第 35 卷 第 1 期	中国岩溶	Vol. 35 No. 1
2016年2月	CARSOLOGICA SINICA	Feb. 2016

沈 蔚,王建力,王家录,等.贵州纳杂洞洞穴水化学性质和 δ¹³ C_{DIC}特征及其影响因素研究[J].中国岩溶,2016,35(1):98-105. DOI:10.11932/karst20160114

贵州纳朵洞洞穴水化学性质和 δ¹³C_{DIC}特征 及其影响因素研究

沈 蔚1,王建力1,2,王家录1,3,蒋先淑1,毛庆亚1

(1. 西南大学地理科学学院,重庆 400715; 2. 三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400715;

3. 安顺学院资源与环境工程学院,贵州 安顺 561000)

摘 要:文章对 2013 年 4 月至 2014 年 5 月期间贵州关岭纳朵洞四处滴水(D3、D4、D10、D11)和一处池水 (DC)进行了动态监测,逐月采集洞穴水样品,分别测定样品的稳定碳同位素组成和水文地球化学参数,探讨 了纳朵洞洞穴水化学性质、δ¹³ C_{DIC}值变化特征及其之间的相关性。结果表明:(1)洞穴水在监测期间相对方 解石为过饱和水,且正在沉积碳酸盐,而在雨季洞穴水 SIc 降低,P_{CO2}升高;(2)洞穴水的溶解无机碳同位素值 (δ¹³ C_{DIC})呈现显著的季节变化规律,夏季值偏轻,冬季偏重,可以较好的响应外界环境变化;(3)5 个监测点洞 穴水同期的 δ¹³ C_{DIC}值存在较大差异,洞穴水 δ¹³ C_{DIC}值分别与其相应的 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃、EC 和 SIc 等水 文地球化学指标之间存在较好的相关关系,受到不同程度土壤淋溶、基岩溶解以及前期方解石沉淀(PCP)的 共同作用。因此,结合水文地球化学过程分析洞穴次生沉积物中碳同位素携带的环境信号,将提高对 δ¹³ C 解 译的准确性。

关键词:贵州纳杂洞;洞穴水;δ¹³ C_{DIC};水化学特征 中图分类号:P641.3 文献标识码:A 文章编号:1001-4810(2016)01-0098-08

0 引 言

岩溶洞穴次生沉积物已经成为研究气候环境演 变的重要载体,并取得了丰富成果^[1-4]。石笋等次生 沉积物中有着多样的替代指标,如 δ¹⁸ O 和 δ¹³ C^[5-7]、 微量元素^[8-10]、生长速率^[11-12]等能够提取大量记录 古气候古环境的信息。

岩溶水在上覆基岩和土壤中运移,携带一定的环 境信号形成洞穴水,是形成洞穴次生沉积物的重要物 质基础。因而对洞穴水的地球化学指标进行研究,分 析各类代用指标的变化特征有助于加深对洞穴沉积 物形成机理的理解^[13]。自 Cerling^[14]在 1984 年系统 论证了土壤 CO₂的 δ¹³C 值主要反映不同气候条件影 响下的 C₃和 C₄植物的分配后,碳同位素也成为了古 环境和古气候研究的重点,土壤和洞穴碳酸盐 δ¹³C 记录被用于间接地描述古气候的变化^[15-17]。根据前 人的分析,洞穴次生沉积物 δ¹³C 值受土壤 CO₂的 δ¹³ C 值、水动力条件以及近代大气 CO₂等因素的综合影 响。加强对岩溶洞穴系统稳定碳同位素的运移及其 水文地球化学过程的监测研究,对应用洞穴次生沉积 物进行高分辨率的古气候重建具有重要意义。近 20 年来国外针对碳同位素变化的洞穴监测工作主要来 自于 Spötl 等^[18] 对奥地利 Obir 洞穴、Bar-Matthews 等^[19] 对以色列 Soreq 洞穴,以及 Baker 等^[20] 对英格

基金项目:贵州省科技厅联合基金项目(黔科合 J 字 LKA[2012]09 号,黔科合 J 字 LKA[2012]18 号);国家自然科学基金项目(41201565) 第一作者简介:沈蔚(1989-),女,硕士研究生,自然地理学专业。E-mail: shenw7@163.com。

通讯作者:王建力(1969-),男,教授,博士生导师,主要从事自然地理、第四纪地质等方面研究。E-mail: wangjl@swu.edu.cn。 收稿日期:2015-09-01

兰 Stump Cross Caverns 洞穴系统的研究。国内主 要是张美良等^[21]对广西桂林盘龙洞的监测,王世杰 等^[22]对贵州七星洞的监测工作,以及李廷勇等^[23-25] 对重庆芙蓉洞的研究。洞穴监测是探讨洞穴次生沉 积物中碳同位素变化特征及其影响因素的重要途 径^[25],前人的研究为后续的相关研究提供了参考,而 不同地区气候条件和生物地球化学循环过程存在差 异,洞穴的水文动态并不相同,只能对每个洞穴进行 系统深入的监测研究,才能更有效地提取环境信 号^[26]。

本文选取贵州关岭纳朵洞为研究地点,对洞内 5 处洞穴水进行定点监测,分析了各个观测点洞穴水的 SIc、P_{co₂}和 δ¹³C_{DIC}的变化及其影响因素,并对 δ¹³C_{DIC} 值与水文地球化学参数之间的关系进行了初步探讨, 以期为解译洞穴次生化学沉积物所记录的环境信息 提供理论依据。

1 研究区概况

纳朵洞位于贵州省安顺市关岭县花江镇,距关岭 县城13 km(图1)。该区属于中亚热带季风性湿润 气候区,气候温和湿润,四季分明,平均气温16.2℃。 受季风活动影响,降雨季节性差异明显,多年平均降 雨量为1268 mm,5-10月为雨季,降雨量占全年的 80%以上,11月至次年4月为旱季,降水稀少^[27]。洞 穴发育于三叠纪永宁组灰岩或白云岩夹泥砂岩中,入 口海拔约为1191 m,洞穴山体厚度30~85 m。



Fig. 1 Location of the Naduo cave and water sampling sites
A一纳朵洞地理位置图;B一纳朵洞区域地形图;C一纳朵洞平面及采样位置图

2 研究方法

2.1 样品采集与保存

采集大气降水的地点位于贵州省安顺市气象站, 放置洁净干燥的容器于露天环境收集降水。在每次 降水结束后半小时内,及时将采集到的雨水装入干燥 洁净的取样瓶密封并放入冰箱冷藏,以防蒸发分馏。 共采集了 50 次安顺地区的大气降水样品。

为研究洞穴水中 δ¹³ C_{DIC} 的变化规律,2013 年 4 月至 2014 年 5 月期间在纳朵洞内选取离洞口较远、 封闭条件好的 4 个滴水点(D3、D4、D10、D11)和 1 个 池水点(DC)作为采样点进行连续监测。每月入洞采 集一次洞穴水样品,每个采样点收集4瓶水样以测试 阴阳离子、氧氘同位素和溶解无机碳 DIC 同位素。 水样采集过程中,先将采样瓶现场润洗3次以上。测 试阳离子的采样瓶中加1:1的纯 HNO3酸化至 pH <2,以保持阳离子活性,测试δ¹³C_{DIC}的瓶中滴入2滴 饱和 HgCl₂,避免微生物活动引起样品同位素分馏。 最后将所有样品瓶口密封,带回实验室置于冰箱中避 光冷藏。滴速用秒表计数测定,连续测量3次取平均 值,单位为"滴•min⁻¹"。

2.2 样品实验分析

水样的 pH 值、电导率(EC)和温度均使用美国 HCAH 公司生产的 HQ340d 多参数水质分析仪现场 测试,测量精度分别为 0.01 pH 单位、1 μ S・cm⁻¹、 0.1 ℃。水样中 HCO₃⁻⁻、Ca²⁺浓度用德国 Merck 公 司产碱度、硬度试剂盒测试,精度分别为 0.1 mmol・ L⁻¹和 2 mg・L⁻¹。洞穴内观测点同时利用德国 Testo 535 红外二氧化碳测量仪进行大气 CO₂和洞 穴空气 CO₂浓度监测,测量范围为 0~9 999 ppm,测 量精度为 1 ppm,误差为 2%。

 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等阳离子使用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Optima2100DV 电感耦合等离子 发射光谱仪(ICP-OES)进行测定,检测精度可达 0.001mg • L⁻¹,相对误差《2%。Cl⁻、SO²⁻等阴离 子浓度使用瑞士 Metrohm 公司生产的 761 Compact IC 离子色谱仪测试,其检测限至 0.01 mg • L⁻¹,绝 对误差<1%。

样品的 δ^{13} C_{DIC}分析用 Delta V Plus 气体稳定同 位素质谱仪,连接 Gas Bench II 前处理装置测定。测 试方法为:在反应试管中加入 1~2 滴纯磷酸,并用高 纯 He 充气 3~5 min,再加入 1 mL 样品摇匀,静置 4 h,反应生成的 CO₂ 气体进入质谱仪进行分析测定, 每测完 4 个样品后测一个重复样。结果以相对于 Vienna Pee Dee Belemnite(V-PDB)标准给出,绝对 误差<0.15‰。水中 δ^{18} O 和 δ D 测定采用美国 Los Gatos Research 公司生产的液态水稳定同位素分析 仪(IWA-35d-EP),结果相对于 Vienna Standard Mean Ocean Water(V-SMOW)标准给出,绝对分 析误差对 δ^{18} O<0.1‰, δ D<0.5‰。

水样的处理和分析测试分别在西南大学地理科学 学院地球化学与同位素实验室和水化学实验室完成。 2.3 方解石饱和指数(SIc)和 CO₂分压(P_{co,})计算

方解石饱和指数(SIc)和 CO₂分压(*P*_{cO₂})通过水 温、pH 值以及 7 种主要离子(Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、 Cl⁻、SO₄²⁻、和 HCO₃)计算,使用 WATSPEC 软件 完成^[28]。其中 *P*_{cO₃}计算公式为:

$$P_{\omega_2} = \frac{[HCO_3^-] [H^+]}{K_H K_I}$$

式中 K_1 和 K_H 分别是 HCO_3^- 和 CO_2 的平衡常数; SIc 的计算公式为:

$$\operatorname{SIc} = \lg \left[\frac{\left[Ca^{2+} \right] \left[CO_{3}^{2-} \right]}{K_{c}} \right]$$

式中 Kc 为方解石溶解于水的平衡常数。

3 结果与讨论

3.1 水化学类型与特征

纳 朵 洞 滴 水 和 池 水 中 的 主 要 离 子 为 Ca²⁺、 Mg²⁺、HCO₃⁻和 SO₄⁻。滴水和池水中优势离子均为 Ca²⁺、HCO₃⁻,其他离子含量之和小于总离子含量的 25%,水化学类型均为 HCO₃⁻ - Ca²⁺型。

分析表明滴水点处现代次生沉积物为方解石,所 以可用方解石饱和指数来判断洞穴水在所处环境下 碳酸盐岩发生溶解与沉淀的趋势。若 SIc>0,则岩 溶水处于饱和状态,方解石矿物沉积;若 SIc<0,则 岩溶水处于不饱和状态,发生方解石矿物溶解;若 SIc=0,则岩溶水方解石矿物既无沉积趋势,也无溶 解的趋势^[29]。由图 2 可以看出,各点洞穴水的 SIc 变 化明显,且趋势相似,变化范围为 0.12~1.02,平均 值为 0.6,与 pH 值大致变化同步。洞穴水 SIc 在 2013 年 6、7 月下降到最低,在秋冬季上升并达到最 高值,主要对应了降水和干旱的变化,SIc 全年处于 饱和状态。在 2013 年 6、7 月的降低是由于此时旱季 向雨季过渡,大量富含 CO₂的雨水进入洞穴引起 pH 值降低,洞穴水的趋势逐渐偏向溶蚀性。



Fig. 2 Variation of SIc and P_{CO_2} of cave water in Naduo cave

各点洞穴水 P_{CO_2} 的变化趋势相似,一年中大部 分时间各个点的 P_{CO_2} 小于 150 Pa,且波动较小;监测 点均在 2013 年 6、7、8 月出现较高值,但其变化幅度 不一:池水 DC 的变化幅度最大,是由于洞穴空气 CO_2 浓度较高,洞穴池水比滴水有更长时间继续吸收 CO_2 ,而滴水点的变化幅度不一致,是因为滴水的高 度、水量、滴速等因素不同程度影响 CO₂的逸出造成 的^[30]。

3.2 δ¹³C_{DIC}值变化特征及其影响因素

纳朵洞内 4 个滴水点(D3、D4、D10、D11)和1个 池水点(DC)的 δ¹³ C_{DIC}值均表现为夏季偏轻,冬季偏 重的季节变化特征,且均在 8 月份达到最低值(图 3),原因可能是 5 月份开始贵州进入雨季,高温多雨 的气候特征导致土壤层中的植物呼吸作用和微生物 活动加剧,大量的雨水通过土壤层吸收了更多含有相 对偏负 δ¹³C的土壤 CO₂,而后经过基岩顶板进入洞 穴内部,形成滴水和池水,故而夏季的洞穴水 δ¹³ C_{DIC} 值偏轻,并在 8 月份达到最低值。所以,洞穴水的 δ¹³ C_{DIC}值可以较好的反映外界温度和降水的变化。同 时,通过分析安顺当地降水和滴水的 δD、δ¹⁸ O 数据, 发现洞穴水的数据均分布在当地大气降水线附近,表 明大气降水在经过土壤和基岩下渗进入洞穴的过程 中的蒸发作用较小,洞穴水对当地降水有很好的继承 性(图 4)。

洞穴空气 CO₂浓度监测表明,洞穴内空气 CO₂ 浓度在 300~1 700 ppmv 间波动,明显高于洞穴外, 且变化幅度大。洞内空气 CO₂浓度在冬季最低,保 持较低值 320~370 ppmv,而在夏季 7 月达到较大值



图 3 纳朵洞洞穴水 δ¹³ C_{DIC} 值变化





1 500~1 650 ppmv,年际变化幅度为 1 100~1 300 ppmv。虽然洞穴滴水和池水中 δ^{13} C_{DIC} 值出现季节 性变化主要是由不同季节的土壤层 CO₂浓度及其碳 同位素组成的差异造成的,然而洞内空气 CO₂浓度 的变化会引起洞穴水体和空气之间的 P_{CO_2} 对比变 化,进而影响洞穴滴水和池水脱气作用^[25]。夏季洞 内空气 CO₂浓度高于冬季,洞穴内空气与水体间的 P_{CO_2} 对比减弱,洞穴水脱气作用受到抑制,也会影响 洞穴水 δ^{13} C_{DIC} 值在夏季相对偏轻。

此外,滴水中的 δ^{13} C_{DIC}值季节变化幅度约为1‰~ 2.6‰,池水的 δ^{13} C_{DIC}值季节变化幅度为2‰~ 4.5‰。洞穴池水在采集的时候脱气时间远远长于滴 水,导致池水 δ^{13} C_{DIC}值的季节变化比滴水更明显。4 个滴水点滴水的 δ^{13} C_{DIC}值之间也存在一定差异,D3、 D4、D10滴水点之间 δ^{13} C_{DIC}值相近,平均为-5.0± 0.7‰,D11的 δ^{13} C_{DIC}平均值为-8.3‰,相对D3、 D4、D10偏轻约3.3‰,且变化幅度更大。滴水点碳 同位素值之间的显著差异,可能与大气降水在下渗的 过程中经过土壤和岩层的路径不同,导致受到的水文 地球化学过程不同有关,是水运移差异的结果^[22,31]。 不同洞穴水的运移过程中,其在土壤层中的水一气碳 同位素交换过程以及在洞穴顶板岩层中的水一岩碳 同位素交换过程存在差异。

3.3 洞穴水 δ¹³ C_{DIC} 值与水文地球化学指标相关性 分析

4 个滴水点的平均滴速大小和时间变化幅度均为 D4>D11>D10>D3。4 个滴水点和1 个池水点的水化学指标与碳同位素值具有对应关系。D3、D4、

D10 归为一组,Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻平均浓度分别为 60.9 mg/L(45.2~76.9 mg/L)、2.4 mg/L(1.6~ 3.2 mg/L)和 152.3 mg/L(91.5~207.4 mg/L); D11 和 DC 为一组,其 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻平均浓度 分别为 75.0 mg/L(63.0~107.7 mg/L)、2.6 mg/L (2.0~3.4 mg/L)和 193.7 mg/L(122.0~256.2 mg/L)。总体上,相对 D11 和 DC,D3、D4、D10 中的 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻等离子浓度和 EC、SIc 都较小。 洞穴水 δ^{13} C_{DIC}值与部分水文地球化学参数之间 存在较明显的相关关系(图 5),具体表现为:不同洞 穴水点的 δ^{13} C_{DIC}值分别与其 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、 EC 和 SIc 呈反相关关系,相关系数见表 1。在 Verheyden 等^[32]对洞穴次生化学沉积物的研究,以及王 世杰等^[22]对洞穴滴水的研究中也得出类似的结果。 而滴水点的滴速与 δ^{13} C_{DIC}值没有显示出显著的相关 关系。





Fig. 5 Relationship between 813 CDIC value and some hydrogeochemical parameters of the cave water

表 1 洞穴水 δ¹³C_{DIC}值与部分水文地球化学参数之间的相关性

Table 1 Relationship between δ^{13} C_{DIC} values and some hydrogeochemical parameters of the cave water

<u> </u>	变量(y)				
<i>></i> **	ρCa ²⁺	ρMg ²⁺	рнсо3	EC	SIc
变量 δ ¹³ C _{DIC} (x)系数 a	-5.33	-0.12	-13, 71	17. 61	-0,05
截距 b	35.37	1.73	86.10	182.91	0.32
相关系数 r	-0.71	-0.45	-0.64	-0.75	-0.37
样本数 n	57	57	58	58	57
P<	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

洞穴水化学组成中的元素含量和碳同位素信号 主要来源于上覆土壤和岩石,洞穴水 δ¹³ C_{DIC} 值与上 述水文地球化学参数之间呈现反相关,可能主要有两 方面的原因。一是研究区在监测期间全年降水量仅 851 mm,较之往年平均值低 463 mm,干旱时洞穴水 在洞顶运移过程中,特别是在岩层里更容易发生前期 方解石沉淀(prior calcite precipitation, PCP)。干旱 期间,洞穴水补给减少,上覆含水层易处于缺水状态, 岩溶水在上覆土壤和岩层运移过程中更易达到饱和, 出现岩溶水 CO2 脱气,发生 PCP 作用,使得洞穴水 δ¹³C_{DIC}值变重,主要离子浓度降低。另一可能的原因 是,土壤对5处洞穴水化学组成贡献较大,岩石对其 影响相对偏小。若洞穴水化学组成主要受到基岩溶 解影响,当溶液在岩层裂隙中下渗,溶解 CaCO₃的量 增加,会导致洞穴水 δ13 CDIC 值变重,主要离子浓度增 大^[33]。即受到基岩溶解影响越大,洞穴水 δ¹³ C_{DIC} 值 与主要离子浓度会更明显表现为正相关。若洞穴水 化学组成主要受到土壤淋溶过程影响,不同洞穴水下 渗时经过土壤层的运移路径及运移时间不同,会导致 其溶解土壤 CO2的量也有差异。溶解偏轻的土壤 CO2越少,洞穴水 ô¹³CDIC 值偏重,从土壤中溶蚀带走 的化学组分也更少;溶解偏轻的土壤 CO2 越多,洞穴 水 δ¹³C_{DIC} 值偏轻,从土壤中溶蚀带走的化学组分会 更多,即受到土壤淋溶影响越大,洞穴水 δ13 Corc 值与 主要离子浓度会更明显表现为负相关。

因此,在纳朵洞的 5 个监测点中,D3、D4、D10 的 δ^{13} C_{DIC} 值相对 D11、DC 偏重,且分别与其 Ca²⁺、 Mg²⁺、HCO₃、EC 和 SIc 呈反相关关系,可能是受到 土壤淋溶贡献小以及 PCP 共同作用的结果。而土壤 淋溶、基岩溶解和 PCP 等过程具体对不同洞穴水 δ^{13} C_{DIC} 值及相关水文地球化学参数的影响程度,还需结 合大气降水、泉水、土壤水的相关信息进行系统分析。

.

4 结 论

贵州关岭纳朵洞洞穴水的 δ¹³ C_{DIC} 值呈现明显的 季节性变化,由于受到夏季大气降水多、土壤 CO₂浓 度高、植物和微生物活动强等因素影响,导致其夏季 δ¹³ C_{DIC} 值相对冬季偏轻。5 个监测点在整个观测期 间 SIc 都大于 0,均为过饱和水,说明洞内正在发生次 生碳酸盐沉积;而在雨季洞穴水 SIc 降低,P_{CO2}升高, 主要是由于溶解了较高浓度的土壤 CO₂。在温度适 宜的情况下,降水对洞穴次生碳酸盐沉积的影响起主 导作用,因此,纳朵洞次生化学沉积物的沉积状况在 一定条件下可以反映外界温度和降水的变化。

在同一洞穴系统中,洞穴水的δ¹³ C_{DIC}值与 Ca²⁺、 Mg²⁺、HCO₃、EC 等水文地球化学参数之间存在较 好的相关关系。但由于受到不同程度水文地球化学 过程的影响,不同监测点的δ¹³ C_{DIC}值存在一定的差 异。在利用洞穴次生沉积物碳同位素反演气候环境 变化的研究中,若能对洞穴系统各项水文地球化学指 标进行长时间监测,并结合水文地球化学过程分析, 将会增大其解译的准确性。

参考文献

- Yuan D X, Cheng H, R L Edwards, et al. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon[J]. Science, 2004, 304(5670): 575-578.
- [2] Wang Y J, Cheng H, R L Edwards, et al. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China [J]. Science, 2001, 294(5550): 2345-2348.
- [3] Wang Y J, Cheng H, R L Edwards, et al. The Holocene Asian monsoon: links to solar changes and North Atlantic climate

104

[J]. Science, 2005, 308(5723): 854-857.

- [4] Wang Y J, Cheng H, R L Edwards, et al. Millennial and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224, 000 years[J]. Nature, 2008, 451(7182): 1090-1093.
- [5] 汪永进,吴江滢,刘殿兵,等.石笋记录的东亚季风气候 H1 事件的突变性特征[J].中国科学(D辑),2002,32(3):227-233.
- Li T Y, Yuan D X, Li H C, et al. High-resolution climate variability of southwest China during 57-70ka reflected in a stalagmite δ¹⁸O record from Xinya Cave [J]. Science in China (Ser. D), 2007, 50(8): 1202-1208.
- [7] Hu C Y, Huang J H, Fang N Q, et al. Adsorbed silica in stalagmite carbonate and its relationship to past rain fall [J]. Geochimic et Cosmochimica Acta, 2005, 69 (9): 2285-2292.
- [8] Roberts M S, Smart P L, Baker A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 154 (1): 237-246.
- [9] 李彬,袁道先,林玉石,等. 洞穴次生化学沉积物中 Mg,Sr,Ca及 其比值的环境指代意义[J]. 中国岩溶,2000,19(2):115-122.
- [10] 马志邦,李红春,夏明,等. 距今 3ka 来京东地区的古温度变 化:石笋 Mg/Sr 记录[J]. 科学通报,2002,47(23):1829-1834.
- [11] 邵晓华, 汪永进, 孔兴功, 等. 南京葫芦洞石笋生长速率及其 气候意义讨论[J]. 地理科学, 2003, 23(3): 304-309.
- [12] Baker A, Asrat A, Fairchild IJ, et al. Analysis of climate signal contained within δ¹⁸ O and growth rate parameters in two Ethiopian stalagmites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(12): 2975-2988.
- [13] 彭玲莉,李廷勇. 岩溶洞穴滴水环境监测研究进展[J]. 中国岩 溶,2012,31(3): 316-326.
- [14] Cerling T E. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 71(2): 229-240.
- [15] Coplen T B, Winograd I J, Landwehr J M, et al. 500,000year stable carbon isotopic record from Devils Hole, Nevada
 [J]. Science, 1994, 263(5145): 361-365.
- [16] 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(6925): 833-837.
- [17] Cosford J, Qing H R, Mattey D, et al. Climatic and local effects on stalagmites δ¹³ C values at Lianhua Cave, China[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 2009, 280 (1): 235-244.
- 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.

- [19] 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.
- [20] Baker A, Ito E, Smart P L, et al. Elevated and variable values of δ¹³C in speleothems in a British cave system [J]. Chemical Geology, 1997, 136(3): 263-270.
- [21] 张美良,朱晓燕,林玉石,等. 桂林洞穴滴水及现代碳酸钙(Ca-CO₃)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.
- [22] 王世杰,罗维均,刘秀明,等、贵州七星洞系统中水文地球化学 特征对滴水 δ¹³C_{DIC}的影响及其意义[J]. 地学前缘,2009,16 (6):66-76.
- [23] 李廷勇,李红春,李俊云,等.重庆芙蓉洞洞穴沉积物δ¹³C、 δ¹⁸O特征及意义[J].地质论评,2008,54(5):712-720.
- [24] Li T Y, Shen C C, Li H C, et al. Oxygen and carbon isotopic systematics of aragonite speleothems and water in Furong Cave, Chongqing, China[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2011,75(15): 4140-4156.
- [25] 李廷勇,李红春,向晓晶,等,碳同位素(δ¹³C)在重庆岩溶地区 植被一土壤-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.
- [26] Hu C Y, Henderson G, Huang J H, et al. Report of a threeyear monitoring programme at Heshang Cave, Central China
 [J]. International Journal of Speleology, 2008, 37(3): 143-151.
- [27] 沈蔚,王建力,王家录,等.贵州纳朵洞洞穴水水文地球化学 变化特征及其环境意义[J].环境科学,2015,36(12):4455-4463.
- [28] Wigley T M L. WATSPEC: A computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions [R]. London: British Geo-morphological Research Group. Technical Bulletin, 1977.
- [29] 张美良,朱晓燕,林玉石,等.桂林盘龙洞滴水的物理化学指标 变化研究及其意义[J].地球与环境,2009,37(7):1-10.
- [30] 张美良,林玉石,覃嘉铭,洞穴石笋沉积纹层的形态组合及其 滴水的水动力条件[J].西南师范大学学报:自然科学版, 2001,26(4):466-470.
- [31] 衣成城,李廷勇,李俊云,等. 芙蓉洞洞穴水离子浓度和元素比 值变化特征及其环境意义[J]. 中国岩溶,2011,30(2):200-207.
- [32] 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): 131-144.
- [33] 刘启明, 王世杰, 洞穴体系对外界气候与生态环境的响应[J]. 生态学杂志, 2005, 24 (10):1172-1176.

Hydrochemistry and $\delta^{13}C_{DIC}$ features of cave water in Naduo cave, Guizhou and their influencing factors

SHEN Wei¹, WANG Jian-li^{1,2}, WANG Jia-lu^{1,3}, JIANG Xian-shu¹, MAO Qing-ya¹

(1. School of Geographical Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing 400715, China;

3. Shool of Resources and Environmental Engineering, Anshun University, Anshun, Guizhou 561000, China)

Abstract Naduo cave is located in the east of Yunnan-Guizhou Plateau, Guanling county, Anshun City of Guizhou Province, China. This region is in humid subtropical monsoon climate, with a mild and humid climate and four distinctive seasons. During the period from April 2013 to May 2014, four dripping water sites (D3, D4, D10, D11) and one pool water site (DC) have been selected for a long term monitoring in Naduo cave. In order to understand the hydrochemistry, $\delta^{13}C_{DIC}$ features and their correlation with the cave water, samples of cave water were collected monthly to measure stable carbon isotope and some other geochemical indexes. The result showed that, (1) The cave water is oversaturated to calcite in the monitoring period, which reflects the cave is at the stage of carbonate deposition. The SIc of cave water during rainy season is lower than that in dry season while its P_{CO_2} is higher. It is caused mainly by a high concentration of dissolved CO2 in the soil. Under the circumstances of suitable temperature, the precipitation had an important influence on the deposition of speleothems; (2) The water in Naduo cave can respond perfectly to the change of external climate environment. Influenced by the increase of precipitation, the concentration of dissolved CO2 in soil and the activities of plants and microorganism, the $\delta^{13}C_{DIC}$ values possess extraordinary seasonal characteristics, lower in summer and higher winter; (3) There is remarkable difference among $\delta^{13}C_{DIC}$ values of cave waters at 5 sampling sites synchronously. Inverse correlation between δ^{13} C_{DIC} values of cave water and its corresponding contents of Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, EC and SIc, respectively, has been found in cave waters. These features imply that $\delta^{13}C_{DIC}$ values of cave waters are controlled by soil leaching, bedrock dissolution and prior calcite precipitation (PCP) in different extent. Therefore, the interpretation of $\delta^{13}C_{DIC}$ values recorded in speleothems can be more accurate if considering the effects of the above mentioned hydrogeochemical processes.

Key words Naduo cave of Guizhou Province, cave water, $\delta^{13}C_{DIC}$, hydrochemical characteristics

(编辑 黄晨晖)