

贵州中西部洞穴水系与碳酸钙的稳定同位素意义

刘子琦¹⁾, 李红春^{1,2,3)}, 徐晓梅⁴⁾, 袁道先¹⁾, 李俊云¹⁾, 万乃容²⁾, 何潇¹⁾

1) 西南大学地理科学学院, 中国重庆, 400715; 2) 成功大学地球科学系, 中国台湾台南, 70101;

3) 美国南加州大学地球科学系, 美国洛杉矶, 90089-0740;

4) 美国加州大学尔湾分校地球系统科学系, 美国尔湾, 92697-3100

内容提要:在贵州中西部四个洞穴取得水样和碳酸钙样品, 其中地表水与洞穴水的 δD 和 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 的平均值分别为 $-51.1\text{‰} \pm 6.2\text{‰}$ 和 $-7.48\text{‰} \pm 0.88\text{‰}$, 代表了该地区的大气降水 δD 和 $\delta^{18}O$ 的平均值。一方面, 尽管只是一次取样, 多数洞穴滴水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值还是反映了地表水的同位素年平均值。而另一方面, 在个别滴水点可能由于洞顶包气带很薄, 能够灵敏地反应季节性雨水 δD 和 $\delta^{18}O$ 值的变化, 那么, 短期的滴水测量不一定反映地表水的年平均值。石将军洞的年轻鹅管 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值 (-1.6‰) 远比织金洞 (-7.00‰) 的重, 是由于植被覆盖率低、严重石漠化造成的, 织金洞上覆植被由于受到人为的保护, 恢复较好。其他洞穴碳酸钙沉积物的 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 显示, 全新世时期的植被发育较好, $\delta^{13}C$ 值轻; 而冷干的冰期时, 植被覆盖减少, $\delta^{13}C$ 值偏重。因此, 洞穴沉积物的 $\delta^{13}C$ 可以作为重建古植被和贵州喀斯特地区石漠化演变的重要依据。

关键词: 贵州; 洞穴水系; 新生碳酸钙; 碳氧同位素; 古气候

深入了解和研究全新世的气候、环境, 对于我们认识现代气候系统变化以及驱动机制, 对未来十年一百年尺度的气候预测, 探讨气候环境变迁对人类文明的兴衰演化历史具有重要的科学意义。研究全新世气候有许多地质记录, 以黄土、湖相沉积物、石笋、树轮、冰岩心等为主的陆地地质记录为我们提供了许多古气候信息, 其中石笋记录的研究由于其精确的定年、长时间和高分辨率尺度且分布广泛, 越来越受到人们的重视。近十年来, 中国洞穴石笋的研究, 给我们提供了很好的古气候和古环境变化的证据。例如, 李红春等 (1997a, 1997b, 1998) 对北京石花洞石笋的研究发现, 在 $<50a$ 的时间尺度上石笋 $\delta^{18}O$ 记录主要反映降雨量的变化; 而在 $>50a$ 的时间尺度上石笋 $\delta^{18}O$ 记录则主要反映温度的变化。汪永进等 (Wang et al., 2001; 2005)、袁道先等 (Yuan et al., 2004)、张美良等 (2002, 2003) 和 Paulsen 等 (2004) 用石笋 $\delta^{18}O$ 记录反映季风强弱的变化。普遍认为, 石笋 $\delta^{18}O$ 变轻, 指示夏季风增强,

降雨量增大, 气温变暖; 反之亦反。胡超涌等 (Hu et al., 2001) 和张平等 (2004) 分别对湖北榨洞和甘肃万象洞的洞穴水系和石笋的 $\delta^{18}O$ 进行了调查。越来越多的迹象表明, 控制石笋 $\delta^{18}O$ 因素主要有三种: 降雨量、温度和降雨汽团来源。因此, 随着这三种因素的时空变化, 石笋 $\delta^{18}O$ 记录存在多解性。对于石笋的 $\delta^{13}C$ 记录, 李红春等 (1997a, 1997b, 1998, 2000) 和 Paulsen 等 (2004) 对北京石花洞和陕西佛爷洞, 以及覃嘉铭等 (2000) 对桂林的几个洞的石笋 $\delta^{13}C$ 进行了研究。认为石笋 $\delta^{13}C$ 记录反映了地表植被的变化: $\delta^{13}C$ 值越轻, 表示植被发育, (C3 植物)/ (C4 植物) (C3 植物是指植物在进行光合作用时, 遵循 Benson—Calvin 循环。C3 植物大多数为木本植物, 适应于冷湿的气候, 它们的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 平均值为 -24‰ 左右。C4 植物是指植物的光合作用遵循 Hatch—Slack 循环, 它们大多数为草本植物和灌木, 有较强的耐旱和抗热性, 因此适应于暖干的气候。C4 植物的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 平均值为 -14‰ 左右。) 的比

注: 本文为重庆市科技项目院士专项“重庆典型地区地质作用与碳循环研究”(编号 CSTC, 2005AB7006)”和美国自然科学基金(编号 ATM-0502615)的成果。

收稿日期: 2006-08-10; 改回日期: 2006-12-16; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 刘子琦, 女, 1979 年 12 月生。2005 年获环境科学硕士学位, 现为岩溶环境学方向博士研究生。主要从事岩溶环境研究。通讯地址: 400715, 重庆北碚区西南大学地理科学学院 2005 级博士; 电话: 023-68254443; 传真: 023-68254955; Email: michelle-lily@163.com。通讯作者: 李红春, 男, 1960 年生, 教授。Email: hli@usc.edu.cn, hli1960@mail.ncku.edu.tw。

值越高,适应于湿凉的水热条件;反之亦反。当然,岩层的变化,下渗水通道的变化,大气 CO₂ 中 δ¹³C 值的变化,对石笋 δ¹³C 值均有影响(李红春等, 1997b;1998)。

另外,如何利用石笋记录反应季风气候的水热配套模式,也值得我们探讨。根据黄土等长时间尺度、较低分辨率地质记录的研究结果,通常认为季风气候是湿—热、干—冷的水热配套模式。然而,从短时间尺度古气候记录及气象、历史记录上来看,季风气候的水热配套并非只有上述两种模式,其控制因素也与长时间尺度的情况不同。除此之外,石笋 δ¹⁸O 记录如何在空间上变化也值得进一步研究,随着不同洞穴所处的位置变化,雨水的 δ¹⁸O 受温度、纬度、海拔高度的影响,自然也会影响石笋的 δ¹⁸O。这种影响是否会超过降雨的影响,目前尚未做详细的调查,要通过不同地区石笋记录的对比,才能进一步地认识。

笔者等从贵州中西部地区选择郑家洞、石将军洞、琦云洞、织金洞 4 个洞穴,对它们的洞穴滴水、池水及附近地表水,以及这些洞中的鹅管等一些洞穴沉积碳酸钙进行分析,获得水样 δD、δ¹⁸O 碳酸钙的 δ¹⁸O、δ¹³C 值,对比已有的雨水 δD、δ¹⁸O 值,阐明洞穴滴水氢氧同位素值和碳酸盐碳氧同位素的含义,不仅为重建这一地区全新世以来的气候变化做基础工作及机理探讨,也为探讨自然因素和人为因素对该地区石漠化现象所造成的影响,提供科学依据。同时,笔者等对该地区的器测和历史记录进行了研究,分析了水热配套随时间的变化。通过对比不同地点的洞穴新生碳酸钙的 δ¹⁸O、δ¹³C 变化,研究不同海拔高

度和平均温度对石笋稳定同位素的影响。

1 研究区背景和前人工作

本文选择的研究洞穴郑家洞、石将军洞、琦云洞,位于贵州中部的安顺地区;织金洞位于西部的织金县(图 1)。安顺位于贵州中部,地处云贵高原东部的梯级状斜坡地带,地势自西北向东南倾斜,海拔在 1000~1400 m 之间。地形地貌以高原丘陵、山地为主,喀斯特发育完全,是省内喀斯特发育最典型的地区。从气候看,本地区属亚热带季风性湿润气候,同时受到印度洋季风和东亚季风的强烈影响。1950 年以来器测记录显示,年均气温 14℃,最高气温 34.3℃,最低-7.6℃。年均降水量 1360 mm,无霜期 314d,季风降雨从 5 月到 10 月,占全年降雨 78.8% (图 2)。郑家洞、石将军洞、琦云洞在相距不到 30km 范围内,海拔在 1100m 左右,处在三叠纪灰岩中,洞穴上部地表植被受到严重破坏,石漠化现象严重。其中,郑家洞和石将军洞内部沉积物保存较好,洞内有丰富的滴水和新生碳酸钙沉积,洞深在

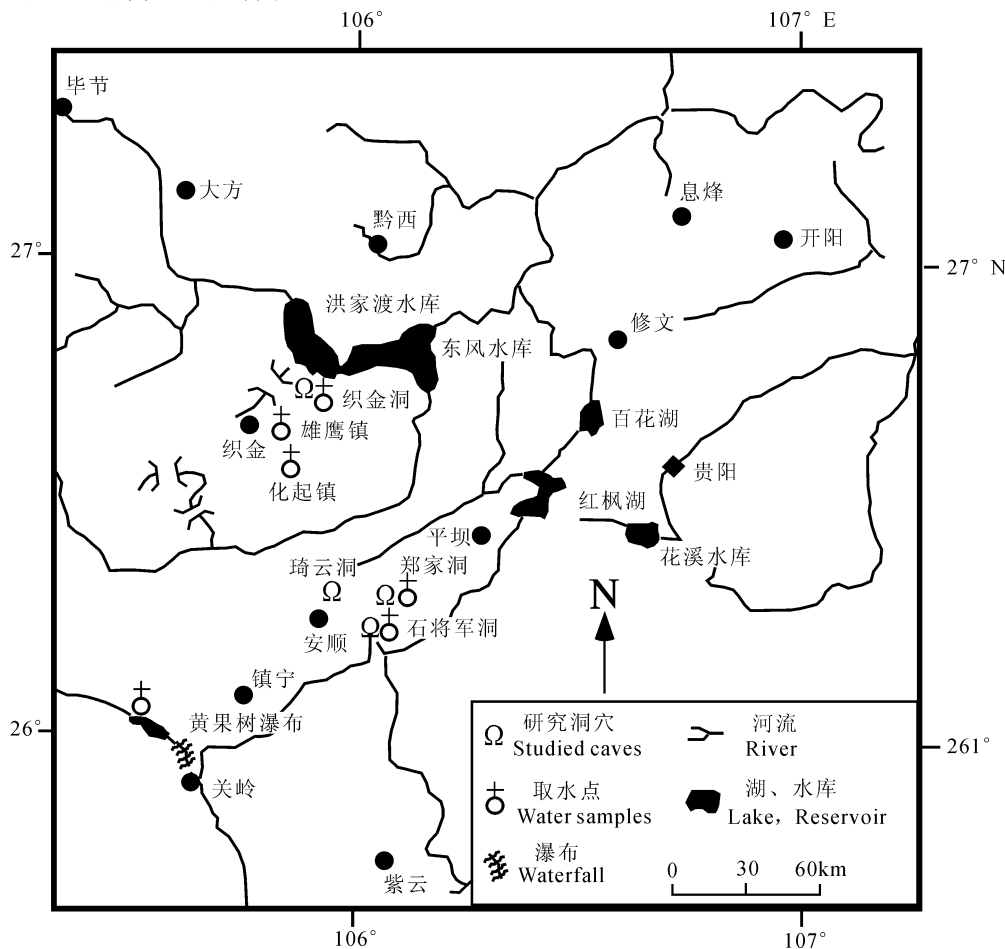


图 1 研究区域采样点位置图

Fig. 1 Location map of the study area, selected caves and sampling sites for waters

500m 以上,洞内湿度 90%以上。琦云洞洞口宽敞,位于公路边,破坏严重,洞内干燥,没有滴水,沉积物较老,洞深大约 200m。

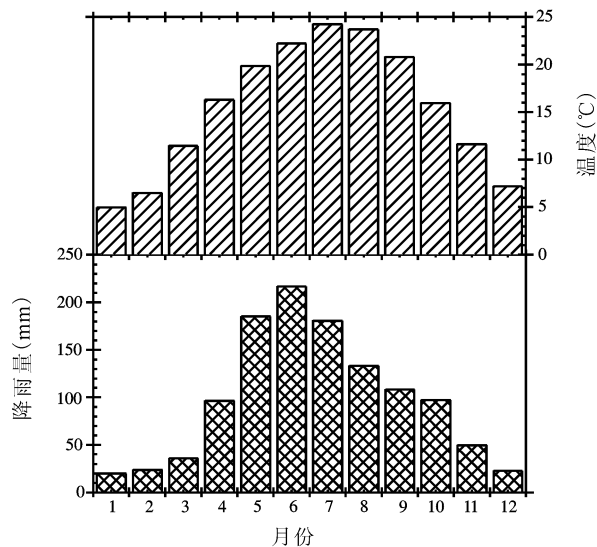


图 2 贵阳降雨和温度的季节性变化

Fig. 2 The monthly precipitation and temperature in Guiyang

4~10 月为湿季,11 月~次年 3 月为旱季

(资料来源:Tao et al., 1997)

Apr.—Oct. are warm—wet season; Nov., Dec. and

Jan.—March are cold—dry season

(Data source: Tao et al., 1997)

织金县位于贵州西部,为黔西北高原向黔中丘陵过渡地带,地势由西向东逐渐降低,海拔在 1300~1800m。年平均气温约 14.1℃,年均降水量 1436mm。织金洞位于织金县内,距县城 23km 处,位于峡谷地带,海拔约 1330m,基岩以二叠纪灰岩为主。从 1982 年开始成为国家风景名胜区,区内植被受到较好保护,植被以灌木为主。织金洞已开发长度 12km,洞体最宽跨度 175m,一般高 60m 至 100m,洞内相对高差大于 150m,最大的堆积物高达 70m,洞内沉积非常丰富;洞内相对湿度除局部地点外,均在 95%以上,有大量洞穴滴水,洞内温度常年在 13℃左右。

虽然在贵州省有大量洞穴发育,洞穴数目为全国之首,然而到目前为止有关洞穴研究的文献仅限于南部地区的董哥洞和七星洞。其中,董哥洞的洞穴石笋记录从现代一直到过去 160ka(Yuan et al., 2004; Zhang et al., 2004; Wang et al., 2005),全新世以来的石笋记录分辨率达到年际(Wang et al., 2005; 何尧启等,2005)。覃嘉铭等(2004)和林

玉石等(2003)对全新世以前的董哥洞石笋记录进行了研究。位于董哥洞以北约 80km 的七星洞,石笋记录也从全新世到晚更新世,蔡演军等(2001)发表了全新世以来的记录;彭子成等(2002)、张美良等(2002)、覃嘉铭等(2004)发表了七星洞全新世以前的石笋记录。以上这些研究对董哥洞和七星洞进行了详细的工作,包括洞内滴水 and 地表水的稳定同位素以及石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、石笋沉积特征,发现了这一地区包括 D—O 事件(在格陵兰冰心中发现的 13~130ka 之间有 24 次快速升温事件)、Heinrich 事件(在北大西洋海洋沉积物中发现在 15~70ka 之间有 6 次北大西洋的冷事件)、YD 事件(11~12ka 前的新仙女木冷事件)等重大古气候事件,与格陵兰冰心和太阳辐射变化进行了很好的对比。不仅得出冰期(夏季风弱)、间冰期(夏季风强)之间的季风变化,而且认为在十年—百年短时间尺度上的季风强度,也主要是受控于太阳辐射变化。这些石笋记录为贵州乃至整个中国季风地区的古气候研究提供了非常有价值的参考资料。然而,笔者等对比这些前人研究的结果发现三个尚待研究的问题:① 洞穴滴水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值,是代表地表水全年平均的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值? 还是某个季节或者一次降雨的地表水中的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值? 洞穴中水汽的蒸发又是如何影响洞穴水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值;② 石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录的意义;③ 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录在空间上的对比。为此,本研究针对这些方面的问题进行调查,所选择的 4 个洞穴未见任何地球化学与同位素研究成果发表。

2 样品采集和分析方法

2.1 样品采集

2005 年 12 月 27 日至 2006 年 1 月 3 日,笔者等陆续在这 4 个洞穴采集了包括洞穴滴水、池水,地表河水、水库水,田间水及饮用水共 23 个水样及 24 个新生碳酸钙(包括鹅管、石笋顶部现代沉积物、钙板、石针、卷曲石),采样地点见图 1。所有水样用事先清洗过的 VWR 高密度聚乙烯瓶封装,送到美国加州大学尔湾分校进行同位素测试。新生碳酸钙样用密封塑胶袋封装保存。我们采集的鹅管大约分成两种类型,一种是透明的中间含有滴水的新生鹅管,另一种是不透明的较粗鹅管,可能形成时间较老。对于长超过 5cm 的新生鹅管,每 0.5cm 取一个样品,并用玛瑙研钵磨碎成粉末状。本研究中只对鹅管尖端部分(最年轻部分)进行测试,样品送到中国台湾台南成功大学稳定同位素实验室进行分析。

2.2 分析测试

水样的 δD 和 $\delta^{18}O$ 在美国加州大学尔湾分校用 Finnigan Delta XP 质谱仪连接 TC/EA 装置测定, 分析样品量为 $0.5\mu L$, 水样在 $1400^{\circ}C$ 下加热分解, 样品中的 H 和 O 经过玻璃状炭的还原作用, 产生 H_2 和 CO_2 气体, 由 He 气载带, 通过气相色谱柱进行分离, 然后经过 Conflo 连续流装置被送入质谱仪测得同位素比值。样品与国际标准和实验室工作标准同时测量, 由工作标准曲线换算出样品的同位素值。用美国国家标准局标样监测分析状况, 并对部分样品进行重复测量, $\delta^{18}O$ 分析的绝对误差大约在 $\pm 0.3\text{‰}$, δD 大概在 $\pm 1\text{‰}$ 。所有结果相对于 $25^{\circ}C$ 的 V-SMOW 标准报告, 结果列于表 1。

表 1 贵州中西部地表水和洞穴水的氢氧同位素值
Table 1 δD and $\delta^{18}O$ values for surface water and cave water in central—western Guizhou

样品编号	采样位置	样品描述	δD	$\delta^{18}O$
			(‰, V-SMOW)	
ZJ-1	安顺郑家洞	滴水	-53.7	-7.97
ZJ-1-R	安顺郑家洞	滴水	-53.9	-8.31
ZJ-2	安顺郑家洞	滴水	-14.5	-3.70
ZJ-3	安顺郑家洞	池水	-38.0	-5.61
SJJ-10	安顺石将军洞	滴水	-54.6	-7.88
SJJ-11	安顺石将军洞	滴水	-56.7	-8.24
SJJ-11-R	安顺石将军洞	滴水	-55.8	-8.70
SJJ-12	安顺石将军洞	滴水	-35.0	-4.79
SJJ-13	安顺石将军洞	滴水	-46.6	-7.01
ZJD-2	织金洞琵琶宫	池水	-35.2	-5.43
ZJD-5	织金县织金洞寿星宫	滴水	-6.2	-1.74
ZJD-5-R	织金县织金洞寿星宫	滴水	-5.9	-2.06
ZJD-6	织金县织金洞寿星宫	池水	-6.9	-1.75
ZJD-7	织金县织金洞凌霄殿	池水	-52.9	-7.96
ZJD-8	织金县织金洞广寒宫	池水	-57.3	-8.39
ZJD-16	织金洞出口通道中	池水	-48.2	-7.24
ZJD-20	织金洞银雨宫	滴水	-54.6	-8.24
GZ06-3	黔西洪家渡水库	水库水	-57.3	-8.00
ZJ-4	安顺郑家洞	洞外河水	-48.8	-6.84
GZ06-1	安顺白马水库	水库水	-51.6	-7.12
GZ06-2	安顺白水河	河水	-53.6	-7.57
ZJX-5	织金县化起镇雄鹰村	溪水	-42.4	-6.29
ZJX-8	织金县普翁乡中心村	田间沟水	-48.5	-7.19
ZJX-10	织金县普翁乡中心村	田水	-52.3	-7.20
ZJX-11	织金县普翁乡中心村	田间沟水	-56.1	-7.97
ZJX-13	织金县普翁乡中心村	饮用水	-55.6	-7.98

注: 有“R”标记的样品为前者的重复样品, 如“ZJ-1-R”。

碳酸钙样品在台南成功大学稳定同位素实验室测定, 用连有 Kiel III 碳酸盐自动分析设备的 Finnigan Delta XP 质谱仪分析样品。约 $20\mu g$ 的粉末样品置于反应瓶中, 在 $70^{\circ}C$ 时与 5 滴 100% 的 H_3PO_4 反应, 所产生的 CO_2 被纯化并输入质谱仪

中, 进行同位素比值测定。参考气体以美国国家标准局标样 NBS-19 和 NBS-18 进行标定。在每 5~7 个样品的测定中, 用工作标准样品 (Ultiss) 监测分析状况。根据大量的工作标准重复测试, 对约 $10\mu g$ 的碳酸盐样品, $\delta^{18}O$ 分析的绝对误差为 $\pm 0.11\text{‰}$, $\delta^{13}C$ 分析的绝对误差为 $\pm 0.05\text{‰}$, 分析结果表示为相对于 $25^{\circ}C$ 的 PDB 标准 (表 2)。

3 结果和讨论

3.1 洞穴水系 δD 和 $\delta^{18}O$ 特征

表 1 中的样品结果可以分为两大类: 洞穴水 (滴水、池水) 和地表水。洞穴水除 ZJ-2、ZJD-5 (包括重复测试的样品 ZJD-5-R)、ZJD-6 三个样品的结果特别偏重外 (详细讨论见后), δD_{V-SMOW} 和 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 分别从 $-57.3\text{‰} \sim -35.0\text{‰}$ 和 $-8.39\text{‰} \sim -4.79\text{‰}$, 平均值分别为 $-49.4\text{‰} \pm 8.2\text{‰}$ 和 $-7.37\text{‰} \pm 1.29\text{‰}$ 。地表水 δD_{V-SMOW} 和 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 分别从 $-57.3\text{‰} \sim -42.4\text{‰}$ 和 $-8.00\text{‰} \sim -6.29\text{‰}$, 平均值分别为 $-51.8\text{‰} \pm 4.7\text{‰}$ 和 $-7.35\text{‰} \pm 0.58\text{‰}$ 。这些数据显示洞穴水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 平均值非常接近于地表水的平均值, 说明这些洞穴水样品均来自于地表水。笔者等将国际原子能组织 (IAEA) 在 1986~1992 年间所测的贵阳与遵义地区的雨水中 δD 和 $\delta^{18}O$ 值来作对比分析 (IAEA/WMO, 2001)。贵阳地区的雨水同位素值与降雨量成反比 (图 3), 在夏季时季风降雨多, 同位素偏轻, δD_{V-SMOW} 和 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 最小值分别可达 -120‰ 和 -15‰ 。雨季 (5~10 月) 平均值分别在一 59.9‰ 和

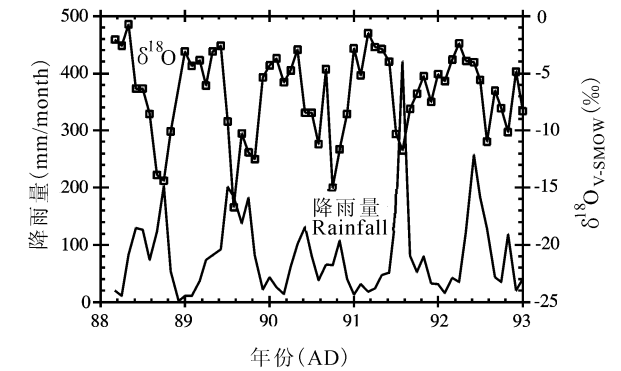


图 3 贵阳 5 年降雨量和降雨中 $\delta^{18}O$ 对比图
Fig. 3 The comparison of precipitation $\delta^{18}O$ and rainfall in Guiyang during 1988~1993
带方格的线表示降雨中 $\delta^{18}O$, 实线代表降雨量 (资料来源: IAEA/WMO, 2001.)
the line with square is precipitation $\delta^{18}O$; the solid line is rainfall (Data source: IAEA/WMO, 2001)

表 2 贵州中西部四个洞穴中碳酸钙沉积物的碳、氧同位素值
Table 2 $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of carbonate samples
in the four caves in central—western Guizhou

样品编号	采样位置	样品描述	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
			(\text{‰}, \text{PDB})	
ZJ-5	安顺郑家洞	粗鹅管	-9.05	-7.17
ZJ-6	安顺郑家洞	石灰岩基岩	-1.04	-8.93
SJJ-3	安顺石将军洞	粗鹅管	-9.30	-8.00
SJJ-4	安顺石将军洞	新生鹅管	-1.95	-6.54
SJJ-5-1	安顺石将军洞	新生鹅管尖部	-0.31	-6.23
SJJ-6-1	安顺石将军洞	新生鹅管尖部	0.38	-6.87
SJJ-7	安顺石将军洞	新生鹅管	-4.52	-7.20
ZJD-3	织金县织金洞琵琶宫	玻璃上沉积物	-9.79	-7.54
ZJD-9A-1	织金县织金洞银雨宫	新生鹅管尖部	-5.42	-9.18
ZJD-9B-1	织金县织金洞银雨宫	新生鹅管尖部	-7.06	-8.43
ZJD-9C-1	织金县织金洞银雨宫	新生鹅管尖部	-5.86	-9.17
ZJD-10	织金县织金洞银雨宫	钙板	-9.54	-8.91
ZJD-11	织金县织金洞银雨宫	粗鹅管	-7.51	-8.86
ZJD-11A-1	织金县织金洞银雨宫	新生鹅管尖部	-6.21	-8.70
ZJD-11B-1	织金县织金洞银雨宫	新生鹅管尖部	-8.16	-7.87
ZJD-13	织金洞出口通道中	新生鹅管	-26.73	-18.00
ZJD-14	织金洞出口通道中	现代沉积碳酸钙	-31.20	-21.22
ZJD-15	织金洞(十万大山宫)	新生石笋表面	-5.52	-8.45
ZJD-17-1	织金洞(十万大山宫)	新生鹅管尖部	-8.70	-8.17
ZJD-18	织金洞银雨宫	石针	-11.64	-7.58
ZJD-25-1	织金洞银雨宫	新生鹅管尖部	-6.27	-8.99
QJ-1	安顺琦云洞	钙板	-9.40	-7.91
QJ-2	安顺琦云洞	粗鹅管	-3.70	-5.43
QJ-3	安顺琦云洞	卷曲石	-5.80	-5.12
QJ-4	安顺琦云洞	洞口基岩	-0.34	-0.58

-9.12‰,而旱季(11月~次年4月)平均值分别为-13.9‰和-4.17‰,1988~1992年的 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 平均值分别为-37.5‰和-6.76‰。而笔者等在郑家洞、石将军洞、织金洞三个洞穴所测的大多数洞穴水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值远比雨季的雨水同位素值重,但比旱季的雨水同位素值轻很多,接近于贵阳雨水的年平均值。由此可见,即使在旱季(笔者等的取样季节)洞穴滴水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值通常也是反映了地表水的同位素年平均值。从表1中所列的地表水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值也可以看出,它们也是代表了在不同季节大气降水的同位素值的混合,即年平均值。

上述情况说明,在多数情况下石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 值难以反映不同季节的雨水 $\delta^{18}\text{O}$ 值,这就引起笔者等对季风地区季节性雨水 $\delta^{18}\text{O}$ 值与温度的反比关系,能否在石笋中表现出来进行深思。而目前由于缺乏长期的观测数据,笔者等对雨水年平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值与年平均温度的关系缺乏认识。因此,简单地将季节性雨水 $\delta^{18}\text{O}$ 值与温度的反比关系套用到年际或更长尺度分辨率的石笋记录中去,也许是不合适的。

对于ZJ-2、ZJD-5、ZJD-6三个样品的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值非常偏重(δD 达-5.9‰, $\delta^{18}\text{O}$ 达-1.74‰),不是因为分析误差所造成的结果,因为ZJD-5分析了两次,结果相近;另外,ZJD-5和ZJD-6是来自两个相近的取样点,结果也非常相近。在贵阳的雨水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值中,旱季的同位素值通常也可达到这么重的值。因此,对这三个洞穴滴水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏重,笔者等分析这三个滴水点的上层包气带厚度非常薄,蓄水能力差,雨水在与地表水没有混合的条件,大气降水能很快地渗透到洞内形成滴水。因此,它们能灵敏地反映旱季降雨的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值。而其他滴水点由于地表水的混合作用和较厚的包气带层,只能代表地表水的年平均值。笔者等将所有水样的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值作相关图,发现所有样品点均落在大气降水线附近,并有很好的线性相关($R^2 = 0.98$)(图4),这说明所有水样未经过强烈的蒸发作用。上述结果具有特殊意义,因为这些滴水点的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值能够反映季节降雨的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值,则有可能从这些地点采集的石笋中重建季节尺度的雨水同位素值。不过从另一个方面看,在这些点所采得水样反映的是季节性降雨,短期的取样监测不能获得大气降水的年平均值。这也说明利用石笋重建古气候不能盲目地选择石笋,而应仔细调查洞穴水系的稳定同位素状况。

3.2 碳酸钙沉积物 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的意义

笔者等分析了采自四个洞穴中的鹅管、现代沉积物和基岩共24个碳酸钙样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ (表2)。首先,从织金洞2002年修的水泥出口通道采的两个新生碳酸钙样品,两个采样点相距不到1m,一个是长约3cm的鹅管,另一个是沉积在塑胶带上的碳酸钙,它们的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值分别为-26.73‰和-31.2‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值分别为-18.00‰和-21.22‰,远比其他样品的值要轻,可能是这些快速沉积物由于处在出洞口,受沉积速率、人流和风速的影响,其同位素组成与滴水处于不平衡分馏。ZJD-3是在织金洞内破碎的灯泡玻璃表面上沉积的碳酸钙,它的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 分别为-7.54‰和-9.79‰,其中 $\delta^{18}\text{O}$ 值略比其他新生碳酸钙偏重,而 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻,可能由于灯泡玻璃表面温度较高而产生的同位素分馏,因此笔者等不采纳这三个样品的数据。

石将军洞鹅管(SJJS-4~SJJS-7)的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 范围为-4.52‰到0.38‰,平均值为-1.6‰; $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 范

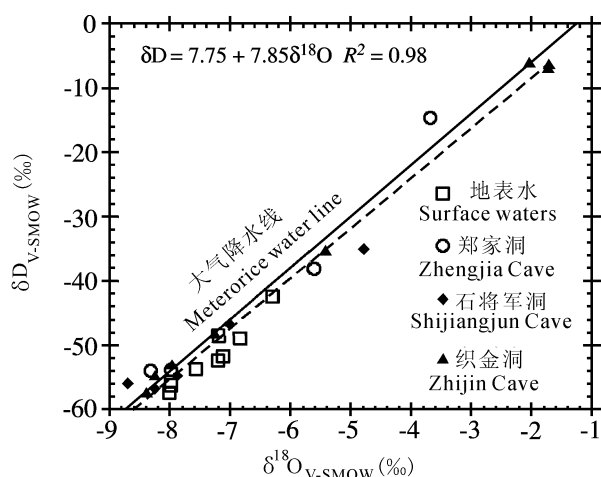


图4 贵州中西部洞穴和地表水样的 δD 与 $\delta^{18}O$ 的相关图

Fig. 4 The δD — $\delta^{18}O$ plot for all water samples from the study area

所有数据点都落在大气降水线附近,并且有很好的相关性, $R^2 = 0.98$ 。这说明所选的三个洞穴中的水的 H 和 O 的稳定同位素值都能很好地代表降雨中 δD 和 $\delta^{18}O$ 的值

The plot shows that a very good linear correlation exists between δD and $\delta^{18}O$, $R^2 = 0.98$. All data points are near to the Meteoric water line, reflecting representative of the water samples

围为 -8.00‰ 到 -6.32‰ , 平均值为 -6.71‰ 。而织金洞新生碳酸钙沉积物的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 范围为 -9.79‰ 到 -5.42‰ , 平均值为 -7.00‰ ; $\delta^{18}O_{PDB}$ 范围为 -9.18‰ 到 -7.54‰ , 平均值为 -8.5‰ 。这些数据反映了两个非常有意思的现象:① 石将军洞的碳酸钙沉积物中, $\delta^{13}C$ 值远比织金洞的 $\delta^{13}C$ 值重;② $\delta^{18}O$ 平均值比织金洞的 $\delta^{18}O$ 平均值大约重 1.8‰ 。

对于第一种现象,我们可以从洞穴碳酸钙的 $\delta^{13}C$ 主要反映地表植被的变化解释,植被覆盖率越高发育越好,地表土壤中分解的有机碳越多,土壤 CO_2 中的 $\delta^{13}C$ 值越轻,洞穴滴水的 $\delta^{13}C$ 值也越轻,从而被洞穴碳酸钙记录下来。因此在其他条件(如围岩 $\delta^{13}C$ 值、水动力学条件、植物类型、大气 CO_2 等)大致相同的情况下,笔者等认为石将军洞地表植被比织金洞差。尽管安顺和织金县均为贵州省石漠化严重地区,然而从 1982 年开始织金洞成为国家风景名胜区,区内除工作人员外,已无人居住生活,禁止砍伐树木,因此植被逐渐恢复。相比之下,石将军洞附近植被受到严重破坏,石漠化现象仍然严重,因此,它的新生碳酸钙 $\delta^{13}C$ 值接近围岩的 $\delta^{13}C$ 值(两个基岩样品为 -0.33‰ 和 -1.04‰)(表 2)。

对于第二种现象,我们首先从大气降水的 $\delta^{18}O$ 在空间上分布的差别。从遵义和贵阳的雨水同位素对比情况看,两地具有高程的差别和一定的距离,但是两者的雨水同位素值基本一样(图 5)(IAEA/WMO, 2001)。虽然石将军洞(洞口海拔 1020m)比织金洞(洞口海拔 1330m)要低,安顺的降雨量也比织金的降雨量要低,但石将军洞和织金洞两个洞穴滴水 $\delta^{18}O$ 值相近(平均值都在 -7.4‰ 左右)(表 1)。另外,两个洞的洞穴温度相差不大,理论上讲,在两个洞同时形成的碳酸钙沉积物应该有相近的 $\delta^{18}O$ 值。笔者等推测,尽管石将军洞的鹅管看上去像新生的沉积(管体透明内含滴水),但它的生长速率慢,这样尽管我们都是按 0.5 cm 取样,石将军洞的样品要比织金洞的样品老一些。在织金洞内沉积物非常发育,鹅管生长速率很快,例如我们在 2006 年 1 月取样后,再次在 2006 年 4 月取样,发现在上次取鹅管样的地方再次长出约 3cm 的鹅管。假设上述第二种现象是由于样品年龄不同造成的,笔者等发现在董哥洞与七星洞的全新世 $\delta^{18}O$ 记录对比中,七星洞的石笋 $\delta^{18}O$ 值整体比董哥洞同期的 $\delta^{18}O$ 值均偏重 $2\text{‰} \sim 3\text{‰}$ (Wang et al., 2005; 蔡演军等, 2001)。这两个洞穴相距只有 80km,有着相同的地质和气候背景,为什么会有如此大的 $\delta^{18}O$ 值差别。因此,对于石笋 $\delta^{18}O$ 记录在空间上变化的机制需要进一步研究。

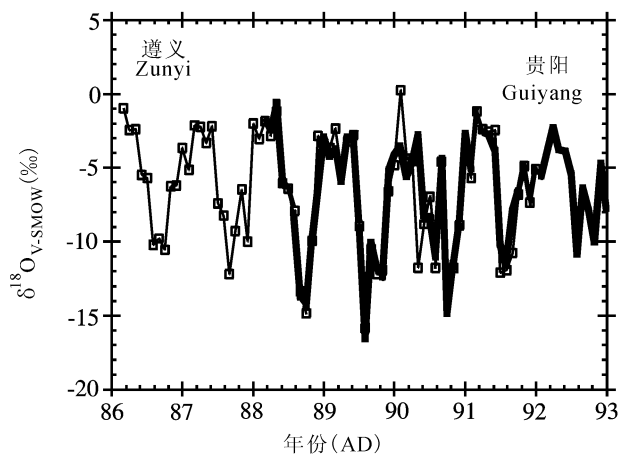


图5 贵阳、遵义降雨中 $\delta^{18}O$ 对比图

Fig. 5 The comparison of the rain $\delta^{18}O$ in Guiyang and Zunyi

带方格的线表示遵义降雨中的 $\delta^{18}O$, 粗实线代表贵阳降雨中的 $\delta^{18}O$ 。(资料来源:IAEA/WMO, 2001)

the line with square is precipitation $\delta^{18}O$ in Zunyi area; the solid line is precipitation $\delta^{18}O$ in Guiyang area (Data source: IAEA/WMO, 2001)

表 2 中, ZJ-5、SJJ-3、ZJD-11 这三个样品, 是粗鹅管; ZJD-18 是石针; ZJD-10、QJ-1 是年轻钙板样品(样品夹在泥层中, 沉积较为松散), 这几个样品都不是新生碳酸钙沉积, 其中 SJJ-3 的 ICPMS 铀系年龄为 11 ka, 属早全新世沉积的样品, 它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-7.51\text{‰} \sim -11.64\text{‰}$, 平均值为 -9.41‰ 。这一平均值比石将军洞和织金洞的新生碳酸钙的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值都要轻, 说明当时的植被条件比现在要好, 这也许反映了该地区近代由于受到人类活动的影响, 植被退化, 出现石漠化问题。这几个样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 $-7.17\text{‰} \sim -8.91\text{‰}$, 平均值为 -8.06‰ , 接近于新生碳酸钙的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。说明两个时期的季风强度和降雨条件差不多, 难以用气候变化来解释植被退化和石将军洞的新生碳酸钙 $\delta^{13}\text{C}$ 值大幅变重。另外, 琦云洞是一个很老的洞穴, 几乎没有新生碳酸钙沉积, 里面的石笋和鹅管都有较严重的风化现象。QJ-2、QJ-3 是琦云洞采的两个较老的样品, 它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对都比较重, 它们的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值在 -5.3‰ 左右, 与七星洞和董哥洞的石笋记录中末次冰期的 $\delta^{18}\text{O}$ 值接近, 因此我们判断这两个样品可能形成于冰期。在冷干的冰期环境, 植被发育也不好, 同样引起洞穴碳酸钙沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重。

尽管我们目前没有样品的绝对年龄, 但我们将表 2 中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 作图(图 6), 可以大致看出这

些样品的碳氧同位素值还是符合一定的规律。两个基岩样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值反映了海相沉积的石灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 背景值, 而两个样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值差别很大, 这种现象也经常在其他的地方出现, 可能是基岩的重结晶的结果。石将军洞的新生碳酸钙和琦云洞的冰期沉积的样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值都更接近于基岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。说明自然条件的变化(如气候变干变冷)和人类活动的影响都能造成环境恶化。这些数据证明利用洞穴石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录可以重建地表植被的变化, 为研究石漠化的演化和影响因素提供有效的途径。

3.3 短时间尺度季风水热配套模式的讨论

根据黄土记录和长时间尺度的石笋记录, 前人总结了我国东部地区季风气候的水热配套模式为暖—湿和冷—干组合, 即在热的时期季风较强, 降雨量增加, 反之亦然。然而, 在我们研究器测记录和历史记录却发现当降雨量较高的年份, 一般来说气温相对较低。例如: 贵阳从 1920~1993 年的气象记录显示(图 7), 大约有 60% 以上的年份当降雨量增加时, 气温下降, 5 年滑动平均的对比更加明显地显示了这一特征(Tao et al., 1997)。我们知道贵阳的气候属于典型的季风气候, 那么这种降雨量增加, 地面气温降低的模式究竟是否代表季风气候的水热配

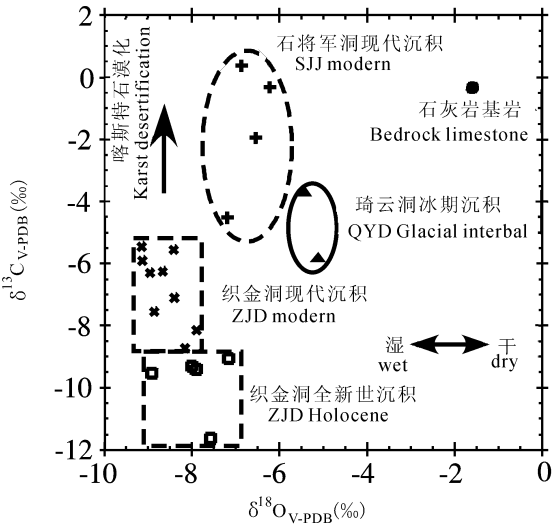


图 6 织金洞、石将军洞、琦云洞中所采碳酸钙样品碳氧同位素关系图

Fig. 6 The relationship of $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{13}\text{C}$ in carbonate samples from Zhijin, Shijiangjun and Qiyun Caves

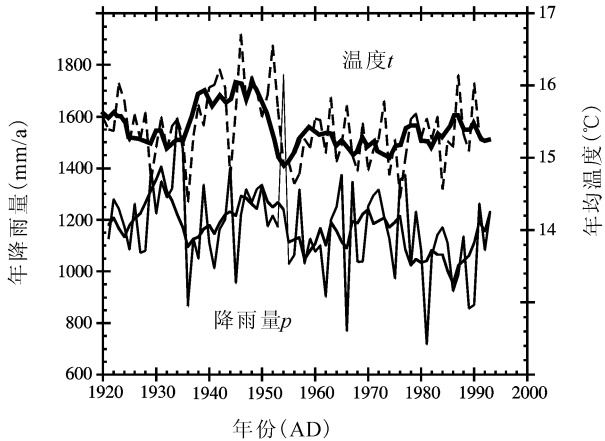


图 7 贵阳器测年降雨量与年温度对比图
Fig. 7 The comparison of instrumental records of annual mean precipitation and temperature in Guiyang

细的虚线和实线分别代表年温度变化和年降雨量变化;粗的线是它们的 5 年滑动平均。(资料来源: Tao et al., 1997)
The thin dashed line and solid line represent annual mean temperature and precipitation, respectively, whereas the thick lines are their 5-year running averages. (Data source: Tao et al., 1997)

套模式?假如季风水热配套模式是指的高空降雨汽团的温度与降雨量的配套,那么地面气温与高空降雨汽团的温度又是一个什么关系?通常地面气温与高空降雨汽团的温度成正比,从上述气象记录来看,很难反映出现代季风水热配套模式为暖—湿,冷—干组合,石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录不仅受降水量的影响,也受地面气温的影响。石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录究竟如何指示降雨量、气温、季风强度这三者的配合,仍然是一个值得探讨的问题。

4 结论

通过对贵州中西部安顺和织金四个洞穴水系的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 及洞内新生碳酸钙 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析测定,得出如下结论:

(1) 地表水与洞穴水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 代表了该地区的大气降水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 。在大多数洞穴滴水点 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 反映了地表水的年平均值,而不代表季节性降水的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值。在个别滴水点可能由于洞顶包气带很薄,加之,雨水与地表水没有混合,且能够很快下渗到洞穴内,这些滴水点的稳定同位素值能够灵敏地反应季节性雨水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的变化。本研究说明,多数洞穴石笋即使是生长速率很快,能够取得达到季节性分辨率的样品,也难以反映季节性氧同位素变化,除非这些石笋采自上述个别的特殊点。简单地将季节性雨水 $\delta^{18}\text{O}$ 值与温度的反比关系套用到年际或更长尺度分辨率的石笋记录中去,也许是不合适的。

(2) 石将军洞的新生鹅管 $\delta^{13}\text{C}$ 值远比织金洞的重,并且接近基岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,可能是由于植被覆盖率低、严重石漠化造成的,相比之下,织金洞植被由于受到人为的保护,恢复较好。其他洞穴碳酸钙沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 可以分为暖湿的全新世时期和干冷的冰期,全新世时期的植被发育较好, $\delta^{13}\text{C}$ 值轻;而冷干的冰期植被覆盖减少, $\delta^{13}\text{C}$ 值重。因此,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。

(3) 贵州受到亚洲季风的强烈影响,从近百年来气温与降水记录来看,气温和降水的组合以冷—湿和暖—干为主,对以往暖—湿、冷—干的季风气候的水热配套模式以及石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录如何反映这一气候模式,还需要从机理上进一步理解。

致谢: 作者对贵州师范大学为本次野外取样提供设备,尤其是对刘三民先生在野外取样中给予的大力帮助,表示十分感谢。感谢贵州省建设厅、织

金洞风景名胜区的领导和工作人员对我们研究工作的支持和帮助。

参 考 文 献 / References

- 蔡演军, 彭子成, 安芷生, 张兆峰, 曹蕴宁. 2001. 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, 46(16): 1398~1402.
- 何尧启, 汪永进, 孔兴功, 程海. 2005. 贵州董哥洞近 1000a 来高分辨率洞穴石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录. 科学通报, 50(11): 1113~1118.
- 李红春, 顾德隆, 陈文寄, 李铁英. 1997a. 利用洞穴石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 重建 3000a 以来北京地区古气候和古环境——石花洞研究系列之三. 地震地质, 19(1): 77~86.
- 李红春, 顾德隆, Scott L D, 袁道先, 陈文寄, 李铁英. 1997b. 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 CO_2 浓度变化的关系. 中国岩溶, 16(4): 285~295.
- 李红春, 顾德隆, 陈文寄, 袁道先, 李铁英. 1998. 高分辨率洞穴石笋中稳定同位素应用——北京元大都建立后对森林资源的破坏—— $\delta^{13}\text{C}$ 记录. 地质论评, 44(5): 456~463.
- 李红春, 顾德隆, Paulsen D, 王非, 陈文寄, 尹功明, 程海, Edwards R L. 2000. 陕南石笋稳定同位素的古气候和古季风信息. 地震地质, 22(增刊): 63~78.
- 林玉石, 张美良, 程海, 袁道先, 覃嘉铭, 王兆荣, 冉景丞. 2003. 贵州荔波第四纪晚期近期石笋地质年表与气候事件. 地学前缘, 10(2): 341~350.
- 彭子成, 张兆峰, 蔡演军, 张美良, 林玉石, 刘桂建. 2002. 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, 22(3): 273~282.
- 覃嘉铭, 林玉石, 张美良, 李红春. 2000. 桂林全新世石笋高分辨率 $\delta^{13}\text{C}$ 记录及其古生态意义. 第四纪研究, 20(4): 351~358.
- 覃嘉铭, 袁道先, 程海, 林玉石, 张美良, 王福星, 王华. 2004. 新仙女木及全新世早中期气候突变事件: 贵州茂兰石笋氧同位素记录. 中国科学(D辑), 34(1): 69~74.
- 张美良, 林玉石, 覃嘉铭, 程海. 2002. 黔南洞穴石笋古气候变化记录及终止点 II 的确定. 中国科学(D辑), 32(11): 942~950.
- 张美良, 林玉石, 覃嘉铭, 章程, 涂林玲, 程海. 2003. 黔南七星洞石笋古气候变化记录及末次间冰期终止点的确定. 沉积学报, 21(3): 473~481.
- 张平中, 陈一萌, Johnson K P, 陈发虎, Ingram L, 张欣利, 张成君, 王苏民, 庞福顺, 龙路德. 2004. 甘肃武都万象洞滴水与现代石笋同位素的环境意义. 科学通报, 49(15): 1529~1531.
- Hu Caoyong, Huang Junhua, Yang Guanqing, Lin Xiulun, Fang Nianqiao. 2001. Climatic history of the Middle Reaches of Yangtze River over past 9000 years: A speleothem isotopic record from Za cave, Hubei, China. Science in China (series E, English Edition), 44: 119~122.
- IAEA/WMO. 2001. Global Network of Isotopes in Precipitation, The GNIP Database, accessible at <http://isohis.iaea.org>.
- Li Hongchun, Gu Delong, Stott L D, Chen Wenji. 1998. Applications of interannual— resolution stable isotope records of speleothem: climatic changes in Beijing and Tianjin, China, during the past 500 years—the $\delta^{18}\text{O}$ record. Science in China (Series D, English Edition), 41(4): 362~368.
- Paulsen D E, Li Hongchun, Ku T L. 2004. High Resolution Stalagmite Records of Climate Variability in Central China for the last 1300 years. Quaternary Science Reviews, 22(5~7): 691~701.

Tao Shiyan, Fu Congbin, Zeng Zhaomei, Zhang Qingyun. 1997. Two Long-Term Instrumental Climatic Data Bases of the People's Republic of China (1997) Environmental Sciences Division Publication No. 4699, Office of Biological and Environmental Research, U. S. Department of Energy.

Wang Yongjin, Cheng Hai, Edwards R L, An Zhisheng, Wu Jiangyin, Shen Chuanchou, Dorale J A. 2001. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene Monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 294: 2345~2348.

Wang Yongjin, Cheng Hai, Edwards R L, He Yaoqi, Kong Xinggong, An Zhisheng, Wu Jiangyin, Kelly M J, Dykoski C A, Li Xiangdong. 2005. The Holocene Asian monsoon: links to solar changes and North Atlantic climate. *Science*, 308: 854~857.

Yuan Daoxian, Cheng Hai, Edwards R L, Dykoski C A, Kelly M J, Zhang Meiliang, Qing Jiaming, Lin Yushi, Wang Yongjin, Wu Jiangyin, Dorale J A, An Zhisheng, Cai Yanjun. 2004. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon. *Science*, 304: 575~578.

Zhang Meiliang, Cheng Hai, Yuan Daoxian, Lin Yushi, Qin Jiaming, Wang Hua, Feng Yumei, Tu Linling, Zhang Huiling. 2004. The high resolution climate records from two stalagmites in Qixing cave of Guizhou and Heinrich events during the last glacial period. *Episodes*, 27(2): 112~118.

Stable Isotopes of Water and Carbonate Samples from Caves in Central Western Guizhou: Implications of Paleoclimate and Paleoenvironment

LIU Ziqi¹⁾, LI Hongchun^{1,2,3)}, XU Xiaomei⁴⁾, YUAN Daoxian¹⁾, LI Junyun¹⁾, WAN Nairong²⁾, HE Xiao¹⁾

1) Department of Geography Science, Southwest University, Chongqing, 400715, China;

2) Department of Earth Sciences, Cheng-Kung University, Tainan, 701, Taiwan, China;

3) Department of Earth Sciences, University of Southern California, Los Angeles, CA 90089-0740, USA;

4) Department of Earth System Science, University of California, Irvine, Ca 92697-3100, USA

Abstract

23 water samples and 24 carbonate samples were obtained from four caves located in the central—western Guizhou for analyses of δD and $\delta^{18}\text{O}$. The average δD and $\delta^{18}\text{O}$ of the surface and cave waters are $-51.1\pm6.2\text{‰}$ and $-7.48\pm0.88\text{‰}$ (SMOW), which represent these of the annual precipitation in this region. The cave water δD and $\delta^{18}\text{O}$ at most sites reflect the annual mean values of the surface precipitation, except for a few specific sites where the dripping water δD and $\delta^{18}\text{O}$ can sensitively reflect the changes of δD and $\delta^{18}\text{O}$ in seasonal rainfall, perhaps because of a thinner vadoes zone above the cave. The $\delta^{18}\text{O}$ of modern soda straw from Shijiangjun Cave in Anshun is nearly 2‰ heavier than that of the modern soda straw from Zhijin Cave, whereas the $\delta^{18}\text{O}$ values of dropping water in both caves are similar. The discrepancy is difficult to be explained by the $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric precipitation and depositional temperature. The phenomenon is also observed on the comparison of Holocene $\delta^{18}\text{O}$ records between Dongge Cave and Qixing Cave in the same region. The explanation of the discrepancy remains unclear. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(-1.6\text{‰})$ of modern soda straw in Shijiangjun Cave is heavier than the $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(-7.00\text{‰})$ of modern soda straw in Zhijin Cave, which may be caused by serious karst-desertification and poor vegetation coverage in the former site. Around Zhijin Cave, vegetation and environment have been protected since 1982 when the cave became a national scenic area. Since then, the vegetation coverage and environmental condition have been well recovered in the area. The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of other speleothem samples show that vegetation condition in Anshun was better during warm and wet Holocene reflected by lighter $\delta^{13}\text{C}$; and was poor during cold and dry glacial period indicated by heavier $\delta^{13}\text{C}$. Therefore, $\delta^{13}\text{C}$ of speleothem appears to be a sensitive proxy for reconstruction of paleo-vegetation and evolution of karst-desertification in the region.

Key words: Guizhou Province; Cave Water System; Speleothem; $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$; Paleoclimate

