

# 洞穴次生碳酸盐沉积稳定碳同位素研究

周厚云\*, 刘淑华, 彭小桃, 程珂, 陈琼, 米小建,  
黄嘉仪, 贺海波, 杨亮, 陈琳, 邓肖敏  
(华南师范大学地理科学学院, 广州 510631)

**摘要:** 对国内外有关洞穴次生碳酸盐沉积(石笋)稳定碳同位素值( $\delta^{13}\text{C}$ )的研究成果进行了梳理和归纳总结,介绍了影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的因素(如植被(包括植被类型和生物量效应)、土壤过程、大气 $\text{CO}_2$ 、岩溶地下水水文(包括地下水的水动力条件、水-岩相互作用和先期碳酸盐沉积等)),同时介绍了一些模型研究中对影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值的某些具体气候环境因素(如滴水快慢或时间间隔、通风强度、地下水流动路径等)进行的定量评估.综合1992—2017年对洞穴石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值的研究成果,指出洞穴内滴水的 $\text{CO}_2$ 去气作用可能是影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的关键机制,建议在今后的研究中对此给予高度关注.

**关键词:** 洞穴次生碳酸盐沉积;  $\delta^{13}\text{C}$ ; 古气候环境

中图分类号: P599; P534.631; P467 文献标志码: A 文章编号: 1000-5463(2018)05-0074-15

## Speleothem Stable Carbon Isotope and its Application for Paleoclimatic and Paleoenvironmental Reconstructions: A Review

ZHOU Houyun\*, LIU Shuhua, PENG Xiaotao, CHENG Ke, CHEN Qiong, MI Xiaojian,  
HUANG Jiayi, HE Haibo, YANG Liang, CHEN Lin, DENG Xiaomin  
(School of Geography, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

**Abstract:** The investigations into speleothem stable carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) are summarized. The factors influencing speleothem  $\delta^{13}\text{C}$ , such as changes in vegetation (including C3 plant to C4 plant ratio and/or bio-productivity), soil processes, atmosphere  $\text{CO}_2$ , karst grounder hydrology (including hydrodynamic of karst groundwater, water-rock interaction, prior calcite precipitation, etc.), are introduced one by one. Meanwhile some model simulations, which were used to quantitatively estimate the effects on speleothem  $\delta^{13}\text{C}$  of specific factors such as dripping interval, cave ventilation intensity, flowing path and distance of groundwater and so on, are also introduced. According to the results of existing researches on speleothem  $\delta^{13}\text{C}$ , it is suggested that  $\text{CO}_2$  degassing of dripping water may be a key factor influencing speleothem  $\delta^{13}\text{C}$  values and deserves more attention in future studies.

**Key words:** speleothem;  $\delta^{13}\text{C}$ ; paleoclimate and paleoenvironment

洞穴次生碳酸盐沉积(古气候环境研究中主要使用石笋,因此下文中直接使用“石笋”一词)具有沉积连续( $10^3 \sim 10^5$ 年)、没有后期扰动、分辨率高(可达到年际甚至季节尺度)、分布广泛和能精确定年(铀系定年精度达0.5%甚至更高)等优势,是研究古气候环境变化的良好材料.在20世纪60年代就已经有人开始应用石笋重建古气候环境变化<sup>[1-3]</sup>.20世纪70年代,HENDY<sup>[4]</sup>提出了检验石笋中碳酸

盐是否在同位素平衡分馏下沉积的2条标准(Hendy准则),并阐述了石笋稳定碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )值的控制因素及气候环境意义.自20世纪80年代以来,随着 $^{230}\text{Th}$ 定年技术的发展(从TIMS<sup>[5]</sup>到ICP-MS<sup>[6]</sup>再到MC-ICP-MS<sup>[7]</sup>),石笋在古气候环境中的应用得到了飞速发展并取得了大量重要成果<sup>[8-10]</sup>.然而,石笋中蕴涵了丰富的古气候环境代用指标,如石笋氧碳稳定同位素值 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ (计

收稿日期: 2018-09-12

《华南师范大学学报(自然科学版)》网址: <http://journal.scnu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金项目(41473093, A1271212, A0973009); 教育部博士点基金项目(20120101110050)

\* 通讯作者: 周厚云 教授, Email: [hyzhou@gig.ac.cn](mailto:hyzhou@gig.ac.cn).

算公式为:  $\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{sample}}/R_{\text{std}} - 1) \times 1000$  其中  $R_{\text{sample}}$  和  $R_{\text{std}}$  分别为样品和标准的碳同位素比值)、纹层厚度、灰度、有机质荧光、微量元素、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  等,但应用最广泛的只有  $\delta^{18}\text{O}$ ,对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的研究报道则少很多. 一个可能的原因是以往多数研究认为石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响机制相对较复杂. 例如,石笋 C 可能的来源就包括大气  $\text{CO}_2$ <sup>[11]</sup>、土壤生物来源的  $\text{CO}_2$  (主要来自植物根系的呼吸作用和微生物活动对土壤有机质的分解)<sup>[12]</sup> 以及碳酸盐岩(石灰岩或白云岩)围岩. 这些不同 C 源的  $\delta^{13}\text{C}$  值存在显著差异(大气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值平均约为  $-8\%$ <sup>[11]</sup>; 石灰岩的  $\delta^{13}\text{C}$  值一般为  $1\%$  左右<sup>[4]</sup>; 土壤空气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值视植被类型而定,一般来自 C3 植物的平均  $\delta^{13}\text{C}$  值约为  $-27\%$ ,来自 C4 植物的平均  $\delta^{13}\text{C}$  值约为  $-13\%$ ). 地下水在进入岩溶洞穴之后的  $\text{CO}_2$  去气作用和碳酸盐沉积中也存在 C 同位素分馏<sup>[4]</sup>; 此外,洞穴的通风效应将洞外大气带入洞穴内,影响洞穴空气  $\text{CO}_2$  的体积分数,进一步影响洞穴滴水的  $\text{CO}_2$  去气作用和 C 同位素分馏,因而其强弱变化也可能对石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值产生影响<sup>[13]</sup>. 可以看到,从大气降水渗入到土壤层,经过碳酸盐岩盖层,随后进入洞穴内部,并在最后发育洞穴次生碳酸盐沉积(石笋),这中间的许多过程都会影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化,因而制约了其在古气候环境重建中的应用. 尽管如此,国内外众多学者还是从多个角度对影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的机制进行了探讨<sup>[14-19]</sup>,这其中包括采用模拟方法对影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的一些具体气候环境因素(如滴水快慢或时间间隔、通风强度、地下水流动路径等)进行深入研究<sup>[20-22]</sup>. 这些工作大大丰富了我们对于石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化影响机制的认识.

本文收集整理了 1992—2017 年石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值古气候环境意义研究的相关成果,梳理和归纳分析了

影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的机制. 在此基础上指出: 尽管影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的机制比较复杂,众多气候环境过程可能都是造成石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的重要因素,但其中洞穴滴水在进入洞穴之后受到的去气作用可能是控制石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化最关键的机制,而洞穴滴水的去气作用受多种因素的影响,例如地表植被的发育、洞穴滴水和洞穴空气之间的  $\text{CO}_2$  分压差、滴水时间间隔(或滴率)、滴水在到达石笋表面前的流动距离和速度、洞穴通风作用等等.

## 1 文献收集与整理

本文主要收集整理了发表在国内外期刊(主要是国外学术期刊)上的研究成果,时间范围最早追溯到 1992 年,从 DORALE 等<sup>[19]</sup> 介绍应用采集于美国 Iowa 州东北部冷水洞石笋样品的  $\delta^{13}\text{C}$  值重建了过去 8 000~1 000 a BP 的植被变化历史开始. 这些研究,多数是对洞穴石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值进行分析测试和给出气候环境意义解释,有一部分是应用各种模型(有些是室内模拟实验,有些是结合现代洞穴观测进行的模型计算)对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的气候环境指示意义进行的研究. 对具体石笋样品进行的研究,将各位研究者及其论文发表时间、研究地点、分析的洞穴沉积物样品类型和时间范围、作者解释  $\delta^{13}\text{C}$  值变化所采用的机制(或者说影响因素)列于表 1; 对于模型研究,列出了研究者、论文发表时间、模型研究的方式及作者所关注的影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的物理与化学机制(表 2).

综合表 1 和表 2 所列出的各种可能影响洞穴石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的因素(包括 C 的来源、从土壤层到表层岩溶系统再到岩溶洞穴内部的各种物理与化学过程),总结了影响洞穴石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的机制(图 1).

表 1 对洞穴石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值进行的研究

Table 1 Investigations into karst speleothem  $\delta^{13}\text{C}$

发表年份	作者	研究地点	研究对象	研究时段	影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值的因素
1992	DORALE et al <sup>[19]</sup>	美国	石笋	8 000~1 000 a BP	C3/C4
1993	BASKARAN et al <sup>[11]</sup>	美国南部	石笋/石钟乳	200 a 以来	大气 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值
1997	BAKER et al <sup>[23]</sup>	英国	石笋	现代	土壤水停留时间; 去气作用; 蒸发作用
1998	HELLSTROM et al <sup>[24]</sup>	新西兰	流石	31 000 a 以来	C3/C4; 生物量
1998	DORALE et al <sup>[25]</sup>	美国	石笋	75~25 ka	C3/C4
1999	BAR-MATTHEWS et al <sup>[26]</sup>	以色列	石笋/石钟乳	60 ka 以来	C3/C4, 土壤水停留时间, 大气和土壤 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 围岩贡献

(续表)

发表年份	作者	研究地点	研究对象	研究时段	影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值的因素
1999	WILLIAMS <i>et al</i> <sup>[27]</sup>	新西兰	石笋	10 ka 以来	生物量
1999	DENNISTON <i>et al</i> <sup>[28]</sup>	美国	石笋	约 8 ka 以来	C3/C4
1999	DENNISTON <i>et al</i> <sup>[29]</sup>	美国	石笋	约 10 ka 以来	C3/C4
2000	FRUMKIN <i>et al</i> <sup>[30]</sup>	以色列	石笋	170 ka 以来	C3/C4; 生物量
2002	FRAPPIER <i>et al</i> <sup>[31]</sup>	伯利兹	石笋	约 30 a 以来	生态系统 C 收支
2003	HOU <i>et al</i> <sup>[32]</sup>	中国北京	石笋	2 200 a 以来	生物量
2003	GENTY <i>et al</i> <sup>[12]</sup>	法国	石笋	85~31 ka	生物量
2003	PAULSEN <i>et al</i> <sup>[33]</sup>	中国中部	石笋	1 300 a 以来	C3/C4; 生物量
2003	HOLMGREN <i>et al</i> <sup>[34]</sup>	南非	石笋	25 000 a 以来	C3/C4
2004	DRYSDALEA <i>et al</i> <sup>[35]</sup>	意大利	石笋	126~383 ka	生物量, 土壤水停留时间
2004	MICKLER <i>et al</i> <sup>[36]</sup>	巴巴多斯	石笋/流石/玻片沉积	现代	平衡与动力分馏
2004	WILLIAMS <i>et al</i> <sup>[37]</sup>	新西兰	石笋	12 ka 以来	大气 CO <sub>2</sub> 生物量, 微生物活动, 土壤水分和温度, 水-岩作用
2004	ZHANG <i>et al</i> <sup>[38]</sup>	中国广西	石笋	6 ka 以来	C3/C4
2004	WURTH <i>et al</i> <sup>[39]</sup>	德国	石笋	12.7 ka 以来	生物量, 水-岩作用, 湿度
2005	WILLIAMS <i>et al</i> <sup>[40]</sup>	新西兰	石笋	24 ka 以来	大气 CO <sub>2</sub> 生物量, 微生物活动, 土壤水分和温度
2005	HOLZKÄMPER <i>et al</i> <sup>[41]</sup>	奥地利	流石	50~260 ka	动力分馏
2005	LUNDBLAD <i>et al</i> <sup>[42]</sup>	坦桑尼亚	石笋	40~27 ka	生物量; C3/C4; 大气 CO <sub>2</sub>
2005	YADAVA <i>et al</i> <sup>[43]</sup>	印度	石笋	3 400 a 以来	生物量, 滴水速率
2005	VACCO <i>et al</i> <sup>[44]</sup>	美国	石笋	9~13.2 ka	C3 植物, 大气与石灰岩围岩的贡献比例
2005	KONG <i>et al</i> <sup>[45]</sup>	中国东部	石笋	末次冰期	C3/C4, 土壤水停留时间
2006	VAKS <i>et al</i> <sup>[46]</sup>	以色列	石笋/石钟乳	200 ka 以来	C3/C4
2006	ZHU <i>et al</i> <sup>[47]</sup>	中国广西	石笋	15 ka 以来	C3/C4
2006	MICKLER <i>et al</i> <sup>[48]</sup>	巴巴多斯	石笋	现代和全新世	动力分馏
2006	DREYBRODT <i>et al</i> <sup>[49]</sup>	意大利	流石	1.27~6.87 ka	生物量, 去气作用
2006	BROOK <i>et al</i> <sup>[50]</sup>	美国新墨西哥	石笋	164 ka 以来	C3/C4, 去气作用, 蒸发作用, 水-岩作用
2006	FRISIA <i>et al</i> <sup>[51]</sup>	意大利西西里	石笋	9 000 a 以来	土壤水停留时间, 通风效应
2006	GENTY <i>et al</i> <sup>[52]</sup>	欧洲、北非、以色列和中国	石笋	末次冰消期	生物量
2006	CRUZ <i>et al</i> <sup>[53]</sup>	巴西	石笋	116 ka 以来	C3/C4; 生物量
2007	WEBSTER <i>et al</i> <sup>[54]</sup>	中美洲 Belize	石笋	3 200 a 以来	生物量, 水-岩作用
2007	DENNISTON <i>et al</i> <sup>[55]</sup>	美国	石笋	约 3 600 a 以来	C3/C4, 水-岩作用
2007	MANGINI <i>et al</i> <sup>[56]</sup>	巴巴多斯	石笋	7.07~3.16 ka	水文导致的动力分馏
2008	MATTEY <i>et al</i> <sup>[57]</sup>	直布罗陀海峡	石笋	53 a 以来	通风作用导致的瑞利分馏或动力分馏
2008	HODGE <i>et al</i> <sup>[58]</sup>	西班牙	石笋	110~50 ka	水文
2008	VAN BEYNEN <i>et al</i> <sup>[59]</sup>	美国	石笋	约 4000 a 以来	土壤生产力
2008	HODGE <i>et al</i> <sup>[60]</sup>	西班牙	流石	约 266~46 ka	土壤生产力
2008	VERHEYDEN <i>et al</i> <sup>[61]</sup>	黎巴嫩	石笋	12 000~1000 a	水文
2009	HOLZKÄMPER <i>et al</i> <sup>[62]</sup>	南非	石笋	46~58 ka	C4 植物, 去气作用
2009	OSTER <i>et al</i> <sup>[63]</sup>	美国加州	石笋	8.8~16.9 ka	生物量, PCP
2009	FLEITMANN <i>et al</i> <sup>[64]</sup>	土耳其	石笋	50 ka 以来	C3/C4; 生物量和微生物活动
2009	COSFORD <i>et al</i> <sup>[65]</sup>	中国湖南	石笋	6.6 ka 以来	生物量, 通风效应, 大气 CO <sub>2</sub> , 水文
2010	JO <i>et al</i> <sup>[66]</sup>	韩国	石笋	MIS 5a~5b	生物量
2010	BAR-MATTHEWS <i>et al</i> <sup>[67]</sup>	南非南部沿海	石笋	53~90 ka	C3/C4
2011	LAMBERT <i>et al</i> <sup>[68]</sup>	美国南部	监测	现代	动力分馏与平衡分馏, 去气作用与 PCP
2011	MARTÍN-CHIVELET <i>et al</i> <sup>[69]</sup>	西班牙北部	石笋	4 000 a 以来	温度
2011	BAKER <i>et al</i> <sup>[70]</sup>	英国	石笋	1 000 a 以来	温度, 围岩贡献, 动力分馏, 通风效应
2013	UCHIDA <i>et al</i> <sup>[71]</sup>	日本	石笋	AD 1 600 以来	C3/C4
2013	HARTMANN <i>et al</i> <sup>[72]</sup>	印度尼西亚	石笋	4 000 a 以来	PCP, 通风效应, 水-岩作用, 人类活动
2013	TAN <i>et al</i> <sup>[73]</sup>	华中/秦岭南坡	石笋	700 a 以来	C3/C4; 生物量, 水-岩作用, PCP, 去气作用
2015	ZHANG <i>et al</i> <sup>[74]</sup>	中国江西	石笋	约 2 500 a 以来	C3/C4; 生物量
2016	LIU <i>et al</i> <sup>[75]</sup>	中国南方云贵高原	石笋	31.5~28.9 ka	土壤湿度

表 2 对洞穴石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值进行的模型研究  
Table 2 Modeling researches on speleothems  $\delta^{13}\text{C}$

发表年份	作者	研究方式	所研究的影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值的因素
2008	ROMANOV <i>et al</i> <sup>[20]</sup>	室内模拟	流动距离(沿石笋表面)
2008	DREYBRODT <sup>[49]</sup>	室内模拟	沿石笋表面流动时沉积时间 $\tau$ 和交换时间 $T$
2008	WIEDNER <i>et al</i> <sup>[76]</sup>	室内模拟	平衡分馏与动态分馏
2009	SCHOLZ <i>et al</i> <sup>[77]</sup>	室内模拟	碳酸盐沉积、去气作用和溶液缓冲效应
2009	MÜHLINGHAUS <i>et al</i> <sup>[78]</sup>	室内模拟	温度、滴率、滴水 $p\text{CO}_2$ 、石笋表面水和滴水之间的混合比
2010	OSTER <i>et al</i> <sup>[79]</sup>	模拟/石笋(美国)	土壤呼吸作用和水-岩相互作用
2011	POLAG <i>et al</i> <sup>[21]</sup>	室内模拟	沿石笋表面流动距离、滴率、温度
2011	FRISIA <i>et al</i> <sup>[13]</sup>	模拟/观测(意大利)	通风效应
2011	RUDZKA <i>et al</i> <sup>[80]</sup>	模拟/石笋(西班牙)	围岩和土壤有机 C 分解
2011	TREMAINE <i>et al</i> <sup>[22]</sup>	模拟/观测(美国)	通风效应
2011	FOHLMEISTER <i>et al</i> <sup>[81]</sup>	模拟/观测(意大利)	开放系统与封闭系统
2013	RIECHELMANN <i>et al</i> <sup>[82]</sup>	模拟/观测(德国)	滴率
2013	HANSEN <i>et al</i> <sup>[83]</sup>	室内模拟	滴率

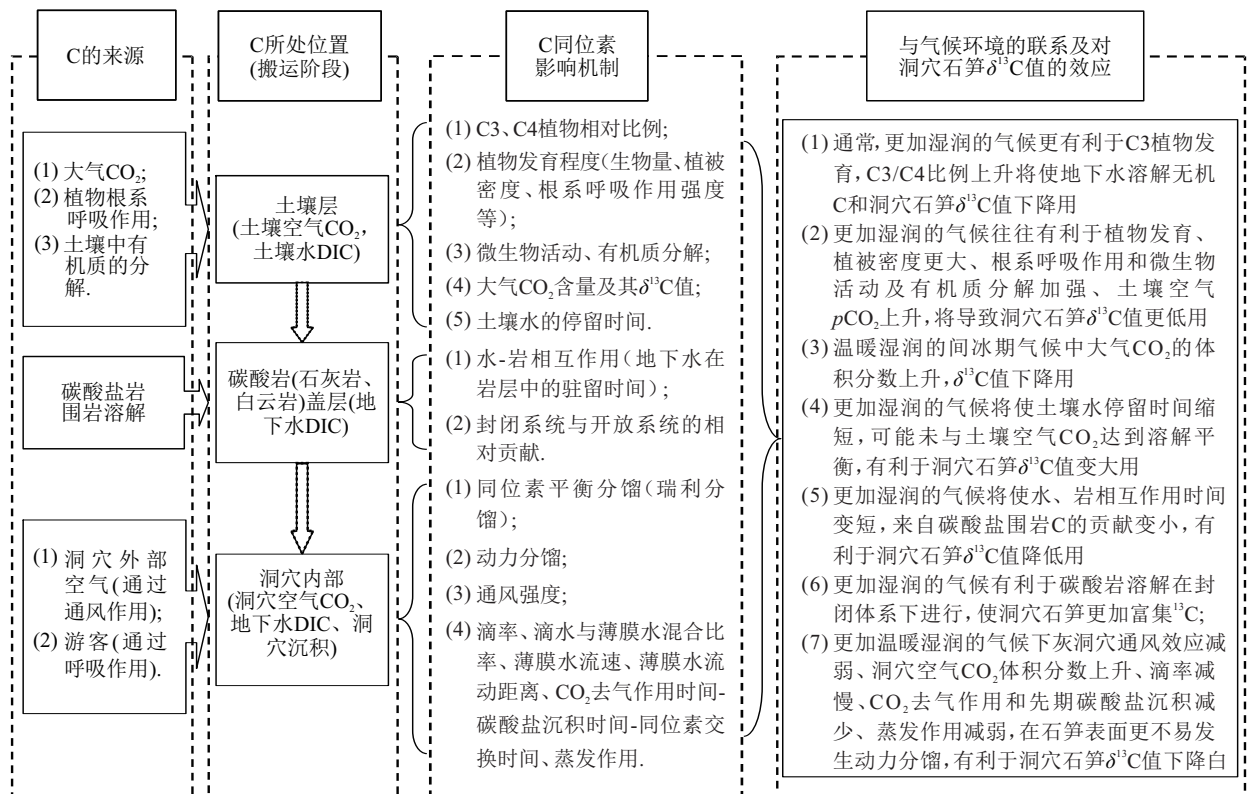


图 1 岩溶洞穴系统中 C 的来源、影响机制及与气候环境之间的联系

Figure 1 The sources and influencing mechanisms of C in karst cave system and its relationship to climatic environment

注: DIC 代表溶解无机 C, C3/C4 指 C3 类型和 C4 类型植物比例. 在图的最右栏“与气候环境的联系及对洞穴石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的效应”中, 假设了气候温暖湿润时通过各种过程对洞穴石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响. 如果气候相对寒冷干旱则产生相反的效果.

## 2 碳的来源及其同位素组成

在大多数研究案例中, 洞穴石笋中 C 主要来自土壤中植物根系的呼吸作用和有机质的分解(有些

情况下地表土壤层很薄甚至没有, 大气  $\text{CO}_2$  则成为了 C 的主要来源之一) 及对下伏碳酸盐岩围岩的溶蚀. 因此, 多数情况下可以将土壤层看作是这些 C 搬运迁移的起点. 进入岩溶洞穴之后, 伴随  $\text{CO}_2$  的去气作用和碳酸盐沉积, 一部分最终固定在了洞穴石

笋中(图1)。

在土壤层中,C主要存在于土壤空气 $\text{CO}_2$ 和土壤水溶解无机碳(DIC)中。这些C的来源包括大气 $\text{CO}_2$ 、植物根系呼吸作用产生的 $\text{CO}_2$ 和土壤有机质分解产生的 $\text{CO}_2$ ,其中后两者统称为生物来源的 $\text{CO}_2$ 。土壤空气的 $\text{CO}_2$ 分压( $p\text{CO}_2$ )往往比大气的高很多倍(可能上百倍),因此,土壤空气 $\text{CO}_2$ 绝大部分为生物成因。

土壤空气 $\text{CO}_2$ 的体积分数与生物活动(包括植物根系呼吸作用和微生物活动)强度有关:植物根系呼吸作用和微生物活动越强,产生的 $\text{CO}_2$ 越多。如果土壤空气和土壤水中的 $\text{CO}_2$ 达到溶解平衡,则土壤空气 $p\text{CO}_2$ 的上升将导致土壤水的DIC的质量分数上升。在有些地区生物成因C是石笋中C的主要贡献者,例如在采自法国西南部Villars洞的石笋Vil9中生物成因C的贡献达到80%~90%<sup>[84]</sup>。土壤中生物来源 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值首先与地表植物的种类有关,如果是C3植物,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为-34‰~-22‰,平均为-27‰;如果是C4植物,则其 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为-19‰~-9‰,平均为-13‰。土壤空气 $\text{CO}_2$ 溶解于土壤水形成碳酸氢根离子( $\text{HCO}_3^-$ )时 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在分馏,在20℃时的分馏系数 $\varepsilon \approx +8\%$ 。

$\text{CO}_2$ 溶解于水后会形成 $\text{HCO}_3^-$ 。地下水从土壤层进入洞穴顶板盖层后会与盖层碳酸盐岩(如石灰岩、白云岩)发生反应,溶蚀部分碳酸盐岩。因此,盖层中的碳酸盐岩也是石笋中C的重要来源之一(图1)。

洞穴空气的 $p\text{CO}_2$ 通常比外界大气的高,因此,洞穴通风效应会造成洞穴空气的 $p\text{CO}_2$ 下降,且越接近洞口下降幅度越明显。洞穴滴水的 $p\text{CO}_2$ 一般也显著高于洞穴空气的 $p\text{CO}_2$ ,因此,在洞穴内总体趋势是 $\text{CO}_2$ 不断从滴水中逸出到洞穴空气中,发生 $\text{CO}_2$ 去气作用。此外,土壤空气的一部分 $\text{CO}_2$ 还通过“泵效应”(Pump Effect)被带入洞穴之内。但洞穴内空气的 $\text{CO}_2$ 不仅来自滴水的 $\text{CO}_2$ 去气作用和“泵效应”,还可能通过通风作用来自洞穴外部大气以及游客的带入。例如FRISIA等<sup>[13]</sup>在研究意大利东北部的Grotta di Ernesto洞时发现,由于存在强烈的通风效应,洞穴空气的 $\text{CO}_2$ 只有很小一部分来自滴水的初始 $\text{CO}_2$ 去气作用。洞穴空气 $\text{CO}_2$ 和滴水DIC的 $\delta^{13}\text{C}$ 值都受到多种因素影响,除了从碳酸盐岩盖层进入洞穴的滴水DIC的 $\delta^{13}\text{C}$ 初始值外,滴水和洞穴空气之间的 $p\text{CO}_2$ 差值、洞穴通风强度、地下水水文(如流速大小、滴水时间间隔)等因素都有影响,进

而对石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生影响。洞穴空气中 $\text{CO}_2$ 的体积分数也与滴水的去气作用、“泵效应”和洞穴通风作用有关,也会影响滴水(包括石笋表面的水膜)的 $p\text{CO}_2$ 和石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

滴水中部分C也可能来自大气 $\text{CO}_2$ ,尤其在地表土壤层很薄或没有的地区,这种来源可能更为重要。现代大气 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为-8‰<sup>[11]</sup>。大气 $\text{CO}_2$ 的体积分数在冰期-间冰期尺度上存在显著变化,如在17~18 ka BP为200  $\mu\text{L/L}$ 左右到10~11 ka BP增加到约280  $\mu\text{L/L}$ <sup>[85]</sup>。工业革命以来,化石燃料的使用使得大气 $\text{CO}_2$ 的体积分数在最近100余年急剧上升,最近已达到近400  $\mu\text{L/L}$ 。这种大气 $\text{CO}_2$ 的体积分数变化也可能引起石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化。BREECKER<sup>[86]</sup>的研究结果显示:在冰期-间冰期时间尺度上,若大气 $\text{CO}_2$ 的体积分数上升100  $\mu\text{L/L}$ ,则C3植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值下降(1.6±0.3)‰。而如前所述,植物C是石笋C的最主要来源。

### 3 石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的影响机制

根据C在进入石笋前的搬运迁移过程,以下分别介绍在土壤层中、碳酸盐岩盖层中和洞穴之中影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的因素和过程。

#### 3.1 土壤层的影响

在收集到的55个洞穴沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的研究案例中,41个提到了土壤空气 $\text{CO}_2$ 的变化对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响。例如,DORALE等<sup>[19]</sup>研究了美国Iowa州东北部冷水洞的石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值,认为是气温变化引起的C3和C4植物比例(以下用C3/C4表示)控制了石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化,5900~3600 a BP的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变大反映了C4植物扩张和C3/C4比例下降,而3600 a BP之后 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变小反映了C3植物的比例增加。ZHANG等<sup>[74]</sup>研究我国南方江西神龙洞2只石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的气候意义时也认为主要是地表植被C3/C4比例的变化影响了石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化:公元1700年前,石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值波动较小且偏轻,显示地表植被主要为茂密的森林植被(C3植物);公元700~1100年,石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值急剧上升,显示大量森林被砍伐,可能是安史之乱时大量来自北方的移民进入江西西北部、开发农业所致;公元1100年后,石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值维持在较高值上波动,反映这一时期当地植被较为稀少。

土壤空气 $\text{CO}_2$ 主要来自植物根系呼吸作用和微

生物活动引起的土壤有机质分解. 对于不同类型的植被, 其  $\delta^{13}\text{C}$  值存在显著差异, 呼吸作用和微生物分解产生的  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值也存在显著差异. 这是应用 C3/C4 比例来解释洞穴石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的基础. 此外, 呼吸作用和微生物分解作用的强度也影响土壤空气  $\text{CO}_2$  中来自大气  $\text{CO}_2$  的比例, 因而也会对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化产生影响. 一般生物量越高(或植被密度越大), 呼吸作用和有机质分解越强, 石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值会越小; 反之亦然.

植被类型和生物量的变化与气候环境有关, 一般相对湿润的气候有利于植物的生长和微生物的活动, 也有利于 C3/C4 比例的增加, 因而通常认为石笋  $\delta^{13}\text{C}$  的低值与相对湿润的气候有关, 而高值与相对干旱的气候有关.

部分研究显示土壤 C 及其  $\delta^{13}\text{C}$  值对气候环境变化的响应非常迅速. 除了 ZHANG 等<sup>[74]</sup> 对江西神龙洞石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的研究外, FRAPPIER 等<sup>[31]</sup> 对中美洲 Belize 一支石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的研究发现其能很好地记录最近约 30 年的 ENSO 活动, 认为该石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值反映了当地热带雨林生态系统的 C 收支: ENSO 活动造成了当地天气变化, 进而影响到森林生态系统的 C 收支. 由于土壤有机质的年龄可能达到数百年甚至上千年, 这种迅速响应可能反映了以下事实: 在这些研究地点, 土壤空气  $\text{CO}_2$  主要来自植物呼吸作用, 来自土壤有机质分解的贡献很小.

关于表层土壤中生物来源  $\text{CO}_2$  对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响, 一个较特殊的例子是 BAKER 等<sup>[87]</sup> 对苏格兰 Uamh an Tartair 洞一支石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的研究. 该洞穴发育在泥炭地之下, 泥炭和土壤来源的 C 在泥炭地层中经过了充分的混合. 在观测时段内泥炭  $\delta^{13}\text{C}$  值没有明显变化, 因而 BAKER 等<sup>[87]</sup> 认为所观察到的石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化是由有机质分解过程中  $^{13}\text{C}$  分馏变化造成的: 较冷的气候条件下, 较重的、更不稳定的同位素组分更易受到微生物作用, 最终使得泥炭和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值变大; 相反地, 温暖的气候条件有利于较轻的抗分解的同位素组分分解, 导致泥炭和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值变小.

在土壤层中, 除了生物来源的  $\text{CO}_2$  外, 大气  $\text{CO}_2$  的体积分数及其  $\delta^{13}\text{C}$  值也被认为是影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的重要因素. 例如, BASKARAN 和 KRISHNAMURTHY<sup>[11]</sup> 认为美国 Texas 一些近期(年龄 < 200 a) 洞穴沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  值主要受到大气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值控制, 并根据洞穴沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值重建了约最

近 200 a 的大气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值变化. 冰期大气  $\text{CO}_2$  的体积分数显著低于间冰期, 但间冰期气候下土壤中生物成因  $\text{CO}_2$  的生产也大幅度增加, 因此, 土壤空气  $\text{CO}_2$  中大气来源的相对比例未必增加. 此外, STAUFFER 等<sup>[88]</sup> 的研究发现大气  $\text{CO}_2$  的体积分数和  $\delta^{13}\text{C}$  值之间存在弱负相关关系. 大气  $\text{CO}_2$  除了通过体积分数及其  $\delta^{13}\text{C}$  值直接影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化外, 还可以通过影响植物  $\delta^{13}\text{C}$  值进而影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值. 如大气  $\text{CO}_2$  的体积分数上升会导致植物  $\delta^{13}\text{C}$  值下降<sup>[86, 89]</sup>. 通常认为大气  $\text{CO}_2$  的体积分数上升将导致洞穴沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值下降. 例如, WILLIAMS 等<sup>[37]</sup> 在研究新西兰 Waitomo 地区 4 支石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值变化时认为: 石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值从 20.6 ka 的 +1.58‰ 下降到 14.23 ka 的 -7.69‰, 其原因就是大气  $\text{CO}_2$  的体积分数变化的影响, 并称之为大气  $\text{CO}_2$  效应; LUNDBLAD 和 HOLMGREN<sup>[90]</sup> 也认为: 在相对温暖的气候下海洋释放更多的  $\text{CO}_2$  进入大气中, 加上更多的 C3 植物发育, 导致了坦桑尼亚沿海地区石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的下降. 大气  $\text{CO}_2$  的体积分数及  $\delta^{13}\text{C}$  值除了与气候环境有关之外, 在人类历史时期, 人类活动的影响显得越来越重要, 尤其是最近 100 余年大气  $\text{CO}_2$  的体积分数的急剧上升与人类大量使用化石燃料密切相关. 这些化石燃料释放的  $\text{CO}_2$  不仅使大气  $\text{CO}_2$  的体积分数急剧上升, 而且因为来自这些化石燃料的 C 相对贫  $^{13}\text{C}$ , 因而造成大气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值显著下降, 导致洞穴沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值下降. 在 BASKARAN 和 KRISHNAMURTHY<sup>[11]</sup> 对美国洞穴沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值的研究、TAN 等<sup>[73]</sup> 对华中秦岭山地石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的研究中都提到了人类使用化石燃料的影响.

在土壤层中, 土壤水是否有足够的时间与土壤空气  $\text{CO}_2$  达到平衡是影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的另外一个因素. 如果有足够的时间, 则土壤空气  $\text{CO}_2$  能够充分溶解到土壤水中. 如果土壤水在土壤层中停留时间太短, 则来不及与土壤空气  $\text{CO}_2$  达到溶解平衡, 土壤水中来自土壤空气  $\text{CO}_2$  的贡献比例减少, 而来自大气来源  $\text{CO}_2$  的贡献比例增加, 这将造成石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值上升. 这一机制被用来解释在葫芦洞中观察到的 D/O 事件中石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值上升的现象. 此外, BAR-MATTHEWS 等<sup>[26]</sup> 在研究以色列的洞穴沉积物和 DRYSDALE 等<sup>[35]</sup> 在研究意大利的石笋时, 发现整体上  $\delta^{13}\text{C}$  值明显偏大, 都认为可能反映了土壤水在土壤层中的停留时间短, 未与土壤空气  $\text{CO}_2$  达到溶解

平衡. 尤其是在以色列的洞穴沉积物中, 8.5~8.0 ka 时期的  $\delta^{13}\text{C}$  值显著高于前后时期(相差达到 5‰~7‰), BAR-MATTHEWS 等<sup>[26]</sup>认为强降水是其中一个可能原因.

关于土壤层中影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的各种机制, 最后必须突出强调的是: 以上所述的传统观点认为表层土壤空气  $\text{CO}_2$  是影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的最重要因素, 但近期报道的对美国得克萨斯中部部分溶洞研究结果<sup>[91-93]</sup>表明: 表层土壤中植物根系呼吸作用及土壤空气  $\text{CO}_2$  不是溶洞滴水 and 石笋中 C 的主要来源, 主要来源是土壤层之下基岩裂缝中的植物根系呼吸作用. 这也与文献 [94]、[95] 发现的喀斯特地区地下空气中最主要的 C 源来自土壤层之下的结果相吻合. 虽然 BERGEL 等<sup>[93]</sup>指出这可能与所研究地点的表层土壤较薄有关(厚度 < 30 cm), 但因为喀斯特地区往往都表现为地表土壤层较薄, 所以, 这些在得克萨斯中部溶洞研究中得到的结果<sup>[91-93]</sup>可能对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的气候环境意义带来巨大影响, 前述的发生土壤层中的各种影响机制可能需要彻底重新评估.

### 3.2 碳酸盐岩围岩层的影响

溶解了土壤空气  $\text{CO}_2$  的地下水在进入碳酸盐岩盖层之后将对碳酸盐岩产生溶蚀作用, 因而地下水中的 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值将受到围岩的  $\delta^{13}\text{C}$  值及其 C 的相对贡献的影响. 对于任何特定的岩溶洞穴, 其围岩的  $\delta^{13}\text{C}$  值一般相对稳定, 而且显著高于生物来源 C 的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 因而围岩 C 的相对贡献一般认为是影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的重要因素. 这种相对贡献一般主要受到两方面的影响: 一是地下水对围岩的溶蚀是在开放系统下进行还是在封闭系统下进行; 二是地下水在围岩中的停留时间.

如果地下水对围岩的溶蚀在开放系统下进行, 在达到溶解平衡状态时地下水中的 DIC 绝大部分来自土壤空气  $\text{CO}_2$ , 其  $\delta^{13}\text{C}$  值也主要取决于土壤空气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值; 如果是在封闭系统下进行, 则最终达到溶解平衡时地下水中的 DIC 一半来自土壤空气  $\text{CO}_2$ , 一半来自围岩. DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值也取决于土壤空气  $\text{CO}_2$  和围岩的  $\delta^{13}\text{C}$  值. 因此, 地下水对围岩的溶蚀是在开放系统下进行还是在封闭系统下进行将对地下水 DIC 和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值产生重要影响. 例如, FOHLMEISTER 等<sup>[81]</sup>在对意大利东北部 Grotta di Ernesto 洞穴滴水的  $\delta^{13}\text{C}$  值进行观测和模拟研究后认为: 滴水  $\delta^{13}\text{C}$  值的大幅度变化反映了封闭系统-

开放系统的比例变化. 在自然条件下, 地下水对围岩的溶蚀一般介于开放系统与封闭系统之间, 但这两者的相对贡献可能随不同的地质地理条件和气候环境而变化, 从而影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化. 研究<sup>[26, 35, 51]</sup>中通常发现土壤和岩石地层中水的质量分数的增加对应地下水 DIC 和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值下降, 而水的质量分数的减少则对应地下水 DIC 和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值的上升. 但是, 土壤和岩石地层中水的质量分数的增加一般有利于洞穴上覆基岩中封闭环境的形成, 因此, 地下水 DIC 和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值下降意味着地下水对洞穴上覆基岩的溶解并未达到平衡状态, 可能当土壤和岩石地层中水的质量分数增加时缩短了地下水的停留时间. 这说明在封闭条件下地下水在基岩中的停留时间也可能对地下水 DIC 和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值造成显著影响. 停留时间越长, 则围岩中水-岩作用越强, 更多的围岩组分进入到地下水中, 围岩对滴水 DIC 的贡献也越大, 有利于滴水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值上升; 相反, 渗流水停留时间越短则有利于滴水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值降低<sup>[37, 39, 50, 54, 55, 72, 87]</sup>. 不过, 水-岩相互作用不仅与地下水在围岩中的停留时间有关, 还与地下水本身的溶蚀能力有关. 如 ZHOU 等<sup>[96]</sup>在对川东北地区的研究中发现围岩对石笋中 Sr 的相对贡献在温暖湿润时期更高, 可能是温暖湿润的气候下植被更加发育, 土壤空气  $\text{CO}_2$  含量、 $p\text{CO}_2$  上升及植被分解导致的有机酸也增加, 导致了地下水的 pH 下降, 促进了水-岩作用.

BAKER 等<sup>[23]</sup>在研究英格兰约克郡树叉洞 (Stump Cross Caverns) 现代碳酸盐沉积的  $\delta^{13}\text{C}$  值时还提到了: 在碳酸盐岩盖层的含水层中存在去气作用, 造成洞穴沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  值升高. 当  $\text{CO}_2$  从地下水中逸出时, 不管是在同位素平衡分馏的条件下还是在动力分馏条件下, 都将造成地下水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值升高.

如 3.1 节所述, 最新的研究<sup>[91-95]</sup>显示: 溶洞上覆基岩中的植物根系呼吸作用产生的  $\text{CO}_2$ ——不是土壤中的植物根系呼吸作用产生的  $\text{CO}_2$ ——可能是溶洞空气、地下水和石笋 C 的主要来源. 这种在得克萨斯中部发现的现象是否同样广泛存在于其他洞穴发育地区? 如果这种现象被证实普遍存在, 那么这种主要产生于基岩中的  $\text{CO}_2$  通过什么样的机制将洞穴滴水和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化与气候环境的变化连接在一起? 这些还有待进一步研究. 但有一点需要指出的是: 在这些研究中似乎发现围岩对洞穴滴

水和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值影响很小<sup>[92-93]</sup>。这与大多数研究的传统观点<sup>[39, 44, 50, 54-55, 72-73, 75]</sup>存在很大差别。

### 3.3 洞穴的影响

地下水在进入岩溶洞穴之后, 伴随从地下水中  $\text{CO}_2$  逸出和  $\text{CaCO}_3$  沉积, 地下水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值不断变化。  $\text{CO}_2$  逸出造成的同位素分馏使重的同位素 ( $^{13}\text{C}$ ) 留在地下水中(在平衡条件下的分馏系数为  $-8\%$ ) , 而  $\text{CaCO}_3$  沉积造成的同位素分馏使重的同位素沉积下来(在平衡条件下的分馏系数为  $1\% \sim 3\%$ )。  $\text{CO}_2$  逸出和  $\text{CaCO}_3$  沉积的同位素分馏净效应使地下水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值不断上升。在动力分馏条件下发生的  $\text{CO}_2$  逸出和  $\text{CaCO}_3$  沉积造成的同位素分馏效应更大。因此, 不少研究提到了  $\text{CO}_2$  去气作用和先期  $\text{CaCO}_3$  沉积作用(PCP, 即洞穴滴水在到达石笋表面之前发生的  $\text{CaCO}_3$  沉积)对洞穴沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响。可以看到, 在表1所列举的55个研究案例中, 16个提到了这方面的影响<sup>[23, 36, 41, 48-51, 56-57, 62-63, 65, 68, 70, 72-73]</sup>。

$\text{CO}_2$  去气作用和 PCP 对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响与多种因素有关, 包括地下水和洞穴空气的  $p\text{CO}_2$  差异、滴水的时间间隔、地下水在石笋表面流动的速度和距离、洞穴通风强度、与通风伴生的蒸发作用等。这也是到目前为止洞穴观测和模拟研究中重点关注的领域(表2)。有些研究提到, 现代洞穴观测中发现滴水点下的碳酸钙沉积  $\delta^{13}\text{C}$  值相对比较均一, 与滴水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值接近于同位素平衡状态, 石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值在适当条件下可以反映洞穴上覆植被变化<sup>[97]</sup>, 也能够正确地反映季风和降水的信息<sup>[98]</sup>。

不少学者模拟了洞穴环境或参数变化对滴水 DIC 和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响。如 DREYBRODT<sup>[49]</sup> 和 SCHOLZ 等<sup>[77]</sup> 模拟了滴水沿石笋表面流动时发生  $\text{CO}_2$  去气作用和  $\text{CaCO}_3$  沉积时水中 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值变化, 发现石笋表面水膜中 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值会随着  $\text{CO}_2$  去气作用和  $\text{CaCO}_3$  沉积呈指数递增, 并最终趋向于一个稳定值。SCHOLZ 等<sup>[77]</sup> 的模拟还显示: 对于强烈通风的洞穴, 地下水与洞穴空气的交换会使得 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值显著高于完全通过瑞利分馏达到的  $\delta^{13}\text{C}$  值。这也与 DEININGER 等<sup>[99]</sup> 模拟的在洞穴通风和蒸发作用下石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化一致。原因是通风和蒸发作用导致  $\text{CO}_2$  去气作用和  $\text{CaCO}_3$  沉积速度加快,  $\delta^{13}\text{C}$  值的分馏效应更加显著。

ROMANOV 等<sup>[20]</sup>、POLAG 等<sup>[21]</sup> 和 WIEDNER 等<sup>[76]</sup> 都在模拟的洞穴环境下观测和分析了滴水在

石笋表面流动时流动距离对滴水 DIC 和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响。ROMANOV 等<sup>[20]</sup> 最初选择的模型形状类似于圆锥体, 该模型底部直径为 1 m、高度为 0.1 cm, 在不同的温度和滴率下进行模拟, 模型计算分 3 种情况进行: (A) 在同位素平衡条件下发生  $\text{CO}_2$  去气作用和方解石沉积; (B)  $\text{CO}_2$  去气作用是快速的、不可逆的, 方解石沉积在同位素平衡条件下进行; (C)  $\text{CO}_2$  去气作用和方解石沉积都是不可逆的。在情况 A 和情况 B 中, 沉积在生长层中心的方解石与滴水溶液处于同位素平衡中; 在情况 C 中, 生长层中心沉积的方解石的  $\delta^{13}\text{C}$  值与滴水 DIC 的相同。所有的模拟结果均表明: 滴水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值随着流动距离的增加而逐渐增加。显示了不管是在同位素平衡分馏条件下还是在动力分馏条件下,  $\text{CO}_2$  去气作用和  $\text{CaCO}_3$  沉积作用都将导致石笋表面滴水中 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值逐步增加。MÜHLINGHAUS 等<sup>[78]</sup> 的模拟实验考虑了温度、滴水时间间隔、滴水的  $p\text{CO}_2$  等多个因素对滴水 DIC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响, 发现  $\delta^{13}\text{C}$  值在按照瑞利分馏模型变化时, 滴水时间间隔和滴水在石笋表面的停留时间是影响  $\delta^{13}\text{C}$  值的重要因素: 时间间隔和停留时间越长, 沉积的方解石  $\delta^{13}\text{C}$  值增加越多。这与 ROMANOV 等<sup>[20]</sup>、WIEDNER 等<sup>[76]</sup> 和 POLAG 等<sup>[21]</sup> 的研究结果一致。此外, 滴水时间间隔还影响到温度对溶液中  $\text{HCO}_3^-$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响: 滴水时间间隔  $< 2000$  s 时, 温度升高一般会导致  $\text{HCO}_3^-$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值变大; 但滴水时间间隔较小时, 水膜在石笋表面的停留时间较短, 温度对  $\text{HCO}_3^-$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值影响变小<sup>[97]</sup>。滴水  $p\text{CO}_2$  增加会导致沉积方解石的  $\delta^{13}\text{C}$  值变大。POLAG 等<sup>[21]</sup> 的模拟实验也考虑了温度和滴水时间间隔对  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响, 发现温度和滴水时间间隔的增加均会造成  $\delta^{13}\text{C}$  值的变大。

由于地表气温的季节和昼夜变化, 洞穴内外温度差异造成空气密度差异, 使得洞穴内外空气在昼夜尺度和季节尺度均发生对流(即洞穴通风效应)。由于洞穴空气一般具有比洞外大气高得多的  $p\text{CO}_2$ , 通风作用使洞穴滴水和洞穴空气之间的  $p\text{CO}_2$  差增大, 进而影响滴水  $\text{CO}_2$  的溢出和  $^{13}\text{C}$  分馏, 影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值。FRISIA 等<sup>[13]</sup> 和 TREMAINE 等<sup>[22]</sup> 结合现代洞穴观测和模型计算, 分别分析了洞穴系统的通风效应对  $\delta^{13}\text{C}$  值的影响。FRISIA 等<sup>[13]</sup> 对意大利东北部 Grotta di Ernesto 洞的研究发现: 冬季强烈的通风效应使滴水在到达石笋表面之前就已经发生了去气



作用和 $^{13}\text{C}$ 的富集(石笋表面水膜 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$  值为 $-8\%$ ,比滴水 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$  值( $-11.5\%$ )高出 $3.5\%$ )。洞穴内的通风效应与距离洞口的远近有关。TRE-MAINE 等<sup>[22]</sup>发现:在所有季节,距离洞口越近通风效应越强,造成的 $\delta^{13}\text{C}$  值变大越明显;此外,在整个洞穴系统中,在通风路径上沉积的方解石的 $\delta^{13}\text{C}$  值比路径之外的点的 $\delta^{13}\text{C}$  值高出( $1.9\pm 0.96$ ) $\%$ ,因此,认为石笋的 $\delta^{13}\text{C}$  值变化可以反映大气 $\text{CO}_2$ 和地表植被的变化,也可能反映了洞穴通风强度的变化。

可以看到,洞穴内的所有因素都是通过影响洞穴滴水的 $\text{CO}_2$ 去气作用和 PCP 来影响滴水 DIC 和石笋的 $\delta^{13}\text{C}$  值变化。如果 $\text{CO}_2$ 去气作用和 PCP 速度很快,不是在同位素平衡条件下进行的,则造成的 $^{13}\text{C}$ 分馏的幅度更大。

#### 4 石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值应用的问题与前景

从表 1 和表 2 可以看到,石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值变化受到多种因素影响,显示了相当的复杂性。这种复杂性一方面表现在影响因素众多。其中,有些因素的影响是同一个方向的。例如:气候转向湿润一般有利于植被发育,也有利于 C3 植物生长和土壤微生物活动加强,这些都有利于降低石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值;同时,湿润气候下有效降水增加将导致地下水在碳酸盐岩盖层中的停留时间缩短和水-岩相互作用减少,导致围岩 C 的相对贡献减小,也有利于石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值降低;此外,洞穴内滴水在钟乳石和石笋表面的流速加快和滴水时间间隔缩短、洞穴空气 $p\text{CO}_2$ 增加,以及通常伴随温暖湿润气候的通风效应减弱等,这些洞穴内的因素将使得滴水 $\text{CO}_2$ 去气作用和 PCP 减弱,有利于降低滴水 DIC 和石笋的 $\delta^{13}\text{C}$  值,这与地表植被和水-岩相互作用过程对石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值的影响一致。但有些因素的影响方向相反,如湿润气候下有效降水增加可能会导致土壤水与土壤空气 $\text{CO}_2$ 的接触时间缩短,可能在二者未达到溶解平衡时土壤水就进入了碳酸盐岩盖层中;而且有效降水的增加有利于土壤层和表层岩溶系统中水的质量分数的增加,地下水与碳酸岩围岩的相互作用更易于在封闭条件下进行。这两方面的效应都将有利于石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值上升。

另一方面表现在时间尺度上,即不同时间尺度上石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值变化可能受控于不同的因素(表 1)。例如,DRYSDALE 等<sup>[35]</sup>研究意大利 Antro del

Corchia 洞石笋(生长时段在 126~383 ka)时发现石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值变化主要受生物量变化和土壤水的停留时间的影响。LIU 等<sup>[75]</sup>对中国南部雾露洞和董哥洞的石笋研究发现 $\delta^{13}\text{C}$  值没有记录千年尺度气候变化,但记录了百年尺度气候变化,而百年尺度变化上 $\delta^{13}\text{C}$  值与 $\delta^{18}\text{O}$  存在耦合关系,反映了百年尺度上 $\delta^{13}\text{C}$  值主要受控于与区域水文循环相关的土壤湿度平衡。即使在同一洞穴系统中,不同时间尺度上的石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值变化也可能受控于不同的因素。例如, KONG 等<sup>[45]</sup>在研究南京葫芦洞过去 75 ka 的石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值变化时认为,在冰期-间冰期尺度上石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值反映了 C3 和 C4 植物相对比例的变化;但在千年尺度上,石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值则反映降水在土壤层的停留时间:在较温暖湿润的 Dansgaard-Oeschger 事件中,降水较多导致在土壤层停留时间短,较少的土壤 $\text{CO}_2$  溶解进入土壤水,最终导致石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值变大。这种不同时间尺度上影响因素的差异也增加了石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值研究的难度。

这种影响因素和过程的多样性,导致了石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值解释的多样性。这可能是目前石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值的古气候环境研究中面临的主要问题。不过,尽管存在这样的问题,一些近期的研究显示:影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值变化的因素和机制可能并没有以往的研究所提示的复杂。例如,在得克萨斯中部溶洞中发现只有植物较深的根部(如基岩中根系)的呼吸作用产生的 $\text{CO}_2$ 才是洞穴滴水和石笋 C 的主要来源<sup>[91-93]</sup>,这不仅排除了土壤空气 $\text{CO}_2$ 作为影响石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值变化主要因素,也排除了土壤中的一些过程(如水在土壤层中的停留时间<sup>[26, 35, 45]</sup>)对石笋 $\delta^{13}\text{C}$  值的影响。此外,MEYER 等<sup>[92]</sup>和 BERGEL 等<sup>[93]</sup>的研究还发现围岩对滴水 DIC 和石笋的 $\delta^{13}\text{C}$  值的影响很小,MEYER 等<sup>[92]</sup>甚至发现 PCP 的影响也不大。这就表明,洞穴之内的一些过程可能才是影响滴水 DIC 和石笋的 $\delta^{13}\text{C}$  值变化的重要因素。如果今后有更多的研究证实 PCP 确实对滴水 DIC 和石笋的 $\delta^{13}\text{C}$  值影响较小,则洞穴滴水的 $\text{CO}_2$ 去气作用可能是影响滴水 DIC 和石笋的 $\delta^{13}\text{C}$  值的关键过程。SCHOLZ 等<sup>[77]</sup>和 MÜHLINGHAUS 等<sup>[78]</sup>的模拟分析显示:在平衡条件下 $\text{CO}_2$ 去气作用和 PCP 因滴水时间间隔变化造成的 $\delta^{13}\text{C}$  值变化可以分别达到 $7.6\%$ 和 $6.5\%$ ;而 DEININGER 等<sup>[99]</sup>的研究结果显示:如果在通风过程和蒸发作用的影响下, $\text{CO}_2$ 去气作用和 PCP 造成的 $\delta^{13}\text{C}$  值变化更大。这与通常在石笋中观察到的

$\delta^{13}\text{C}$  值变化幅度相仿. 因此, 这些研究结果似乎为石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的古气候环境研究指明了一个方向.

不过,  $\text{CO}_2$  去气作用也受到多种因素的影响, 包括滴水时间间隔、滴水流速、滴水与洞穴空气的  $p\text{CO}_2$  差以及洞穴的通风作用. 如果滴水时间间隔较小, 滴水流速较大, 滴水与洞穴空气的  $p\text{CO}_2$  差也较小——这种情况通常出现在较温暖湿润的气候环境下, 这种气候环境下通常洞穴的通风作用也较弱——则  $\text{CO}_2$  去气作用会较弱, 导致石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值偏轻. 因而在季节尺度上滴水 DIC 和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值往往在雨水较多的夏季偏小<sup>[92, 100]</sup>. 在有些研究中观察到的千年尺度上石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值与  $\delta^{18}\text{O}$  的同步变化<sup>[101]</sup>, 可能也与这一控制机制有关. 但是, 洞穴滴水的时间间隔不仅与降水多少有关, 也可能受到洞穴上覆基岩中岩溶管道的影响. 如果在上覆基岩中地下水水流路发生变化, 即便这些变化与气候环境的变化并不一致, 也可能对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值造成重大影响. 在川东北梭子洞石笋 SZ2 中, 刘淑华等<sup>[102]</sup> 观察到这种影响甚至超过了气候环境变化的影响. 不过在季节尺度上, 上覆基岩中地下水水流路发生变化的可能性很小, 因此, 季节尺度上滴水 DIC 和石笋的  $\delta^{13}\text{C}$  值变化<sup>[100]</sup> 的主要原因是气候环境变化造成的  $\text{CO}_2$  去气作用变化.

在以往对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值的研究中经常提到地表植被也可以影响滴水  $\text{CO}_2$  去气作用. 植物根系的呼吸作用(不管是在表层土壤中还是在基岩中) 变化影响滴水和洞穴空气的  $p\text{CO}_2$  变化, 进而影响滴水和洞穴空气的  $p\text{CO}_2$  差<sup>[93]</sup>.

因此, 各种气候和非气候因素造成的洞穴滴水  $\text{CO}_2$  去气作用变化, 可能是解释石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的关键所在. 我们建议在今后的研究中对此予以高度关注.

## 5 结语

尽管岩溶洞穴沉积是最近 20 余年古气候环境研究领域的热点, 并取得了大量重要研究成果, 但其  $\delta^{13}\text{C}$  值指标所受到的关注较少. 毫无疑问, 影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的因素和机制较为复杂是重要原因之一. 但尽管如此, 洞穴石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的气候环境意义仍然值得深入研究, 尤其是在有些地区的洞穴沉积研究中发现  $\delta^{13}\text{C}$  值是比  $\delta^{18}\text{O}$  值更为敏感的气候环境变化指标<sup>[12]</sup>. 令人欣慰的是, 近期的一些

研究结果<sup>[91-93]</sup> 显示: 影响石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的因素和机制可能并没有以往所报道的那样复杂. 洞穴内部的过程, 特别是滴水的  $\text{CO}_2$  去气作用, 可能对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化产生了关键的影响. 因此, 我们建议在今后的研究中对洞穴滴水的  $\text{CO}_2$  去气作用予以高度关注. 但应该注意的是洞穴滴水的  $\text{CO}_2$  去气作用本身也受到多种因素的影响, 例如滴水时间间隔、滴水流速、滴水与洞穴空气的  $p\text{CO}_2$  差、洞穴的通风作用以及可能存在的非气候因素(特别是上覆基岩中地下水水流路的变化) 都可能引起滴水  $\text{CO}_2$  去气作用变化. 考虑到这种情形, 结合石笋的其他指标(例如微量元素、 $\delta^{18}\text{O}$ 、放射性 C 同位素<sup>14</sup>C、Sr 同位素组成<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 等) 对石笋  $\delta^{13}\text{C}$  值变化的气候环境意义进行分析, 可能是一条更加合理的途径. 虽然目前在少数研究中已经开始注意到这一点<sup>[63, 72, 103]</sup>, 但总体关注度仍有待加强.

## 参考文献:

- [1] BROECKER W S, OLSON E A, ORR P C. Radiocarbon measurements and annual rings in cave formations [J]. *Nature*, 1960, 185: 93-94.
- [2] FORNACA-RINALDI G, PANICHI C, TONGIORGI E. Some cause 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] HENDY C H, WILSON A T. Palaeoclimatic data from speleothems [J]. *Nature*, 1968, 219: 48-51.
- [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] EDWARDS R L, CHEN J H, WASSERBURG G J. <sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U-<sup>230</sup>Th-<sup>232</sup>Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 81: 175-192.
- [6] SHEN C C, EDWARDS R L, CHENG H, et al. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 2002, 185(3): 165-178.
- [7] LUO X L, REHKAMPER M, LEE D C, et al. High precision <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th and <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U measurements using energy-filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectro-*

- metry and Ion Processes ,1997 ,171: 105–117.
- [8] CHENG H ,EDWARDS R L ,BROECKER W S ,et al. Ice age terminations [J]. *Science* ,2009 ,326: 248–252.
- [9] 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: 2345–2348.
- [10] YUAN D X ,CHENG H ,EDWARDS R L ,et al. Timing , duration ,and transitions of the last interglacial Asian monsoon [J]. *Science* ,2004 ,304: 575–578.
- [11] BASKARAN M ,KRISHNAMURTHY R V. Speleothems as proxy for the carbon isotope composition of atmospheric CO<sub>2</sub> [J]. *Geophysical Research Letters* ,1993 ,20( 24) : 2905–2908.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 李红春 ,顾德隆 ,STOTT L W ,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 CO<sub>2</sub> 浓度变化的关系 [J]. *中国岩溶* ,1997 ,16( 4) : 285–295.
- LI H C ,KU T L ,STOTT L W ,et al. Interannual-resolution  $\delta^{13}\text{C}$  record of stalagmites as proxy for the changes in precipitation and atmospheric CO<sub>2</sub> in Shihua Cave ,Beijing [J]. *Carsologica Sinica* ,1997 ,16( 4) : 285–295.
- [15] 姜修洋 ,李志忠. 洞穴次生碳酸盐稳定同位素古气候重建研究进展 [J]. *亚热带资源与环境学报* ,2010 ,5( 3) : 64–71.
- JIANG X Y ,LI Z Z. Advance in the study of palaeoclimate reconstruction from stable isotope variations in speleothems [J]. *Journal of Subtropical Resources and Environment* ,2010 ,5( 3) : 64–71.
- [16] 张美良 ,朱晓燕 ,吴夏 ,等. 洞穴次生化学碳酸盐沉积物-石笋的气候替代指标的意义与不确定性因素 [J]. *地球与环境* ,2015 ,43( 2) : 138–151.
- ZHANG M L ,ZHU X Y ,WU X ,et al. Significance and uncertainty of speleothem-stalagmite proxies [J]. *Earth and Environment* ,2015 ,43( 2) : 138–151.
- [17] 罗维均 ,王世杰 ,刘秀明. 洞穴现代沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值的生物量效应及机理探讨: 以贵州 4 个洞穴为例 [J]. *地球化学* ,2007 ,36( 4) : 345–348.
- LUO W J ,WANG S J ,LIU X M. Biomass effect on carbon isotope ratios of modern calcite deposition and its mechanism: a case study of 4 caves in Guizhou Province , China [J]. *Geochimica* ,2007 ,36( 4) : 345–348.
- [18] 张会领 ,覃嘉铭 ,张美良 ,等. 洞穴化学沉积物的古环境记录研究进展 [J]. *中国岩溶* ,2004 ,23( 2) : 144–153.
- ZHANG H L ,QIN J M ,ZHANG M L ,et al. Progress in paleoenvironment record study from cave sediments [J]. *Carsologica Sinica* ,2004 ,23( 2) : 144–153.
- [19] DORALE J A ,GONZÁLEZ L A ,REAGAN M K ,et al. A high-resolution record of Holocene climate change in Speleothem Calcite from Cold Water Cave ,Northeast Iowa [J]. *Science* ,1992 ,258: 1626–1630.
- [20] ROMANOV D ,KAUFMANN G ,DREYBRODT W.  $\delta^{13}\text{C}$  profiles along growth layers of stalagmites: comparing theoretical and experimental results [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,2008 ,72( 2) : 438–448.
- [21] POLAG D ,SCHOLZ D ,MÜHLINGHAUS C ,et al. Stable isotope fractionation in speleothems: laboratory experiments [J]. *Chemical Geology* ,2010 ,279( 1) : 31–39.
- [22] 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) : 4929–4950.
- [23] BAKER A ,ITO E ,SMART P L ,et al. Elevated and variable values of  $^{13}\text{C}$  in speleothems in a British cave system [J]. *Chemical Geology* ,1997 ,136( 3) : 263–270.
- [24] HELLSTROM J ,MCCULLOCH M ,STONE J. A detailed 31 000-year record of climate and vegetation change from the isotope geochemistry of two New Zealand speleothems [J]. *Quaternary Research* ,1998 ,50( 2) : 67–178.
- [25] DORALE J A ,EDWARDS R L ,ITO E ,et al. Climate and vegetation history of the mid-continent from 75 to 25 ka: a speleothem record from crevice cave ,Missouri ,USA [J]. *Science* ,1998 ,282: 1871–1874.
- [26] BAR-MATTHEWS M ,AYALON A ,KAUFMAN A ,et al. The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave ,Israel [J]. *Earth and Planetary Science Letters* ,1999 ,166( 1) : 85–95.
- [27] WILLIAMS 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.
- [28] DENNISTON R F ,GONZÁLEZ L A ,BAKER R G ,et al. Speleothem evidence for Holocene fluctuations of the prai-

- rie-forest ecotone ,north-central USA [J]. The Holocene ,1999 ,9( 6) : 671-676.
- [29] DENNISTON R F ,GONZALEZ L A ,SEMKEN H A ,et al. Integrating stalagmite ,vertebrate ,and pollen sequences to investigate Holocene vegetation and climate change in the southern Midwestern United States [J]. Quaternary Research ,1999 ,52( 3) : 381-387.
- [30] FRUMKIN A ,FORD D C ,SCHWARCZ H P. Paleoclimate and vegetation of the last glacial cycles in Jerusalem from a speleothem record [J]. Global Biogeochemical Cycles ,2000 ,14( 3) : 863-870.
- [31] FRAPPIER A ,SAHAGIAN D ,GONZÁLEZ L A ,et al. El Niño events recorded by stalagmite carbon isotopes [J]. Science ,2002 ,298: 565-565.
- [32] HOU J Z ,TAN M ,CHENG H ,et al. Stable isotope records of plant cover change and monsoon variation in the past 2200 years: evidence from laminated stalagmites in Beijing ,China [J]. Boreas ,2003 ,32( 2) : 304-313.
- [33] PAULSEN D E ,LI H C ,KU T L. Climate variability in central China over the last 1270 years revealed by high-resolution stalagmite records [J]. Quaternary Science Reviews ,2003 ,22: 691-701.
- [34] HOLMGREN K ,LEE-THORP J A ,COOPER G R J ,et al. Persistent millennial-scale climatic variability over the past 25 000 years in Southern Africa [J]. Quaternary Science Reviews ,2003 ,22( 21) : 2311-2326.
- [35] DRYSDALE R N ,ZANCHETTA G ,HELLSTROM J C ,et al. Palaeoclimatic implications of the growth history and stable isotope ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) geochemistry of a middle to late Pleistocene stalagmite from central-western Italy [J]. Earth and Planetary Science Letters ,2004 ,227: 215-229.
- [36] MICKLER P J ,BANNER J L ,STERN L ,et al. Stable isotope variations in modern tropical speleothems: evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta ,2004 ,68( 21) : 4381-4393.
- [37] WILLIAMS P W ,KING D N T ,ZHAO J X ,et al. Speleothem master chronologies: combined Holocene  $^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$  records from the North Island of New Zealand and their palaeoenvironmental interpretation [J]. The Holocene ,2004 ,14( 2) : 194-208.
- [38] ZHANG M L ,YUAN D X ,LIN Y ,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.
- [39] WURTH G ,NIGGEMANN S ,RICHTER D K ,et al. The Younger Dryas and Holocene climate record of a stalagmite from Hölloch Cave ( Bavarian Alps ,Germany) [J]. Journal of Quaternary Science ,2004 ,19( 3) : 291-298.
- [40] WILLIAMS P W ,KING D N ,ZHAO J X ,et al. Late Pleistocene to Holocene composite speleothem  $^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$  chronologies from South Island ,New Zealand—did a global Younger Dryas really exist? [J]. Earth and Planetary Science Letters ,2005 ,230( 3) : 301-317.
- [41] HOLZKÄMPER S ,SPÖTL C ,MANGINI A. High-precision constraints on timing of alpine warm periods during the middle to late Pleistocene using speleothem growth periods [J]. Earth and Planetary Science Letters ,2005 ,236( 3) : 751-764.
- [42] LUNDBLAD K ,HOLMGREN K. Palaeoclimatological survey of stalagmites from coastal areas in Tanzania [J]. Geografiska Annaler: Series A ,2005 ,87( 1) : 125-140.
- [43] YADAVA M G ,RAMESH R. Monsoon reconstruction from radiocarbon dated tropical Indian speleothems [J]. The Holocene ,2005 ,15( 1) : 48-59.
- [44] VACCO D A ,CLARK P U ,MIX A C ,et al. A speleothem record of Younger Dryas cooling ,Klamath Mountains ,Oregon ,USA [J]. Quaternary Research ,2005 ,64( 2) : 249-256.
- [45] KONG X G ,WANG Y J ,WU J Y ,et al. Complicated responses of stalagmite  $\delta^{13}\text{C}$  to climate change during the last glaciation from Hulu Cave ,Nanjing ,China [J]. Science in China: Series D ,2005 ,48( 12) : 2174-2181.
- [46] VAKS A ,BAR-MATTHEWS M ,AYALON A ,et al. Palaeoclimate and location of the border between Mediterranean climate region and the Sahara-Arabian Desert as revealed by speleothems from the northern Negev Desert ,Israel [J]. Earth and Planetary Science Letters ,2006 ,249( 3) : 384-399.
- [47] ZHU X Y ,ZHANG M L ,LIN Y S ,et al. Carbon isotopic records from stalagmites and the signification of paleo-ecological environment in the area of Guangxi—Guizhou ,China [J]. Environmental Geology ,2006 ,51( 2) : 267-273.
- [48] MICKLER P J ,STERN L A ,BANNER J L. Large kinetic isotope effects in modern speleothems [J]. Geological Society of America Bulletin ,2006 ,118( 1/2) : 65-81.
- [49] DREYBRODT W. Evolution of the isotopic composition of carbon and oxygen in a calcite precipitating  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$  solution and the related isotopic composition of calcite in stalagmites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta ,2008 ,72( 19) : 4712-4724.
- [50] BROOK G A ,ELLWOOD B B ,RAILSBACK L B ,et al. A

- 164 ka record of environmental change in the American Southwest from a Carlsbad Cavern speleothem [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 237(2): 483–507.
- [51] FRISIA S, BORSATO A, MANGINI A, et al. Holocene climate variability in Sicily from a discontinuous stalagmite record and the Mesolithic to Neolithic transition [J]. *Quaternary Research*, 2006, 66(3): 388–400.
- [52] GENTY D, BLAMART D, GHALEB B, et al. Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African  $\delta^{13}\text{C}$  stalagmite profiles—comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2006, 25(17): 2118–2142.
- [53] CRUZ JR F W, BURNS S J, KARMANN I, et al. Reconstruction of regional atmospheric circulation features during the late Pleistocene in subtropical Brazil from oxygen isotope composition of speleothems [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 248(1): 495–507.
- [54] WEBSTER J W, BROOK G A, RAILSBACK L B, et al. Stalagmite evidence from Belize indicating significant droughts at the time of Preclassic Abandonment, the Maya Hiatus and the Classic Maya collapse [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 250(1): 1–17.
- [55] DENNISTON R F, DUPREE M, DORALE J A, et al. Episodes of late Holocene aridity recorded by stalagmites from Devil's Icebox Cave, central Missouri, USA [J]. *Quaternary Research*, 2007, 68(1): 45–52.
- [56] MANGINI A, BLUMBACH P, VERDES P, et al. Combined records from a stalagmite from Barbados and from lake sediments in Haiti reveal variable seasonality in the Caribbean between 6.7 and 3 ka BP [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2007, 26(9/10): 1332–1343.
- [57] MATTEY 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 precipitation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269(1): 80–95.
- [58] HODGE E J, RICHARDS D A, SMART P L, et al. Sub-millennial climate shifts in the western Mediterranean during the last glacial period recorded in a speleothem from Mallorca, Spain [J]. *Journal of Quaternary Science*, 2008, 23(8): 713–718.
- [59] VAN BEYNEN P E, SOTO L, POLK J. Variable calcite deposition rates as proxy for paleo-precipitation determination as derived from speleothems in central Florida [J]. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2008, 70(1): 1–19.
- [60] HODGE E J, RICHARDS D A, SMART P L, et al. Effective precipitation in southern Spain (~266 to 46 ka) based on a speleothem stable carbon isotope record [J]. *Quaternary Research*, 2008, 69(3): 447–457.
- [61] VERHEYDEN S, NADER F H, CHENG H J, et al. Paleoclimate reconstruction in the Levant region from the geochemistry of a Holocene stalagmite from the Jeita cave, Lebanon [J]. *Quaternary Research*, 2008, 70(3): 368–381.
- [62] HOLZKÄMPER S, HOLMGREN K, LEE-THORP J, et al. Late Pleistocene stalagmite growth in Wolkberg cave, South Africa [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 282(1): 212–221.
- [63] OSTER J L, MONTAÑEZ I P, SHARP W D, et al. Late Pleistocene California droughts during deglaciation and Arctic warming [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 288(3): 434–443.
- [64] FLEITMANN D, CHENG H Y, BADERTSCHER S, et al. Timing and climatic impact of Greenland interstadials recorded in stalagmites from northern Turkey [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(19): L19707/1–5.
- [65] COSFORD J, QING H R, MATTEY 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.
- [66] JO K, WOO K S, CHENG H, et al. Textural and carbon isotopic evidence of monsoonal changes recorded in a composite-type speleothem from Korea since MIS 5a [J]. *Quaternary Research*, 2010, 74(1): 100–112.
- [67] BAR-MATTHEWS M, MAREAN C W, JACOBS Z, et al. A high resolution and continuous isotopic speleothem record of paleoclimate and paleoenvironment from 90 to 53 ka from Pinnacle Point on the south coast of South Africa [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29(17): 2131–2145.
- [68] LAMBERT W J, 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.
- [69] MARTÍN-CHIVELET J, MUÑOZ-GARCÍA M B, EDWARDS R L, et al. Land surface temperature changes in Northern Iberia since 4000 yr BP, based on  $\delta^{13}\text{C}$  of speleothems [J]. *Global and Planetary Change*, 2011, 77(1): 1–12.
- [70] BAKER A, BRADLEY C, PHIPPS S J, et al. Millennial-length forward models and pseudoproxies of stalagmite  $\delta^{18}\text{O}$ :

- an example from NW Scotland [J]. *Climate of the Past Discussions* 2012 8(2): 869–907.
- [71] UCHIDA S ,KURISAKI K ,SHIHARA Y ,et al. Anthropogenic impact records of nature for past hundred years extracted from stalagmites in caves found in the Nanatsugama Sandstone Formation ,Saikai ,Southwestern Japan [J]. *Chemical Geology* 2013 347: 59–68.
- [72] HARTMANN A ,EICHE E ,NEUMANN T ,et al. Multi-proxy evidence for human-induced deforestation and cultivation from a late Holocene stalagmite from middle Java ,Indonesia [J]. *Chemical Geology* 2013 357: 8–17.
- [73] TAN L C ,YI L ,CAI Y J ,et al. Quantitative temperature reconstruction based on growth rate of annually-layered stalagmite: a case study from central China [J]. *Quaternary Science Reviews* 2013 72: 137–145.
- [74] ZHANG H W ,CAI Y J ,CHENG H ,et al. Large variations of  $\delta^{13}\text{C}$  in stalagmites from southeastern China during historical times: implications for anthropogenic deforestation [J]. *Boreas* 2015 44(3): 511–525.
- [75] LIU D B ,WANG Y J ,CHENG H ,et al. Strong coupling of centennial-scale changes of Asian monsoon and soil processes derived from stalagmite  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  records , southern China [J]. *Quaternary Research* 2016 85(3): 333–346.
- [76] 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.
- [77] SCHOLZ D ,MÜHLINGHAUS C ,MANGINI A. Modelling  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in the solution layer on stalagmite surfaces [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,2009 73(9): 2592–2602.
- [78] MÜHLINGHAUS C ,SCHOLZ D ,MANGINI A. Modelling fractionation of stable isotopes in stalagmites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2009 73(24): 7275–7289.
- [79] OSTER J L ,MONTAÑEZ I P ,GUILDERTSON T P ,et al. Modeling speleothem  $\delta^{13}\text{C}$  variability in a central Sierra Nevada cave using  $^{14}\text{C}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2010 74(18): 5228–5242.
- [80] RUDZKA D ,MCDERMOTT F ,BALDINI L M ,et al. The coupled  $\delta^{13}\text{C}$ -radiocarbon systematics of three Late Glacial/early Holocene speleothems; insights into soil and cave processes at climatic transitions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2011 75(15): 4321–4339.
- [81] 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): 5219–5228.
- [82] RIECHELMANN D F C ,DEININGER M ,SCHOLZ D ,et al. Disequilibrium carbon and oxygen isotope fractionation in recent cave calcite: comparison of cave precipitates and model data [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2013 103: 232–244.
- [83] HANSEN M ,DREYBRODT W ,SCHOLZ D. Chemical evolution of dissolved inorganic carbon species flowing in thin water films and its implications for ( rapid ) degassing of  $\text{CO}_2$  during speleothem growth [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2013 107: 242–251.
- [84] GENTY D. Palaeoclimate research in Villars Cave ( Dordogne SW-France ) [J]. *International Journal of Speleology* 2008 37(3): 173–191.
- [85] SUNDQUIST E T. The global carbon dioxide budget [J]. *Science* ,1993 259: 934–934.
- [86] BREECKER D O. Atmospheric  $p\text{CO}_2$  control on speleothem stable carbon isotope compositions [J]. *Earth & Planetary Science Letters* 2017 458: 58–68.
- [87] BAKER A ,WILSON R ,FAIRCHILD I J ,et al. High resolution  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  records from an annually laminated Scottish stalagmite and relationship with last millennium climate [J]. *Global and Planetary Change* 2011 79(3): 303–311.
- [88] STAUFFER B ,BLUNIER T ,DÄLLENBACH A ,et al. Atmospheric  $\text{CO}_2$  concentration and millennial scale climate change during the last glacial period [J]. *Nature* ,1998 392: 59–62.
- [89] FENG X H ,EPSTEIN S. Carbon isotopes of trees from arid environments and implications for reconstructing atmospheric  $\text{CO}_2$  concentration [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,1995 59(12): 2599–2608.
- [90] LUNDBLAD K ,HOLMGREN K. Palaeoclimatological survey of stalagmites from coastal areas in Tanzania [J]. *Geografiska Annaler: Series A* 2005 87(1): 125–140.
- [91] BREECKER D O ,PAYNE A E ,QUADE J ,et al. The sources and sinks of  $\text{CO}_2$  in caves under mixed woodland and grassland vegetation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2012 96: 230–246.
- [92] MEYER K W ,FENG W M ,BREECKER D O ,et al. Interpretation of speleothem calcite  $\delta^{13}\text{C}$  variations: evidence from monitoring soil  $\text{CO}_2$  ,drip water ,and modern speleothem calcite in central Texas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2014 142: 281–298.
- [93] BERGEL S J ,CARLSON P E ,LARSON T E ,et al. Con-

- straining the subsoil carbon source to cave-air CO<sub>2</sub> and speleothem calcite in central Texas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2017 217: 112-127.
- [94] MCDONOUGH L K ,IVERACH C P ,BECKMANN S ,et al. Spatial variability of cave - air carbon dioxide and methane concentrations and isotopic compositions in a semi-arid karst environment [J]. *Environmental Earth Sciences* 2016 75: 1-20.
- [95] MATTEY D P ,ATKINSON T C ,BARKER J A ,et al. Carbon dioxide ,ground air and carbon cycling in Gibraltar karst [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2016 ,184: 88-113.
- [96] ZHOU H Y ,FENG Y X ,ZHAO J X ,et al. Deglacial variations of Sr and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio recorded by a stalagmite from Central China and their association with past climate and environment [J]. *Chemical Geology* ,2009 ,268 ( 3 ) : 233-247.
- [97] 李廷勇 李红春 ,向晓晶 ,等. 碳同位素( δ<sup>13</sup>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.  
LI T Y ,LI H C ,XIANG X J ,et al. Transportation characteristics of δ<sup>13</sup>C in the plants-soil-bedrock-cave system in Chongqing karst area [J]. *Scientia Sinica Terrae* , 2012 42( 4 ) : 526-535.
- [98] 张美良 朱晓燕 林玉石 ,等. 桂林洞穴滴水及现代碳酸钙( CaCO<sub>3</sub> ) 沉积的碳同位素记录及其环境意义 [J]. *地球学报* 2009 30( 5 ) : 634-642.  
ZHANG M L ,ZHU X Y ,LIN Y S ,et al. Cave dripping water and carbon isotopic records of modern carbonate ( CaCO<sub>3</sub> ) deposits: stalagmite in Panlong Cave of Guilin and its environmental significance [J]. *Acta Geoscientica Sinica* 2009 30( 5 ) : 634-642.
- [99] DEININGER M ,FOHLMMEISTER J ,SCHOLZ D ,et al. Isotope disequilibrium effects: the influence of evaporation and ventilation effects on the carbon and oxygen isotope composition of speleothems—a model approach [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2012 96: 57-79.
- [100] 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: 394-407.
- [101] 刘淑华 杨亮 黄嘉仪 ,等. 川东北宋家洞高分辨率石笋 δ<sup>13</sup>C 记录与 D/O 事件 5-10 [J]. *地球化学* 2015 , 44( 5 ) : 413-419.  
LIU S H ,YANG L ,HUANG J Y ,et al. A high-resolution speleothem δ<sup>13</sup>C record from Songjia Cave in NE Sichuan ,Central China and D/O event 5 to 10 [J]. *Geochimica* 2015 44( 5 ) : 413-419.
- [102] 刘淑华 黄嘉仪 陈琳 ,等. 川东北石笋 120~103 ka BP 稳定碳同位素记录与控制机制 [J]. *地质学报* 2016 90 ( 2 ) : 334-340.  
LIU S H ,HUANG J Y ,CHEN L ,et al. A speleothem δ<sup>13</sup>C record and control mechanism during 120~103 ka B.P. from NE Sichuan ,Central China [J]. *Acta Geologica Sinica* 2016 90( 2 ) : 334-340.
- [103] VAN BEYNEN P E ,SOTO L ,PACE-GRACZYK K. Paleoclimate reconstruction derived from speleothem strontium and δ<sup>13</sup>C in Central Florida [J]. *Quaternary International* 2008 ,187( 1 ) : 76-83.

【责任编辑: 庄晓琼 责任校对: 庄晓琼 英文审校: 程杰】