

中国季风区石笋氧同位素的应用

李茂霞

浙江师范大学地理与环境科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2025年2月5日; 录用日期: 2025年2月28日; 发布日期: 2025年3月10日

摘要

石笋与其他古气候载体相比, 其分布范围广, 时间跨度大, 形成后受外界环境干扰小, 有丰富的代用指标。石笋中最常用的代用指标是氧同位素($\delta^{18}\text{O}$), 但目前关于氧同位素的气候意义仍存在不同观点, 为了更深入地了解这一古气候研究的重要指标, 本文就氧同位素的地球化学意义及其在中国季风区洞穴沉积物中的应用进行梳理和简要介绍, 以期深化对这一古气候研究重要指标的认识。

关键词

氧同位素, 地球化学, 洞穴沉积物, 古气候

The Application of Stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ in Monsoonal China

Maoxia Li

College of Geography and Environmental Sciences, Zhejiang Normal University,
Jinhua Zhejiang

Received: Feb. 5th, 2025; accepted: Feb. 28th, 2025; published: Mar. 10th, 2025

Abstract

Stalagmites have the advantages of wide distribution, long-time span, well-preserved after formation, and various proxy indicators compared with other paleoclimate proxies. The widely applied proxy in stalagmites is oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}$), though there are many debates about its significance. In order to deepen the understanding of this important paleoclimate indicator, this paper lists the geochemical significance of oxygen isotope and briefly introduces its application in cave sediments within the region of monsoonal China.

Keywords

Oxygen Isotope, Geochemistry, Cave Sediments, Paleoclimate

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氧是一些造岩矿物的重要组成部分,矿物中的氧同位素包含了岩石形成条件等重要信息,如氧化物、硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐类等,因而成为各种岩石的重要研究工具。石笋是溶洞次生化学沉积物,蕴藏着丰富的古气候、古环境信息,是研究古环境、古气候的重要载体。石笋常用指标包括氧同位素、碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)、微量元素比值(Mg/Ca , Sr/Ca , Ba/Ca)、纹层厚度、灰度以及磁学性质等,其中应用最为广泛的指标是氧同位素。然而,尽管氧同位素是石笋研究中应用最早的代用指标之一,但关于石笋氧同位素的气候意义仍存在一定的争议,特别是在中国季风区内。因此,其具体的气候指示意义仍需进一步的研究和探讨。本文从地球化学的角度对氧同位素的分馏机制和原理进行简要介绍,同时通过列举一些研究成果来总结石笋氧同位素在中国季风区的气候环境意义,希望能深化对石笋氧同位素的认识。

2. 氧同位素的地球化学意义

氧是地球上最丰富的元素,它存在于气态、液态和固态化合物中,大部分化合物在一定的温度条件下保持稳定,氧以其独特的同位素记录着地球环境的演变[1]。Hoefs [1]总结到,氧同位素的组成用 δ 符号表示,包括 3 种稳定同位素,分别为 ^{16}O (99.757 %)、 ^{17}O (0.038 %)、 ^{18}O (0.205 %)。某些物理及化学过程,例如蒸发和化学反应,以及生物过程诸如光合效应、呼吸作用和细菌活动、硫酸盐还原反应等,无法实现反应物与生成物间同位素的平衡交换,此现象被称作同位素动力学分馏[2]。蒸发过程中, H 比 D 轻, ^{16}O 比 ^{18}O 轻, H 和 ^{16}O 更容易进入水蒸气中, D 和 ^{18}O 富集在液体中。冷凝过程中, D 和 ^{18}O 则优先冷凝成雨滴,水蒸气中的 H 和 ^{16}O 富集,从而使 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 逐渐负偏。当同位素比值在不同物质或物相间保持恒定,即表明达到了同位素平衡分馏状态,也就是同位素平衡。由于平衡分馏仅与温度相关,因此也被称为热力学分馏。固、液相物质之间氢氧同位素交换最典型的是水/岩反应。水/岩交换反应的速度和分馏程度主要受温度的控制,在低温下,地下水与围岩接触,而氢氧同位素的交换速度较慢,一般难以达到平衡;高温时,水分子内氢和氧的原子键被破坏,同位素交换反应加快,分馏系数趋近于 1,即接近同位素平衡状态,因而不产生分馏。在水蒸气和液体水的分馏过程中,温度越高, D 和 ^{18}O 的分馏系数越低,越接近平衡状态[2]。

3. 石笋中的氧同位素

石笋是洞穴次生碳酸盐沉积物之一,其形成是多种表生系统过程共同作用的结果,包括大气降水、洞穴上方植被与土壤、岩溶渗流水等,且与大气水循环、地表生物地球化学作用、岩溶水文过程等紧密相关[3]。来自洞顶的滴水因 CO_2 溢出或水分蒸发,滴水中碳酸钙过饱和析出,慢慢沉积在滴水点地面,最终形成石笋。石笋作为古气候研究的重要载体之一,可应用的古气候代用指标丰富,目前应用最广泛的是石笋氧同位素。石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值以 $(R_{\text{样}} - R_{\text{标}}) \times 1000\text{‰}$ ($R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) 给出,测试标准采用 VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite)。

在脱气速度缓慢且无蒸发的条件下, 洞穴碳酸钙的稳定同位素在滴水热力学平衡状态下沉积而成, 这表明固液相间轻、重同位素的分馏仅受温度因素的控制[4]。判断石笋是否在同位素平衡分馏的条件下沉积, 一般采用 Hendy 准则, 该准则包括两个限定条件: 在相同沉积层位采集的样品, $\delta^{18}\text{O}$ 值波动较小, 几乎呈稳定状态, 沿生长轴向外侧无同位素富集现象发生。另外, 石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 之间具有极低的相关性, 或无相关性[5]。但同位素的组成受洞穴、地表、海洋各个系统不同阶段的影响, 如洞穴温度效应、雨量效应等。Dorale 等[6]从取样精度和氧碳同位素均响应于气候环境变化方面对 Hendy 检验提出质疑, 认为对同一区域相同/不同洞穴的石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 进行重现性检验是验证石笋在平衡分馏条件下沉积更为可靠的方法。目前, 大部分研究判断石笋在平衡分馏条件下沉积主要依靠 Hendy 准则和重现性检验两种方法。

4. 中国季风区石笋氧同位素的气候意义

石笋氧同位素研究的最初目的是探讨地表温度的变化, 我国早期的研究也大多遵循这一思路。在福建宁化天鹅洞[7]、北京石花洞[8]、南京葫芦洞[9]等石笋研究中, 就将石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 作为温度变化的指标。李红春等人[8]提出, 石笋中的 $\delta^{18}\text{O}$ 低值指示较寒冷的气候, 而高值则反映较温暖的气候, Paulsen 等[10]也支持这一观点。根据同位素分馏原理, 较低的温度下, 水汽中较重的氧同位素更容易凝结, 因此, 降水 $\delta^{18}\text{O}$ 通常随着温度升高而增大。但在南京葫芦洞石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的解释中, 却将较低的石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值与 $\delta^{13}\text{C}$ 指示的较温暖的气候相联系, 反映了暖干冷湿的水热配置[9]。最近的研究表明, 华北地区的降水 $\delta^{18}\text{O}$ 在不同季节主控因素有所差异。在非季风季节, 降水 $\delta^{18}\text{O}$ 主要受到温度效应影响; 在夏季风季节, 降水 $\delta^{18}\text{O}$ 则受水汽源变化和上游对流过程的影响[11]。由于石笋氧同位素受到多种因素的综合影响, 且解释为温度效应时未能与全球气候变化联系起来, 因此, 很少将其直接解释为温度变化。

Wang 等[12]在《Science》中提出中国季风区的石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 变化可能反映夏季风强度的观点后, 越来越多的学者将目光投向石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 和大气环流的研究。该研究指出: 葫芦洞石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 指示了冬夏季风降水比例的变迁, 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏高, 反映冬季降水占比增大; 反之, 则表明冬季降水比例减少。Yuan 等[13]在董歌洞石笋的研究中认为: 雨水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化, 与水汽团从源头至目的地途中凝结降水所消耗的水汽比例紧密相关, 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 继承了大气降水的信息。随后, Wang 等[14]明确指出, 董哥洞石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化记录了降水量与夏季风强度的变化, 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏重表明降水量减少且夏季风强度有所减弱。Cheng 等[15]对此提出, 石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是夏季风强度或夏季风降水量的指标, 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的轻重变化特征可以反映东亚夏季风的强弱变化, 季风减弱, 大气降水中的水汽主要来源于较近海区, 而水汽的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏重; 夏季风增强时, 水汽的 $\delta^{18}\text{O}$ 偏轻, 石笋保留了水汽变化的“印记”, 故石笋氧同位素值与夏季风强度呈负相关关系。在轨道-千年尺度上, 中国季风区石笋氧同位素的变化趋势广泛一致, 表明石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 确实指示亚洲夏季风整体强度, 以及相关的亚洲夏季风降水量[15]-[17]。但在百年到更短的时间尺度上, 由于中国季风区降水的空间不均一性, 石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 是否能解释为夏季风降水量仍值得讨论。由于碳同位素、微量元素和灰度等指标对水文气候的敏感性, 解释氧同位素气候意义时, 常常综合此类指标。当季风减弱, 降水减少时, 区域水文环境相对干旱, 于是通过植被覆盖率、微生物活动、PCP 作用等过程影响到石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值[18][19]。另外, 部分研究还利用当地器测的大气降水氧同位素资料 and 开展洞穴监测工作, 进而佐证石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的气候意义。石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 反映夏季风强度以及与之相关的季风降水亦得到许多研究的支持[16][20]-[22]。

诚然, 也有学者质疑中国季风区石笋氧同位素反映季风强度和降水量的观点, 一些研究指出, 中国季风区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化并非主要受降水量和夏季风强度的影响。例如, Maher 等[23][24]提出, 全新世中国季风区石笋中的 $\delta^{18}\text{O}$ 反映的夏季风气候变化, 与包括黄土-古土壤系列在内的其他地质记录所显示的夏季风气候变化之间存在矛盾。并认为水汽源区的变化影响中国季风区石笋氧同位素序列的变化。当北半球夏季辐射增强时, 印度洋水汽对降水的贡献显著增加, 从而使得中国季风区石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏低;

反之,中国季风区石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 值则偏重。通过对中国季风区多个石笋记录进行同区和异区的对比,并基于不同水汽来源的相对贡献变化,谭明[25]提出,短时间尺度(10~100年),中国季风区雨水和石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 变化的主要驱动因素,是大气环流系统变动所导致的西南季风(远距离水汽来源,带来的雨水 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对偏低)与东南季风(近距离水汽来源,带来的雨水 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对偏高)强度之间的相对变化。随后,谭明[26]进一步指出,东南季风与西南季风的相对变化均与厄尔尼诺-南方涛动(ENSO)有密切联系,在年际-百年时间尺度上,ENSO 控制着季风区降水 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化。另一种水汽来源的解释是,北大西洋海冰范围的扩张致使北半球温度下降,同时削弱了印度季风,使得印度降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏高,因此输入到中国的水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 值也随之偏高。中国石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值反映的是印度季风的强度变化,而非东亚季风[27]。近年来,一些研究指出中国东南地区的石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 值与 ENSO 有关,ENSO 相位变化会改变夏季风降水和非夏季风降水比例,从而影响石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 变化[28][29]。

总体而言,目前石笋氧同位素的气候意义尚存争议,影响石笋氧同位素变化的因素较复杂。在轨道-千年尺度上,石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 主要受大尺度的季风环流以及相应的降水量的影响,并且降水量的变化常常间接导致其他石笋代用指标如 $\delta^{13}\text{C}$ 、微量元素和石笋灰度等的变化。此外,水汽源区亦是石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 千年尺度变化的关键因子,ENSO 对石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响则体现在短时间尺度上调节西南季风和东南季风的相对强度,以及降水的空间分布格局。因此,石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化受到多种因素影响,常需要结合区域的气候背景以及氧同位素在不同时间尺度的变化进行讨论。在中国石笋研究领域,关于石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 解读的争议,体现了科学界对石笋古气候研究的重视、关注与支持,同时也推动了石笋古气候研究的发展。

5. 结语

本文对氧同位素的地球化学意义和分馏机制进行了简要介绍,并阐述了中国季风区内石笋氧同位素的指示意义。中国季风区内的石笋氧同位素与季风强度、降水和水汽源地密切相关,综合来讲,石笋氧同位素受到大尺度的季风环流影响。在不同时间尺度上,石笋氧同位素变化的控制因素有所差别,长时间尺度上主要受到季风强度、降水量和水汽源区的影响,在短时间尺度上则受到 ENSO 的调控。因此,石笋古气候研究工作需要探索更多新的石笋指标,并结合新的古气候代用指标以全面理解古气候和古环境的演变,不断完善石笋氧同位素的水文气候学意义。同时,开展长期的洞穴环境监测工作,以期深化对石笋生长过程中影响因素的认识,增强石笋解释的可靠性。最后,将石笋氧同位素及其反映的气候信息与全球气候系统,特别是气候变化的驱动机制联系起来,从不同驱动机制的角度认识气候变化的内在联系。

参考文献

- [1] Hoefs, J. (2015) Stable Isotope Geochemistry. Springer International Publishing.
- [2] 储雪蕾. 现代地球化学-稳定同位素地球化学[EB/OL]. <https://max.book118.com/html/2020/0322/6003200131002151.shtml>, 2025-02-05.
- [3] 程海, 张海伟, 赵景耀, 等. 中国石笋古气候研究的回顾与展望[J]. 中国科学: 地球科学, 2019, 49(10): 1565-1589.
- [4] 章程, 袁道先. 洞穴滴石石笋与陆地古环境记录研究进展[J]. 地球科学进展, 2001, 16(3): 374-381.
- [5] Hendy, C.H. (1971) 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **35**, 801-824. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90127-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90127-x)
- [6] Dorale, J.A. and Liu, Z. (2009) Limitations of Hendy Test Criteria in Judging the Paleoclimatic Suitability of Speleothems and the Need for Replication. *Journal of Cave and Karst Studies the National Speleological Society Bulletin*, **71**, 73-80.
- [7] 洪阿实, 彭子成, 李平, 等. 福建宁化天鹅洞石笋晚第四纪同位素古温度研究[J]. 地球化学, 1995(2): 138-145.
- [8] 李红春, 顾德隆, Lowel, D.S., 等. 高分辨率洞穴石笋稳定同位素应用之一——京津地区 500a 来的气候变化—— $\delta^{18}\text{O}$ 记录[J]. 中国科学(D 辑:地球科学), 1998(2): 181-186.

- [9] 吴江滢, 汪永进, 程海, 等. 南京汤山石笋高分辨率氧-碳同位素记录对气候事件的快速响应[J]. 科学通报, 2001, 46(15): 1307-1311.
- [10] Paulsen, D.E., Li, H. and Ku, T. (2003) Climate Variability in Central China over the Last 1270 Years Revealed by High-Resolution Stalagmite Records. *Quaternary Science Reviews*, **22**, 691-701. [https://doi.org/10.1016/s0277-3791\(02\)00240-8](https://doi.org/10.1016/s0277-3791(02)00240-8)
- [11] Lin, F., Zhang, Q., Sinha, A., Wang, Z., Axelsson, J., Chen, L., *et al.* (2024) Seasonal to Decadal Variations of Precipitation Oxygen Isotopes in Northern China Linked to the Moisture Source. *NPJ Climate and Atmospheric Science*, **7**, Article No. 14. <https://doi.org/10.1038/s41612-024-00564-x>
- [12] Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C., *et al.* (2001) A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science*, **294**, 2345-2348. <https://doi.org/10.1126/science.1064618>
- [13] Yuan, D., Cheng, H., Edwards, R.L., Dykoski, C.A., Kelly, M.J., Zhang, M., *et al.* (2004) Timing, Duration, and Transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon. *Science*, **304**, 575-578. <https://doi.org/10.1126/science.1091220>
- [14] Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., He, Y., Kong, X., An, Z., *et al.* (2005) The Holocene Asian Monsoon: Links to Solar Changes and North Atlantic Climate. *Science*, **308**, 854-857. <https://doi.org/10.1126/science.1106296>
- [15] Cheng, H., Edwards, R.L., Broecker, W.S., Denton, G.H., Kong, X., Wang, Y., *et al.* (2009) Ice Age Terminations. *Science*, **326**, 248-252. <https://doi.org/10.1126/science.1177840>
- [16] Cheng, H., Edwards, R.L., Sinha, A., Spötl, C., Yi, L., Chen, S., *et al.* (2016) The Asian Monsoon over the Past 640,000 Years and Ice Age Terminations. *Nature*, **534**, 640-646. <https://doi.org/10.1038/nature18591>
- [17] Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., *et al.* (2008) Millennial- and Orbital-Scale Changes in the East Asian Monsoon over the Past 224,000 Years. *Nature*, **451**, 1090-1093. <https://doi.org/10.1038/nature06692>
- [18] Wang, T., Li, D., Cheng, X., Lan, J., Edwards, R.L., Cheng, H., *et al.* (2022) Hydroclimatic Changes in South-Central China during the 4.2 Ka Event and Their Potential Impacts on the Development of Neolithic Culture. *Quaternary Research*, **109**, 39-52. <https://doi.org/10.1017/qua.2022.11>
- [19] Li, T., Huang, C., Tian, L., Suarez, M. and Gao, Y. (2018) Variation of $\Delta 13c$ in Plant-Soil-Cave Systems in Karst Regions with Different Degrees of Rocky Desertification in Southwest China. *Journal of Cave and Karst Studies*, **80**, 212-228. <https://doi.org/10.4311/2018es0107>
- [20] Zhang, P., Cheng, H., Edwards, R.L., Chen, F., Wang, Y., Yang, X., *et al.* (2008) A Test of Climate, Sun, and Culture Relationships from an 1810-Year Chinese Cave Record. *Science*, **322**, 940-942. <https://doi.org/10.1126/science.1163965>
- [21] Li, T., Xiao, S., Shen, C., Zhang, J., Chen, C., Cheng, H., *et al.* (2021) Little Ice Age Climate Changes in Southwest China from a Stalagmite $\delta^{18}O$ Record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **562**, Article ID: 110167. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.110167>
- [22] Dong, J., Shen, C., Kong, X., Wang, H. and Jiang, X. (2015) Reconciliation of Hydroclimate Sequences from the Chinese Loess Plateau and Low-Latitude East Asian Summer Monsoon Regions over the Past 14,500years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **435**, 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.06.013>
- [23] Maher, B.A. (2008) Holocene Variability of the East Asian Summer Monsoon from Chinese Cave Records: A Re-Assessment. *The Holocene*, **18**, 861-866. <https://doi.org/10.1177/0959683608095569>
- [24] Maher, B.A. and Thompson, R. (2012) Oxygen Isotopes from Chinese Caves: Records Not of Monsoon Rainfall but of Circulation Regime. *Journal of Quaternary Science*, **27**, 615-624. <https://doi.org/10.1002/jqs.2553>
- [25] 谭明. 环流效应: 中国季风区石笋氧同位素短尺度变化的气候意义——古气候记录与现代气候研究的一次对话[J]. 第四纪研究, 2009, 29(5): 851-862.
- [26] 谭明. 近千年气候格局的环流背景: ENSO 态的不确定性分析与再重建[J]. 中国科学: 地球科学, 2016, 46(5): 657-673.
- [27] Pausata, F.S.R., Battisti, D.S., Nisancioglu, K.H. and Bitz, C.M. (2011) Chinese Stalagmite $\Delta 18o$ Controlled by Changes in the Indian Monsoon during a Simulated Heinrich Event. *Nature Geoscience*, **4**, 474-480. <https://doi.org/10.1038/ngeo1169>
- [28] Zhang, H., Cheng, H., Cai, Y., Spötl, C., Sinha, A., Kathayat, G., *et al.* (2020) Effect of Precipitation Seasonality on Annual Oxygen Isotopic Composition in the Area of Spring Persistent Rain in Southeastern China and Its Paleoclimatic Implication. *Climate of the Past*, **16**, 211-225. <https://doi.org/10.5194/cp-16-211-2020>
- [29] Zhang, H., Cheng, H., Spötl, C., Cai, Y., Sinha, A., Tan, L., *et al.* (2018) A 200-Year Annually Laminated Stalagmite Record of Precipitation Seasonality in Southeastern China and Its Linkages to ENSO and PDO. *Scientific Reports*, **8**, Article No. 12344. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30112-6>