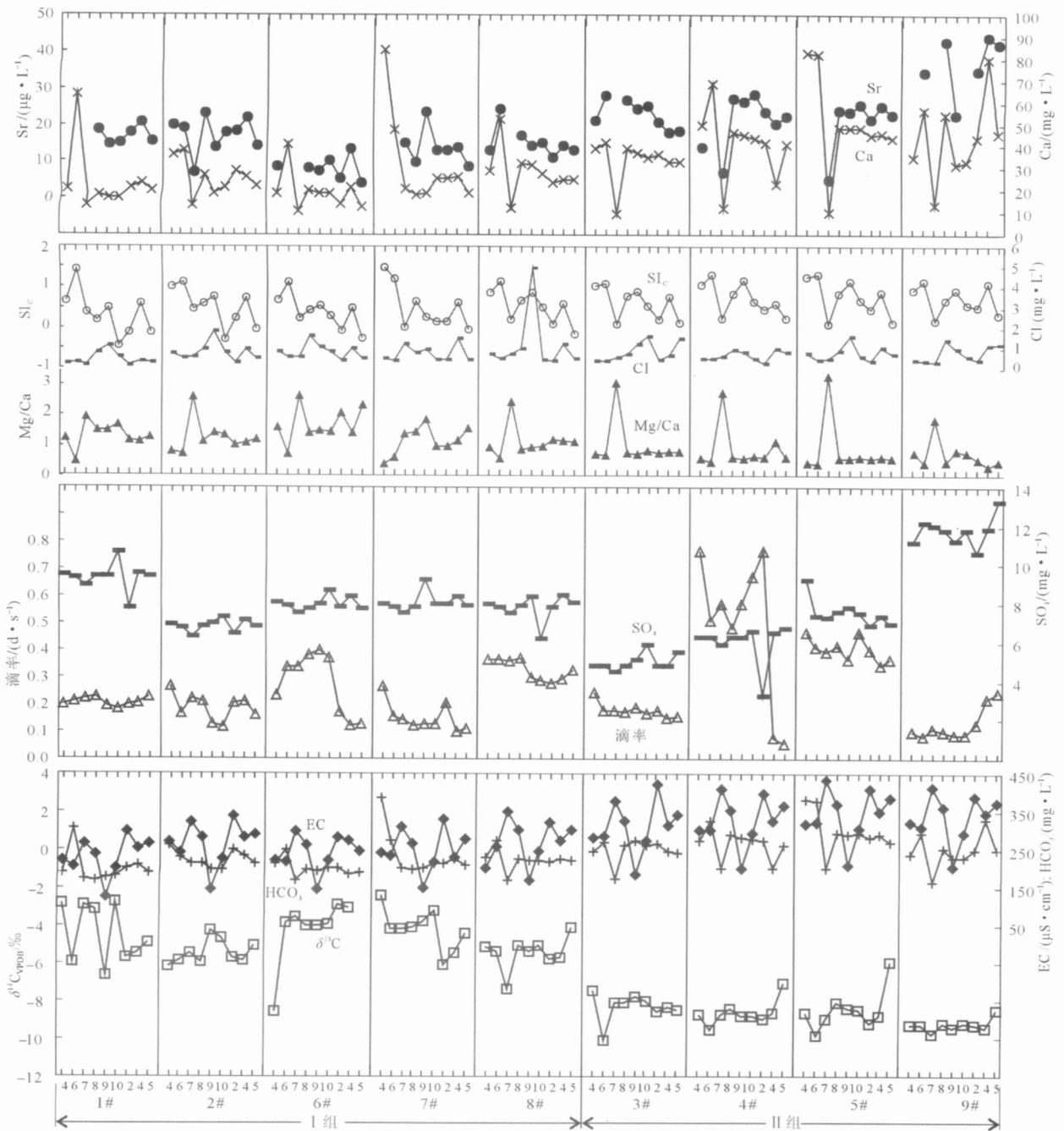


图 4 滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与各种水文地球化学参数之间的关系

Fig 4 Relationship between $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of drip water and some hydrogeochemical parameters
1 号为 1 号滴水, 其他类推; 4、6、7、8、9、10、2、4 和 5 分别表示 2003 年 4 月至 2004 年 5 月, 详见表 1

导致沉积过程中滴水的碳同位素与碳同位素值较重的洞穴空气 CO_2 (约 -11.0‰) 较为充分地交换, 另外, 沉积间断 (曾有数次采集的滴水 SIc 小于零, 见表 2) 的可能性也不能排除。

其次, 从理论上分析, 从土壤水穿过洞穴盖板层形成滴水的过程中, 如果没有别的碳源物质加入, 土壤水和滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值应该是相等或者非常接近的。

但在 QXD 洞穴系统中二者之间存在较大的差异, I 组和 II 组滴水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 都偏重于土壤水, 尤其是 I 组滴水点的偏重程度更为明显 (表 1)。与土壤水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 平均值 -9.9‰ 相比, I 组 1 号、2 号、6 号、7 号和 8 号滴水点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重 $4.5\text{‰} \sim 5.7\text{‰}$; II 组 3 号、4 号、5 号和 9 号滴水点偏重 $0.6\text{‰} \sim 1.6\text{‰}$ 。由此可见, 土壤水穿过洞穴盖板层形成滴水的过程受到

表3 滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值(‰, VPDB)与部分地球化学参数之间的关系式($y=ax+b$)Table 3 Relationships between $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ values (‰, VPDB) and some geochemical parameters in drip waters

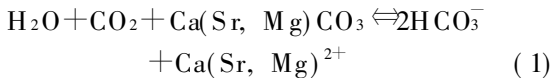
参数	变量(y)					
	$\rho(\text{Ca})$	$\rho(\text{Sr})$	$\rho(\text{HCO}_3^-)$	EC	Mg/Ca	SI _c
变量 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ (x) 系数 a	-3.287 3	-2.376 0	-9.873 4	-16.427	0.088 2	-0.064 9
截距 b	11.963	3.625 1	174.57	180.39	1.675 8	0.151 7
相关系数 r	-0.43	-0.59	-0.46	-0.53	0.31	-0.33
样本数 n	81	67	81	81	81	81

了别的碳源物质的影响, 导致土壤水和滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的差异。

3.2 水文地球化学过程对滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响

溶解了土壤中大量生物成因 CO_2 的侵蚀性土壤水的 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 信号向滴水传递时受到两个水文地球化学过程的影响: 一是基岩的溶解; 二是随着灰岩溶解溶液过饱和产生前期方解石沉淀(prior calcite precipitation, PCP)。这 2 个过程均有碳的加入或释放, 都会影响滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值。

相对于土壤中生物成因的 CO_2 , 碳同位素偏重的基岩(QXD 为 +1.8‰) 溶解作用:



反应向右进行得越彻底, 将导致溶液中 Ca、Sr 和 HCO_3^- 等浓度和 EC 和 SI_c 增大, 滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值就会偏重。同时, 在 PCP 过程中, 由于 $^{12}\text{CO}_2$ 将优先脱气^[28], 也会导致下渗溶液的碳同位素值偏重; 在此过程中, 由于 Mg 的分配系数 $K_{\text{Mg}} = (\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{方解石}} / (\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{水溶液}}$ 远小于 1, 将导致下渗溶液中 Mg 的相对富集^[29-31], Mg/Ca 比值就会增大。因此, 在一定条件下, Mg/Ca 比值越大, 指示着前期方解石沉淀得越多, 滴水 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相应地也就越偏重。

在 QXD 的 9 个滴水点中, I 组滴水点的平均 Ca 和 HCO_3^- 浓度等大小基本上都介于 50 cm 和 100 cm 土壤水之间, 而 II 组滴水点的则大多高于 100 cm 土壤水, 这说明, 相对于 II 组, I 组滴水在水运移过程中经过的土壤层较薄(50 ~ 100 cm); 另一方面, 50 cm 土壤水的 SI_c 处于 -0.5 ~ -0.1, 具有较强的侵蚀性; 而 100 cm 土壤水 SI_c 处于 0.5 ~ -0.6, 侵蚀性较弱, 有的甚至已变为方解石过饱和溶液。结合这两方面分析可知, 经过较薄土壤层的 I 组滴水对应的渗流水具有较强的侵蚀能力, 较 II 组滴水对应的渗流水可能溶解了更多的基岩成分, 即在 I 组滴水点中, 基岩的溶解作用对滴水水化学特征的贡献相对 II 组较大。

从 50 cm 土壤水到 100 cm 土壤水, 再到滴水,

平均 SI_c 值从小于 0 到接近于 0, 再到大于 0, 逐渐增大, 表明渗流水是逐渐饱和的, 推断在土壤层的渗流水中基本上不会有 PCP 过程发生, 即使有也是微量的。这一点同时可从土壤水中 Mg/Ca 比值基本上都稳定在 0.3 ~ 0.5 得到证实。因为随着 PCP 大量产生, 渗流水中的 Mg/Ca 比值就会增大。因此, 可以认为, 在没有 PCP 发生的情况下, QXD 洞穴系统中渗流水的 Mg/Ca 比值应该在 0.3 ~ 0.5。图 5 清楚地说明, 在 Mg/Ca 比值远大于 0.5 的 I 组滴水(0.9 ~ 2.6) 中, 其渗流水在水流路径中发生了明显的 PCP 过程, 而 Mg/Ca 比值较小的 II 组滴水(0.3 ~ 0.9), 其部分水样比值甚至低于 0.5, 说明 II 组滴水点仅部分可能受到 PCP 过程的影响。

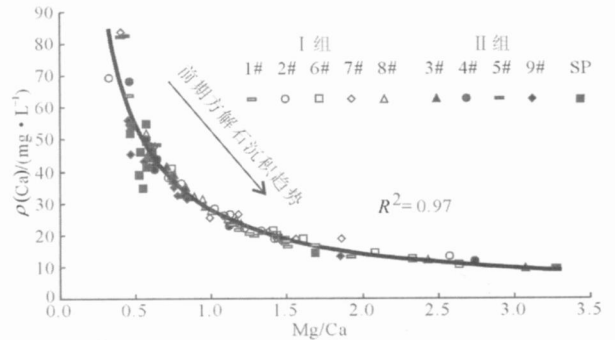


图5 Ca 与 Mg/Ca 之间的相关关系
Fig 5 Correlations between Ca and Mg/Ca

上述分析发现, 在 QXD 的 9 个滴水点中, I 组滴水点受到基岩溶解和 PCP 过程的影响均较 II 组滴水点大。因此, I 组滴水点 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值相对于 II 组偏重, 可能主要是由基岩贡献比率相对较大以及 PCP 量较大共同作用的结果。在 II 组滴水点中, 9 号滴水点的 $\delta^3\text{C}_{\text{DIC}}$ 值最轻, 与泉水极为相似, 几乎接近于土壤水的值, 仅偏重 0.6‰, 说明其受基岩溶解和 PCP 过程影响都相对最小, 相应的水文地球化学特征表现为: 主要来自土壤层的 SO_4 离子含量^[25] 显著高于其他滴水点, 与泉水和 100 cm 土壤水相近(表 2); Mg/Ca 比值在所有滴水点中最小(图 4); 对大气降水响应的的时间比 II 组其他点短(图 4)。这些

特征表明, 相对于其他滴水点, 9 #滴水点对应的渗流水通过土壤层所需的时间较长而通过盖板层的时间较短。综上所述, QXD 系统中滴水点碳同位素值之间的显著差异与水文地球化学过程的影响有关, 是水运移差异的结果。

4 结论

结果和分析表明, 洞穴系统中的碳同位素组成不仅与一般认为的上覆植被的 C3/C4 类型和植被覆盖度变化有关, 同时还受水文地球化学特征的影响。换句话说, 在利用洞穴次生化学沉积物稳定碳同位素反演古生态变化过程中, 仅凭碳同位素值的变化来判定古生态环境状况的简单研究模式是值得商榷的。本文研究揭示: 在同一生态环境条件下的 QXD 系统中, 滴水(洞穴次生化学沉积物)的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值与不同水文地球化学参数之间分别存在着较好的相关关系, 尤其是与 Ca、Sr、 HCO_3^- 、EC、 Mg/Ca 和 Si/Ca 呈显著相关; 由于受到不同程度的水文地球化学过程的影响, 不同滴水点的碳同位素值之间存在着明显的区别。若不考虑此影响作用, 将会极大地影响到对生态环境的准确解释。另外, 对大气降水响应较快、 Si/Ca 较小且常出现小于零的 1 #和 6 #滴水点形成的沉积物, 可能出现不平衡沉积和沉积间断过程等, 不太适合作为古生态环境研究的碳同位素地质档案。

感谢茂兰国家级自然保护区冉景丞教授对野外采样给予的协助, 特别感谢《地学前缘》编辑和匿名评审专家们。

References:

- [1] Fantidis J, Ehrlert D H. Variations of the carbon and oxygen isotopic composition in stalagmites and stalactites: Evidence of non-equilibrium isotopic fractionation[J] . Earth and Planetary Science Letters, 1970, 10(1): 136-144.
- [2] Fornaciari R, Panichi C, Tongiorgi E. Some causes of the variation of the isotopic composition of carbon and oxygen in cave concretions[J] . Earth and Planetary Science Letters, 1968, 4(4): 321-324.
- [3] Galimov E M, Grinenko V A. The effect of leaching under surface conditions on the isotopic composition of carbon in secondary calcite[J] . Quaternary International, 1965, 1: 79-82.
- [4] 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 palaeoclimatic indicators[J] . Geochimica et Cosmochimica Acta, 1971, 35(8): 801-824.
- [5] Talma A S, Vogel J C. Late Quaternary paleotemperatures derived from a speleothem from Cango Caves, Cape Province, South Africa[J] . Quaternary Research, 1992, 37(2): 203-213.
- [6] Coplen T B, Winograd I J, Landwehr J M, et al. 500, 000-year stable carbon isotopic record from Devils Hole, Nevada [J] . Science, 1994, 263: 361-365.
- [7] Denniston R F, Gonzalez L A, Asmerom Y, et al. Speleothem carbon isotopic records of Holocene environments in the Ozark Highlands, USA[J] . Quaternary International, 2000, 67(1): 21-27.
- [8] Baker R G, Bettis E A, Denniston R F, et al. Holocene paleoenvironments in southeastern Minnesota—Chasing the prairie-forest ecotone[J] . Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 2002, 177(1-2): 103-122.
- [9] McDermott F. Palaeoclimate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: A review[J] . Quaternary Science Reviews, 2004, 23(7-8): 901-918.
- [10] Li B, Yuan D X, Lin Y S, et al. Oxygen and carbon isotopic characteristics of rain water, drip water and present speleothems in a cave in Guilin area, and their environmental meanings[J] . Science in China; Series D, 2000, 43(3): 277-285.
- [11] Dorale J A, Edwards R L, Ito E, et al. Climate and vegetation history of the midcontinent from 75 to 25 ka: A speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA[J] . Science, 1998, 282(5395): 1871-1874.
- [12] Hellstrom J, McCulloch M, Stone J. A detailed 31000-year record of climate and vegetation change, from the isotope geochemistry of two New Zealand speleothems[J] . Quaternary Research, 1998, 50(2): 167-178.
- [13] Zhang M L, Yuan D X, Lin Y S, et al. A 6000-year high-resolution climatic record from a stalagmite in Xiangshui Cave, Guilin, China[J] . The Holocene, 2004, 14(5): 697-702.
- [14] Baldini J U L, McDermott F, Baker A, et al. Biomass effects on stalagmite growth and isotope ratios: A 20th century analogue from Wiltshire, England[J] . Earth and Planetary Science Letters, 2005, 240(2): 486-494.
- [15] Sundqvist H S, Holmgren K, Lauritzen S E. Stable isotope variations in stalagmites from northwestern Sweden document climate and environmental changes during the early Holocene [J] . The Holocene, 2007, 17(2): 259-267.
- [16] Baker A, Ito E, Smart P L, et al. Elevated and variable val-

- ues of ^{13}C in speleothems in a British cave system[J]. *Chemical Geology*, 1997, 136(3-4): 263-270.
- [17] 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]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 2001, 167(3-4): 209-224.
- [18] 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(2): 287-297.
- [19] Genty D, Blamart D, Ouahdi R, et al. Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data[J]. *Nature*, 2003, 421: 833-837.
- [20] Bar-Matthews M, Ayalon A, Matthews A, et al. Carbon and oxygen isotope study of the active water-carbonate system in a karstic Mediterranean cave: Implications for paleoclimate research in semiarid regions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(2): 337-347.
- [21] Spötl C, Fairchild I J, Tooth A F. Cave air control on drip-water geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(10): 2451-2468.
- [22] Luo W J. *Geochemistry Characteristics of Stable Isotopes in Karst Cave Systems and Their Environmental Implications* [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2007: 122 (in Chinese).
- [23] Li T Y, Wang S J, Zheng L P. Comparative study on CO_2 sources in soil developed on carbonate rock and non-carbonate rock in Central Guizhou[J]. *Science in China: Series D*, 2002, 32(8): 673-679.
- [24] Chadha D K. A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data [J]. *Hydrogeology Journal*, 1999, 7(5): 431-439.
- [25] Zhou Y C, Wang S J, Xie X N, et al. Significance and dynamics of drip water responding to rainfall in four caves of Guizhou, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(2): 154-161.
- [26] 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(1-2): 131-144.
- [27] Deines P, Langmuir D, Harmon R S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38(7): 1147-1164.
- [28] 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(1-2): 394-407.
- [29] Fairchild I J, Treble P C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009, 28(5-6): 449-468.
- [30] 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.
- [31] Huang Y M, Fairchild I J. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(1): 47-62.

参考文献:

- [22] 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[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007: 122.