重庆芙蓉洞洞穴沉积物$\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$特征及意义

李廷勇[1)]，李红春[1,2)]，李俊云[1)]，袁道先[1,3)]，王建力[1)]，叶明阳[1)]，
唐亮亮[1)]，沈川洲[4)]，叶成礼[5)]

1）西南大学地理科学学院，重庆，400715；2）成功大学地球科学系，台南，70101；
3）国土资源部岩溶动力学重点实验室，桂林，541004；
4）台湾大学地球科学系，台北，106；5）武隆县风景名胜区管理局，重庆，408500

内容提要：利用重庆芙蓉洞内各种新老沉积物的$\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$以及对洞穴内的滴水、池水和洞外泉水的长期观测结果，发现芙蓉洞内的次生沉积物中氧同位素变化整体一致，处于稳定温度下（16℃）的平衡分馏状态。而且洞内滴水和池水的氧同位素也相当一致，反映了外界大气降水中氧同位素的年平均状态。芙蓉洞内各种沉积物中碳同位素变化范围很大，从0‰～－11‰均有分布。由于芙蓉洞内各种滴水以及池水中溶解无机碳（DIC）的$\delta^{13}C$变化约在－8‰～－11‰，显著偏轻于部分洞穴沉积物中的$\delta^{13}C$。通过研究从洞穴滴水到形成次生化学沉积物这个过程中的可能影响洞穴沉积物中碳同位素变化的因素，例如：洞穴温度、滴水高度和速率、CO_2脱气、生物作用、矿物同质异相转换等，同时参考芙蓉洞内连续生长达34 ka的FR5石笋的碳同位素记录，发现以上可能的影响因素都不能完全解释芙蓉洞内次生沉积物中碳同位素的异常偏重现象。虽然芙蓉洞内广泛存在文石与方解石共存的次生沉积物，但是综合分析表明这些沉积物的氧同位素处于平衡分馏状态，可以用来进行古气候研究。不过在利用石笋碳同位素解释古环境变化时需要慎重，特别是在讨论由文石或文石—方解石混合构成的次生沉积物时。

关键词：重庆芙蓉洞；洞穴沉积物；氧碳稳定同位素；平衡分馏

洞穴石笋以其高精度的U系测年和丰富的代用指标成为古环境信息的良好载体，在晚更新世以来的古气候古环境研究中扮演着重要角色（Fairchild et al.，2006）；利用石笋中丰富的地球化学和物理特征指标，已经建立了不同时段、不同分辨率的古气候记录。这些研究中最常用的替代指标是氧同位素，其次是碳同位素、元素比值（如Mg/Sr、Mg/Ca等）（Roberts et al.，1998；Huang and Fairchild，2001；Fairchild et al.，2000；Hu et al.，2005）、微量元素同位素（如$n(^{87}Sr)/n(^{86}Sr)$，$\delta^{26}Mg$）（Li et al.，2005；Immenhauser et al.，2007）和浓度（如U）（Ayalon et al.，1999；Treble et al.，2003）、生长速率（Baker et al.，1998，2007；谭明等.，2002）、微层发光及灰度（Baker et al.，1996，1999；秦晓光等，1998；Perrette et al.，2000）、分子化石（谢树成等，2005）等。但是随着研究的深入，一些机理性的问题突现出来。针对我国不同地区石笋中的氧碳稳定同位素的气候环境意义进行过诸多讨论，一般认为在受夏季风影响的地区，石笋中氧同位素代表了夏季风强度的变化（李红春等，1997a；谭明等，1997；Yuan et al.，2004；Wang et al.，2001，2005；Dykoski et al.，2005）；碳同位素代表了地表植被的变化（李红春等，1998；Hellstrom et al.，1998；Li et al.，2000；Denniston et al.，2007）。但是这些讨论大多数是基于石笋本身的同位素而言，而较少从洞穴各种沉积物之间的对比进行讨论。而关于文石石笋、文石—方解石混合石笋是否满足氧碳稳定同位素分馏、是否可以用来进行古气候重建也存在诸多争论。此外洞穴沉积物中碳同位素变化的因素复杂，因此利用碳同位素变化讨论古环境的变迁还有很多不确定性。本文利用在重庆芙蓉洞内取得的各种沉积物、基岩以及对滴水、池

注：本文为国家自然科学基金资助项目（编号40672165，40672202）和重庆市科委院士专项（编号2003-7835）以及西南大学博士基金资助项目（编号SWUB2007030）的研究成果。

收稿日期：2008-01-11；改回日期：2008-03-20；责任编辑：章雨旭。

作者简介：李廷勇，男，1978年生，副教授，硕士研究生导师。主要从事第四纪地质学研究。通讯地址：重庆市北碚区天生路2号；电话：023－68254443。Email：cdlty@swu.edu.cn。

水和洞外泉水的长期观测，分析其氧、碳稳定同位素，讨论洞穴沉积物中氧、碳稳定同位素的可能影响因素及其气候环境意义。

1 研究地点

芙蓉洞(29°13′44″N，107°54′13″E)位于重庆市武隆县江口镇芙蓉江东岸，距离芙蓉江与乌江汇合口约 5km。所在地区属大娄山与武陵山褶皱带的岩溶地区，河谷深切，山顶至河面落差大约 1000m。芙蓉洞所在地层为中寒武统灰岩和白云岩；上覆山体坡度大，植被茂密，以小乔木和灌木为主，人口稀少。洞口海拔约 480m，高出河水面约 260m，主洞长约 2700m，宽高多数在 30～50m（朱学稳等，1994）。芙蓉洞洞体规模宏大，洞穴沉积物类型多样，极具旅游和科研价值，于 1994 年 5 月 1 日正式对外开放；2007 年 6 月作为“中国南方喀斯特”的重要组成部分，批准进入世界自然遗产名录。

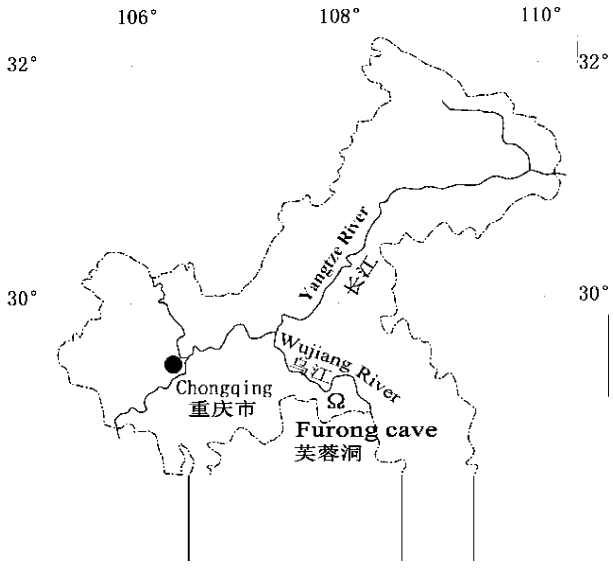

图 1 芙蓉洞地理位置图

Fig. 1 Location of the Furong cave

2 样品采集与测试

为了全面了解芙蓉洞各种沉积物的氧、碳稳定同位素特征及其可能的影响因素，笔者等收集了洞内外的部分基岩样品、洞内的各种最新沉积物样品(鹅管尖部，新生石笋顶部(小刀刮取)，洞穴开发建设过程(1994 年以来)中遗弃的碎石块表面接受的沉积物)、洞穴水池中的晶花、有流水的壁流石表面沉积物、老石笋、老钟乳石等样品。同时取得不同滴水高度下的石笋顶部样品，滴水高度从几十厘米到 20～30m 不等。此外，笔者等在芙蓉洞内距离天然入口约 1000 米深、完全封闭条件下的洞穴大厅附近设立了 1#、2#、3#、4# 四个观测点(图 2)，在洞外设立了 5#、6# 两个泉水观测点。

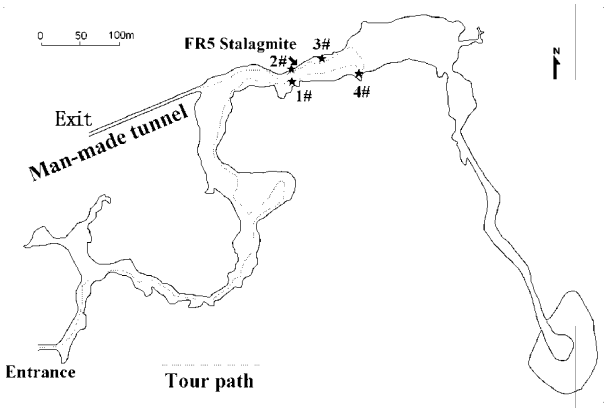

图 2 芙蓉洞洞穴平面图(修改自朱学稳，1994)

Fig. 2 Sketch map of the Furong cave (modified from Zhu Xuewen, 1994)

所有沉积物样品经 60℃烘干除去水分，在西南大学地理科学学院地球化学与同位素实验室利用 Delta V Plus 气体质谱仪完成测试，前处理设备为 KIEL IV 碳酸盐自动进样装置。样品粉末需要量约为 20～50μg，与 100%磷酸在 70℃条件下恒温反应；产生的 CO_2 气体经纯化后通过毛细管进入质谱仪分析。每间隔 5～7 个样品，插入一个 NBS19 国际标准或 NCKU1 实验室标准，以检测仪器稳定性。所有结果以 Vienna Pee Dee Belemnite(V-PDB)标准值给出，氧、碳稳定同位素绝对分析误差分别＜0.2‰和＜0.1‰。

各种水样的氧同位素测试由 Delta V Plus 质谱仪完成，前处理设备为 Gas Bench 在线制样装置，结果以相对于 Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW)标准给出，绝对误差＜0.2‰。各种水样的碳同位素通过 Delta V Plus 质谱仪和 Gas Bench 测试其溶解无机碳(DIC)的碳同位素获得(相对于 V-PDB 标准值，绝对误差＜0.15‰)。测试 DIC 中 $\delta^{13}C$ 的水样在野外取样时加入饱和 $HgCl_2$ 溶液，防止微生物活动引起的同位素分馏。

3 结果与讨论

3.1 芙蓉洞基岩氧碳同位素特征

笔者等在芙蓉洞大厅内收集了 2 个基岩样品，

表 1 芙蓉洞内基岩的$\delta^{18}O$？和$\delta^{13}C$

Table 1 The $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ analysis of host-rock in the Furong cave

样品编号	$\delta^{13}C$ (‰，V-PDB)	$\delta^{18}O$ (‰，V-PDB)	取样地点	说明
FR-B1	−1.52	−9.48	高桥沟泉水旁	基岩
FR-B2	−2.62	−11.46	高桥沟泉下方半山腰	基岩
FR-B3	−1.85	−8.36	高桥沟泉下方公路旁	基岩
FR-B4	−1.69	−9.89	芙蓉洞出口外	基岩
FR-B5	0.07	−10.08	芙蓉洞 2＃观测点	崩落基岩(洞内，FR5 石笋旁边)
FR-B6	0.75	−8.19	芙蓉洞 1＃观测点	崩落基岩

分别在 1＃和 2＃观测点附近，基岩采集自洞底，为洞顶崩落物。根据红外线测距仪测量，洞厅高度约为 30m。在芙蓉洞外取得 4 个基岩样品，其中 3 个在洞外的山上，1 个在洞口出口外。笔者等所采集的基岩样品中$\delta^{18}O$、$\delta^{13}C$有较明显的变化。基岩中$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$变化范围一般在 −8‰ ～ −11.5‰；$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$变化范围为0～−2.6‰（见表 1）。芙蓉洞洞内外基岩的$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$均小于−8‰，而$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$变化基本在 0～−2‰，这对于解释下文中各种次生沉积物的氧碳同位素是很有意义的。

3.2　芙蓉洞滴水、池水氧碳同位素特征

表 2 为芙蓉洞内各种滴水、池水和洞外泉水中 DIC 的$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$以及水的$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$，所有观测点的观测时间均超过一年。其中 1＃滴水点滴水高度约 22m，3＃滴水点滴水高度约 30cm。各滴水点和池水点氧同位素值的标准偏差表明洞穴内各种水样的$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$幅度很小，基本在−7‰左右；$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$变化幅度大约在−8‰～−11‰，并且季节性波动较大。6＃点为洞外泉水点，其氧碳同位素变化幅度均大于洞穴内滴水和池水的变化幅度，说明其对外界环境的变化较敏感。由于芙蓉洞外上覆岩层厚度达到 300～500m，大气降水在岩层中的运移有一个滞后时间，芙蓉洞内滴水并不能反映当季大气降水的同位素状态。但是，洞内各观测点水样与洞外泉水的$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$平均值均在−7‰左右，表明洞内滴水和池水是洞外大气降水的平均状态。

3.3　芙蓉洞现代沉积物氧碳同位素特征

表 3 中的 13 个现代沉积物分析数据表明芙蓉洞内的现代沉积物氧同位素变化幅度不大，而碳同位素则表现出很大差异。各种现代沉积物$\delta^{18}O_{V\text{-}PDV}$平均值为−6.68‰±0.39‰；其中 FR-S1、FR061021-12＃和 FR061021-6＃的$\delta^{18}O_{V\text{-}PDV}$值分别为−7.23‰，−5.86‰和−7.43‰，其他所有样品的$\delta^{18}O_{V\text{-}PDV}$稳定在−6.64‰±0.16‰左右。表明了洞穴内滴水中氧同位素来源的一致性，代表了当地大气降水中的平均氧同位素值。

相对于氧同位素值的一致性，芙蓉洞近代和现代沉积物中的$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$表现出巨大的差异性，变化范围为 0‰～−11.4‰。其中 FR-S1 为 1998 年人工出口隧道(隧道长 180 多米，高 2.5～3m)挖通后，在洞顶沉积下来的现代雪白色沉积物。其他大部分样品为芙蓉洞“辉煌大厅”内的沉积物，洞厅高 20～30m 左右。芙蓉洞内各种近代和现代沉积物中碳同位素如此大幅度的变化范围实属少见。

3.4　芙蓉洞较老沉积物氧碳同位素特征

此外，笔者等还采集部分较老时代的沉积物进行对比分析，重点还是研究各种沉积物中碳同位素的变化(表 3)。样品 FR061021-5＃是 3＃观测点旁边一根长度和直径都约 1m 的崩落物，根据生长特征判断，可能是一较老的钟乳石；而 FR061021-7＃样品取自景点“石花”前方大厅里的一根倒塌石笋的底部，该石笋长约 1.2m，底部直径也接近 1m。这两个较老沉积物的样品中$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$分别为−11.42‰和−8.84‰，远远偏负于芙蓉洞中 FR5 石笋(见下文)的碳同位素值。

表 2 芙蓉洞内外滴水、池水、泉水$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$和$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$

Table 2 The $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ analysis of drop water, pool water and springs in/out the Furong cave

样品编号	$\delta^{13}C$ (‰，V-PDB)	Std Dev	$\delta^{18}O$(‰，V-SMOW)	Std Dev	统计月数	取样地点	说明
1＃	−10.78	1.12	−6.77	0.14	21	1＃滴水观测点	滴水
2＃	−8.28	2.19	−7.06	0.28	21	2＃观测点池水	池水
3＃	−11.17	0.99	−7.02	0.11	16	3＃滴水观测点	滴水
4＃	−7.71	2.02	−7.36	0.11	15	4＃观测点池水	池水
6＃	−10.08	3.03	−7.05	0.53	16	洞外上方 6＃观测点	泉水

注：1＃，2＃样品数据为 2005 年 10 月至 2007 年 6 月的每个月观测值的平均值；3＃样品数据为 2006 年 3 月至 2007 年 6 月的每个月观测值的平均值；4＃样品数据为 2006 年 4 月至 2007 年 6 月的每个月观测值的平均值；6＃样品数据为芙蓉洞外上方泉水 2006 年 3 月至 2007 年 6 月的每个月观测值的平均值。“Std dev”表示各个观测点每个月观测值相对于所有观测月平均值的标准偏差。

表 3 芙蓉洞现代沉积物和较老沉积物的$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$和$\delta^{18}O_{V\text{-}PDV}$

Table 3 The $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ analysis of activing deposits and old deposits in the Furong cave

	样品编号	$\delta^{13}C$ (‰, V-PDB)	$\delta^{18}O$ (‰, V-PDB)	取样地点	说明
现代沉积物	FR-S1	−11.43	−7.23	出口人工隧道内	1998 年后沉积的方解石
	FR061021-1#	−10.03	−6.73	1#滴水点	表面沉积物,滴水高度 22m
	FR061021-2#	−8.55	−6.54	1#滴水点旁 2m 处	石笋表面纯白色沉积物
	FR061021-3#	−8.02	−6.70	1#滴水点左下方 4m 处	碎石表面沉积物
	FR061021-4#	−5.67	−6.80	3#滴水点右边 1m 处	滴水鹅管末端
	FR061021-8#	−4.16	−6.94	距离 FR061021-7	右侧约 6m 处
	FR061021-9#	−7.16	−6.60	"犬牙晶花池"前 10m 处	石笋表面纯白色沉积物,有滴水,滴水高度 37m
	FR061021-12#	−4.2	−5.86	"犬牙晶花池"边壁	现代沉积物,白色,有滴水
	FR-S2	−0.13	−6.38	2#池观测点旁	小石笋现代沉积表面
	FR0510-6	−5.62	−6.56	"火树银花"左侧	96 年后沉积物
	FR0510-7	−1.37	−6.51	"火树银花"	现代沉积晶体
	FR0510-12	−4.22	−6.61	"犬牙晶花"池	方解石晶花
	FR061021-6#	−10.67	−7.43	3#滴水点正下方	石笋顶部齿状沉积物
较老沉积物	FR061021-5#	−11.42	−6.62	3#滴水点左侧	大块崩落(疑似)钟乳石
	FR061021-7#	−8.84	−6.81	"石花"前方大厅里	倒塌石笋底部
	FR061021-10#	−10.05	−9.36	犬牙晶花池中倒塌石笋(长度>5m)顶部	石笋头部断裂,不知去向
	FR061021-11#	0.77	−7.36	同上,石笋底部	同上(接近池水)
	FR061021-13#	−5.36	−5.69	2#观测点左边 3m 处	鹅管,有滞留水,表面疏松,不确定是否为最新的沉积

注:样品 FR0510-6、FR0510-7 和 FR0510-12 的数据由李红春提供。

此外在"犬牙晶花"池中有一巨大的倒塌石笋,其长度约 5m,直径约 1m,石笋顶部已经不知去向。笔者等在此倒塌石笋的残留顶部和底部分别取得样品 FR061021-10 # 和 FR061021-11 #,分析表明其$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$分别为−10.05‰和 0.77‰。这说明芙蓉洞中古老石笋中也存在碳同位素异常偏重的情况。同一石笋中接近 11‰的碳同位素偏重幅度大大超出了已有报道的石笋研究中所记录的碳同位素的变化。综合这些数据可以发现,芙蓉洞的碳同位素偏重和偏轻的情况在近现代和古老的地质时期都同时存在。因此从整体而言,芙蓉洞中(至少是部分)沉积物中碳同位素的变化不完全是对外界植被状况变化的反映。

此外,根据表 3 中 Gas Bench 测定的水中 DIC 的$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$以及表 3 中各种新近次生沉积物中的$\delta^{13}C_{V\text{-}PDV}$的对比,表明大多数近代和现代沉积物中的碳同位素比滴水和池水中的碳同位素偏重 2‰～10‰左右。只有在出口人工隧道中,以及 1#和 3#滴水点现代沉积物的碳同位素与洞内池水和滴水的碳同位素比较接近。此外,"犬牙晶花"池水中的$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$平均值为−7.71‰±2.02‰,而池中的晶花$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$为−4.22‰。

3.6 芙蓉洞氧同位素沉积平衡检验

根据笔者等在芙蓉洞内 1#和 3#观测点放置的自动温度记录仪(每两个小时记一次温度)从 2006 年 10 月到 2007 年 10 月的连续观测结果,芙蓉洞内温度变化稳定在 16.0～16.3℃。如果介质水和现代碳酸盐中的氧同位素是平衡分馏的,那么现代洞穴温度可以根据克雷格方程计算(Craig et al., 1965):

$$t(℃) = 16.9 - 4.2(\delta^{18}O_c - \delta^{18}OO_w) + 0.13(\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_w)^2$$

$\delta^{18}O_c$ 为洞穴现代沉积碳酸盐中$\delta^{18}O$(V-PDB),$\delta^{18}O_w$ 为洞穴滴水的$\delta^{18}O$(V−SMOW)。笔者等取表 3 中的平均值−6.68‰为$\delta^{18}O_c$,取表 3 中 1#和 3#点滴水的平均值−6.90‰为$\delta^{18}O_w$;根据上述公式计算,得到 t=16.02℃。而根据 O'Neil 等人(O'Neil et al., 1969)从无机沉积实验总结的同位素平衡条件下碳酸钙$\delta^{18}O_c$ 与母液$\delta^{18}O_w$ 以及温度的关系式:

$$\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_w = 3.945 - 0.232t\ (℃)$$

计算得出的理论温度为 16.06℃。两个理论方程计算的结果均与笔者等在芙蓉洞的连续温度观测结果非常一致,说明芙蓉洞现代条件下次生碳酸盐和洞穴滴水的氧同位素是处于平衡分馏的。此外,对芙蓉洞内 FR5 石笋较老时期生长部分的 Hendy 检验(Hendy, 1971)也表明,芙蓉洞内石笋处于稳定温度下的平衡分馏状态(Li , 2007a)。

3.6 各种洞穴沉积物中碳同位素变化的可能原因

影响洞穴次生沉积物中碳同位素的原因有很

多，Hendy(1971)用化学方程式和数学模式详细阐述了碳同位素在开放和封闭体系下的平衡分馏过程；李红春等(1997a，1997b，1998)在此基础上针对石笋中碳同位素的影响因素进行了较详细的论述，概括出以下主要影响因素：(1) 土壤 CO_2 的$\delta^{13}C$ 值的变化；(2) 大气 CO_2 浓度的变化；(3)大气 CO_2 的$\delta^{13}C$ 值变化；(4)植被密度的变化；(5)土壤溶液溶解围岩碳酸盐能力的变化；(6)含 CO_2 溶液在溶解 $CaCO_3$时体系封闭条件的变化；以及(7)含饱和 $CaCO_3$ 的渗出水在洞穴中沉淀 $CaCO_3$ 的速度及其受物理化学条件影响的变化。

除此之外，石笋中碳同位素还可能受到以下因素的影响(Li，2007a)：(1)洞穴沉积物的再溶蚀再沉积过程：影响碳同位素的组成及分馏。(2)洞穴温度和湿度变化：蒸发影响碳同位素热力分馏。(3)滴水高度和速率：影响滴水中 CO_2 的脱气过程，进而引起碳同位素动力分馏效应。(4)微生物作用：生物活动引起碳同位素分馏。(5) 矿物重结晶作用：在洞穴环境中，主要是文石向方解石的转化，引起同位素分馏。

虽然 Baker 等在研究英国石笋时也发现过异常偏重的$\delta^{13}C$，并将其可能的原因归结为因蒸发或 CO_2 脱气引起的滴水中碳同位素在石笋与钟乳石之间的分馏、岩溶含水层中的地下水在达到洞穴空间以前就发生了脱气作用、也可能是因为地下水滞留时间过短，使得土壤水与土壤 CO_2 之间未达到同位素平衡(Baker et al.，1997)。但是，由于芙蓉洞滴水和池水中 DIC 的？13C 变化范围为－7.71‰～－11.17‰(表 3)，特别是 1＃和 3＃两个滴水点的$\delta^{13}C$稳定在－11‰左右，相对于芙蓉洞内某些现代沉积物的$\delta^{13}C$而言显著偏轻。因此，对于芙蓉洞内各种沉积物的碳同位素变化，笔者等简化洞外和岩溶水在基岩裂隙中的运移过程所引起的碳同位素的复杂变化，而只讨论从洞穴滴水、池水到洞穴沉积物这一由液态向固态转化过程中的碳同位素变化。

Dever 等(1983)测量了当滴水在石钟乳尖端停留时间增长，会由于 CO_2 逸出增加导致$\delta^{13}C$值增加 2‰。另外蒸发效应对$\delta^{18}O$ 的影响大于对$\delta^{13}C$的影响；而且在快速脱气过程中动力效应引起的$\delta^{18}O$和$\delta^{13}C$的偏重大约是 0.7‰(Wiedner，2004)。这些研究结果都表明 CO_2 脱气对$\delta^{13}C$值的影响是有限的，不能完全解释芙蓉洞次生沉积物中如此大幅度的$\delta^{13}C$偏重。

在最初的研究中，笔者等考虑是否是由于滴水高度的影响，使得碳同位素发生动力分馏。但是测试数据表明这个假设并不完全正确。例如样品 FR-S1 是洞顶沉积物，而 FR061021-6＃样品上方的滴水点只有 30～40cm 高，两者碳同位素都小于－10‰；但是在样品 FR061021-1＃、FR061021-2＃和 FR061021-3＃中，虽然滴水高度在 20m 左右，但是其沉积物中的碳同位素还是在－8‰～－10‰。甚至在滴水高度达 37m 的 FR061021-9＃样品中，碳同位素也为－7.16‰，然而在其他相近滴水高度的样品中，虽然氧同位素值一致，但是碳同位素值波动幅度很大。特别是 FR-S2 样品距离 FR5 石笋仅 1～2m，其碳同位素值也与 FR5 石笋类似，接近 0‰。如果说芙蓉洞近代和现代沉积物中几乎一致的氧同位素值表示了洞穴内滴水中氧同位素值来源的均一性和沉积过程的均一性，那么碳同位素如此大幅度的变化则说明了碳同位素在滴水沉积过程中有多种因素可以引起其分馏，造成碳同位素的不平衡沉积；或者即使平衡沉积后也会受到某些因素的影响而改变。现有数据表明芙蓉洞内次生沉积物的碳同位素与滴水高度没有直接的对应关系，因此滴水高度和速率引起滴水中 CO_2 脱气过程的动力分馏也不是芙蓉洞内次生沉积物中碳同位素变化的主要原因。

此外，洞穴微生物活动会引起沉积物中同位素的分馏，但是具体的机理过程以及引起多大程度的分馏并不清楚。芙蓉洞于 1994 年向公众开放，人类的进入可能会引起洞穴生态环境的改变，造成生物活动的加强；通过生物活动改变洞穴内空气 CO_2 浓度，进而引起洞穴沉积过程的改变。但是根据笔者等对芙蓉洞内生长时段大致为 0～34ka BP 的 FR5 石笋的研究，发现其碳同位素变化范围基本稳定在－2‰～＋2‰，而当时并不存在人类活动的影响。表 4 中样品 FR061021-11＃的碳同位素值也表明这种偏重在较老地质时期一直存在。芙蓉洞内大致同一地质时期的沉积物中，碳同位素变化幅度很大，偏轻与偏重的沉积物同时存在，并且具有这些显著碳同位素差异的沉积物相隔并不远，因此微生物的影响可能也不是造成这种现象的主要原因。但是笔者等的研究至少表明，洞穴沉积物中碳同位素的变化可能在某些情况下，并不能完全记录滴水中的碳同位素的变化，也就不能真实的记录洞穴外的植被变化历史。只有保证洞穴沉积物是处于平衡分馏状态下的沉积，并且在沉积后没有发生明显的二次变化，才可以用来进行古植被的重建。而氧同位素的平衡

与碳同位素的平衡可能并不是同步的。

根据对芙蓉洞 FR5 石笋的矿物 X 衍射分析，该石笋组成矿物主要是文石和文石/方解石的混合体(Li，2007a)。根据野外观察，芙蓉洞内很多沉积物为文石/方解石混合矿物；这与芙蓉洞所处的白云岩、白云质灰岩地层有关(朱学稳，1994)；对芙蓉洞连续两年的观测表明，其滴水、池水的 Mg2＋浓度达 30～40mg/L(Li，2007a)。文石是一种亚稳定状态的矿物，具有向方解石转化的趋势(Morse and Mackenzie，1990；Frisia et al.，2002)。关于碳酸盐同质多相转化的研究以及文石与溶液的同位素平衡分馏研究大多是针对氧同位素进行讨论(Epstein et al.，1953；Tarutani et al.，1969；Behrens et al.，1972；Horibe et al.，1972；Sommer et al.，1978；Schuetze，1980；Grossman et al.，1986；Smyth，1989；Zheng，1991，1993；周根陶等，2001；Kim et al.，2006，2007)，针对碳同位素的研究较少(Kim et al.，2006)。在低温状态下(例如 0～25℃)，从水中沉淀出的文石与母液能达到氧同位素平衡，但是对碳同位素的影响未知(周根陶等，2000)。珊瑚研究表明，在文石向方解石转变过程中，其氧碳稳定同位素比值大体存在一种线性的降低过程(韦刚健等，1998)。然而在洞穴沉积物中，文石向方解石转化的触发机制并不清楚(Frisia et al.，2002；Fairchild，2006)。1969 年 Rubinson 等通过 25℃条件下的实验室研究，理论计算出文石向方解石转化的碳同位素分馏为 0.9‰(Rubinson et al.，1969)。在开放系统中固态碳酸盐中的 13C 富集程度与沉积速率呈反相关，在慢的沉积速率下文石—方解石转化过程中的 13C 分馏估计为－1.4‰；在快速沉积速率情况下这种分馏程度减小，文石相对更富集 13C (Turner，1982)。Dickson 等的研究发现生物成因的文石转化为方解石时，碳同位素基本无变化 (Dickson et al.，1991)。综合已有的关于文石—方解石同质异相的研究结果，可以发现即使在相变过程中碳同位素有一定幅度的变化，但是也解释不了芙蓉洞内几乎同一沉积环境下次生沉积物中碳同位素如此大幅度的差异。

综合已有的研究结果和洞穴监测，芙蓉洞内部分沉积物中碳同位素的异常偏重最可能的原因是岩溶水滞留时间过长以及洞穴微生物的影响。这些推测需要采取对洞内更多点采取“滴水——现代沉积物”形式的“点对点”的研究以及对沉积物进行微生物培养观测的研究来验证。这也是笔者等下一步的研究重点。

4 小结与讨论

通过对芙蓉洞内不同时代的多种次生沉积物的氧、碳稳定同位素分析以及对洞内滴水、池水和洞外泉水的连续观测，发现芙蓉洞内各种近现代次生化学沉积物的氧同位素非常一致，反映了本地年降水中氧同位素的平均状况。而且次生沉积物中的氧同位素与洞穴滴水处于稳定洞穴温度下的平衡分馏状态。芙蓉洞内滴水和池水中 DIC 的δ^{13}C变化范围约为－7.71‰～－11.17‰；而洞穴近现代沉积物中的碳同位素变化范围约为 0～－11.4‰，许多沉积物中的碳同位素相对于滴水和池水中的碳同位素显著偏重。芙蓉洞内连续生长 34ka 的 FR5 石笋碳同位素变化范围大致在－2‰～＋2‰也说明芙蓉洞中次生沉积物中碳同位素的偏重一直存在。综合考虑后，初步认为洞穴温度、滴水高度和速率、CO_2 脱气、微生物作用、矿物同质异相转换等因素都不是芙蓉洞内部分沉积物中碳同位素异常偏重的主要原因。

石笋中碳同位素受到多种因素的影响，使得碳同位素的应用远未达到氧同位素那样的广泛。即使不考虑洞穴滴水中碳同位素来源的影响因素，仅从滴水到洞穴沉积物以及洞穴沉积物形成过后的再次变化过程均可能影响碳同位素的变化。而且石笋中氧同位素与碳同位素的平衡分馏似乎并不完全同步。在芙蓉洞内，根据沉积温度与氧同位素的关系以及利用 Hendy test 对芙蓉洞内的石笋进行检验，均证明其处于氧同位素的平衡沉积状态；但是碳同位素的变化却显得异常。过去的关于文石与方解石的转化研究侧重于氧同位素的讨论，对碳同位素的讨论较少。而且在这种同质异象转化中，氧碳同位素的变化幅度以及二者是否维持相同趋势或相对幅度的变化均还不是很清楚；需要条件实验的验证。如果二者以相同的趋势或相对幅度变化，那么即使是文石或文石——方解石混合构成的石笋氧碳同位素资料也是可以用来定性讨论古气候古环境的趋势变化的。此外，根据对其它洞穴沉积物的研究经验，由纯净方解石构成的石笋中碳同位素变化没有出现由文石——方解石混合构成的石笋中碳同位素的异常偏重情况(Li，2007a，2007b)。

本文并不否认洞穴沉积物中δ^{13}C记录对外界环境变化的响应，特别是对地表植被类型变化的反映。但是，如果不详细研究一个洞穴的次生沉积物中碳

同位素整体变化特征以及碳同位素与洞穴内各种水体的关系，不综合考虑可能造成次生沉积物中碳同位素发生偏差的原因，而简单的利用$\delta^{13}C$变化讨论古环境的变化是欠妥的。因此利用石笋碳同位素讨论古环境的变化尚需慎重，特别是在尚未完全探究清楚影响洞穴沉积物中碳同位素变化的影响因素及具体变化机制的情况下。利用文石或者文石与方解石混合构成的石笋讨论古气候变化更需慎重。不过，芙蓉洞内各种次生沉积物的氧同位素满足同位素平衡分馏条件，可以用来进行古气候重建。

致谢：感谢中国重庆市武隆县风景名胜区管理局、芙蓉洞景区管理处、武隆县气象局等单位对笔者等在芙蓉洞长期观测研究的大力支持。感谢汪永进教授、胡超涌教授、刘再华研究员、张平中教授、张美良研究员、覃嘉铭研究员等在 2007 年 11 月“全国岩溶科技创新大会”学术交流中对本文提出的许多宝贵意见。同时对审稿专家对本文提出的修改意见表示衷心感谢。

参　考　文　献　/　References

李红春，顾德隆，陈文寄，李铁英. 1997. 利用洞穴石笋的$\delta^{18}O$和$\delta^{13}C$重建 3000a 以来北京地区古气候和古环境——石花洞研究系列之三. 地震地质，19(1)：77～86.

李红春，顾德隆，Stott L D，陈文寄，袁道先，李铁英. 1997. 北京石花洞石笋 500 年来的$\delta^{13}C$记录与古气候变化及大气 CO_2 浓度变化的关系. 中国岩溶，16(4)：285～295.

李红春，顾德隆，陈文寄，袁道先，李铁英. 1998. 高分辨率洞穴石笋中稳定同位素应用——北京元大都建立后对森林资源的破坏——$\delta^{13}C$记录. 地质论评，44(5)：456～463.

谭明，刘东生，钟华，秦小光，李红春，赵树森，李铁英，吕金波，鲁向阳. 1997. 季风条件下全新世洞穴碳酸钙稳定同位素气候信息初步研究. 科学通报，42(12)：1302～1306.

秦小光，刘东生，谭明，李铁英，吕金波，丁仲礼，刘嘉麒，聂高众. 1998. 北京石花洞石笋微层灰度变化特征及其气候意义——Ⅰ. 微层显微特征. 中国科学(D 辑)，28(1)：91～96.

谭明，侯居峙，程海. 2002. 定量重建气候历史的石笋年层方法. 第四纪研究，22(3)：209～219.

韦刚健，于津生，桂训唐，虞福基，陈毓蔚，刘德平. 1998. 蚀变珊瑚的氧碳同位素组成的环境意义探讨——以“南永一井”为例. 中国科学(D 辑). 28(5)：448～452.

谢树成，黄俊华，王红梅，易轶，胡超涌，蔡演军，Cheng Hai. 2005. 湖北清江和尚洞石笋脂肪酸的古气候意义. 中国科学(D 辑)，35(3)：246～251.

周根陶，郑永飞. 2000. 文石—水体系氧同位素分馏系数的低温实验研究. 高校地质学报，6(1)：89～105.

周根陶，郑永飞. 2001. 碳酸钙同质多象转变过程中氧同位素分馏的实验研究. 地质学报，75(2)：267～276.

朱学稳. 1994. 芙蓉洞的次生化学沉积物. 中国岩溶，13(4)：357～368.

Ayalon A, Bar-Matthews M, Kaufman A. 1999. Petrography, strontium, barium and uranium concentrations and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as paleoclimatic proxies: Soreq Cave, Israel. The Holocene, 9(6): 715～722.

Baker A, Asrat A, Fairchild I J, Leng M J, Wynn P M, Bryan C, Genty D, Umer M. 2007. Analysis of the climate signal contained within $\delta^{18}O$ and growth rate parameters in two Ethiopian stalagmites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71: 2975～2988.

Baker A, Barnes W L, Smart P L. 1996. Speleothem luminescence intensity and spectral characteristics: Signal calibration and a record of paleovegetation change. Chemical Geology, 130(1): 65～76.

Baker A, Caseldine C J, Gilmour M A, Charman D, Proctor C J, Hawkesworth C J, Phillips N. 1999. Stalagmite luminescence and peat humification records of palaeomoisture for the last 2500 years. Earth and Planetary Science Letters, 165(1): 157～162.

Baker A., Genty D, Dreybrodt W, Barnes W L, Mockler N J, Grapes J. 1998. Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with recent annually laminated samples: Implications from past stalagmite deposition. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(3): 393～404.

Baker A, Ito E, Smart P L, McEwan R F. 1997. Elevated and variable values of 13C in speleothems in a British cave system. Chemical Geology, 136(3): 263～270.

Behrens E W, Land L S. 1972. Subtidal Holocene dolomite, Baffin Bay, Texas. J. Sed. Petrol., 42: 155～161.

Craig H, Gordon L I, Horibe Y. 1965. Isotopic exchange effects in the evaporation of water, I, low temperature results. Journal of Geophysics Research, 68: 5079～ 5087.

Denniston R F, DuPree M, Dorale J A, Asmeron Y, Polyak V J, Carpenter S J. 2007. Episodes of late Holocene aridity recorded by stalagmites from Devil´s icebox cave, central Missouri, USA. Quaternary Research, 68(1): 45～52.

Dever L, Duran R, Fontes J Ch, Vachier P. 1983. Etude pedogenetique et iso top ique des neofo rmations de calcite dans un so l sur craie; caracteristiques et o rigines. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 2079～2090.

Dickson J A D, Smalley P C, Kirkland B L. 1991. Carbon and oxygen isotopes in Pennsylvanian biogenic and abiogenic aragonite (Otero County, New Mexico): A laser microprobe study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(9): 2607～2613.

Dykoski C A, Edwards R L, Cheng H, Yuan DaoXian, Cai Yanjun, Zhang Meiliang, Lin Yushi, Qing Jiaming, An Zisheng, Revenaugh J. 2005. A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge cave, China. Eearth and Planetary Science Letters, 233: 71～86.

Epstein S, Buchsbaum H A, Lowenstam H, Urey H C. 1953. Revised carbonate—water isotopic temperature scale. Geol. Soc. Am. Bull., 64: 1315～1326.

Fairchild I J, Borsato A, Tooth A F, Frisia S, Hawkesworth C J, Huang Yiming, McDermott F, Spiro B. 2000. Controls on trace element (Sr—Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records. Chem. Geol, 166: 255～269.

Fairchild I J, Smith C L, Andy B, Fuller L, Sp? tl, C, Mattey D, McDermott F, EIMF. 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. Earth-Science Reviews 75, 105～153.

Frisia S, Borsato A, Fairchild I J, McDermott F, Selmo E M. 2002. Aragonite—calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics, and carbonate geochemistry. Journal of Sedimentary Research 72, 687～699.

Grossman E L, Ku Telung. 1986. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite. Temperature effects. Chem. Geol., 59: 59～74.

Hellstrom J, Mcculloch M, Stone J. 1998. A detailed 31,000-year record of climate and vegetation change, from the isotope geochemistry of two New Zealand speleothems. Quaternary Research, 50(2): 167～178.

Hendy C H. 1971. The isotopic geochemistry of speleothem: Part 1, the calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. Geochimica et cosmochimica Acta, 35: 801～ 824.

Horibe Y, Oba T. 1972. Temperature scales of aragonite—water and calcite—water systems. Fossils, 23/24: 69～79.

Hu Chaoyong, Huang Junhua, Fang Nianqiao, Xie Shucheng, Henderson G M, Cai Yanjun. 2005. Adsorbed silica in stalagmite carbonate and its relationship to past rainfall. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(9): 2285～2292.

Huang Yiming, Fairchild I J, Borsato A, Frisia S, Cassidy N J, McDermott F, Hawkesworth C J. 2001. Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Etnesto, Italy). Chem. Geol, 175:429～448.

Immenhauser D B, Smeulders G, Kabiri L, Richter D K. 2007. Time series δ26Mg analysis in speleothem calcite: Kinetic versus equilibrium fractionation, comparison with other proxies and implications for palaeoclimate research. Chemical Geology, doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.07.019.

Kim S T, Hillaire-Marcel C, Mucci A. 2006. Mechanisms of equilibrium and kinetic oxygen isotope effects in synthetic aragonite at 25 ℃. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70: 5790～5801.

Kim S T, O'Neil J R, Hillaire-Marcel C, Mucci A. 2007. Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg^{2+} concentration, Geochimica et Cosmochimica Acta, doi: 10.1016/j.gca.2007.04.019

Li Bing, Yuan Daoxian, Qin Jiaming, Lin Yushi, Zhang Meiliang. 2000. Oxygen and carbon isotopic characteristics of rainwater, drip water and present speleothems in a cave in Guilin area, and their environmental meanings. Sci. China (Ser. D), 43(3): 277～285.

Li Hongchun, Ku Telong, You Chenfeng, Cheng Hai, Edwards R L, Ma Zhibang, Tsai W S, Li Mungdar. 2005. $^{87}Sr/^{86}Sr$ and Sr/Ca in speleothems for paleoclimate reconstruction in central China between 70 and 280 kyr ago. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(16): 3933～3947.

Li Tingyong. 2007a. The controlling factors research on the plaleoenvironmental informations in stalagmite and the paleoclimate reconstruction since the last glacial period in Chongqing area. Ph.D. thesis. Southwest University, China.

Li Tingyong, Yuan Daoxian, Li Hongchun, Yang Yan, Wang Jianli, Wang Xinya, Li Junyun, Qin Jiaming, Zhang Meiliang, Lin Yushi. 2007b. High-resolution climate variability of southwest China during 57～70 ka reflected in a stalagmite $\delta^{18}O$ record from Xinya cave. Sci. China (Ser. D), 50(8): 1202～1208.

Morse J W, Mackenzie F T. 1990. Geochemistry of Sedimentary Carbonates. Elsevier, Amsterdam.

O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda J K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. Jour Chem Physics, 30: 5547～5558.

Perrette Y, Delannoy J-J, Bolvin H, Cordonnier M, Destombes J-L, Zhilinskaya E A, Aboukais A. 2000. Comparative study of a stalagmite sample by stratigraphy, laser induced fluorescence spectroscopy, EPR spectrometry and reflectance imaging. Chemical Geology, 16:221～243.

Roberts M S, Smart P L, and Baker A. 1998. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. Earth Planet. Sci. Lett, 154: 237～246.

Rubinson M, Clayton R N. 1969. Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 33 (8): 997～1002.

Schuetze H D. 1980. Isotopenindex-eine inkrementenmethode zur nacherungsweisen berechnung von isotoopenaustauschgewichten zwischen kristallinen substanzen. Chem. Erde., 39: 321～334.

Smyth J R. 1989. Electrostatic characterization of oxygen sites in minerals. Geochim. et Cosmochim. Acta, 53:1100～1110.

Sommer M A, Rye D M. 1978. Oxygen and carbon isotope internal thermometry using benthic calcite and aragonite foraminfera pairs. In: R E Zartman, ed. Short Papers of the Fourth International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology, U.S. Geol. Surv. Open-File Report, 78～701: 408～410.

Tarutani T, Clayton R N, Mayade T K. 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. Geochim. Cosmochim. Acta, 33: 987～996.

Treble P, Shelley J M G, and Chappell J. 2003. Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911～1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. Earth Planet. Sci. Lett, 216: 1～13.

Turner J V. 1982. Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46 (7): 1183～1191.

Wang Yongjing, Cheng Hai, Edwards R L, Zn Zhisheng, Wu Jiangyin, Shen Chuanchou, Dorale J A. 2001. A High-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu cave, China. Science, 294: 2345～2348.

Wang Yongjing, Cheng Hai, Edwards R L, He Yaoqi, Kong Xinggong, Zn Zshisheng, Wu Jiangyin, Kelly M J, Dykoski C A, Li Xiangdong. 2005. The Holocene Asian monsoon: Links to solar changes and north Atlantic climate. Science, 308: 854～857.

Wei Gangjian, Yu Jinsheng, Gui Xuntang, Yu Fuji, Chen Yuwei, Liu Deping. 1998. Paleoclimate implication of oxygen and carbon isotopic composition from diagenesis coral —— Discussion on the data from NY-1 core. Science in China, Ser. D, 41(6): 609～615.

Wiedner E A. 2004. Laborexperimente zur kinetischen fraktionierung stabiler isotope bei der sinterbildung. PhD thesis. University of Heidelberg, Germany.

Yuan Daoxian, Cheng Hai, Edwards R L, Dykoski C A, Kelly M J, Zhang Meiliang, Qing Jiaming, Lin Yushi, Wang Yongjing,

Wu Jiangyin, Dorale J A, An Zhisheng, Cai Yanjun. 2004. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon. Science, 203: 575～578.

Zheng Yongfei. 1991. Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 2299～2307.

Zheng Yongfei. 1993. Oxygen isotope fractionations in SiO2 and Al2SiO5 polymorphs: effect of crystal structure. Eur. J. Mineral., 5: 651～658.

The $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ Features and Their Significances of Speleothems in Furong Cave, Chongqing, China

LI Tingyong[1)], LI Hong-Chun[1,2)], LI Junyun[1)], YUAN Daoxian[1,3)], WANG Jianli[1)], YE Mingyang[1)], TANG Liangliang[1)], SHEN Chuan-Chou[4)], YE Chengli[5)]

1) *School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing*, 400715;

2) *Department of Earth Sciences, Cheng-Kung University, Tainan*, 70101;

3) *Karst Dynamics Laboratory, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin*, 541004;

4) *Department of Geosciences, Taiwan University, Taipei*, 106;

5) *Administration of Scenic and Historic Interest, Wulong County, Chongqing*, 408500

Abstract: We have monitored $\delta^{18}O$ and dissolved inorganic carbon (DIC) $\delta^{13}C$ values of dripwater of Furong Cave, Chongqing, between from Oct., 2005, to June, 2007. We also measured $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ for other cavewaters, surface waters, and carbonate deposits collected from the cave and surrounding area. The data results show that stalagmites in this cave were deposited in oxygen isotopic equilibrium with its parent solution under relatively constant cave temperatures. The $\delta^{18}O$ values of drip waters from different seasons are relatively constant, and the newly deposited carbonates from different sites in the cave are nearly consistent. This means that the drip $\delta^{18}O$ and stalagmite $\delta^{18}O$ reflect the oxygen isotopic composition of weighted annual mean $\delta^{18}O$ of the local rainfall. The $\delta^{13}C$ of these newly deposited carbonates varies from 0‰～−11‰, whereas the DIC $\delta^{13}C$ in drip and pool water varies from −8‰～−11‰. In addition, many stalagmite samples from this cave show strongly enriched $\delta^{13}C$ values, being much heavier than the $\delta^{13}C$ value of drip waters. The authors focus on the influencing factors on the $\delta^{13}C$ of speleothems by discussing all possible variables, such as cave temperature, dripping rate and height, degassing of CO_2, evaporation, biological activity, and polymorphic transformation of aragonite and calcite. However, none of the fore-mentioned factors could explain the anomaly heavy $\delta^{13}C$ of speleothems in Furong Cave. Although it is common that speleothem in Furong Cave contains both aragonite and calcite in different proportions, these speleothems are still in equilibrium fractionation for oxygen isotopes and can be used for reconstruction of paleoclimate. It should be cautious to use the $\delta^{13}C$ as a proxy to interpretation the evolution of paleoenvironment before we clearly understand the controlling factors of $\delta^{13}C$ in a karst dynamic system, especially when speleothems contain aragonite.

Key words: Furong cave; speleothems; oxygen and carbon stable isotopes; equilibrium fractionation