

桂林洞穴滴水及现代碳酸钙(CaCO_3)沉积的 碳同位素记录及其环境意义

张美良, 朱晓燕, 林玉石, 陈坤琨, 何师意, 王 华, 杨 琰

中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004

摘 要: 经过前期(1995~2000年)及近2 a对桂林盘龙洞13个滴水点的2个水文年的滴水和现代碳酸钙沉积的动态监测, 发现现代洞穴碳酸钙(CaCO_3)沉积有两种类型: ①常年性滴水沉积碳酸盐, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值记录了全年气候变化特征; ②季节性滴水沉积碳酸盐, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值记录了季节性气候变化特征。现代碳酸盐沉积监测和碳同位素分析表明, 桂林盘龙洞外部峰体主要为 C_3 植物(几乎没有 C_4 植物), 现代沉积碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录显示, 在夏半年, 夏季风强、降水丰沛、生物的活动量大, 现代碳酸盐沉积量大, $\delta^{13}\text{C}$ 值则较偏负, 平均为 -13.13‰ ; 现代碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 全年平均值为 -12.23‰ , 最负值达 -14.5‰ ; 而在冬半年, 由于降水相对较少, 新沉积碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 显示稍有增加(或偏正), 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -10‰ ~ -11‰ 。此外, 当在降大雨或暴雨后(无论是在夏半年或是在冬半年), 滴水在滞后半个月或1个月后沉积形成的碳酸盐, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值显示突然偏负, 主要反映的是降雨效应引起的 CO_2 效应的影响。

关键词: 现代碳酸盐沉积; 碳同位素; 环境意义; 桂林盘龙洞

中图分类号: P588.245; P597.2 文献标志码: A 文章编号: 1006-3021(2009)05-634-09

Cave Dripping Water and Carbon Isotopic Records of Modern Carbonate (CaCO_3) Deposits: Stalagmite in Panlong Cave of Guilin and Its Environmental Significance

ZHANG Mei-liang, ZHU Xiao-yan, LIN Yu-shi, CHENG Kun-kun,
HE Si-yi, WANG Hua, YANG Yan

Key Laboratory of Karst Dynamics, Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi 541004

Abstract: The trend monitoring of cave dripping water and modern carbonate deposits at 13 monitoring points of dripping water in Panlong Cave of Guilin during the pre-phase (1995~2000) and nearly two hydrological years reveal that there exist two types of modern carbonate (CaCO_3) deposits: the first is the modern carbonate (CaCO_3) deposit of the perennial dripping water in the cave whose $\delta^{13}\text{C}$ values have recorded climate change characteristics of the whole year, and the second is the modern carbonate (CaCO_3) deposit of the seasonal dripping water in the cave with the seasonal change characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ values. The monitoring and isotope analysis of modern carbonate (CaCO_3) deposits show that the exterior mountain peaks of the Panlong cave in Guilin are mainly C_3 plants (with almost no C_4 plants), and the $\delta^{13}\text{C}$ records of modern carbonate (CaCO_3) indicate that the summer monsoon is strong, the rainwater is relatively rich, the biologic activities are strong, and the modern carbonate deposits are fairly well developed in the half year of summer, and the average $\delta^{13}\text{C}$ value is -13.13‰ in the half year of summer. The $\delta^{13}\text{C}$ values of the modern carbonate (CaCO_3) deposits are somewhat negative, with the an-

本文由国家自然科学基金项目(编号: 40772216)、广西青年科学基金项目(编号: 桂科青 0640076)和科技部所控项目(编号: 200903)及“岩溶地下水监测与环境敏感性评价”项目(编号: 1212010634805)联合资助

收稿日期: 2009-03-17; 改回日期: 2009-09-13。

第一作者简介: 张美良, 男, 1956年生。研究员。主要从事岩溶环境与全球变化研究。通讯地址: 541004, 广西桂林市七星路50号。

电话: 0773-5837341。E-mail: mlzh@karst.edu.cn。

nual average $\delta^{13}\text{C}$ value being -12.23‰ and the maximum negative value being -14.5‰ for the whole year. The $\delta^{13}\text{C}$ values of the modern carbonate (CaCO_3) deposits are somewhat positive (-10‰ — -11‰) due to less rain-water in the half year of winter. In addition, the $\delta^{13}\text{C}$ values of modern carbonate (CaCO_3) formed by dripping water with a lag of one month or half a month show a sudden negative trend and mainly reflect the influence of the CO_2 effect, which results in the effect of meteoric precipitation when heavy rain falls or rainstorm occurs no matter whether in the half year of summer or in the half year of winter.

Key words: Modern carbonate deposit; carbon isotope; environmental significance; Panlong cave of Guilin

稳定碳同位素作为环境替代指标已经在不同的载体上得到了广泛运用,例如树轮、泥炭、黄土(姜结石)、碳酸盐岩等(李春园等, 1995; Marfia et al., 2004; Coplen et al., 1994; Yuan et al., 2004; 谭明等, 2006; Cerling, 1984; 张美良等, 2001; 林玉石等, 2004; 王华等, 2005)。随着土壤和洞穴碳酸盐(钙)稳定同位素研究的发展,特别是自从以 Cerling 为代表的土壤同位素学家系统而完整地论证了土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要是反映了不同气候条件影响下的 C_3 和 C_4 植物的分配比以后,土壤和洞穴碳酸盐(钙)的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录便被间接地用来描述古气候和古植被的变化(Cerling, 1984),使得 $\delta^{13}\text{C}$ 也同 $\delta^{18}\text{O}$ 一样受到重视,并已在重建古生态环境方面取得了很大进展。

石笋是洞穴碳酸盐(钙)沉积的滴水类型,其形成过程,包括从大气降水开始,降水在下渗过程中吸收了大气中的 CO_2 和大量源于土壤层中由(微)生物产生的 CO_2 ,形成具有侵蚀能力的碳酸水,这种含 CO_2 的水对其流经的土壤层和碳酸盐岩产生溶解作用,在其作用过程中不断溶解碳酸盐岩,使之形成富含碳酸钙的渗流水,当含碳酸钙的水经过的(毛)细孔隙渗入洞穴,并在洞顶形成渗流水,以洞穴滴水的形式滴落(当水滴滴落至石笋顶或洞穴底板)时,随着水溶液中 CO_2 的逸出或脱气,导致 CaCO_3 过饱和而析出,逐渐沉积为洞穴次生化学沉积物—碳酸(钙)盐(CaCO_3)。

由洞穴碳酸盐(钙)—石笋的形成过程可知,从大气降水到土壤水再到洞穴滴水,在不同阶段分别均能携带信息指标,尤其是在水体穿越土壤层的过程中不断地与土壤和土壤气体发生物质交换,又叠加了土壤层所反映的生态环境信息。由此可见,洞穴滴水可以获得足够丰富的气候与生态环境信息,尤其是在指示地表生态环境变迁方面,洞穴滴水的沉积物具有其独到的优势。本文通过对桂林盘龙洞穴的滴水 and 现代碳酸盐沉积的动态监测研究,用以揭示碳同位素的演化规律以及生态环境意义及其对气温变化的响应关系,并为解译石笋记录的环境信息提供理论依据。

盘龙洞位于桂林南部 38 km 处报安村的岩溶峰

丛洼地区,发育在上泥盆统融县组厚层状亮晶砂屑灰岩中,属中层洞。洞顶覆盖层厚 60~150 m,其植被主要为灌木丛。区内年均降水 1868 mm,年蒸发量 1268 mm,年均湿度 76%,日照 1285 h,年均气温 19.5°C 。洞穴年平均气温 19.5°C ,相对湿度约为 90%~98%。洞穴内不仅发育有丰富的洞穴次生化学沉积物,而且仍有许多现代滴水和现代碳酸盐在沉积。

盘龙洞滴水和新碳酸盐沉积监测点如图所示(图 1),共有 13 个滴水监测点、18 个新碳酸盐沉积监测点。碳酸盐沉积的监测方法是將灯泡、玻璃板和瓷板等放置在滴水监测点的新石笋上,监测其上的 CaCO_3 沉积量。

1 现代碳酸盐样品的采集与分析

洞穴中现代碳酸盐样品的采集,主要是利用平板玻璃片、灯泡和瓷砖 3 种沉积类型的试板(片),分别放在现在正在生长的新石笋顶部,使洞穴滴水分别滴落在 3 种沉积类型的试板(片)上,使 CaCO_3 沉积在这 3 类试板(片)上,并按月对 3 类沉积试板上沉积的 CaCO_3 用刀片刮取,然后装入袋中带回实验室。现代碳酸盐样品的分析,由国土资源部岩溶地质研究所同位素实验室完成。一般采用 20 mg 左右的碳酸盐粉末与 100%磷酸反应生成 CO_2 ,经纯化后于用 MAT253 气体质谱仪进行同位素分析, $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值为相对于 PDB 标准,系统误差 $<0.1\text{‰}$ 。

2 碳同位素基本理论

洞穴滴水的形成过程,主要来源于地表大气降水、土壤水组成的下渗水,在其下渗过程中,不断地对岩石进行溶解,使水中电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的浓度不断增加,构成具有一定物化特性的洞穴滴水。随着水溶液中 CO_2 的逸出,当洞穴滴水达到饱和或过饱和状态时,滴水便在洞穴的洞壁、洞底等不同部位不断地沉积(淀)出次生的碳酸盐沉积物,构成形态各异的洞穴景观,如石笋、石柱、钟乳石、流石、钙华等。碳酸盐岩的溶解作用及沉积作用的化学反应过程如下:

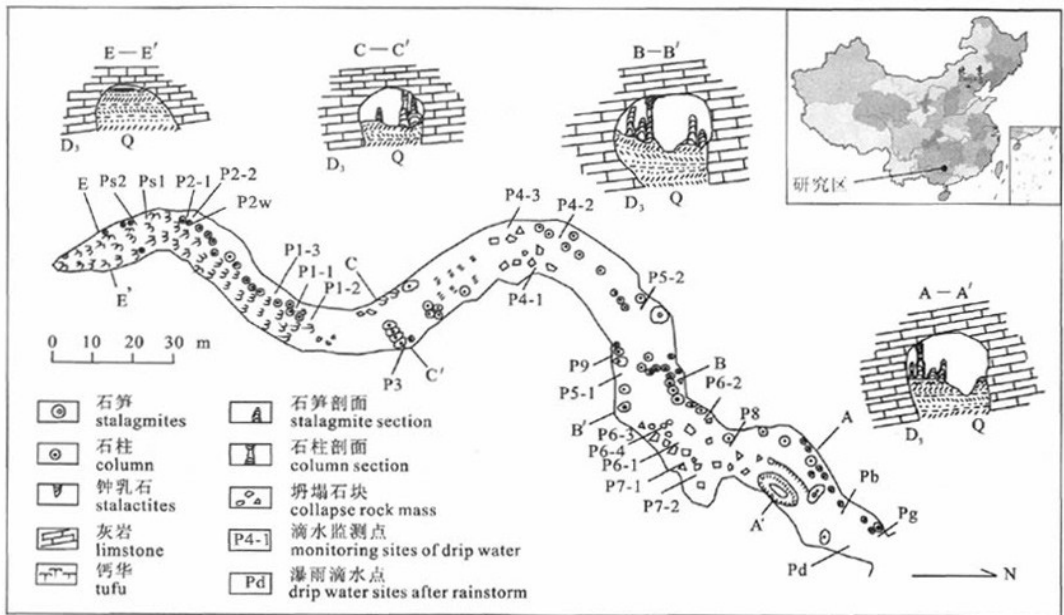
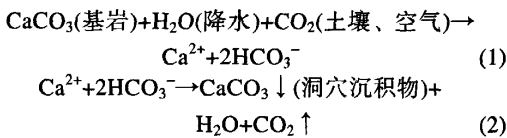


图 1 桂林盘龙洞平面图及滴水监测点
Fig. 1 Plan of Panlong cave in Guilin and monitoring sites of dripping water



方程式(1)为碳酸盐岩的化学溶解过程,右端为洞穴滴水的主要离子组成,从方程式(1)和(2)可知,对洞穴沉积物—碳酸盐碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)起控制作用的主要是 CO_2 (气体),其碳同位素的($\delta^{13}\text{C}$)来源,在理论上包括碳酸盐岩、土壤(植物根的呼吸作用产生的 CO_2 以及植物体腐烂—有机物的分解作用,放出的 CO_2)和大气 CO_2 (Genty et al., 2001)。如图2所示。

事实上,碳酸盐岩—石灰岩中 CaCO_3 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本不变,为 $0\sim+1\text{‰}$,所以,洞穴碳酸盐(钙)沉积物—石笋记录的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化,实际上是反映了大气 CO_2 和土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化。全球的 $\delta^{13}\text{C}$ 研究表明,大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7‰ ,而土壤中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要与植被类型有关,其中, C_3 植物主要是指木本植物(如乔木、灌木等),并遵循Calvin循环,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值大致在 $-32\text{‰}\sim-22\text{‰}$ 之间,平均值约 -27‰ ;而 C_4 植物(牧草、小米、玉米、高粱等)则通过Hatch-Slack途径,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-16\text{‰}\sim-10\text{‰}$ 之间,平均值约 -13‰ (Marion et al., 1991)。而据Cerling(1984)的研究结果,在土壤 CO_2 中,来自 C_3 植物的 CO_2 的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -22.2‰ ,来自 C_4 植物的 CO_2

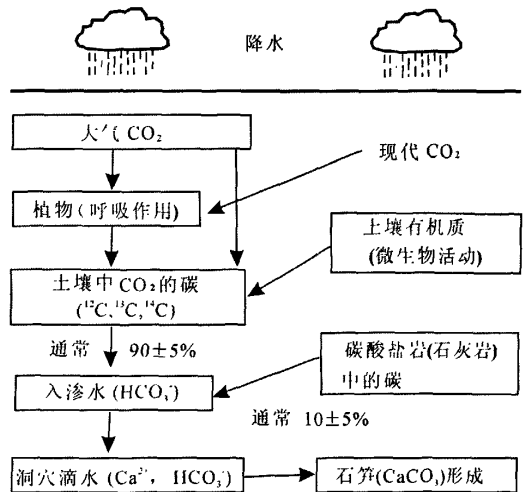


图 2 洞穴石笋中的碳源及其运移途径示意图
Fig. 2 Stalagmite carbon source and its moving route

的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -8.5‰ ,大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -6‰ 。认为土壤中不同来源的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显不同,所反映的气候环境也不相同。

由上述研究表明,土壤中不同来源的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有明显的不同特征,因而在不同的气候、生态条件下形成的洞穴碳酸盐沉积物的 CO_2 来源不同,最终导致其碳酸盐(钙)沉积物—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也不同。由于 C_3 与 C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异明显,相

差达 15‰, 土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要由地表植被的类型(C_3/C_4 植物比例)所决定。从植物类型与气候环境的关系来看, 在温暖潮湿的气候条件下, 植被、土壤发育, 土壤 CO_2 来源于植物的分解和生物化学的降解作用, 其 C_3/C_4 升高、 $\delta^{13}\text{C}$ 变轻。而干冷的气候条件下或生态系统被严重破坏的条件下, 土壤 CO_2 来源主要为大气 CO_2 (或 C_4 植物), 其 C_3/C_4 降低、 $\delta^{13}\text{C}$ 变重。

3 现代洞穴碳酸盐(CaCO_3)沉积物—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

由上述方程(2)可知, 现代洞穴碳酸盐(CaCO_3)沉积物—石笋的碳全部来源于洞穴滴水, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值取决于洞穴滴水 DIC(溶解无机碳)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值以及沉积物形成过程中的同位素分馏作用。因此, 洞穴碳酸盐的碳同位素平衡交换反应, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值是由溶液中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值以及反应温度所决定。根据碳酸盐沉积物相对于 CO_2 来源的碳同位素的分馏系数的线性方程(Friedman et al., 1977), 可计算出不同 CO_2 来源的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

$$\Delta ab = 1000\ln a = \delta a - \delta b \quad (3)$$

其中, a 为分馏系数, δa 和 δb 为同位素组成。假如岩溶系统为一开放系统, 即土壤 CO_2 供应充足, 那么, 洞穴碳酸盐(钙)沉积物—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在很大程度上主要取决于土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 这时碳酸盐(钙)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 可按下式方程计算:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \varepsilon_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3} \quad (4)$$

其中, $\varepsilon_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$ 为 CO_2 与 CaCO_3 间的分馏系数。在 15℃ 和 25℃ 条件下, Friedman 和 O'Neil 据方程(2)计算, $\varepsilon_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$ 的分馏系数(1000lna)分别为 -11.8‰ 和 -10.36‰, 在两者的温度相差达 10℃ 的情况下, 它们的差值也仅为 1.44‰。此外, 据 Dreybrodt (1980)对洞穴碳酸盐(CaCO_3)沉积物和石笋生长过程的模拟, 认为 C_3 植物在遵循 Calvin 循环的条件下, 洞穴中沉积的碳酸钙(CaCO_3)的 $\delta^{13}\text{C}$ 理论值为 -14‰ 至 -6‰; 而 C_4 植物在通过 Hatch-Slack 途径时, 洞穴中沉积的碳酸钙(CaCO_3)的 $\delta^{13}\text{C}$ 理论值为 -6‰ 至 +2‰。由此可见, 全球气候的变化对洞穴石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响(指反应温度而言)较小, 而由 C_3/C_4 植被比例变化的影响较显著。

假如, 取 C_3 植物条件下土壤 CO_2 的平均值 -22.2‰ (PDB), 则在同位素沉积平衡条件下沉积的碳酸钙(CaCO_3)的 $\delta^{13}\text{C}$ 理论值, 分别为 -10.4‰ (15℃)和 -11.84‰ (25℃)。桂林盘龙洞基岩—石灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 0‰~+1.02‰, 洞内气温为 19.5℃, 据

计算桂林盘龙洞碳酸盐(CaCO_3)沉积物—石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 的理论值为 -11.05‰ 左右(Li et al., 2004)。

桂林盘龙洞现代洞穴碳酸盐沉积物(CaCO_3)的 250 个碳同位素分析结果显示, 其碳酸盐沉积物(CaCO_3)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对较偏负, 13 个点(其中 10 个为常年性滴水沉积点; 3 个为季节性滴水沉积点)的碳同位素的变化于 -9‰~-14.58‰ 之间(存在 5.58‰ 的差异, 主要受季节变化的影响, 即受雨季降水及植物生长期等造成的结果), 平均值为 -11.42‰~-12.23‰, 较 1996~2000 年期间的碳同位素值(-10.5‰~-11.0‰)和 $\delta^{13}\text{C}$ 理论值(-11.05‰)偏负约 1.0‰~1.2‰, 显示近年来该地区植被得到了较好的恢复(在 2000 年以前, 盘龙洞洞体上方地表的灌丛高度不到 100 cm, 而当前洞体上方地表的灌丛高度已达 2~4 m), 植被的覆盖率增大, 总生物量的季节性活动强(朴世龙等, 2003; 王安国等, 2001), 降水增多(达 1868 mm)等, 是导致洞穴碳酸钙(CaCO_3)的碳同位素较 2000 年以前偏负的主要原因。

3.1 常年性滴水沉积的碳酸钙(CaCO_3)—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

在开放条件下, 常年性滴水的碳酸钙(CaCO_3)沉积物存有两种情况: ① 较快速滴水的碳酸盐(CaCO_3)沉积; ② 极慢速滴水的碳酸盐(CaCO_3)沉积。这两种类型由于受地表植被类型、滴水的滴率及温度变化的影响, 其滴水沉积形成的碳酸盐(CaCO_3)的沉积量及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值也各不相同。

3.1.1 较快速滴水形成的碳酸钙(CaCO_3)沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

洞穴滴水监测表明, P1-2、P2-1、P2-2、P2w、P4-1、P6-1、PS2 和 PS1 等 8 个滴水点属于此类, 其滴水点高度为 1~4 m 不等, 为单一的鹅管或小钟乳石滴水, 其滴速或滴率, 通常在 15~50 滴/min, 在雨季最高达 120~150 滴/min, 在旱季, 通常在 3~6 滴/min。这些滴水点形成的碳酸钙(CaCO_3)沉积物—石笋是在同位素平衡分馏条件下形成的, 即平衡条件下的 CO_2 脱气作用形成的, 其碳酸盐(CaCO_3)沉积物—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负(图 3), 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变幅从 -8.7‰ 至 -14.46‰, 平均值为 -12.23‰, 其年平均差值为 3~4.5‰。从图 3 可知, 1 到 3 月为碳酸盐沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较高(或偏重)时段, 从 3 至 4 月开始, 碳酸盐沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值开始下降, 在 6~8 月降到最低值, 尔后从 9 月开始上升, 到 10~12 月达到最高值, 在 2 个水文年中的变化趋势基本相同, 形成了明显的高峰值和低谷值, 具有明显的季节变化规律, 显示具有雨热同季的特点。但是, 因地表土壤厚

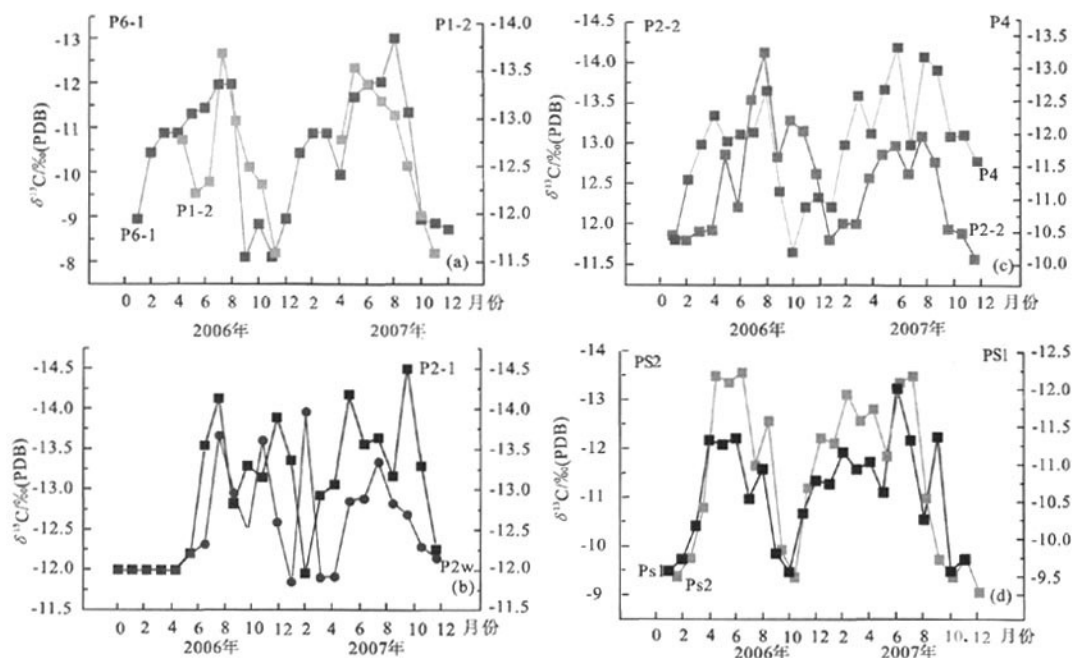


图3 桂林盘龙洞 8 个快速滴水点的现代碳酸钙沉积物的碳同位素动态曲线图

Fig. 3 Carbon isotope records of modern carbonate (CaCO_3) stalagmite from 8 fast dripping water sites in Panlong Cave, Guilin

P1-2, P2-1, P2-2, P2w, P4-1, P6-1, PS2 和 PS1 为监测的滴水点

P1-2, P2-1, P2-2, P2w, P4-1, P6-1, PS2 and PS1 are monitoring sites for dripping water

度、植被的分布和微生物活动不同,其下渗水的路径及其在岩体中的滞留时间和补给量等因素的影响,其滴水的响应不同,碳酸盐沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围稍有差异,但它们的差值在 3‰ ~ 4.5‰ 之间,反映受环境影响大体相当。对于 P2-1 和 P2w 点而言,它们显示对地表环境和降水的响应较其它点更为敏感,其滞后时间也比其它滴水点的时间短,如在 2006 年 11 月和 2007 年 2 月的两场降水(降水分别为 160 mm 和 100 mm;地表气温分别为 16.5°C 和 15°C)响应较快,滞后时间为半月和 1 月,其碳酸钙(盐)沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值由 -12‰ 突然降至 -14‰ ,几乎接近年内的最低值或最负值,明显反映受降水效应和滴水的滴速或滴率变化的影响,而不受地表气温的影响。此外,当岩溶表层带补给的水量增加时,洞内滴水的间隔时间缩短,洞穴滴水逸出的 CO_2 减少,因此,水体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也减小或变轻。

碳酸钙(盐)沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化与洞穴滴水的物化指标变化趋势大体一致(图 4),呈负相关关系。从春季(即 3 月)开始至夏半年,随着气温的回升和升高,降水增加,微生物活动增强,植物生长加快,土壤中的 CO_2 浓度增加,使其下渗水并对流经

的土壤和碳酸盐岩发生溶解作用,使洞穴滴水含较高的电导率(EC)、 Ca^{+2} 和 HCO_3^- 的浓度增加,洞穴内滴水量和滴水速率也增加,滴水达到饱和或过饱和状态,从而使大量的 CaCO_3 析出,沉积量增加,所形成的碳酸盐(CaCO_3)—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较偏负,这主要体现在降水和生物量的季节变化的影响。

8 个较快速滴水点的现代碳酸钙(盐)沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值记录(图 3)表明,在晚春至早秋季节之间,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值较偏负,这与降水增多、地表的生物量变化密切相关。据朴世龙等(2003)对地表的植被生长期的研究表明,植被(物)对降水的响应通常有半个月滞后期,在春季,是植被(物)生长速率最快、也是生长量最大的季节;其次是在夏季,植被(物)生长量不如春季;秋季后因气候干旱,植物的生长量逐渐下降;到冬季植物的生长处于停顿状态。而据 C_3 植被的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成对降水、干燥度以及土壤呼吸和微生物的活动等方面的研究表明(王安等, 2001; 王丽霞等, 2006; 张东秋等, 2005),随着降水量或水分的增加,土壤的湿度增大或干燥度减少,土壤呼吸和微生物的活动增强, C_3 植被的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显变轻或变负,与降水量之间具有明显的负相关关系;反

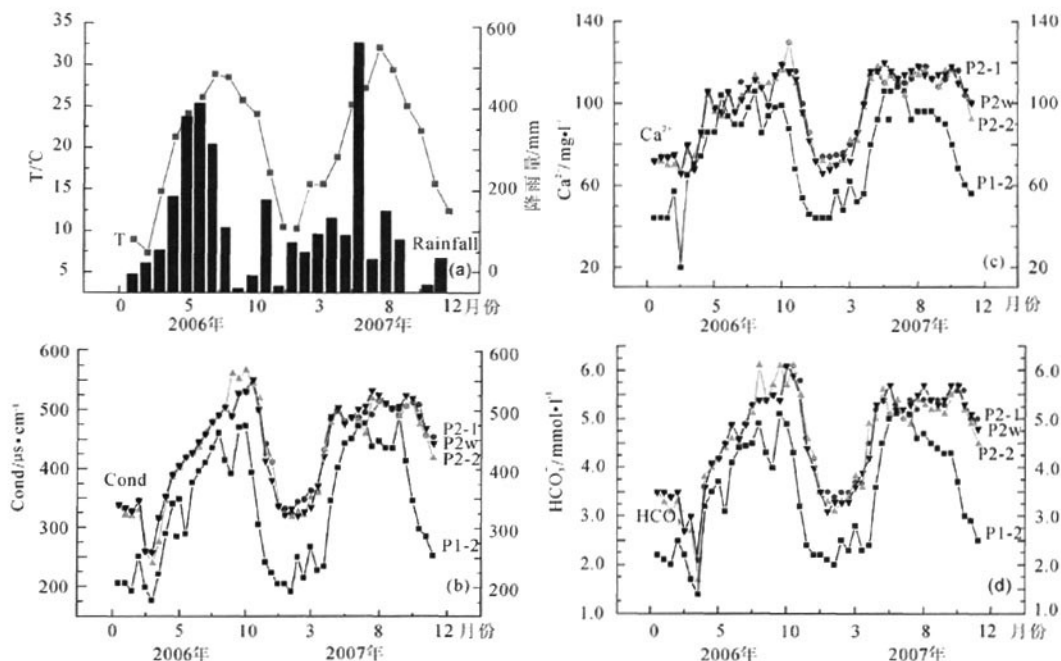


图4 桂林盘龙洞常年性滴水的电导率、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量变化

Fig. 4 Variations in electrical conductivity, Ca^{2+} and HCO_3^- ion concentrations of perennial cave dripping water sites in Panlong Cave, Guilin

(a)-气温和降水量; (b)-电导率; (c)- Ca^{2+} 离子浓度; (d)- HCO_3^- 离子浓度

(a)-temperature and rainfall; (b)-electrical conductivity; (c)- Ca^{2+} ion concentrations; (d)- HCO_3^- ion concentrations

之,随着降水量或水分的减少或干燥度增加,土壤呼吸和微生物的活动则减弱, C_3 植被的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显变重或变正。研究结果表明,在温暖的气候条件下, C_3 植被的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与降水、土壤呼吸和微生物的活动强度呈负相关,而土壤呼吸和微生物的活动强度与降水为正相关(王丽霞等,2006),从而揭示了限制生物活动的主要因素是土壤的有效湿度,即受大气降水的影响。

由前述可知,在温度相差达 10°C 的情况下,碳酸钙(盐) $\delta^{13}\text{C}$ 的分馏差值也仅为 1.44‰ ,而桂林盘龙洞的现代碳酸钙(盐)沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的年变幅达 $3\text{‰}\sim 4.5\text{‰}$,桂林地区的年均气温为 $19.5\sim 20^\circ\text{C}$,月均温度与年均气温之差为 $10\sim 12^\circ\text{C}$,洞内气温的年变幅仅为 $0.5\sim 1^\circ\text{C}$,滴水水温的年变幅为 $1\sim 2.5^\circ\text{C}$,洞内气温变化极小,基本为恒定,与地表年均气温一致。由此可以看出,在亚热带地区,温度对碳酸钙(盐)沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响较小。从图3、4均可看出,在旱季,洞穴现代碳酸钙(盐)沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和洞穴滴水的电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度等的变化与大气降水之间存在有1至2个月的滞后时间;

而在雨季,其滞后时间相对较短,约为7天至半月,这些滞后效应的影响也体现在土壤水、土壤 CO_2 以及生物活动上。其原因在于,碳酸盐沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录所反映的土壤 CO_2 以及生物量信息是通过岩溶表层带的渗透水来传递的,所以,岩溶表层带的渗透水→洞穴滴水这一过程,对碳酸盐沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化具有较大的影响。

3.1.2 极慢速滴水形成的碳酸钙(CaCO_3)—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

P5-1和P6-2滴水(点)的高度分别为15 m和12 m,通常较其它快速滴水点要高5 m至10 m,滴水速率或滴率一般为1~3滴/min,在雨季为3~7滴/min,在旱季为0.25滴/min。这2个滴水点沉积形成的现代碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变幅从 -5.36‰ 至 -7.7‰ ,平均值为 -6.4‰ (图5),其差值为 3.4‰ 左右。碳同位素分析表明,这2个滴水点的年平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值比现代大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-7\text{‰}\sim -8\text{‰}$)要偏重,它们与上述8个快速滴水点的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相比,要偏重或偏正 $5.5\text{‰}\sim 7.5\text{‰}$,说明不同滴水点所反映的地表环境不同。

2个慢速滴水点所形成的碳酸钙(CaCO_3)—石笋

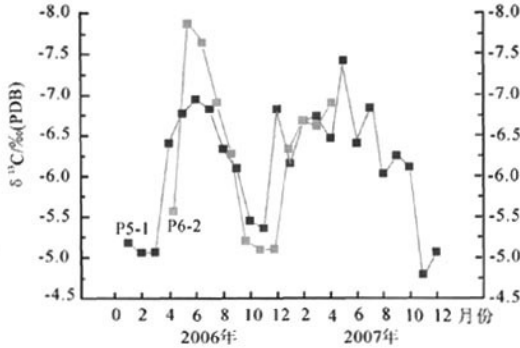


图5 慢速滴水 P5-1 和 P6-2(点)沉积的碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 曲线图

Fig. 5 Carbon isotope records of modern carbonate (CaCO_3) rocks from P5-1 and P6-2 sites for slowly dripping water in Panlong cave, Guilin

的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化趋势,与上述 8 个快速滴水点的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化趋势大体一致,形成了明显的 2 峰 ($\delta^{13}\text{C}$ 的低值区)和 1 谷 ($\delta^{13}\text{C}$ 的高值区),具有明显的季节变化规律,显示具有雨热同季的特点。这 2 个滴水点的碳酸盐(CaCO_3)—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值极偏重,其原因有二:①2 个慢速滴水点的洞顶盖层,灰岩基本裸露,仅有极少量的灌丛分布,主要生长在岩石的裂缝(隙)中,仅在局部的小裂隙中有较薄的土壤(厚度 $<5\sim 30\text{ cm}$),洞穴滴水主要表现为降水直接沿灰岩的微裂(缝)隙下渗,进入洞穴的渗透水—滴水的碳同位素主要来源于大气中的 CO_2 ,其现代碳酸盐沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要反映的是大气 CO_2 的碳同位素,而在降大雨或暴雨时,可能会有极少量的 C_3 植被的碳同位素混入,显示在雨季稍偏负。②在洞穴上方地表因缺乏土壤层,表层带岩溶水的调蓄能力弱,使得补给洞内滴水的水量少,再则 2 个慢速滴水(点)的滴水高度都在 12 m 以上,滴水的速率或滴率都极慢,一般为 1~3 滴/min,在旱季仅为 0.25 滴/min。由于 2 个慢速滴水点的滴水在洞顶或鹅管处停留的时间或滴水时间增长,增加了 CO_2 的逸出量,从而导致下滴水中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增大。另外,滴水在滴落到洞底的石笋表面上时,由于液-固相之间发生动力分馏作用,在旱季时,可能还受到蒸发作用的影响,从而造成现代碳酸盐沉积物(CaCO_3)—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏重。

综上所述,对于同一个洞穴来说,来自大气和灰岩中的碳同位素组成基本不变,因此,现代碳酸盐沉积物(CaCO_3)—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要反映地表植被—生物量的变化,同时又叠加了大气降水和滴水的滴率以及温度变化的影响。

万方数据

3.2 季节性滴水沉积的碳酸钙(CaCO_3)—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

季节性滴水对降水响应快,滴水点的滴水速率变化大,在晚秋(或旱季)滴水停止,而当有暴雨后则出现连续滴水。P3、P7-2 滴水点各自均由多个(2~3 个)滴水组成,属于快速滴水类型,形成的现代碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变幅,从 -10‰ ~ -14.6‰ ,平均值为 -13.1‰ (图 6),其差值为 4.6‰左右。在晚秋(或旱季)因干旱无雨, P3 和 P7-2 滴水点有 1~3 个月的停滴时间或沉积间断,缺乏碳酸钙(CaCO_3)的沉积;在旱季,滴水点停滴时期,在玻璃试板上,仅有洞穴空气中的粉尘沉积。

碳同位素分析表明,这 2 个滴水点的年平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值比 2 个水文年的总平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-12.23‰)偏负约 0.9‰,与夏半年的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-13.13‰)大体相当。2 个滴水点所形成的碳酸盐(CaCO_3)—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化趋势,与上述滴水点的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化趋势大体一致,形成了明显的 2 峰 ($\delta^{13}\text{C}$ 的低值区),具有明显的季节变化规律,显示具有雨热同季的特点。在雨季,滴水量大且滴速快,其沉积量也大;而在旱季或秋季(9~11 月), P3 和 P7-2 滴水点,通常有 1~3 个月的停滴或沉积间断时间,断滴或是间断时间的长短,与持续的干旱时间有关,主要受控于降水的变化。这 2 个滴水点的年平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值比 2 个水文年的总平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负,主要是旱季没有沉积(偏重的 $\delta^{13}\text{C}$ 值没有计算在内);在雨季,各滴水点由多个滴水组成,且滴水量大、滴水的滴速快和滴水时间短,减少了 CO_2 的逸出量,从而导致下滴水中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值减小或导致形成的化学沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻或偏负。

4 现代洞穴碳酸盐沉积物—石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与沉积速率(或沉积量)

现代洞穴碳酸盐物的沉积量或沉积厚度受滴水的季节性变化和洞穴中 CO_2 浓度的影响。滴水受降水控制,但没有线性关系,降水滞后最长达 2~4 月,雨季的滞后时间大约 10 天。洞穴碳酸盐物的沉积主要发生在夏半年(4~9 月),在夏半年降水量占 70%以上,生物活动强,土壤中的 CO_2 浓度高,降水下渗过程中形成具有侵蚀能力的碳酸水,并对其流经的土壤和碳酸盐岩产生溶蚀作用,导致滴水中的电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 含量增加,使滴水达到饱和或过饱和状态,从而使大量的 CaCO_3 析出,沉积量增加($0.22\sim 0.46\text{ g/month}$),沉积速率加大(张美良等, 2007),

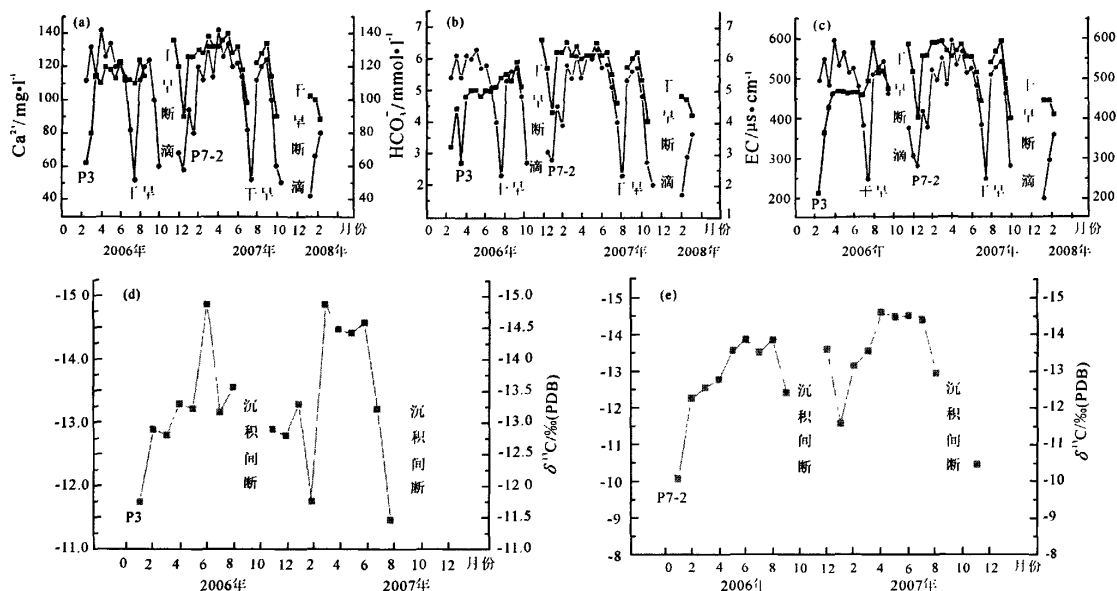


图6 季节性滴水 P3 和 P7-2(点)的物化指标及沉积的碳酸钙的 $\delta^{13}\text{C}$ 动态曲线图
Fig. 6 Physical and chemical indexes and carbon isotope records of modern carbonate (CaCO_3) from P3 and P7-2 sites of seasonal dripping water in Panlong Cave, Guilin

(a),(b),(c)-P3 和 P7-2 的 Ca^{2+} 、EC、 HCO_3^- 的物化指标; (d),(e)-P3 和 P7-2(点)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

(a), (b), (c)-physical, chemical indexes of Ca^{2+} , EC and HCO_3^- ; (d), (e)- $\delta^{13}\text{C}$ values of modern carbonate (CaCO_3) from P3 and P7-2 sites

反映在玻璃板的试片上, 其沉积物的颗粒相对变粗; 而在石笋剖面上, 则表现为相对变厚的微-纹层状构造特征, 导致形成的化学沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值较偏轻或偏负(图 3, 5); 而在冬季, 由于地表微生物活动减弱、植被停止生长、草被干枯, 降水量减少, 可补给岩溶表层带的调蓄水量又少, 可吸收的 CO_2 也少, 这种渗流滴水对碳酸盐岩的溶蚀强度减弱, 溶解的碳酸盐岩较少, 导致洞穴滴水的速度慢、滴水中的电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 含量低, 其滴水的饱和状态主要是由于蒸发作用的影响, 致使溶液中的 CaCO_3 析出, 其 CaCO_3 沉积量少(0.042g/month), 而有些点甚至无碳酸盐沉积, 导致形成的化学沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏重(图 3, 5)。因此, 通过对洞穴滴水的滴速、新碳酸盐的沉积量、沉积速率等研究表明, 现代洞穴碳酸盐沉积物的沉积速率或沉积量的变化与石笋的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为负相关, 同样 $\delta^{13}\text{C}$ 值与滴水中的 Pco_2 、电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 含量也为负相关, 明显受季节变化的影响, 特别是大气降水和生物活动的影响比较大。

5 结论

通过桂林盘龙洞 2 个水文年的洞穴滴水动态监测和现代碳酸盐的碳同位素分析表明, 洞穴滴水的 Pco_2 、电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化, 主要受大气降水、土壤 CO_2 及渗流水的水运移过程、

溶解基岩的能力、以及水-岩反应的滞留时间等因素的影响。

(1) 洞穴滴水的 Pco_2 、电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 含量等的变化趋势基本相同, 具有明显的峰、谷变化的特点, 表现出明显的季节性的变化特征。在夏半年, 高温多雨季节, 滴水的 Pco_2 、电导率、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 形成了明显的高峰值, 而滴水中的碳酸盐沉积量也明显增加; 在冬季, 因低温少雨, 则形成低峰值, 滴水中的碳酸盐沉积量也明显减少, 有时甚至不发生沉积。

(2) 洞穴新沉积碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录研究表明, 在夏半年降水期, 地表生物量大、活动强, 土壤中的 CO_2 浓度高, 滴水供给的水源丰富, 滴水量大或速率快, 反映碳酸盐沉积量大或沉积速率大, 其沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻或偏负, 新碳酸盐的沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值与沉积速率为负相关。研究表明, 碳酸盐沉积物及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值受大气降水、土壤 CO_2 、植物和微生物的活动等因素的影响, 其中大气降水起着重要的控制作用, 即降水效应的控制作用, 说明沉积物记录的同位素信息能正确地反映季风和降水的信息。

(3) 碳酸盐沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值是不同的, $\delta^{13}\text{C}$ 代表地区性或局部空间尺度, 地表环境的不同, 其沉积点中 CaCO_3 的 $\delta^{13}\text{C}$ 是不一样的, 这取决于洞穴上方的生态环境。洞内滴水丰富, 碳酸盐的

沉积量大,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻或偏负等,这些现象说明地表植被较好,土壤层相对较厚,岩溶表层带具有较好的调蓄能力,反之亦然。

参考文献:

- 李春园,王先彬,陈践发,张同伟. 1995. 黄土沉积物中 ΔC 的同位素组成与古大气二氧化碳浓度估算[J]. 沉积学报. 13(增刊): 171-174
- 林玉石,袁道先,张美良,覃嘉铭,程海,王兆荣,冉景丞. 2004. 洞穴石笋沉积特征研究——以贵州荔波董哥洞4号石笋为例[J]. 地球学报. 25(4): 459-466
- 朴世龙,方精云. 2003. 1982-1999年我国陆地植被活动对气候变化响应的季节差异[J]. 地理学报. 58(1): 119-125
- 谭明,邵雪梅,刘晓宏,蔡炳贵. 2006. 中国近千年石笋—树轮集成温度记录[J]. 气候变化研究进展. 2(3): 113-118
- 王国安,韩家懋. 2001. 中国西北 C_3 植物的碳同位素组成与年降雨量关系初探[J]. 地质科学. 36(4): 494-499
- 王丽霞,李心清,郭兰兰. 2006. 中东亚干旱半干旱区 C_3 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布及其对气候的响应[J]. 第四纪研究. 26(6): 955-961
- 王华,张会领,涂林玲,覃嘉铭,冯玉梅. 2005. 桂林甌皮岩洞穴遗址钙华板 ^{14}C 年代学研究[J]. 地球学报. 26(4): 333-336
- 张美良,林玉石,覃嘉铭. 2001. 桂林地区44ka洞穴石笋碳酸钙(盐) $\delta^{13}\text{C}$ 的同位素组成与大气 CO_2 浓度估算[J]. 地球学报. 22(5): 447-452
- 张东秋,石培礼,张宪洲. 2005. 土壤呼吸主要影响因素的研究进展[J]. 地球科学进展. 20(7): 778-785.
- 张美良,朱晓燕,林玉石,田明中,王华. 2007. 洞穴滴(流)水的沉积和滴水的溶蚀—侵蚀作用[J]. 中国岩溶. 26(4): 326-334.
- CERLING T E. 1984. The stable isotopic composition of soil carbonate and its relationship to climate[J]. Earth Planet Sci. Lett. 71: 229-240
- COPLEN T B, WINOGRAD I J, LANDWEHR J M, RIGGS A C. 1994. 500,000-year stable carbon isotopic record from Devils Hole, Nevada[J]. Nature. 263: 361-365
- DREYBRODT W. 1980. Deposition of calcite from thin films of calcareous solution and the growth of speleothems[J]. Chemical Geology. 29: 89-105
- FRIEDMAN I, O'NEIL J R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest[M]. IN: M. FLEISCHER(Ed.) Data of Geochemistry, 6th Ed., US Geological Survey Professional Paper. 440k.
- GENTY D, BAKER A, MASSAULT M, PROCTOR C, GILMOUR M, BRANCHU EP, HAMELIN B. 2001. Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implications for ^{13}C variations in speleothems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 65(20): 3443-3457
- LI Chun-yuan, WANG Xian-bin, CHEN Jian-fa, ZHANG Tong-wei. 1995. The Carbon isotopic composition of ΔC in Loess sediments and the estimating of CO_2 concentration in paleoatmosphere[J]. Acta Sedimentologica Sinica. 13(Sup): 171-174 (in Chinese with English abstract).
- LI Bin, YUAN Dao-xian, LIN Yu-shi, QIN Jia-ming, ZHANG Mei-liang. 2000. Oxygen and carbon isotopic characteristics of rainwater, drip water and present speleothems in a cave in Guilin area and their environmental meanings[J]. Science in China (D). 43(3): 277-285
- MARFIA A M, KRISHNAMURTHY R V, ATEKWANA E A, PANTON W F. 2004. Isotopic and geochemical evolution of ground and surface waters in a karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America[J]. Applied Geochemistry. 19(6): 937-946
- LIN Yu-shi, YUAN Dao-xian, ZHANG Mei-liang, QIN Jia-ming, CHANG Hai, WANG Zhao-rong, RAN Jing-cheng. 2004. Sedimentary Characteristics of Cave Stalagmite: A Case Study of No.4 Stalagmite in the Dongge Cave of Libo, Guizhou Province[J]. Acta Geoscientia Sinica. 25(4): 459-466 (in Chinese with English abstract).
- MARION GM, INTRONE DS, VAN CLEVE K. 1991. The stable isotope geochemistry of CaCO_3 on the Tanana river floodplain of interior Alaska, U.S.A: Composition and mechanisms of formation[J]. Chemical Geology. 86: 97-110.
- PIAO Shi-long, FANG Jing-yun. 2003. Seasonal changes in vegetation activity response to climate changes in China between 1982 and 1999[J]. Acta Geographica Sinica. 58(1): 119-125 (in Chinese with English abstract).
- TAN Ming, SHAO Xue-mei, LIU Xiao-hong, CAI Bing-gui. 2006. A 1000-year temperature record synthesized by combining stalagmite and tree rings from China[J]. Advances In Climate Change Research. 2(3): 113-118 (in Chinese with English abstract).
- WANG Guo-an, HAN Jia-mao. 2001. Relations between $\delta^{13}\text{C}$ value of C_3 plants in northwestern China and annual precipitation[J]. Chinese Journal Geology. 36(4): 494-499.
- WANG Li-xia, LEE Xin-qing, GUO Lan-lan. 2006. The distribution of $\delta^{13}\text{C}$ value of C_3 plant and its response to climate in arid and semiarid central east Asia[J]. Quaternary Science. 26(6): 955-961 (in Chinese with English abstract).
- WANG Hua, ZHANG Hui-ling, TU Lin-ling, QIN Jia-ming, FENG Yu-mei. 2005. A Study of the ^{14}C Age of Tufa Layer in the Zengpiyan Cave Site of Guilin[J]. Acta Geoscientia Sinica. 25(4): 333-336 (in Chinese with English abstract).
- ZHANG Mei-liang, LIN Yu-shi, QIN Jia-ming. 2001. The $\delta^{13}\text{C}$ isotopic composition of cave stalagmite carbonate and the estimation of the atmospheric CO_2 concentration since 44ka in Guilin area[J]. Acta Geoscientia Sinica. 22(5): 447-452 (in Chinese with English abstract).
- ZHANG Dong-qi, SHI Pei-li, ZHANG Xian-zhou. 2005. Some advance in the main factors controlling soil respiration[J]. Advances in Earth Science. 20(7): 778-785 (in Chinese with English abstract).
- ZHANG Mei-liang, ZHU Xiao-yan, LIN Yu-shi, TIAN Ming-chong, WANG Hua. 2007. Drip water deposits and erosion-dissolution processes by drip water in karst cave[J]. Carsologica Sinica. 26(4): 326-334 (in Chinese with English abstract).
- YUAN Dao-xian, CHENG Hai, EDWARDS R L, DYKOSKI CA, KELLY MJ, ZHANG Mei-liang, QING Jia-ming, LIN Yu-shi, WANG Yong-jin, WU Jian-yin, DORALE JA, AN Zhi-sheng, CAI Yan-jun. 2004. Timing, Duration, and Transitions of the Last Intergracial Asian Monsoon[J]. Science. 304(23): 575-578.