

文章编号:1001-4810(2008)02-0139-06

洞穴水系氢氧同位素监测对 重建古气候样品选择的指示意义

刘子琦¹, 李红春^{1,2}, 熊康宁³, 袁道先¹, 盈 斌³, 徐晓梅⁴, 李俊云¹

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 成功大学地球科学系, 中国 台湾 70101;

3. 贵州师范大学中国南方喀斯特研究院, 贵州 贵阳 550001;

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

摘要:在贵州省中西部地区采集了地表水、织金洞和石将军洞不同年份和季节的洞穴水样进行氢氧同位素分析。结果显示该地区地表水的 δD_{V-SMOW} 和 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 平均值分别为 $-56.15 \pm 2.46\text{‰}$ 和 $-7.96 \pm 0.33\text{‰}$, 而织金洞 1 月、4 月、9 月的水样 δD_{V-SMOW} 和 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 平均值分别是 -53.25‰ 和 -7.96‰ , -59.25‰ 和 -8.24‰ , -56.89‰ 和 -8.21‰ , 无论是旱季还是雨季织金洞大部分洞穴滴水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值都比较接近地表降水的同位素年平均值, 这说明大气降水在不同季节进入洞穴时已经受到充分混合, 它们代表的是年均大气降水同位素加权平均值; 而另一些滴水点(如寿星宫), 由于其地表汇水面积小, 洞厅顶部的包气带很薄, 降雨能很快渗入而使其滴水能敏感地反映出季节性降雨的同位素组成。由此认为, 在重建古气候时对石笋的选用切忌盲目, 选择前必须进行仔细的洞穴水系稳定同位素组成调查。

关键词: 洞穴水系; 氢氧同位素; 季节分辨率; 贵州

中图分类号: P532; P641.3 **文献标识码:** A

洞穴沉积物对重建气候、环境的研究方面已表现出非常大的潜力, 利用石笋 $\delta^{18}O$ 记录重建古气候, 可以反映季风强弱、降雨和温度的变化^[1~10]。石笋和鹅管等洞穴沉积物来自洞穴滴水, 洞穴滴水释放 CO_2 形成碳酸钙沉积^[11, 12]。因此, 测量洞穴滴水 $\delta^{18}O$ 值和洞穴温度, 常常用来判断石笋 $\delta^{18}O$ 是否处于平衡分馏^[2~4, 8, 13, 14], 也是定量重建古气候变化的基础。由于研究时间、经费、设备等客观条件所限, 对于洞穴滴水的稳定同位素值很难进行整年的监测, 许多研究只是利用一次或一季取样的数据来讨论与石笋 $\delta^{18}O$ 值的关系, 甚至很多的石笋 $\delta^{18}O$ 记录重建古气候研究

根本就不做相应洞穴滴水的研究。洞穴滴水同位素对重建古气候研究固然很重要, 但是, 是不是每个滴水点都能用一次或一季取样的数据就能反映年均大气降水的同位素加权平均值? 石笋或鹅管的季节沉积中的 $\delta^{18}O$ 记录能否记录地表水 $\delta^{18}O$ 值的季节变化? 这些问题也是洞穴沉积物气候重建中所应必须解决的问题。作者在对织金洞和石将军洞滴水稳定同位素的监测中, 曾发现一些滴水点的 $\delta^{18}O$ 值不随季节变化, 而也有些滴水点的 $\delta^{18}O$ 值明显随季节变化。本文就这些观察做一些讨论, 旨在对正确选择石笋以及评价石笋记录做出贡献。

基金项目: 国家自然科学基金项目(40672202, 40672165)、贵州省高层次人才科研条件特助经费项目(20040517)、重庆市科委院士专项(CSTC, 2006BC7002)

第一作者简介: 刘子琦(1979-), 女, 2005 年获环境科学硕士学位, 现为岩溶环境学方向博士研究生。一直从事岩溶环境研究。Tel: 023-68254443; E-mail: michelle-lily@163.com.

通讯作者: 李红春(1960-), 男, 教授。E-mail: hli@usc.edu.

收稿日期: 2008-03-31

1 研究区及洞穴概况

安顺—织金地区海拔在 1 200~1 800m 之间,地形地貌以高原丘陵、山地为主,为黔西北高原向黔中丘陵过渡地带,喀斯特发育完全,是省内喀斯特发育最典型的地区。这里的气候受到夏季风(东亚季风和印度季风)的强烈影响,年均降雨量大约 1 400mm,降雨量中 80%来自夏季风降雨。

织金县的织金洞(图1)距县城约 23km,位于峡谷区,海拔约 1 330m,年均温 13.3℃,年均降雨量 1 100mm,基岩为中石炭统和二叠系(C₂+P)碳酸盐岩夹碎屑岩。区内植被以灌木为主,植被覆盖度较高。织金洞总长度约 12km,洞体最宽跨度 175m,一般高 60~100m,洞内相对高差 150 多米,洞内沉积非常丰富,最大的堆积物高达 70m;洞内相对湿度除局部地

点外,均在 95%以上,有大量洞穴滴水,洞内温度常年在 14℃左右。

安顺市的石将军洞海拔 1 240m 左右,发育于三叠系中上统(T₂₋₃)石灰岩、白云岩中。洞穴上部地表植被受到严重破坏,石漠化现象严重。石将军洞内部沉积物保护较好,洞内有丰富的滴水和新生碳酸钙沉积,洞深大于 500m,洞内湿度 90%以上。洞内有滴水及水塘,且旱季不干涸。

2 样品采集

2006 年 1 月、4 月、9 月 3 个季节中,我们采集了织金洞及其地表周边洞穴滴水、池水、地表河水、泉水水样 40 个;石将军洞水样 8 个,其中 2006 年 1 月 4 个,2007 年 10 月 4 个(为相同点重复采样)。采样地点分布位置见图 1。

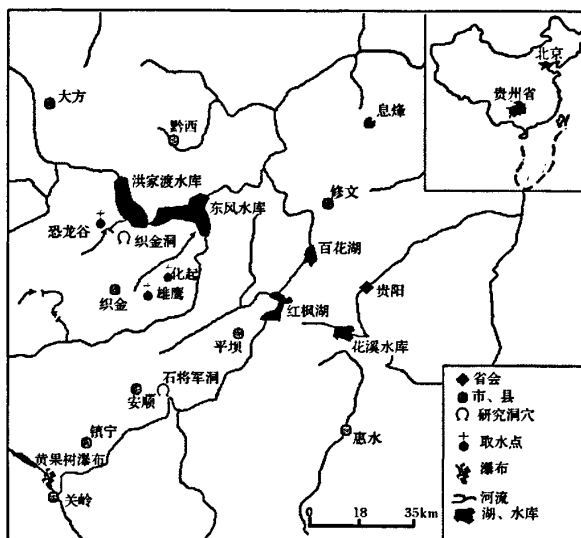


图 1 织金洞、石将军洞位置及附近采样点分布图

Fig. 1 Location of Zhijin cave and sampling sites for waters

所有水样用事先清洗过的 VWR 高密度聚乙烯瓶封装。1 月份的水样送往美国加州大学尔湾分校分析,4 月和 9 月份部分在西南大学地球化学与同位素实验室测试。

3 分析方法

水样的 δD 和 $\delta^{18}O$ 在美国加州大学尔湾分校用 Finnigan Delta XP 质谱仪连接 TC/EA 装置测定,分析样品量为 50 μL ,水样在 1 400℃下加热分解,样品中

的 H 和 O 经过玻璃状炭的还原作用,产生 H₂ 和 CO 气体,由 He 气载带,通过气相色谱柱进行分离,然后经过 Conflo 连续流装置送入质谱仪测得同位素比值。样品与国际标准和实验室工作标准同时测量,由工作标准曲线换算出样品的同位素值。用美国国家标准局标准监测分析状况,并对部分样品进行重复测量, $\delta^{18}O$ 分析的绝对误差大约在 $\pm 0.3\%$, δD 大概在 $\pm 1\%$ 。所有结果相对于 VSMOW 标准报告。同位素值表示为:

$$\delta_{\text{‰}} = (R_{\text{sample}}/R_{\text{std}} - 1) \times 1000$$

$$\text{对 } \delta D, R = {}^2H/{}^1H;$$

对 $\delta^{18}\text{O}$, $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 。

在西南大学地球化学与同位素实验室用连有 Gas Bench I 装置的 Delta V IRMS 分析水样中的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$,分别用 200 μL 加入样品反应管中, δD 为水样与 2% $\text{H}_2 + \text{He}$ 的混合气体,在 25℃ 条件下,以 Pt 棒作为催化剂平衡 40 分钟,产生 H_2 ; $\delta^{18}\text{O}$ 为水样与 2% $\text{CO}_2 + \text{He}$ 的混合气体,在 25℃ 条件下,平衡 18 小时,产生 CO_2 ;产生的 H_2 和 CO_2 在 He 气流的载带下除水

汽后,进入质谱仪进行分析。每 5 个样品放一组有 2 种国际标准和 4 种不同 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的工作标样。样品与国际标准和实验室工作标准同时测量,样品的 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值从标样工作曲线计算出来。同位素值表示为相对于 V-SMOW,样品分析内精度优于 0.2‰,对部分样品进行重复测量,显示分析误差小于 0.5‰。所有结果列于表 1 和表 2。

表1 织金洞及其周围 2006 年 1 月、4 月、9 月洞穴及地表水系 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值
Tab. 1 δD and $\delta^{18}\text{O}$ values for surface and cave waters in Zhijin cave collected in Jan., Apr. and Sept. 2006

样品编号	采样位置	样品类型	δD /V-SMOW	$\delta^{18}\text{O}$ /V-SMOW	采样月份
ZJD-2	织金洞(琵琶宫)	池水	-35.16	-5.43	1月
ZJD-5	织金洞(寿星宫)	滴水	-6.20	-1.74	1月
ZJD-5 R		滴水	-5.92	-2.06	1月
ZJD-6	织金洞(寿星宫)	池水	-6.93	-1.75	1月
ZJD-7	织金洞(灵霄殿)	池水	-52.93	-7.96	1月
ZJD-8	织金洞(广寒宫)	池水	-57.31	-8.39	1月
ZJD-16	织金洞(出口洞厅)	池水	-48.18	-7.24	1月
ZJD-20	织金洞(银雨宫)	滴水	-54.59	-8.24	1月
ZJX-11	织金县普翁乡中心村	田间沟水	-56.10	-7.97	1月
ZJX-13	织金县普翁乡中心村	饮用水	-55.60	-7.98	1月
ZJD-26	织金洞 寿星宫	池水	-29.00	-5.25	4月
ZJD-27	织金洞 寿星宫	池水	-27.09	-3.83	4月
ZJD-28	织金洞 寿星宫	池水	-23.96	-4.15	4月
ZJD-32	织金洞 广寒宫	池水	-62.59	-8.09	4月
ZJD-33	织金洞 广寒宫	池水	-62.38	-8.24	4月
ZJD-34	织金洞 广寒宫	滴水	-54.78	-8.11	4月
ZJD-35	织金洞 十万大山宫	滴水	-57.25	-8.50	4月
ZJD-41	织金洞 迎宾厅	池水	-52.89	-7.84	9月
ZJD-42	织金洞 琵琶宫	池水	-52.91	-7.84	9月
ZJD-43	织金洞 琵琶宫	池水	-49.83	-7.16	9月
ZJD-45	织金洞 寿星宫	池水	-61.97	-8.61	9月
ZJD-46	织金洞 寿星宫	池水	-54.74	-8.05	9月
ZJD-47	织金洞 寿星宫	池水	-54.92	-8.24	9月
ZJD-47+A	织金洞 寿星宫	池水	-60.04	-8.46	9月
ZJD-48	织金洞 寿星宫	池水	-59.53	-8.67	9月
ZJD-49	织金洞 灵霄殿	池水	-58.30	-8.10	9月
ZJD-50	织金洞 广寒宫	池水	-57.48	-8.32	9月
ZJD-51	织金洞 广寒宫	池水	-60.48	-8.67	9月
ZJD-52	织金洞 银雨宫	滴水	-54.88	-8.02	9月
ZJD-53	织金洞 出口通道	滴水	-61.54	-8.75	9月
KL-R	恐龙河	河水	-61.05	-8.46	9月
KL-SP	恐龙河	泉水	-57.98	-8.24	9月
LFG-R	冷饭沟	河水	-55.58	-8.16	9月
XZ-R	新寨河	河水	-55.60	-7.71	9月
XZ-SP-1	织金县 新寨	井水	-54.57	-7.55	9月
XZ-SP-2	织金县 新寨	井水	-52.73	-7.58	9月

注:标记“R”为前者的重复样品。

表2 2006 年 1 月和 2007 年 10 月石将军洞洞穴水 δD 和 $\delta^{18}O$ 值
Tab. 2 δD and $\delta^{18}O$ values for surface and cave waters
in Zhijin cave collected in Jan., Apr. and Sept. 2006

样品编号	样品描述	δD /V-SMOW	$\delta^{18}O$ /V-SMOW	采样月份
SJJ-10	滴水	-54.6	-7.88	2006 年 1 月
SJJ-11	滴水	-56.7	-8.24	2006 年 1 月
SJJ-11-R		-55.8	-8.70	
SJJ-12	滴水	-35.0	-4.79	2006 年 1 月
SJJ-13	滴水	-46.6	-7.01	2006 年 1 月
SJJ-52	滴水	-58.21	-8.69	2007 年 10 月
SJJ-52-R			-8.34	
SJJ-62	滴水	-56.83	-8.07	2007 年 10 月
SJJ-65	滴水	-53.78	-8.04	2007 年 10 月
SJJ-66	滴水	-56.54	-8.27	2007 年 10 月
SJJ-66 R			-8.40	

注:标记“R”为前者的重复样品。

4 分析结果与讨论

表 1 和表 2 列出了各水样的分析结果。表 1 中的样品可以分为两大类:洞穴水(滴水、池水)和地表水。地表水(包括河水、泉水、井水、饮用水)的稳定同位素组成是一个大气降水的混合值,通常代表当地大气降水的多年平均值。由于条件所限,我们没有采集研究地区不同季节的降雨。在讨论中,我们采用贵阳 1988—1993 年的降雨量和降雨的 $\delta^{18}O$ 来评价不同季节的降雨稳定同位素值^[15]。一般来说,许多洞穴池水常年不枯,其稳定同位素值是多年滴水的混合值。但在织金洞,由于旱季滴水速度很慢,洞厅高度大,要接一瓶滴水往往需要很长时间,因此,本研究选择的“池水”是一些浅小的凹坑洞顶滴水残留,它应该基本能够代表当季的滴水。例如,2006 年 1 月、4 月、9 月均采样(即表中的 ZJD-5, ZJD-26, ZJD-45)的织金洞寿星宫样点,4 月份时,滴水极慢,无法当场接到滴水,因此只能用针管汲取凹处积水;而 9 月份时,滴水丰富,所收集的水样应该是雨季的滴水。样品 ZJD-6, ZJD-27, ZJD-47+A 与上述情况相同。

将表 1 中织金洞所有水样的 δD 和 $\delta^{18}O$ 作图(图 2)。从图 2 中可以看出:

(1)所有水样的 δD 和 $\delta^{18}O$ 之间有非常好的线性关系($R^2=0.98$),所有的点都接近全球大气降水线。这说明所有水样都来自大气降水,未经过强烈的蒸发作用。

(2)1 月份的水样 δD 和 $\delta^{18}O$ 值最重的样品分别是采自寿星宫的 ZJD-5 和 ZJD-6,其 δD_{V-SMOW} 和 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 分别为 -6.20‰ 和 -1.74‰ , -6.93‰ 和 -1.75‰ 。这两个样品的 $\delta^{18}O$ 值比同日采自织金洞的其它洞穴水样(如 ZJD-7, ZJD-8, ZJD-16, ZJD

-20)的 $\delta^{18}O$ 值重了大约 $5\text{‰}\sim 6\text{‰}$ (V-SMOW)(表 1)。重复样 ZJD-5R 结果相近,说明不是样品和分析误差问题。

为什么这两个滴水点的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值比其它同时采集的洞穴水偏重这么多?作者从多方面分析了这个问题。我们排除了所有可能影响滴水点的人为(如灯光、注水)和自然因素(如洞风、洞温、洞高),最后认为这两个滴水点的水样可能反映了旱季大气降水的稳定同位素值。从贵阳市 5 年雨水 $\delta^{18}O$ 值来看(IAEA/WMO, 2001),旱季的同位素值通常也可达到这么重的值(图 3)。

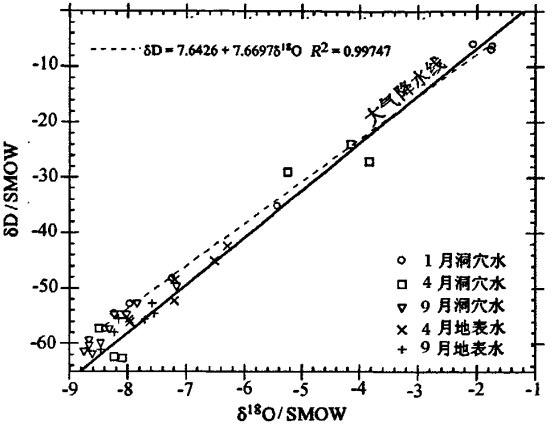


图2 织金洞及附近水样 $\delta D-\delta^{18}O$ 相关图
Fig. 2 The $\delta D-\delta^{18}O$ plot for water samples from
Zhijin cave and surface in the study area

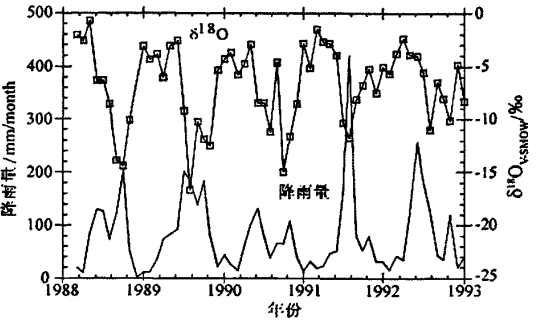


图3 贵阳 5 年降雨量和降雨中 $\delta^{18}O$ 对比图
(来源:IAEA/WMO, 2001^[15])

Fig. 3 The comparison of precipitation $\delta^{18}O$ and
rainfall in Guiyang during 1988—1993

为了了解在这两个点是否存在洞穴水稳定同位素值的季节变化,作者在 4 月和 9 月再次取样,同时在寿星宫增加了一个采样点(不是在原来点上重复取样,表中的 ZJD-28 和 ZJD-48 为新增采样点 4 月和 9 月所采的样品)。从表 1 的数据中可以看出,在 1 月和 4 月寿星宫的三个采样点中,4 月份水样的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值比 1 月的偏轻,但仍然比其它洞厅的水样值偏

重;而9月的值更加偏轻,基本上与其它样品的值相近。在织金洞灵霄殿、广寒宫、银雨宫没有发现这种季节性稳定同位素值的变化。因此,作者认为寿星宫洞穴水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值呈现季节性变化的原因可能是在这个洞厅的顶部汇水面积小,呈漏斗状,雨水在地表没有与其它地表水源混合的条件;加之这个部位的上层包气带厚度比较薄,蓄水能力差,大气降水能很快地渗透到洞内形成滴水。因此,它们能灵敏地反映旱季降雨的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值。而其它滴水点由于地表水的混合作用和较厚的包气带层,只能代表地表水的年平均值。由于我们目前没有整个洞穴包气带层厚度的资料,将来会配合野外地质专家进一步调查证实。上述结果说明,这些滴水点的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值能够反映季节降雨的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值。

除寿星宫外,织金洞琵琶宫的洞穴水的同位素值也存在季节性的变化,如该洞厅9月份水样(ZJD-42,ZJD-43)的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值亦表现出比1月份的ZJD-2偏轻,但变化不如寿星宫那样明显。

如果洞穴滴水稳定同位素值存在季节上的变化,那么,要想得到年平均值,就要考虑不同季节滴水量和不同季节滴水稳定同位素值这两个变化因素,测量不同季节的滴水量和同位素值,才能算出加权平均值。由于测量不同季节的滴水量很困难,我们只选择那些不受季节变化的洞穴水的稳定同位素值来反映地表水的平均值。为此,去掉受季节变化影响的ZJD-5,ZJD-6,ZJD-26,ZJD-27,ZJD-28,ZJD-45,ZJD-47+A,ZJD-48,ZJD-2,织金洞洞穴水的 δD_{V-SMOW} 和 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 范围分别是 $-62.59\text{‰} \sim -48.20\text{‰}$ 和 $-8.75\text{‰} \sim -7.16\text{‰}$,平均值分别为 $-55.98 \pm 3.85\text{‰}$ 和 $-8.09 \pm 0.39\text{‰}$ 。织金洞周围地表水 δD_{V-SMOW} 和 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 分别为 $-61.05\text{‰} \sim -52.73\text{‰}$ 和 $-8.46\text{‰} \sim -7.55\text{‰}$,平均值分别为 $-56.15 \pm 2.46\text{‰}$ 和 $-7.96 \pm 0.33\text{‰}$ 。这些数据表明:

(1) 织金洞的大多数洞穴水 δD 和 $\delta^{18}O$ 值远比雨季的雨水同位素值重,但比旱季的雨水同位素值轻很多,它们的平均值非常接近于地表水的平均值。由此可以认为这些洞穴水样的同位素值代表当地年均大气降水同位素加权平均(一般来说,地表水的平均值即是当地年均大气降水同位素加权平均值,即:(夏季的同位素值乘上降雨量+冬季的同位素值乘上降雨量)/年降雨量。

(2) 1月、4月、9月的 δD_{V-SMOW} 和 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 平均值非常近似,并且也与地表水的年平均值接近,没有季节性变化。可见,这些洞穴滴水无论是旱季还是雨季的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值通常也代表了年均大气降水同位素加权平均。

安顺地区石将军洞设置了4个取样点,分别在

2006年1月和2007年10月两个季节取样。将水样的 δD 和 $\delta^{18}O$ 作图(图4)。从图4可以看出,所有水样的 δD 和 $\delta^{18}O$ 基本都落在大气降水附近,说明滴水来自大气降水,且没有经过明显的蒸发作用。1月份样品的 δD 和 $\delta^{18}O$ 范围为 $-35\text{‰} \sim -56.7\text{‰}$ 和 $-4.79\text{‰} \sim$

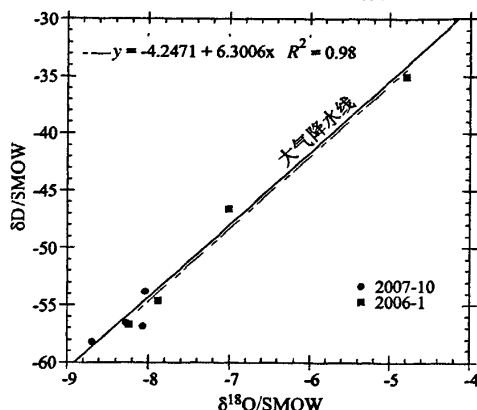


图4 石将军洞不同年份水样 δD 和 $\delta^{18}O$ 的相关图
(2006年1月,2007年10月)

Fig. 4 The δD - $\delta^{18}O$ plot for water samples from Shijiangjun cave (Jan, 2006 and Oct, 2007)

-8.7‰ ;而10月份的样品的 δD 和 $\delta^{18}O$ 范围为 $-53.8\text{‰} \sim -58.21\text{‰}$ 和 $-8.04\text{‰} \sim -8.69\text{‰}$ 。在4个取样点中,有一个滴水点1月份(SJJ-12)的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值明显比10月份(SJJ-65)的值偏重。尽管该洞穴没有更多季节监测的数据,但也可以看出石将军洞的这两个滴水点可能与织金洞寿星宫和琵琶宫的情况相近,也存在同位素的季节性变化现象。

在以往的研究中,大部分学者认为洞穴中的滴水的 $\delta^{18}O$ 反映了年均地表降水的 $\delta^{18}O$ 加权平均值^[1-9, 13, 14],但上述结果表明,洞穴中并不是所有滴水都能反映年均地表降水的 $\delta^{18}O$ 加权平均值。该结果具有特殊意义,因为织金洞寿星宫和琵琶宫这些滴水点的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值能够反映季节降雨的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值,则有可能从这些地点采集的石笋中重建季节尺度的雨水同位素值。不过从另一个方面看,在这些点所采得水样反映的是季节性降雨,短期的取样监测不能获得大气降水的年平均值。这也说明利用石笋重建古气候不能盲目地选择石笋,而应仔细调查洞穴水系的稳定同位素状况。

5 结论

通过对织金洞以及石将军洞不同季节、不同滴水点的水样进行监测,分析其 δD 和 $\delta^{18}O$,得出以下结论:

(1) 织金地区地表水 δD 和 $\delta^{18}O$ 年平均值分别为 -56% 和 -8% (V-SMOW)。采自织金洞灵霄殿、广寒宫、银雨宫洞穴水样的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值没有季节的变化,能够代表年均大气降水同位素加权平均值。

(2) 在洞穴里的某些部位(如织金洞的寿星宫内)滴水点的 δD 和 $\delta^{18}O$ 值有较大幅度的季节性变化,这些点的水样难以获得地表水的年平均值,无法评价洞穴沉积物的同位素平衡分馏。不过,从这些地点采集的石笋有可能重建季节尺度的雨水同位素值。

参考文献

- [1] Ku T L, Li H C. Speleothems as high-resolution paleoenvironment Archives: Records from northeastern China[J]. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Earth and Planetary Sciences)*, 1998, 107: 321-330.
- [2] 李红春,顾德隆,陈文寄,等.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[J]. *地震地质*, 1997, 19(1): 77-86.
- [3] 李红春,顾德隆,Lowell D Scott,等.高分辨率洞穴石笋稳定同位素应用之三 京津地区 500 a 来的气候变化 $\delta^{18}O$ 记录[J]. *中国科学(D 辑)*, 1998, 28(2): 181-186.
- [4] 李红春,顾德隆, D. Paulsen,等.陕南石笋稳定同位素的古气候和古季风信息[J]. *地震地质*, 2000, 22(增刊): 63-78.
- [5] 谭明,刘东生,钟华,等.季风条件下全新世洞穴碳酸盐稳定同位素气候信息初步研究[J]. *科学通报*, 1997, 42(12): 1302-1306.
- [6] 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.
- [7] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. The Holocene Asian Monsoon: Links to Solar Changes and North Atlantic Climate[J]. *Science*, 2005, 308: 854-857.
- [8] Paulsen D E, Li H C, Ku T L. High Resolution Stalagmite Records of Climate Variability in Central China for the last 1300 years[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2005, 22 (5-7): 691-701.
- [9] Yuan D, Cheng H, Edwards R L, et al. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon[J]. *Science*, 2004, 304: 575-578.
- [10] Li H C, Ku T L, You C F, et al. $^{87}Sr/^{86}Sr$ and Sr/Ca in speleothems for paleoclimate reconstruction in Central China between 70 and 280 kyr ago[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 3933-3947.
- [11] 袁道先,刘再华,林玉石,等.中国岩溶动力系统[M].北京:地质出版社,2002.
- [12] 袁道先,刘再华,蒋忠诚,等.碳循环与岩溶地质环境[M].北京:科学出版社,2003.
- [13] 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 paleoclimatic indicators[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1971, 35: 801-824.
- [14] 张平中,陈一萌, K. P. Johnson,等.甘肃武都万象洞滴水与现代石笋同位素的环境意义[J]. *科学通报*, 2004, 49(15): 1529-1531.
- [15] IAEA/WMO. Global Network of Isotopes in Precipitation, The GNIP Database, 2001, [DB/OL]. <http://isohis.iaea.org>.

Implication for sampling paleo-climate indicators by monitoring seasonal variations of δD and $\delta^{18}O$ in cave waters

LIU Zi-qi¹, LI Hong-chun^{1,2}, XIONG Kang-ning³, YUAN Dao-xian¹,
YING Bin³, XU Xiao-mei⁴, LI Jun-yun¹

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

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

3. Institute of South China Karst, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001, China;

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

Abstract: We have analyzed δD and $\delta^{18}O$ in cave waters and surface waters in different seasons around Zhijin and Shijiangjun caves at the central western Guizhou. The average δD_{V-SMOW} and $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ values from Zhijin cave water are $-56.64 \pm 4.10\%$ and $-8.17 \pm 0.42\%$ respectively, whereas surface water δD_{V-SMOW} and $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ yield averages $-56.15 \pm 2.46\%$ and $-7.96 \pm 0.33\%$ respectively. In general, the δD and $\delta^{18}O$ of cave waters are close to the weighted annual mean δD and $\delta^{18}O$ values of meteoritic waters with no significant seasonal variations. However, in both Zhijin and Shijiangjun caves there are some dripping water spots show significantly seasonal variations of δD and $\delta^{18}O$ values with much heavier values during the winter months and close-to-mean meteoritic values during the summer rainy seasons. These dripping spots may have thin ceiling layer or fast running water channel, so that the dripping water can reflect seasonal variation of δD and $\delta^{18}O$ in rains. For these spots, we may retrieve stalagmites for climatic proxy at seasonal resolution scales. However, one should beware that a short time monitoring of stable isotopes in the dripping water on these spots could not provide an annual mean.

Key words: cave water; δD and $\delta^{18}O$; seasonal resolution; Guizhou