

织金洞土壤渗透水—洞穴滴水元素的时空变化特征

张结^{1,2}, 周忠发^{1,2}, 潘艳喜^{1,2}, 曹明达^{1,2}, 张绍云^{1,2}, 张强^{1,2}

(1. 贵州师范大学喀斯特研究院, 贵阳 550001; 2. 国家喀斯特石漠化防治工程技术研究中心, 贵阳 550001)

摘要:通过对织金洞上覆岩溶泉水、土壤渗透水和洞穴滴水水化学特征的系统监测和分析,得出:在织金洞岩溶系统中,土壤渗透水、岩溶泉水和洞穴滴水元素在一年内的变化范围不一,且各主要元素均呈现有明显的季节变化特征;在3类水中, Ca^{2+} 平均浓度为洞穴滴水>洞顶泉水>土壤渗透水, Mg^{2+} , Sr^{2+} 平均浓度大致是洞穴滴水>土壤渗透水>洞顶泉水,说明岩溶系统中各元素的变化可能是其他各种要素综合作用的结果; Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值的变化及其相关性,反映了其受到来源、水岩相互作用时间和方解石的优先沉积(PCP过程)等机制影响的一致性,故而其比值能反映外界气候的干湿变化。洞穴上覆的水—土、水—岩作用过程,控制了各滴水点滴水化学组成的变化。滴水点的运移路径,时间和环境条件等对降水响应的程度存在差异,因此在利用洞穴次生化学沉积物元素地球化学特征来反映洞外环境变化时,需综合考虑各元素在水—土—岩中的分布和迁移特征及其与环境因素的相互关系。

关键词:土壤渗透水; 洞穴滴水; 元素; 织金洞

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2017)04-0355-07

Spatiotemporal Variation Characteristics and Environmental Significance of Soil Water Infiltration and Elements in Water Drip in Zhijin Cave

ZHANG Jie^{1,2}, ZHOU Zhongfa^{1,2}, PAN Yanxi^{1,2},
CAO Mingda^{1,2}, Zhang Shaoyun^{1,2}, ZHANG Qiang^{1,2}

(1. School of Karst Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. State Engineering Technology Center of Karst Rock Desertification Rehabilitation, Guiyang 550001, China)

Abstract: The chemical characteristics of the karst spring water, soil water seepage and cave drip water in Zhijin cave were systematically monitored and analyzed. The results showed that in the karst system of Zhijin cave, the change range of soil water, karst spring water and cave drip water element in one year varied, and the main elements presented the obvious seasonal variation characteristics; in the three types of water, the average concentration of Ca^{2+} decreased in the sequence: cave drip water > cave spring > soil infiltrating water, the average concentrations of Sr^{2+} , Mg^{2+} decreased in the order: cave drip water > soil infiltration water > cave spring water, indicating that the changes in all the elements in the karst system may be the result of a variety of other factors; the change of Mg/Ca and Sr/Ca ratios and their correlation reflected the consistent effects of the source, water rock interaction time, and preferentially deposited calcite, therefore this ratio can reflect the change of wet and dry weather outside; the water-soil, water-rock interaction processes in the cave controlled the change of the chemical composition of the drip water. The migration path, the time and the environmental condition of the drip point had different responses to the precipitation. Therefore, when speleothem element geochemical characteristics are used to reflect the changes in the cave environment, it is necessary to comprehensively consider the elements in the water-soil-rock distribution and migration characteristics and their relationships with environmental factors.

Keywords: soil water infiltration; cave drip; element; Zhijin Cave

洞穴水的微量元素变化是研究气候变化的重要替代指标^[1-2]。当大气降水进入洞穴上覆土壤和基岩节理或裂隙时,在运移过程中经过水—土、水—岩作用使岩溶水中各种元素的浓度具有明显差异。且区域、气候条件和土壤环境中土壤类型的不同,则导致土壤渗透水和洞穴滴水地球化学循环过程存在差异,因而其元素及其比值与当地气候之间的关系并不是简单的对应。表明洞穴系统中各元素的运移是一个复杂耦合的过程,因此需要进一步系统地对洞顶土壤水和洞穴滴水的时空变化进行系统的研究,以更好的理清其元素的运移变化的情况。关于织金洞的研究,刘子琦等对其地表水和洞穴水的 δD 、 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值的变化,探讨了洞穴沉积物 $\delta^{13}C$ 可以作为重建古气候的重要依据^[3]。文章对洞内滴水环境和洞顶上覆土壤环境的监测和分析,通过研究和分析土壤渗透水和表层岩溶泉水及其洞穴滴水水化学特征,探讨洞穴系统中元素的变化和信息传递过程及其对洞外气候相应的指示意义。

1 研究区概况

研究区位于贵州省织金县东北($26^{\circ}38'31''$ — $26^{\circ}52'35''N$, $105^{\circ}44'42''$ — $106^{\circ}11'38''E$),区内地势西南高东北低,凤凰山为最高峰。研究区属亚热带高原气候,多年平均气温 $14.1^{\circ}C$ 最热月平均气温 $22.5^{\circ}C$,最冷月平均气温 $4^{\circ}C$ 。多年平均降水量在 $1\,400\sim1\,500\,mm$ 。冬无严寒,夏无酷暑,无霜期长,雨量充沛是本地区主要的气候特征。研究区水体可分为地表水和地下水,属长江水系上游,地表主要河流有绮结河、三甲河和新寨河等河流,地下水以地下河出口及泉、井的方式出露,多属管道裂隙水。

织金洞原名打鸡洞,发育于三叠系下统夜郎组(T_1y)黄椿坝段(T_1y^2)灰岩地层中,厚 $210\,m$, T_1y^2 下部为灰色薄—中厚层含泥质亮晶砂屑灰岩,中、上部为灰色厚层—块状鲕粒亮晶灰岩。洞口有三条断层经过,洞穴发育在单斜岩层中,明显受 $NE68^{\circ}\angle 80^{\circ}$ 和 $SE79^{\circ}$ 两组优选节理裂隙的控制^[4-5]。织金洞是一个大体呈网格状分布并顺岩层倾向发育的单层溶洞系统,其中开放洞段 $6.6\,km$,洞内高、宽均在 $60\sim100\,m$,总面积 70 余万 m^2 ,共形成 11 个大厅 47 个小厅堂,洞内次生化学沉积物景观极其丰富,如菌状、塔状、松球状、盔状等石笋及卷曲石、月奶石、边石坝等洞穴沉积物,有“溶洞之王”之称^[6-7]。

2 研究方法

2.1 样品采集

为全面了解织金洞上覆土壤渗透水和滴水的元素

地球化学特征及其在土壤、基岩以及洞穴运移过程中的变化规律,分别对土壤渗透水、洞顶泉水和洞穴滴水进行采样。在织金洞上方山体设置 1 个泉水点(QS),每月并在各土壤点土壤剖面— $35\,cm$ 处分别埋设收集装置采取土壤渗透水,编号为SW1[#]、SW2[#]、SW3[#]、SW4[#]和SW5[#],在 2015 年 3 月和 8 月分别各采 1 次。洞内布设有 3 个滴水点,编号分别为DS1[#]、DS2[#]、DS3[#]。且泉水和洞内滴水均是每月采集 1 次,总共 12 次。

2.2 样品处理方法

所有样品均用两个 $50\,ml$ 聚乙烯瓶收集,其中一瓶加入两滴硝酸,以保持离子活性。且在现场用秒表测量滴率,并在现场用酸碱测试盒测试水样中的 Ca^{2+} 。室内试验分析在中科院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室测定完成。其中阴离子采用美国Dionex公司生产的ICS90型离子色谱仪测定, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 采用美国Varian公司生产的VISA MPX型电感耦合等离子体—光发射光谱仪测定,同时土壤 CO_2 监测选用LSBX系列便携式检测警报仪,检测精度为 $\leq 300\,ppm$,线性误差为 $\leq 100\,ppm$,响应时间 ≤ 20 秒。对洞穴上覆土壤监测点按不同深度进行监测。监测数据主要通过PHREEQC,Origin 8.6和SPSS 19.0等软件进行分析。

3 结果与分析

3.1 土壤渗透水

由表1可知,土壤渗透水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度范围分别为 $30\sim140\,mg/L$ 和 $2.26\sim5.97\,mg/L$,平均值分别为 $80.89\,mg/L$ 和 $4.64\,mg/L$ 。由此可知土壤渗透水中 Ca^{2+} 是明显的优势离子。通过图1,SW1[#]、SW2[#]和SW3[#]土壤渗透水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度 3 月(旱季)明显高于 8 月(雨季),这主要是由于 8 月降水较多,稀释效应作用明显,因而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度低,并且雨季 Mg^{2+} 减少可能还与雨季植物对其吸收密切相关。而 3 月处于旱季,降水较少,水—土作用时间长,因而携带有较多的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 入渗进入土壤水收集装置中。而在点SW4[#]、5[#]处 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 则正好相反,表现为雨季高于旱季,这主要是由于这两个监测点正好处于沟谷边的坡脚部位,并且沟谷两侧均是裸露的灰岩,当降水增多时,沟谷两侧的岩溶水大量汇入谷底,携带一定量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,虽然仍然存在稀释效应,但已被其所掩盖。并且从图1,还可以明显的看出,SW4[#]、5[#]处土壤中本身的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度较低。总之,不同的监测点, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度还受到土壤厚度、水量大小以及土壤结构差异引起的土壤水运移速度的影响,即土壤中水—土作用时间的影响。

表 1 织金洞土壤水、泉水和洞穴滴水的地球化学元素组成

编号	类型	采样时间	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺ /Ca ²⁺
SW1 [#]	土壤水	2015-03—2015-08	92.00	4.96	0.345	16.20	0.054
SW2 [#]	土壤水	2015-03—2015-08	111.00	5.65	0.553	24.86	0.051
SW3 [#]	土壤水	2015-03—2015-08	60.00	4.85	0.434	19.50	0.081
SW4 [#]	土壤水	2015-03—2015-08	71.00	2.86	0.295	15.57	0.040
SW5 [#]	土壤水	2015-03—2015-08	60.00	5.14	0.543	16.07	0.086
QS	山顶泉水	2015-01—2015-12	86.20	1.40	0.180	18.33	0.021
DS1 [#]	洞穴滴水	2015-01—2015-12	96.50	3.37	0.460	33.24	0.035
DS2 [#]	洞穴滴水	2015-01—2015-12	68.00	4.13	0.490	16.36	0.006
DS3 [#]	洞穴滴水	2015-01—2015-12	107.30	2.78	0.422	35.66	0.026

注:离子单位为 mg/L,比值为无量纲。

土壤渗透水中的 Sr²⁺ 离子浓度范围在 0.21~0.64 mg/L,平均浓度为 0.42 mg/L。且雨季 Sr²⁺ 离子浓度明显高于旱季,可能是因为雨季降水多,导致土壤水在土壤表层上下扰动,同时由于 Sr 元素相对稳定,因而经过扰动,使其在此期间大量下渗进入下部土壤且产生富集,而 3 月份由于长时间降水少,Sr²⁺ 运移的速度较慢,因而不能快速富集。另外不同土壤点土壤渗透水中 Sr²⁺ 浓度亦有明显的差异。如雨季最低值出现在 SW4[#],由于 SW4[#] 位于沟谷坡脚处,因而雨季降水快速经过此处,直接垂直下渗进入土壤,使水—土作用时间缩短,加上稀释效应的影响,Sr²⁺ 浓度较低。而旱季 Sr²⁺ 浓度最低值则位于 SW3[#] 和 4[#],这主要

是由于土壤环境中 Sr²⁺ 较低而导致的。

土壤渗透水中的 SO₄²⁻ 离子浓度值变化范围较大,在 3.56~46.17 mg/L,平均浓度为 19.81 mg/L。SO₄²⁻ 离子浓度的季节变化与 Sr²⁺ 相反,表现为雨季浓度低(11.10 mg/L),旱季浓度高(32.62 mg/L)因为大气降雨中的 SO₄²⁻ 离子雨季含量较低,旱季较高。不同的土壤点渗透水中 SO₄²⁻ 离子含量差异较大,如 SW5[#] 点 SO₄²⁻ 离子在旱雨季,明显高于其他监测点。这与土壤环境中元素含量高低直接影响土壤渗透水元素含量有密切关系,且是土壤渗透水中 SO₄²⁻ 的主要来源,即土壤理化性质及生物化学过程的差异导致各土壤点 SO₄²⁻ 浓度不同。

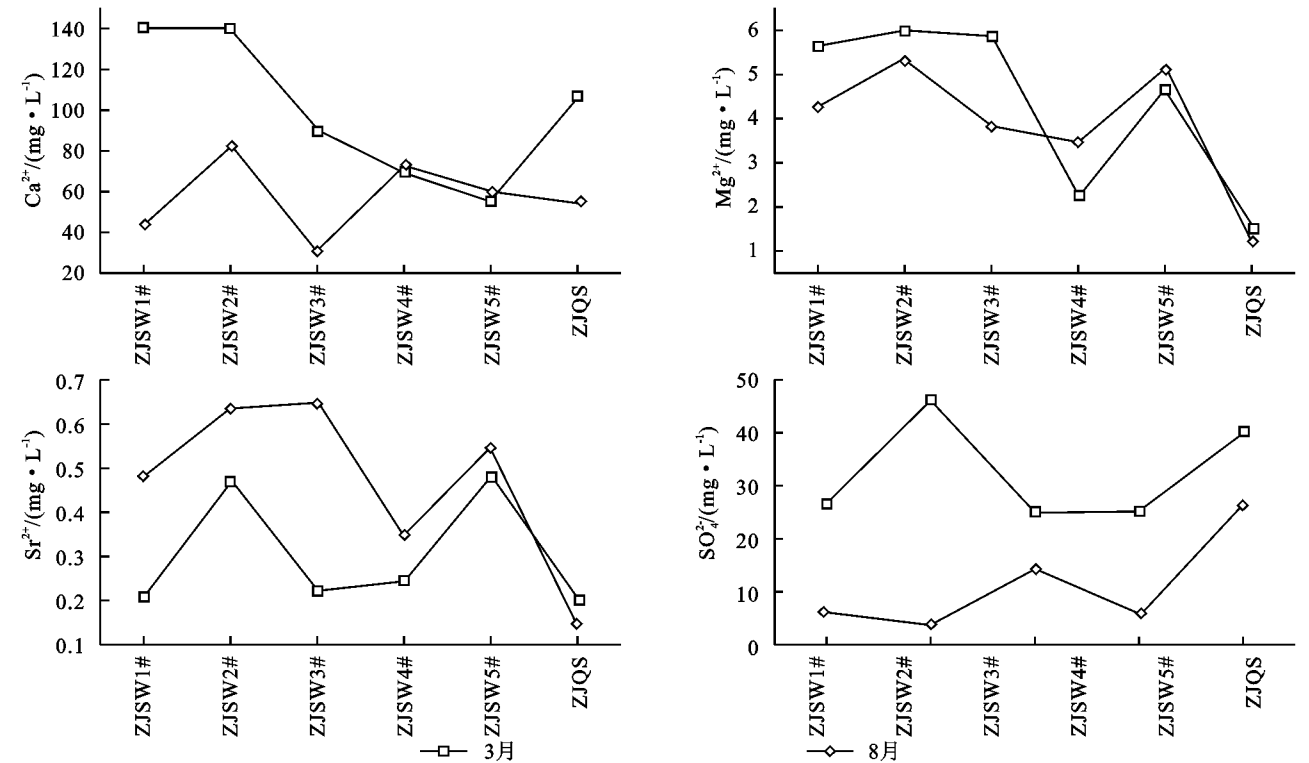


图 1 3 月和 8 月土壤渗透水各元素浓度变化

3.2 山顶岩溶泉水

山顶岩溶泉水发育于岩—土界面或岩石裂隙中,具有一定补给面积的岩溶地下水的输出,且在其出露

前有较充分的时间和空间与基岩作用,携带着大量碳酸组分。洞顶泉水点中 Ca²⁺,Mg²⁺,Sr²⁺ 和 SO₄²⁻ 浓度范围为 52~176 mg/L,1.07~1.71 mg/L,0.14~

0.29 mg/L 和 5.17~27.42 mg/L; 平均浓度分别为 86.2 mg/L, 1.4 mg/L, 0.18 mg/L 和 18.33 mg/L (见图 2)。并且各监测点均表现出旱季浓度高, 雨季浓度低的特点。在各监测点中只有 SW5[#] 位于泉点上部, 山顶泉水 Ca^{2+} 明显高于 SW5[#], 这是因土壤 CO_2 浓度夏季明显高于冬季(图 2), 因而对土壤中碎屑岩和基岩的溶蚀作用明显增强, 所以土壤渗透水在形成泉水前, 溶解了大量的基岩。而 Mg^{2+} , Sr^{2+} 则正好相反, 这可能是由于植物根部部分吸收 Mg^{2+} , 使其淋滤进入基岩或基岩裂隙的含量减少, 其次, 由于 Sr 元素相对较重, 在运移的过程中速度较慢且运移量较小, 从而导致岩溶泉水 Mg^{2+} , Sr^{2+} 含量较低。另外山顶泉水 SO_4^{2-} 浓度与土壤渗透水中 SO_4^{2-} 浓度相当, 这是由于泉水具有一定的补给面积, 因而其 SO_4^{2-} 的来源相对较广, 同时由于土壤渗透水中含有大量的 CO_2 , 具有对基岩明显的溶蚀能力, 因而携带有相当的 SO_4^{2-} 进入岩溶泉水。

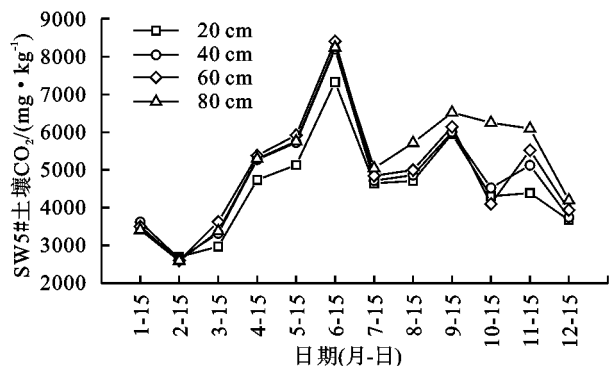


图 2 SW5[#] 不同深度土壤 CO_2 浓度变化

3.3 洞穴滴水

织金洞中 3 个滴水点 Ca^{2+} 离子浓度分别为: DS1[#] 70~110 mg/L, DS2[#] 85~128 mg/L, DS3[#] 70~113 mg/L。在季节变化上 Ca^{2+} 浓度变化总体上呈现出雨季高且变幅较小, 旱季低且变幅较大的特点(图 3)。虽然雨季降水较多, 对土壤和基岩的快速淋滤作用明显, 但是雨季由于洞顶上覆植被和土壤微生物的活动强烈, 产生有机酸的同时还会释放出大量的 CO_2 , 对土壤碎屑岩和基岩进行强烈的侵蚀和溶蚀, 同时方解石比白云石更容易溶解于水, 当降水量增加, 土壤入渗的渗流水在土壤和基岩中的滞留时间减少, 有利于方解石的溶解, 滴水中 Ca^{2+} 相应增高。而旱季, 土壤 CO_2 浓度显著降低, 水-岩相互作用的溶蚀-侵蚀作用大大减弱, 当降水量减少, 渗流水与基岩作用时间增长, 土壤或基岩裂隙中 CO_2 分压(PCO_2)发生变化, 导致渗流水 CO_2 脱气作用增强, 使 Ca^{2+} 优先沉积, 相应地 Ca^{2+} 浓度降低。在空间变化上, 不同滴水点 Ca^{2+} 浓度变化不一, 表现为 $\text{DS1}^{\#} > \text{DS2}^{\#} > \text{DS3}^{\#}$, 从滴率上看 DS1[#]、2[#] 和 3[#] 滴率分别为 10.5, 16.4, 139.7 滴/min, 可以看

出滴率大小对滴水离子含量的影响。同时滴水 3[#] Ca^{2+} 浓度异常偏高, 这主要受岩溶水的活塞效应的影响, 使冬春季存储的含有大量离子的岩溶水在强降水的作用下, 将“老水”推入运移通道而致。另外滴距、滴水点和洞顶上覆土壤及基岩的性质也对滴水元素浓度的变化有着重要的影响。

洞内滴水点中 Mg^{2+} 变化范围: DS1[#] 1.22~8.03 mg/L, DS2[#] 0.68~4.37 mg/L, DS3[#] 0.54~4.06 mg/L; Sr^{2+} 变化范围: DS1[#] 0.25~0.97 mg/L, DS2[#] 0.08~0.98 mg/L, DS3[#] 0.14~0.52 mg/L。在季节变化上 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 离子浓度变化基本一致, 均呈现出雨季低且变幅小, 旱季高且变幅大的特点(图 3)。且从 1 月—8 月 Sr^{2+} 离子浓度变化相对平稳, 而 Mg^{2+} 则在 3 月份之后波动相对较小, 且均处于低值。由于雨季降水较多, 其稀释效应比较明显, 同时洞顶上覆植被覆盖程度较好, 因而对土壤中 Mg^{2+} 吸收较多, 而 Sr^{2+} 则基本不吸收, 因此 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 离子浓度在雨季均较低, 而旱季由于当地降水减少, 导致织金洞上覆基岩中的岩溶水运移速度变慢, 岩溶水的滞留时间变长, 基岩中 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 持续溶解, 浓度增加。同时滴水中 Mg^{2+} 浓度均值比土壤渗透水浓度低(表 2), 可见滴水中可能均来自土壤渗透水。而 Sr^{2+} 则相反, 说明水中的 Sr^{2+} 可能来自于土壤和碳酸盐岩的溶解。其次在空间上, Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 含量总体上是 $\text{DS2}^{\#} > \text{DS1}^{\#} > \text{DS3}^{\#}$ (表 2), 主要是 DS2[#] 滴率相对较慢, 单位滴水中所含 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 较多, 而 DS3[#] 则滴速快, Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 被稀释, 因而浓度较低。DS2[#] 介于两者之间。

SO_4^{2-} 变化范围: DS1[#] 26.57~46.54 mg/L, DS2[#] 23.03~51.55 mg/L 和 DS3[#] 19.96~51.9 mg/L。各滴水点 SO_4^{2-} 浓度季节变化不明显, 各月份 SO_4^{2-} 浓度呈现明显的波动(图 3), 表现为前半年(38.55 mg/L)明显高于后半年(29.29 mg/L)。Dail 等研究了土壤对硫酸盐的吸附作用, 结果显示大气降水携带的 SO_4^{2-} 进入土壤后, 很快被土壤固定, 并转化为土壤硫^[8]。此外动植物死亡后的分解作用或细菌转化等也会在土壤中产生硫累积效应^[9]。而洞穴不同滴水点中 SO_4^{2-} 含量的不同主要是由于滴水来自土壤中 SO_4^{2-} 含量不同, 同时滴水中 SO_4^{2-} 含量明显高于土壤渗透水, 说明滴水中 SO_4^{2-} 除了一部分来自土壤外, 还有一部分来自岩溶水对基岩的溶蚀。总之, 滴水中 SO_4^{2-} 浓度的变化主要是由补给水在蓄水层的滞留时间, 滴水运移路径的差异等引起的。空间上滴水的 SO_4^{2-} 平均浓度为 $\text{DS3}^{\#} > \text{DS1}^{\#} > \text{DS2}^{\#}$, 因此可以看出 DS3[#] 处 SO_4^{2-} 来源相对丰富, 并且其稀释效应被掩盖, 因而其含量较高, 而 DS1[#] 为裂隙

水,但由于其滴水补给量较低,说明 SO_4^{2-} 来源相对较小,DS2# 由于其滴率小并且稳定,说明其与洞顶上

覆岩溶水交换少,可能在基岩中存在一储水结构,使其滴率稳定,因而其 SO_4^{2-} 含量明显较低。

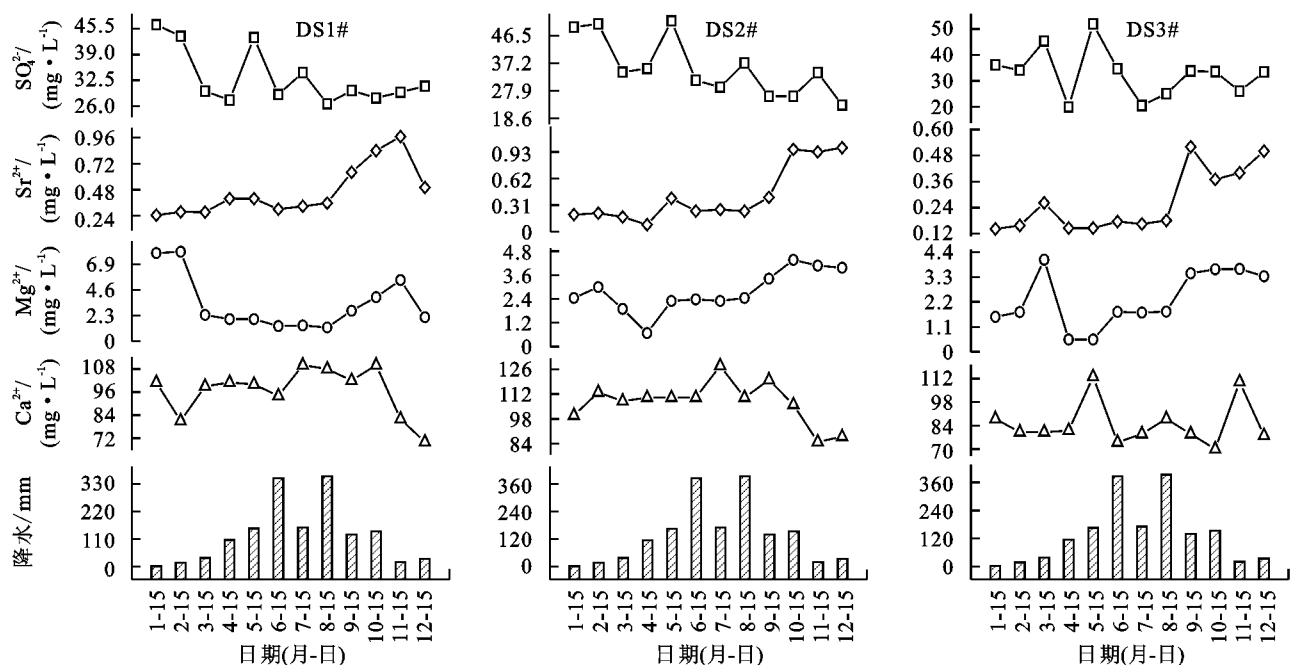


图3 DS1#、DS2#和DS3#处各元素浓度时空变化

3.4 土壤渗透水、岩溶泉水和洞穴滴水之间的关系

洞穴滴水元素的变化与其上覆土壤和基岩的组分、方解石和白云石溶蚀速率的差异、岩溶水的运移路径及其对基岩的溶解能力和土壤中碳酸盐岩的溶解、水—土—岩相互作用的时间和当地气候等因素有关。

织金洞 Ca^{2+} 平均浓度为洞穴滴水 > 洞顶泉水 > 土壤渗透水,从中可知洞穴滴水和洞顶泉水中化学元素的来源并不仅仅来自洞顶上覆土壤,还可能来自岩溶水对洞顶基岩的溶解和淋滤。并且取决于岩溶水运移路径、溶解基岩能力和水—岩作用时间等因素的影响^[10],尤其是滴水中的 Ca^{2+} 浓度变化指示一定程度的稀释效应的发生或者其升高与土壤生物来源有关,由于岩溶系统中的变化还会因其他作用的发生而受到综合影响,所以织金洞雨季 Ca^{2+} 含量季节性变化不是很明显,主要可能与洞顶上覆土层厚度、土壤 CO_2 浓度和渗流水在土壤及基岩中的滞留时间以及当地的气候(降水和气温)有密切的关系。 Mg^{2+} , Sr^{2+} 平均浓度大致是洞穴滴水 > 土壤渗透水 > 洞顶泉水,尤其是洞顶泉水远低于滴水和渗透水,由此可知洞穴滴水 Mg^{2+} , Sr^{2+} 除了土壤来源外,还有其他来源,如对基岩的溶解与淋滤。但是洞顶泉水 Mg^{2+} , Sr^{2+} 则主要来自于土壤的溶解和淋滤,这可能是由于泉点海拔位置较高,基岩厚度较小,渗流水进入土壤中,经过短时间的的水岩作用直接进入泉水中。

不同岩溶水的 SO_4^{2-} 浓度及其变化差异显著,其中泉水中 SO_4^{2-} 浓度最高(56.33 mg/L),其次是滴水

(28.42 mg/L),最低为土壤渗透水(18.44 mg/L),在泉水与滴水中相似的浓度分布说明土壤和基岩是其重要来源。同时织金县是一产煤大县,在此过程中含硫粉尘进入大气,在大气降水的携带下进入土壤后,被快速固定并转化为土壤有机态硫,同时对土壤的淋溶作用加强,加大了 SO_4^{2-} 的浓度。洞穴水在雨季过后开始整体呈现缓慢下降的趋势,说明土壤和基岩中潜在的蓄水层可能作为洞穴滴水的来源,使得雨季优先流消失过后,洞穴水 SO_4^{2-} 浓度仍能在偏高浓度水平维持一段时间。因此织金洞各滴水中 SO_4^{2-} 的空间差异是对土壤渗透水含量变化较大的继承,并受到土壤中物理、化学和生物等过程的控制。

3.5 滴水中元素比值变化及其环境意义

石笋碳酸盐中 Mg/Ca 比值与洞穴温度成正比,因而可以用石笋中 Mg/Ca 比值进行古温度重建^[11-12]。Roberts 等^[13]对苏格兰北部一全新世石笋的 Mg/Ca 比值进行研究发现 Mg/Ca 比值在年内的变化很可能由季节性温度变化所引起。近年来随着研究的深入,一些研究者认为滴水中 Mg/Ca 比值的变化主要取决于干湿气候条件的变化^[14]。

见图4,3个滴水点 Mg/Ca 具有明显的季节性变化且显示了明显的一致性变化趋势,表现为旱季较高而雨季较低,这与其他区域的研究结果一致^[14-15]。洞穴滴水中 Mg/Ca 比值变化主要受水岩接触时间长短的影响,干旱季节水分滞留时间长, Ca^{2+} 在水流到达洞穴前优先沉积(即 PCP 过程),而 Mg^{2+} 则由于晶格能比 Ca^{2+}

低^[16],同时由于方解石与白云石的溶解速率不同,达到方解石饱和状态时,白云石还能够继续溶解,使溶液中 Mg^{2+} 含量增加。从而导致滴水中 Mg/Ca 比值升高,而雨季由于降水较多,且土壤 CO_2 浓度也增高,使渗流水对土壤和基岩产生溶蚀的同时稀释效应也存在,从而使滴水中 Ca^{2+} 浓度较高,相应地 Mg/Ca 比值降低,因此岩溶水中 Mg/Ca 比值可能受降水影响,且与降水的变化趋势相反,即 Mg/Ca 比值增加,表明降水减少, Mg/Ca 比值降低,表明降水增多^[17]。因此 Mg/Ca 可以反映较特殊的降水事件。

Sr/Ca 比值季节变化也显示出一致的变化趋势

(见图 4),表现为在相对暖湿的气候条件下 Sr/Ca 相对较低,在相对冷干条件下 Sr/Ca 相对较高,且在1—8月份变化相对平稳,之后迅速上升。这与川东北楼房洞研究的结果相一致^[18]。这可能反映了来自大气粉尘的碳酸盐组分和水岩相互作用对这一地区水体 Sr/Ca 比值的重要影响^[19-20],同时 Sr 和 Ca 元素地球化学性质相近,在煤等生物岩的形成过程中具有相对一致的地球化学行为^[21]。从空间上看,3个滴水点 Sr/Ca 比值在年内变化趋势基本一致,但其浓度存在差异,表现为 $ZJDS1^\# > ZJDS2^\# > ZJDS3^\#$,主要是滴水滴率和 PCP 作用导致的。

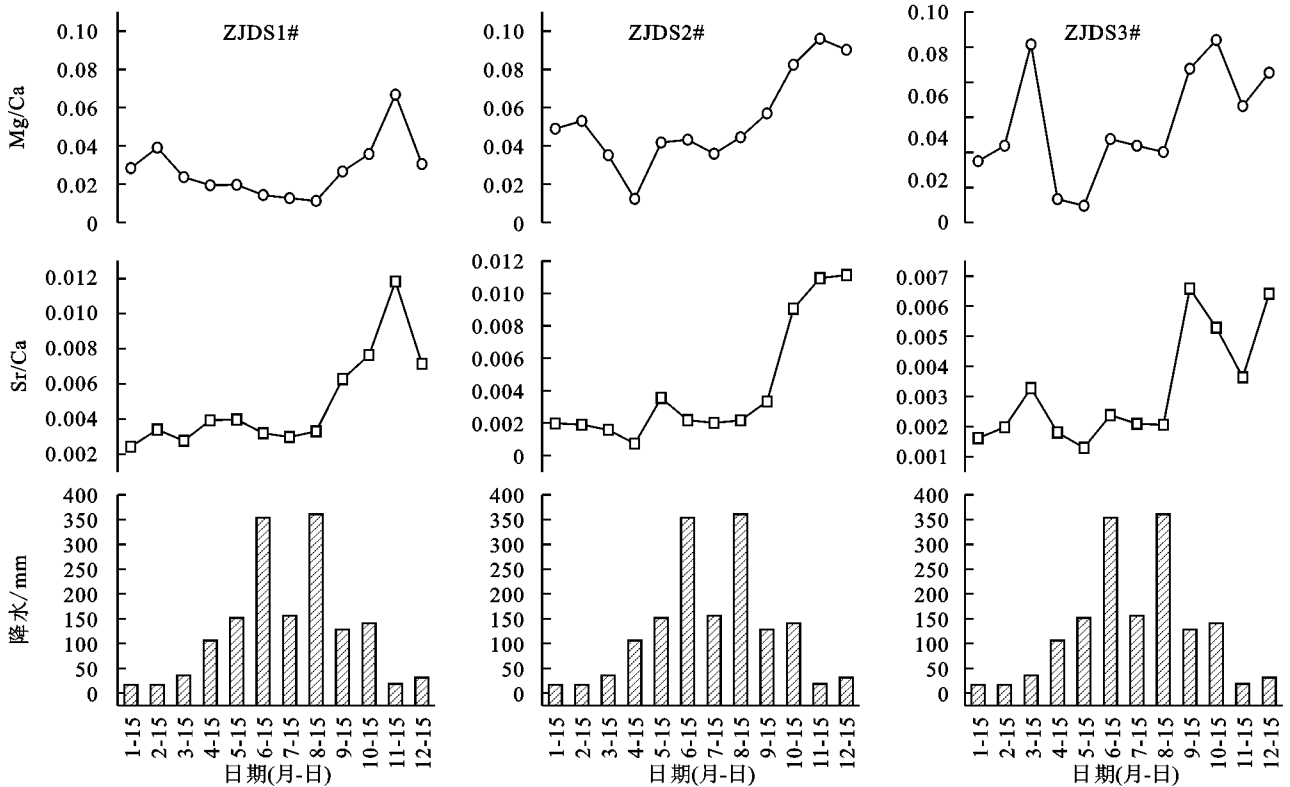


图 4 DS1[#],DS2[#]和DS3[#]处 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值的季节变化

3个滴水点 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值相关性系数 R^2 分别为0.615,0.856,0.632。均表现出明显的正相关性(图5),这反映他们受到来源、水岩相互作用时间和方解石的优先沉积(PCP)等机制影响的一致性,尤其是水岩相互作用时间和 PCP 的贡献可能产生了主要影响。旱季降水

减少,水岩作用时间长, Mg^{2+} , Sr^{2+} 相对于 Ca^{2+} 优先被淋滤进入滴水中,使 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值在旱季初期明显增加,但由于后期累积降水较少,不利于 Mg^{2+} , Sr^{2+} 淋滤,因此 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值明显下降。故而 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值能反映外界气候的干湿变化。

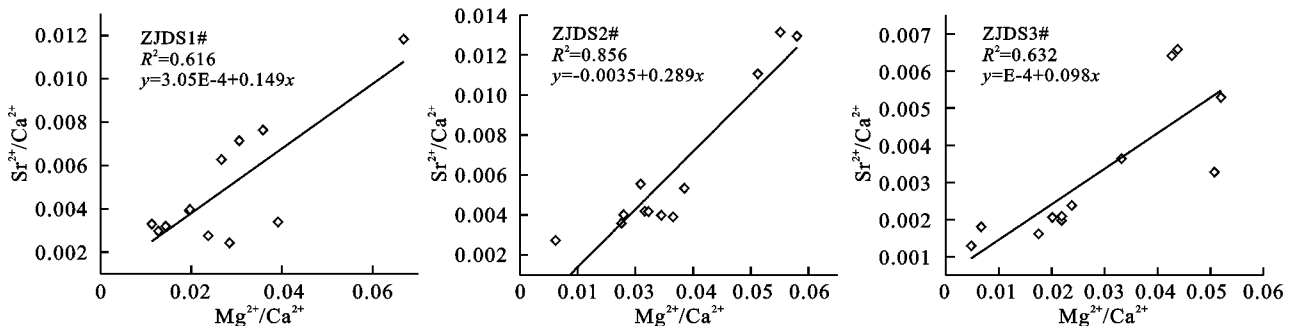


图 5 DS1[#],DS2[#]和DS3[#]处 Mg/Ca 和 Sr/Ca 的相关性

4 结论

(1) 在织金洞岩溶系统中,土壤渗透水,岩溶泉水和洞穴滴水元素在一年内的变化范围不一。且在三种水中,各主要元素均呈现有明显的季节变化特征。

(2) 在三类水中, Ca^{2+} 平均浓度为洞穴滴水>洞顶泉水>土壤渗透水, Mg^{2+} , Sr^{2+} 和 SO_4^{2-} 平均浓度大致是洞穴滴水>土壤渗透水>洞顶泉水。说明岩溶系统中各元素的浓度差异是该系统中各要素耦合作用的结果。

(3) Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值的变化及其相关性,反映了其受到来源、水岩相互作用时间和方解石的优先沉积(PCP)等机制影响的一致性,故而其比值可以反映外界气候的干湿变化。

(4) 洞穴上覆的水—土、水—岩作用过程,控制了各滴水点滴水化学组成的变化。滴水点的运移路径,时间和环境条件等对降水响应程度的差异,表明只有弄清滴水的水文地球化学过程,才能对岩溶地区洞穴次生化学沉积的记录作出正确的解释。

致谢:在监测过程中,感谢织金洞景区管理处何礼全局长及员工的支持与协助。

参考文献:

- [1] Fairchild I J, Treble P C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2009,28(5/6):449-468.
- [2] Fairchild I J, Borsato A, Tooth A F, et al. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records[J]. *Chemical Geology*, 2000,166(3/4):255-269.
- [3] 刘子琦,李春红,徐晓梅,等. 贵州中西部洞穴水系与碳酸钙的稳定同位素意义[J]. *地质论评*, 2007,53(2):233-241.
- [4] 贵州省地层古生物工作队. 西南地区区域地层表(贵州省分册)[M]. 北京:地质出版社,1976:220-350.
- [5] 贵州省地质矿产局. 全国地层多重划分对比研究:贵州省岩石地层[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1997.
- [6] 朱文孝,李坡,潘高潮. 织金洞的气候环境及空气中二氧化碳[J]. *中国岩溶*, 1993,12(4):409-417.
- [7] 李景阳,安裕国,戎昆方. 暗河型溶洞的形成和演化过程:以贵州织金洞为例[J]. *贵州工学院学报*, 1991,20(3):1-9.
- [8] Dail D B, Fitzgerald J W. S Cycling in soil and stream sediment: Influence of season and in situ concentrations

of carbon, nitrogen and sulfur[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999,31:1395-1404.

- [9] 郑永飞,陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京:科学出版社,2000.
- [10] 周运超,王世杰. 洞穴滴水的水文地球化学过程:贵州犀牛洞的研究[J]. *地球与环境*, 2005,33(2):25-30.
- [11] Gascoyne M. Traceelement partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies[J]. *Journal of Hydrology*, 1983,61(1/3):213-222.
- [12] Geode A, Vogel J C. Trace element variations and dating of a Late Pleistocene Tasmanian speleothems[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1991,88(1/2):121-131.
- [13] Roberts M S, Smart P L, Baker A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998,154(1/4):237-246.
- [14] Huang Y M, Fairchild I J, Borsato A et al. Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy) [J]. *Chemical Geology*, 2001,175(3/4):429-448.
- [15] Musgrove M L, Banner J L. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards aquifer, central Texas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004,68(5):1007-1020.
- [16] 陈桥,雒昆利,董明星,等. 洞穴水 Ca^{2+} , Mg^{2+} 含量特征及其对次生化学沉积物发育影响:以重庆武隆芙蓉洞为例[J]. *水土保持学报*, 2006,20(1):121-125.
- [17] 王建力,袁道先,李廷勇,等. 气候变化的岩溶记录[M]. 北京:科学出版社,2009:150-151.
- [18] 贺海波,刘淑华,杨亮,等. 川东北楼房洞洞穴系统水体元素含量季节变化与影响因素[J]. *地球化学*, 2015,44(2):205-212.
- [19] Zhou H Y, Feng Y X, Zhao J X, et al. Deglacial variations of Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio recorded by a stalagmite from Central China and their association with past climate and environment [J]. *Chem. Geol.*, 2009,268(3/4):233-247.
- [20] 周厚云,童晓宁,温小浩,等. 川东北石笋 43-10ka $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化记录大气粉尘活动历史[J]. *第四纪研究*, 2012,32(2):369-370.
- [21] 许琪,韩德馨,金奎励,等. 煤中 49 种元素含量与煤岩组分和煤化程度的相关规律[J]. *中国矿业大学学报*, 1990,19(3):49-50.