

贵州大风洞洞穴空气 CO₂ 浓度及滴水水化学与 洞穴通风的响应

安丹^{1,2}, 周忠发^{1,2}, 范宝祥^{1,2}, 薛冰清^{1,2}, 朱粲粲^{1,2}, 石亮星^{1,2}

(1. 贵州师范大学 地理与环境科学学院/喀斯特研究院, 贵阳 550001;

2. 贵州省喀斯特山地生态环境国家重点实验室培育基地, 贵阳 550001)

摘要:为探究岩溶关键带碳循环机制,揭示洞穴通风对洞穴环境变化的响应机制,在 2018 年国庆期间对贵州绥阳大风洞洞内空气环境指标(温度、湿度、CO₂ 浓度)和滴水水化学指标(温度, pH 值, EC, Ca²⁺, HCO₃⁻)进行为期 7 d 的连续自动监测,并运用系统分析方法对各要素进行了综合分析。结果表明:(1) 受游客数量、洞道结构的影响,洞穴空气 CO₂ 浓度表现出明显的昼夜变化特征;与 2[#](神泉玉露)点相比,1[#](夜明珠)点位于大风洞主洞道,洞腔体积较大,洞道较宽,洞穴空气 CO₂ 浓度增加幅度及变化幅度表现为 2[#]>1[#]。(2) 洞穴通风效应与洞穴滴水水化学相关性显著。洞穴通风与 lgP_{CO₂(w)} 呈负相关,与 pH 值, SIc 和 SI_d 为正相关;受监测点洞道结构、通风效应和滴水水量的影响,洞穴通风与 1[#] 点的 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度变化呈负相关关系,与 2[#] 点的相关性不显著。(3) 不同通风模式下,不同监测点的水气 CO₂ 分压差及沉积环境存在差异。当 ΔT_v>0 时,洞穴属于积极通风状态,洞穴空气 CO₂ 浓度降低, ΔP_{CO₂}>0,有利于洞穴景观的沉积;反之,洞穴沉积物趋向于产生溶蚀作用。

关键词:岩溶洞穴; 通风效应; 虚拟温度差; CO₂ 浓度; 滴水水化学

中图分类号: P641.134; X142

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2020)06-0338-08

Air CO₂ Concentration and Response of Dripping Water Chemistry to Cave Ventilation in Dafeng Cave of Guizhou Province

AN Dan^{1,2}, ZHOU Zhongfa^{1,2}, FAN Baoxiang^{1,2}, XUE Bingqing^{1,2}, ZHU Cancan^{1,2}, SHI Liangxing^{1,2}

(1. College of Geography and Environmental Sciences/School of Karst

Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Key Laboratory

Incubation Base for Karst Mountain Ecology Environment of Guizhou Province, Guiyang 550001, China)

Abstract: To explore the carbon cycle mechanism in the Karst Key Zone and reveal the response mechanism of the cave ventilation to the change of environment. During the vacation of National Day of 2018, the 7-day continuous automatic monitoring on air environment index in tunnel (Temperature, Humidity, CO₂ concentration) and chemical index of dripping water (Temperature, pH value, EC, Ca²⁺, HCO₃⁻) had been carried out in Dafeng Cave of Suiyang in Guizhou Province. The systemic analysis method was used to do a comprehensive analysis on the factors. The results showed that: (1) affected by the quantity of tourists and tunnel structures, there were obvious diurnal variation characteristics in air CO₂ concentrations of caves; compared with 2[#], 1[#] located at the main tunnel of Dafeng Cave, has a large cavity and wide tunnel; the increasing range and changing range of CO₂ concentration in the air of caves decreased in the order: 2[#] (shenquanyulu) > 1[#] (yemingzhu); (2) correlation between the effect of cave ventilation and the chemistry of cave dripping water was significant; the cave ventilation effect was negatively related to lgP_{CO₂(w)}, positively correlated with pH value, SIc and SI_d; influenced by the tunnel structures of monitoring point, cave ventilation effect and dripping water volume, cave ventilation were positively related to the concentration changes of Ca²⁺ and

收稿日期: 2020-01-06

修回日期: 2020-02-26

资助项目: 国家自然科学基金(41361081); 贵州师范大学资助博士科研项目(GZNUD[2017]6号)

第一作者: 安丹(1994—), 女, 贵州遵义人, 硕士研究生, 研究方向为喀斯特地貌与洞穴研究。E-mail: andan4192@163.com

通信作者: 周忠发(1969—), 男, 贵州遵义人, 教授, 博导, 主要从事喀斯特资源环境、GIS与遥感研究。E-mail: fa6897@163.com

HCO₃⁻ at 1[#], but the correlation in 2[#] was not significant; (3) under different ventilation modes, there were differences in water vapor CO₂ partial pressure difference and deposition environment at different monitoring points; when $\Delta T_v > 0$, the cave will be positively ventilated and the CO₂ concentration in the air of caves will decline, $\Delta P_{CO_2} > 0$, it will be conducive to the deposition of cave landscape. On the contrary, cave sediments tend to produce dissolution.

Keywords: karst cave; ventilation effect; virtual temperature difference; CO₂ concentration; drip water chemistry

洞穴水—气作为岩溶动力系统最重要的组成部分,两者的时空变化特征及其两者的相互关系备受关注。相关学者通过对洞穴滴水的垂向运移展开研究,运用微气候数学模型^[1],探索水—岩—气耦合作用规律^[2],丰富了喀斯特洞穴垂直向的碳循环研究内容^[3-5]。洞穴空气 CO₂ 浓度是影响洞穴次生化学沉积物沉积和溶蚀的重要因素之一^[6],在洞穴空气 CO₂ 的时空变化特征及变化影响因素方面,Whitaker^[7]、Song^[8]、张结^[9]等的研究表明洞穴空气 CO₂ 浓度具有明显的季节变化和昼夜变化,洞穴空气 CO₂ 的变化受到上覆土壤、植被生物活动的影响,且与洞穴滴水水化学具有显著相关性。潘艳喜^[10]、王欢^[11]等通过对贵州织金洞、福建仙云洞空气环境展开监测,研究发现影响洞穴微气候要素的主要原因有游客数量、洞内外气流交换及洞道结构等,当受到洞穴结构特征及裂隙水分布控制的影响时,洞穴空气 CO₂ 浓度分布存在空间差异;张强^[12]、杜金娥^[13]等通过对旅游洞穴的空气环境进行密集监测,发现洞穴旅游活动对洞穴空气 CO₂ 浓度变化具有显著影响作用。洞穴水作为碳酸钙沉积物景观形成的主要影响因素之一,其水化学性质影响着洞穴景观的沉积。在洞穴滴水水化学研究中,Gonzalez 等^[14]在流体化学和流体流动对方解石形态影响的基础上,通过滴水的化学组成来研究碳酸盐岩的溶解和沉积;Tooth 等^[15]的研究发现受到活塞效应、方解石前期沉积效应等因素影响,洞穴滴水水化学特征在季节上表现出一定的变化规律性。曾泽^[16]、王凤康^[7]、郭小娇^[18]、李渊^[19]、庞征^[20]等学者研究发现受到表层岩溶带含水层的控制,洞穴滴水水文地球化学指标的变化与外部气候环境变化具有较强的响应关系。洞穴滴水往往受到大气降水的影响,降水通过表层岩溶带进入洞穴内部,使洞穴水成为与外界相耦合的媒介,并为沉积物的形成机理及古气候的反演提供重要依据^[21-26]。在旅游洞穴,洞穴环境的变化亦通过影响洞穴滴水的水化学平衡来作用于洞穴景观^[21]。

在洞穴水气研究中,Spotl 等^[27]在 Obir 洞穴的监测中发现冬季由洞内外气温差引起的通风效应导致滴

水 CO₂ 脱气加剧,使滴水中 $\delta^{13}C_{DIC}$ 、Mg/Ca、Sr/Ca 显著增大。Shindoh 等^[28]在 Inazumi Cave 进行高分别率的监测,发现季节性的洞穴空气通风控制洞穴 CO₂ 浓度和滴水化学的变化;刘再华等^[29]研究发现洞穴环境中 CO₂ 分压及离子强度效应等对洞穴水化学具有重要影响作用;张结等^[30]通过探究短时间高强度旅游活动下洞穴 CO₂ 的变化特征,总结出洞穴空气 CO₂ 与洞穴滴水水文地球化学具有明显的响应关系。目前,相关学者对洞穴空气环境及水化学特征的研究较为丰富,洞穴碳循环研究已较为成熟。但关于洞穴通风对洞穴环境及洞穴景观沉积的影响研究较少,短时间尺度上洞穴通风与洞穴滴水水化学的相关性分析尚未得到定量研究。本文以贵州省双河洞洞穴系统的大风洞为例,通过分析短时间尺度下洞穴滴水的理化性质特征和洞穴空气环境变化特征,分析洞穴通风与洞穴滴水水化学和 CO₂ 浓度的响应关系,探究水平方向上洞穴碳循环机理,为双河洞洞穴系统的合理开发和保护提供科学依据,促进旅游业的可持续发展。

1 研究区概况

双河洞洞穴系统位于贵州省绥阳县西北部(107°02'30"—107°25'00"E,28°08'00"—28°20'00"N),是目前世界第 5 长洞,并有世界最长的“白云岩”洞穴之称,已探明长度超过 257.4 km。在地质构造上,双河洞洞穴系统处于黔北宽阔平缓箱状背斜翼部,属于扬子地层区黔北沉积区西部,该区受到不同方向的地质构造应力的作用而形成 NE、NW 及 SN 向的褶皱断裂带,该区庞大密集的溶洞群则发育于这三组断裂构造围成的一个三角断块中;研究区出露地层主要有中上寒武系娄山关组(ϵ_{2-3} ls)和下奥陶桐梓组(O_{1t})的白云岩、灰质白云岩及夹燧石和泥质的白云岩。山脉属于大娄山山系的东支部分,海拔为 600~1 700 m,海拔差超过 1 km,导致研究区地表切割较深,从而形成密集的峡谷地貌;研究区属长江流域乌江水系的一级支流芙蓉江上游池武溪地下河系,地表河与地下河众多,水系较为发育,形成复杂的地表—地下的二元水力联系机制;该区气候属于亚热带季风

气候,年均温 15.5℃,降雨大多集中在 4—10 月,年平均降水量约为 1 210 mm。植被以亚热带常绿阔叶林和阔叶落叶混交林为主,土壤垂直分带明显,低海拔地区主要以黄壤、石灰土为主,相对较高海拔地区主要以山地黄棕壤为主。

本文以双河洞的支洞——大风洞为研究对象,该洞海拔为 734 m,入洞口高 4.5 m,宽 7.6 m,主体洞道宽度为 0.9~16.7 m,洞道高度为 1.7~22.6 m,洞长约为 696 m,总面积约为 4 805 m²,总体积 64 518 m³。大风洞洞道单一,洞道发育沿岩层发育,其走向与岩层倾向基本近水平,洞穴以溶蚀形态为主,洞道起伏较为平缓,洞内次生化学沉积物较为丰富。

表 1 大风洞密集监测点参数

编号	采样点	滴水类型	距洞口距离/m	洞腔面积/m ²	洞腔体积/m ³	通风程度/(L·p ⁻¹ ·s ⁻¹)	景点沉积物类型
1 [#]	夜明珠	慢性常年性滴水	460	1488	2808	11.5	石笋、石钟乳、石花
2 [#]	神泉玉露	快速常年性滴水	570	189	1620	6	石笋、石钟乳、石柱、石花、石幔

$P_{CO_2(A)}$ 、温度、相对湿度的连续监测使用美国 Telaire-7001 型便携式红外 CO₂ 仪 3 台同时外接美国 ONSET 公司 HOBO 自动记录仪(U12-012),时间间隔为 2 min,其中温度测量范围在 -20~70℃,精度为 ±0.35℃,湿度测量范围 5%~100%,CO₂ 浓度范围在 0~10 000 mg/L,分辨率为 1 mg/L,测量精度为 ±50 mg/L,试验前用标准(380 mg/L)气体进行校准,为了避免人为影响,在操作时放置在距操作者 2 m 以外进行监测。洞外气象使用美国 Kestrel-4500 型便携式气象站对洞穴内外空气中的风速、温度、相对湿度等进行连续监测,时间间隔为 10 min,仪器分辨率分别为 0.1 m/s,0.1℃,0.1%,测量精度分别为 ±3%,±1.0℃,±3%。再通过洞穴空气环境因子计算得出虚拟温度(T_v);虚拟温度是通过综合计算洞穴空气温度、相对湿度和空气 CO₂,其中包括每个气团的分子组成的变化对洞穴空气浮力的影响,通过洞内外虚拟温度差即可估计洞穴通风情况^[31]。计算公式如下:

$$T_v = T(1 + 0.6079r_v - 0.3419r_c) \quad (1)$$

式中: T 为温度(℃); r_v 为水汽混合比; r_c 为二氧化碳混合比率。

在滴水点每天早、中、下、晚现场取 4 次样,用两个 60 ml 聚乙烯瓶放置于滴水点下方收集足量滴水进行现场滴定和采集,在现场使用酸碱测试盒测试水中的 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 的浓度;取样前使用 0.22 μm 的滤膜过滤后再装入 50 ml 高密度聚乙烯瓶中,用于阳离子测定的样品中加入 1:1 的硝酸将水样酸化至

2 数据来源与研究方法

在大风洞内设置两个连续监测点(图 1),分别为夜明珠(1[#])和神泉玉露(2[#]),监测时间为 2018 年 9 月 30 日 17:00—10 月 6 日 24:00,监测点参数见表 1。

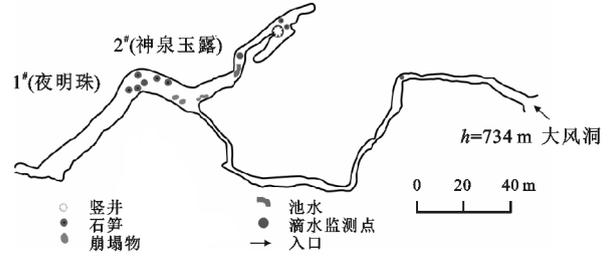


图 1 监测点分布

pH 值 < 2,密封保存,阴离子样品直接密封保存。水样中的电导率、水温、pH 值和溶解氧等因子用德国 WTW Multi3430 便携式多参数水质分析仪(2FD470)进行连续监测,监测前用标准溶液对 pH 值和电导率进行校准,监测时间间隔为 10 min。采集的水样的室内试验分析在中国科学院地球化学研究所环境实验室完成,其中阳离子(K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 等)采用美国 Varian 公司生产的 VISTA MPX 型电感耦合等离子体—光发射光谱仪测定,光谱范围 175~785 nm,分辨率为 0.009 nm,测量精度为 0.001 mg/L,相对标准偏差 < 2%;阴离子(Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ 等)采用美国 Dionex 公司生产的 ICS90 型离子色谱仪测定,检测范围 0~1 000 μS/cm,分辨率为 0.2 μS/cm。采集的数据主要运用 Origin 2017 和 Coreldraw X8 等软件进行统计处理,并运用 Phreeqc 程序计算滴水中 P_{CO_2} , SIc, SI_d。 P_{CO_2} 为 CO₂ 分压,是空气柱中 CO₂ 浓度所产生的压强; $P_{CO_2(w)}$ 为 Ca²⁺ 浓度达到平衡时水中存在的 CO₂ 分压; $P_{CO_2(A)}$ 为洞穴空气中的 CO₂ 分压,其中 $P_{CO_2(A)}$ 为监测数据, $P_{CO_2(w)}$ 通过 Phreeqc 软件计算所得;SIc 为方解石饱和指数(Saturation Index Calcite, SIc);SI_d 为白云石饱和指数(Saturation Index Dolomite, SI_d),计算公式如下:

$$SIc = \lg \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_c} \quad (2)$$

$$SI_d = \lg \frac{[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_d} \quad (3)$$

式中: $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$, $[CO_3^{2-}]$ 分别为水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} 活度; K_c 为方解石溶于水的平衡常数; K_d 为白云石溶于水的平衡常数。

3 结果与分析

3.1 洞穴滴水水化学变化特征

通过对大风洞两个滴水点滴水水化学进行短时间的密集监测可以得出(图2), 1# 和 2# 滴水点的水温(T_w)变化幅度相对较小, 分别为 15.27~15.55℃ 和 15.6~15.9℃, 滴水温度表现出明显的昼夜变化, 白天温度高于夜晚; $lgP_{CO_2(w)}$ 的变化范围为 10~3.2~10~2.88, 10~2.93~10~2.69, 两个滴水点的 $lgP_{CO_2(w)}$ 都呈现出白天较高, 夜间逐渐降低的趋势; 2# 滴水点的 $lgP_{CO_2(w)}$ 值大于 1# 点; pH 值的变化范

围分别为 8.10~8.41, 7.96~8.22, 其变化趋势与水温变化趋势呈反相关, 表现出白天低而夜间高的特点, pH 值的最低值出现在每天 17:00—22:00, 随后逐渐升高, 在清晨达到最高值; 电导率(EC)变化范围为 350~357 $\mu S/cm$ 和 393~397 $\mu S/cm$; SIc 变化范围为 0.56~0.84, SIId 变化范围为 0.81~1.34, 0.75~1.08, 每个点的 SIc 和 SIId 变化趋势相似, 呈现明显的白昼低、夜间高的变化趋势。Ca²⁺ 变化范围为 52~59 mg/L, 59~66.5 mg/L, 2# 点变化幅度较大; HCO₃⁻ 的变化范围为 2.85~3.75 mmol/L, 3.73~3.9 mmol/L, 1# 点变化幅度较小, 在 9 月 30 日—10 月 5 日呈下降趋势, 10 月 5 日达到最低值后逐渐上升, 2# 点的 HCO₃⁻ 浓度在 10 月 1 日—10 月 5 日变化趋势较为稳定, 9 月 30 日和 10 月 6 日 HCO₃⁻ 浓度较低。

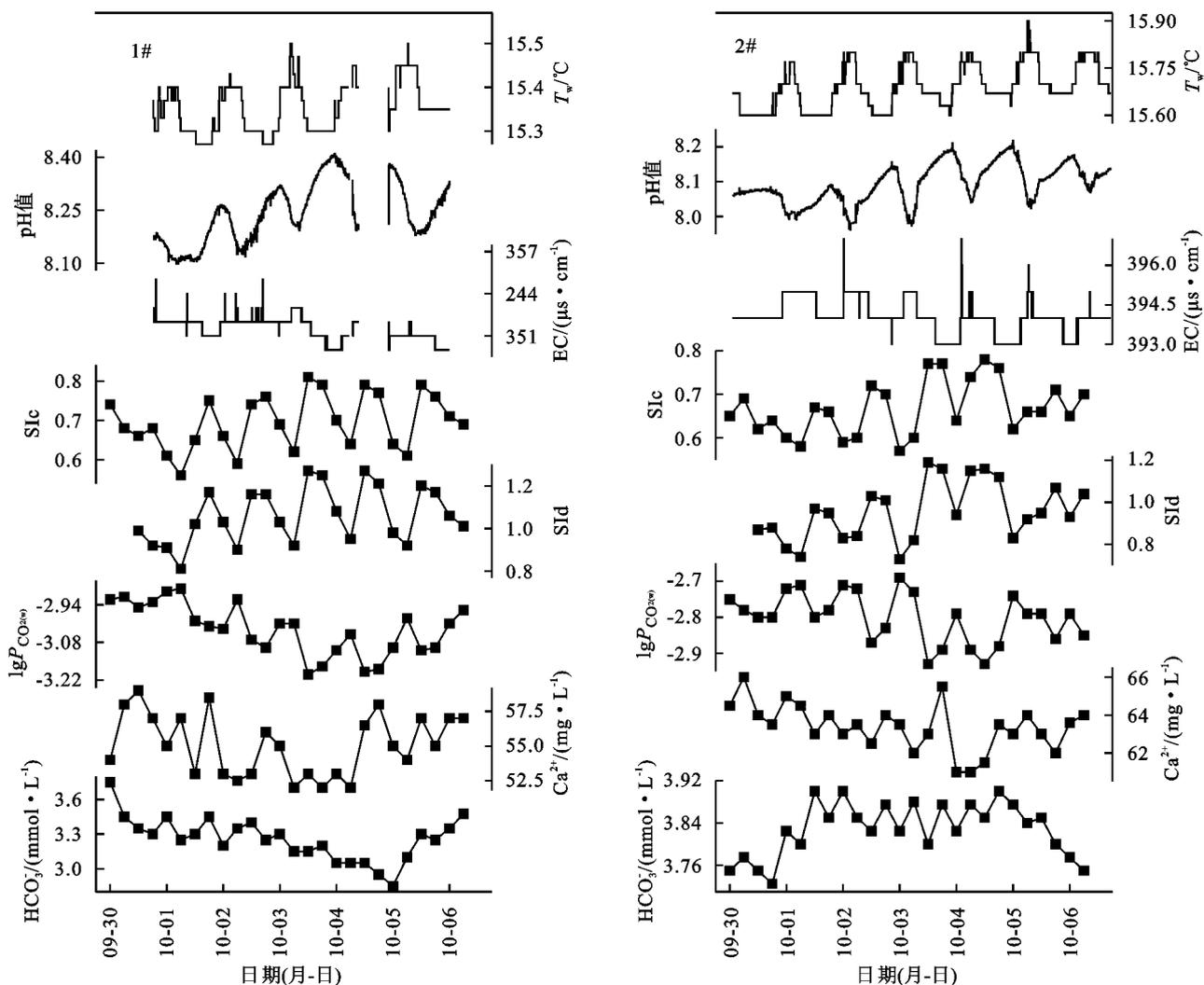


图2 监测点滴水水文地球化学特征

3.2 洞穴空气 CO₂ 浓度的时空变化特征

CO₂ 作为洞穴空气环境的主要气体组成之一, 研究其时空变化特征对洞穴环境、气候特征及洞穴景观保护具有重要意义。对大风洞两个滴水点的 CO₂ 浓度进行为期 7 d 的连续自动监测, 发现监测期间 1# 点和 2#

点的 CO₂ 浓度呈现明显的昼夜变化(图3), 两个监测点的变化趋势基本一致, 且与游客数量的变化具有正向相关性。已有研究表明, 游客呼出的 CO₂ 是旅游洞穴中 CO₂ 的重要来源, 并得出洞穴 CO₂ 浓度变化与游客数量呈正相关关系^[32-33]。大风洞为旅游洞穴,

景区营业时间为8:00—18:00,随着游客数量的不断增加,洞内CO₂浓度急剧增加。在14:00—16:00,游客数量达到最大值,16:00—17:00,CO₂浓度达到峰值,在18:00之后CO₂浓度逐渐降低,夜间由于没有人类活动影响使得CO₂浓度不断下降,在次日早上7:00—8:00降低至最低值。由于两个监测点所处位置、洞腔大小、洞道结构截然不同,两个滴水点CO₂浓度增加幅度以及变化幅度存在差异,由表1可知,1[#]滴水点位于主洞道,洞腔较大,洞道呈厅堂状,2[#]滴水属于支洞道,洞腔小,洞道呈廊道状;如图3所示,1[#]滴水点CO₂浓度变化范围为613.2~1399.3 mg/L,增加幅度为1.28 mg/L,变化幅度为786.1 mg/L;2[#]滴水点的CO₂浓度的变化范围为606.8~1971.9 mg/L,增加幅度为2.25 mg/L,变化幅度为1365.1 mg/L,2[#]滴水点的增加幅度以及变化幅度明显高于1[#]滴水点。

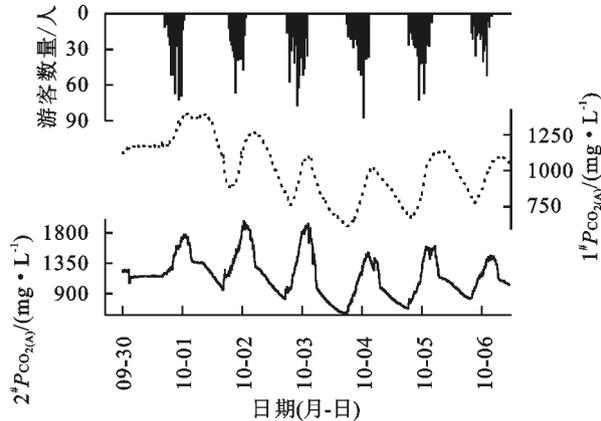


图3 大风洞不同监测点CO₂浓度变化

3.3 洞穴通风变化特征

通风效应是由洞内外温度差造成气压差而引起洞内外气流交换的一种气流运行模式^[34-36],洞穴通风可以由一系列过程驱动,包括压力诱导流^[37]、密度驱动气流^[38-39],地下水的存在^[40],吹过洞穴入口的风^[41]和外部风的直接流入^[39]以及游客参观走动所带入的风^[15]。在洞穴通风研究中发现至少有两种机制被认为是同时作用的,在不同的时间尺度上影响洞穴的通风,而短时间尺度的洞穴通风过程主要受洞内外温度差、洞道结构和气压等因素控制。目前对洞穴通风情况的判定比较精确的方法主要是通过计算虚拟温度差($\Delta T_v = T_{vca} - T_{voutside}$)来估算浮力差的变化,虚拟温度的计算涉及洞穴温度、气压、相对湿度和空气CO₂,填补了前期估算洞穴通风时对高浓度二氧化碳和相对湿度的忽略,使浮力测量结果更精准。以 ΔT_v 表征洞穴通风情况,当 $\Delta T_v > 0$ 时,空气浮力差为正值,洞内温度高于洞外温度,洞内外气流交换属于积极通风状态,此时更多暖轻的洞穴空气被洞外

的冷重气流挤压而离开洞穴;当 $\Delta T_v < 0$ 时,洞内温度低于洞外温度,空气浮力差为负值,表示洞穴空气将滞留在洞内,洞内外气流交换受到抑制;不同的通风模式下洞穴景观将产生不同的发展方向。

如图4所示,1[#]与2[#]的虚拟温度差总体变化趋势一致,表现出明显的昼夜变化特征,受到天气变化影响,洞穴通风模式随之发生改变。9月30日17:00—10月2日夜间22:00,1[#]滴水点 $\Delta T_v < 0$,2[#]滴水点在9月30日17:00—10月1日夜间24:00, $\Delta T_v < 0$,到10月2日出现白天 $\Delta T_v < 0$,夜间 $\Delta T_v > 0$;10月3日整天两个滴水点均出现 $\Delta T_v > 0$ 月,10月4日—10月6日虚拟温度差变化趋势均为白天 $\Delta T_v < 0$,夜间 $\Delta T_v > 0$ 。白天洞内温度低于洞外温度,气流交换受到抑制, $\Delta T_v < 0$,导致洞内空气滞留,从而引起空气CO₂浓度增加;白天CO₂浓度的不断增加,使洞穴空气密度增加,而洞外空气密度保持相对恒定,到了午后洞内外空气密度差达到极值,洞内气流不断流向洞内,使得夜间 $\Delta T_v > 0$,经过一晚上的气流交换使得洞内空气CO₂在早上达到最低值。在晴朗天气条件下洞穴的限制性通风表现明显,9月30日—10月1日,研究区天气晴朗,限制性通风影响下在监测期间洞穴空气CO₂浓度出现峰值,1[#]和2[#]的峰值分别为1399.3,1971.9 mg/L。在10月3日研究区出现降雨天气,洞内外气流交换频繁, $\Delta T_v > 0$,因此在10月4日早上出现监测期间的CO₂浓度最低值,分别为613.2,606.8 mg/L。由此可以得出洞穴通风对洞穴空气CO₂浓度的影响;晴朗天气条件下,洞穴通风属于抑制性通风,洞内外气流交换受抑制,洞穴空气CO₂浓度增加;在降雨天气条件下,属于积极性通风,洞内外气流交换频繁,洞穴CO₂浓度降低。

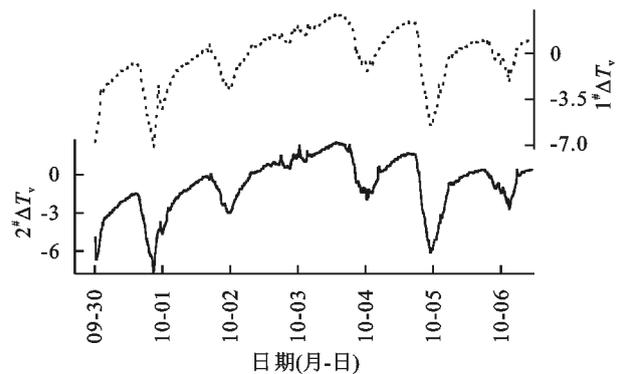


图4 监测点虚拟温度差

4 讨论

4.1 洞穴通风效应与洞穴滴水水化学

洞穴滴水水化学呈现明显的昼夜变化特征,除受

到游客活动及上覆基岩影响以外, 洞穴通风也是影响洞穴滴水水化学的原因之一。如图 5 所示, 1[#] 和 2[#] 滴水点的 $\lg P_{\text{CO}_2(\text{w})}$ 与 ΔT_v 呈显著反相关, 且相关性最高, 而 pH 值, SIc 和 SI_d 与 ΔT_v 呈正相关关系, 相关性较低; 主要是由于 ΔT_v 逐渐增加时, 洞穴通风由抑制性通风状态转为积极性通风, 洞内外气流交换越加频繁, 洞内空气密度降低, 洞穴空气 CO₂ 浓度的降

低使得水气 CO₂ 分压差增大, 促进水中的 CO₂ 脱气, SIc 和 SI_d 增加, 碳酸盐岩达到过饱和而发生沉积, 水中 CO₂ 浓度降低, pH 值增加, 使得 $\lg P_{\text{CO}_2(\text{w})}$ 逐渐降低; 由以上分析得出洞内外虚拟温度差与滴水水文地球化学存在一定相关性, 且与不同指标相关性存在差异, 而洞穴通风主要是通过影响洞穴空气 CO₂ 浓度进而影响洞穴滴水水化学。

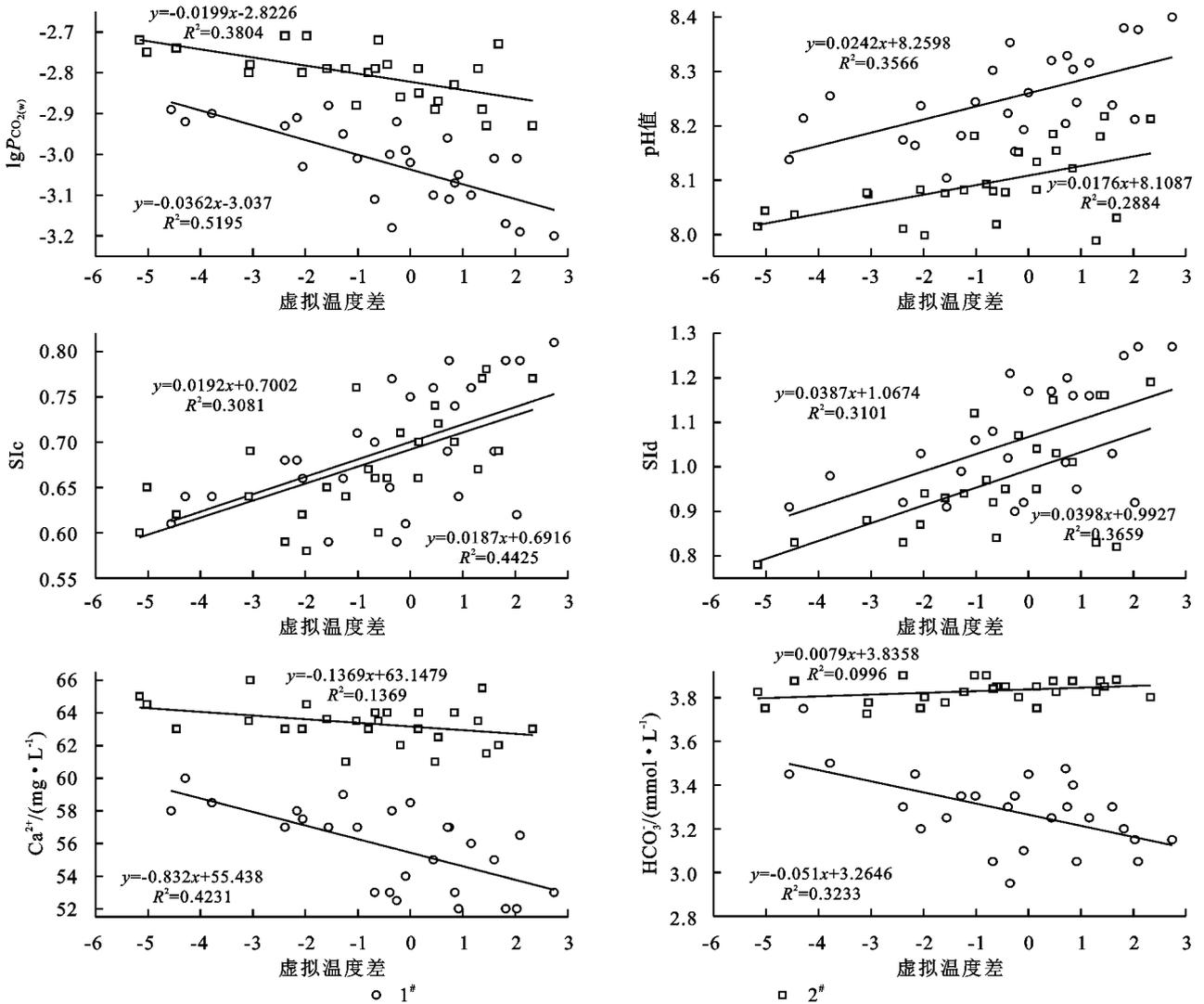


图 5 虚拟温度差与洞穴滴水水文地球化学指标的关系

洞穴通风效应与两个滴水点的 Ca²⁺ 浓度和 HCO₃⁻ 浓度的相关性存在差异, 相比 1[#] 滴水点, 2[#] 滴水点的 Ca²⁺ 浓度和 HCO₃⁻ 浓度在洞穴通风的影响下变化并不明显, 主要与两个滴水点的洞腔大小、洞道结构和滴水水量有关。1[#] 点属于主洞道, 洞腔体积较大, 洞穴通风强度较大, 滴水为常年慢性滴水, 在长时间没有足够的上覆滴水补充的情况下, 少量的滴水在洞穴空气 CO₂ 的影响下水化学变化特征更明显; 2[#] 点属于大风洞支洞, 洞腔体积较小, 洞道狭窄, 使得 2[#] 滴水点的通风状态比 1[#] 滴水点差, 2[#] 滴水点流量常年较大, 虽然滴水中的碳酸盐岩在水气 CO₂

分压差的作用下不断脱气沉积, 但有源源不断的上覆滴水补给情况下, 水中减少的 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 不断得到补充, 使得 2[#] 滴水点的 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度相比 1[#] 滴水点变化较小。

4.2 洞穴通风与洞穴水一气 CO₂ 分压差

短时间尺度内 ΔT_v 对洞穴滴水水化学的影响体现在与 CO₂ 的交换过程, CO₂ 交换过程表现出岩溶碳循环在水平垂直上产生的影响。张结等^[30] 研究发现高强度人为活动贡献的 CO₂ 对洞穴滴水水文地球化学及洞穴沉积物的沉积有着显著的影响, 而在不同天气条件下, 洞穴通风将引起洞穴空气 CO₂ 浓度的变

化,将洞穴通风、空气 CO_2 和滴水水化学建立连通性,探究洞穴水气 CO_2 对洞穴通风的响应机制。在岩溶动力系统中,水—气 CO_2 转化属于洞穴水文地球化学转化过程中重要的环节,洞穴水—气 CO_2 分压差会引起水体与空气中 CO_2 浓度发生转化,水气 CO_2 分压差则是通过 ΔP_{CO_2} 值表征的,

$$\Delta P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2(\text{w})} - P_{\text{CO}_2(\text{A})} \quad (4)$$

式中: $P_{\text{CO}_2(\text{w})}$ 为水中的 CO_2 分压; $P_{\text{CO}_2(\text{A})}$ 为空气 CO_2 分压; ΔP_{CO_2} 为水—气 CO_2 分压差。

若 $\Delta P_{\text{CO}_2} < 0$,说明 $P_{\text{CO}_2(\text{A})}$ 小于 $P_{\text{CO}_2(\text{w})}$,水中的 CO_2 产生脱气,促进 CaCO_3 沉积,若 $\Delta P_{\text{CO}_2} = 0$,说明两者达到平衡,水体中 CaCO_3 达到平衡,但依旧很容易受其他因素的影响。若 $\Delta P_{\text{CO}_2} > 0$,则 $P_{\text{CO}_2(\text{w})}$ 小于 $P_{\text{CO}_2(\text{A})}$,水体会吸收部分空气中 CO_2 ,使水的溶蚀性进一步提升。

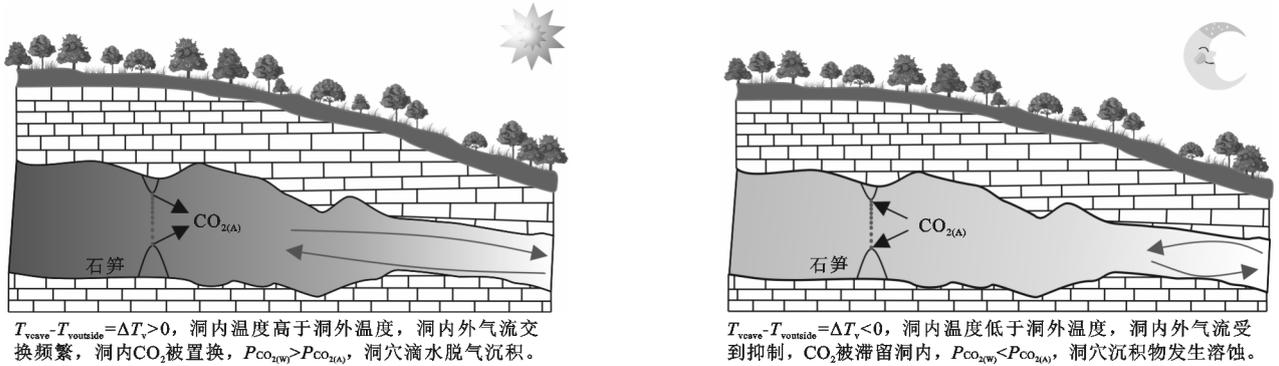


图 6 大风洞通风效应模式

5 结论

(1) 监测期间,洞穴空气 CO_2 浓度在时间上表现出明显的昼夜变化,且与游客数量呈正向相关性;空间上,由于两个监测点所处位置的洞腔大小、洞道结构截然不同,两个滴水点 CO_2 浓度增加幅度以及变化幅度存在差异,2# 滴水点的增加幅度以及变化幅度明显高于 1# 滴水点。

(2) 洞穴滴水水化学与洞穴通风效应存在相关性。 $\lg P_{\text{CO}_2(\text{w})}$ 与虚拟温度差呈现反相关关系,而 pH 值,SIc 和 SI d 与之呈正相关关系;1# 点所在洞腔体积较大,洞道较宽,洞穴通风强度较大,滴水为常年慢性滴水,洞穴通风对滴水中的 Ca^{2+} 浓度和 HCO_3^- 浓度变化的影响较大;2# 点位于大风洞支洞,洞腔体积较小,洞道狭窄,洞穴通风程度较小,滴水滴量常年较多较稳定,洞穴通风对滴水中的 Ca^{2+} 浓度和 HCO_3^- 浓度的变化影响较 1# 滴水点小。

(3) 洞穴通风引起洞穴水气 CO_2 分压差的变化,进而影响洞穴景观的形成。 $\Delta T_v > 0$ 时,洞内外气流属于积极通风状态,洞穴空气 CO_2 浓度降低, $\Delta P_{\text{CO}_2} > 0$,滴水

中的 CO_2 在压力差的驱动下不断脱气,水中碳酸钙过饱和而沉积,形成各种沉积景观;当 $\Delta T_v < 0$ 时,洞穴通风属于抑制性通风,洞穴空气 CO_2 不断累积使得浓度增加, $\Delta P_{\text{CO}_2} < 0$,洞穴空气 CO_2 进入滴水中,形成额外的碳酸,洞穴沉积物产生溶蚀作用,洞穴景观遭到破坏。当 $\Delta T_v = 0$ 时,洞穴通风处于通风模式交换的过渡阶段,此时 $\Delta P_{\text{CO}_2} = 0$ 时,水气交换呈平衡状态,洞穴滴水对碳酸盐岩的溶解主要由周围环境温度决定。

中的 CO_2 在压力差的驱动下不断脱气,水中碳酸钙过饱和而沉积,形成各种沉积景观; $\Delta T_v < 0$ 时,洞穴通风属于抑制性通风,洞穴空气 CO_2 不断累积使得浓度增加, $\Delta P_{\text{CO}_2} < 0$,洞穴空气 CO_2 进入滴水中,形成额外的碳酸,洞穴沉积物产生溶蚀作用,洞穴景观遭到破坏。

参考文献:

- [1] 张强.基于微气候数学模型的洞穴 CO_2 迁移变化机制研究[D].贵阳:贵州师范大学,2016.
- [2] 张绍云.喀斯特地区土壤—洞穴 CO_2 迁移变化及其协同响应研究[D].贵阳:贵州师范大学,2017.
- [3] 蒋忠诚,裴建国,夏日元,等.我国“十一五”期间的岩溶研究进展与重要活动[J].中国岩溶,2010,29(4):349-354.
- [4] 曹明达,周忠发,张结,等.白云岩洞穴系统中水—气 CO_2 分压对洞穴水水化学过程的影响:以贵州双河洞为例[J].环境科学与技术,2017,40(3):54-60.
- [5] 曹明达.白云岩洞穴水水文地球化学特征及其环境变化响应研究[D].贵阳:贵州师范大学,2017.
- [6] 蔡炳贵,沈凛梅,郑伟,等.本溪水洞洞穴空气 CO_2 浓度与温、湿度的空间分布和昼夜变化特征[J].中国岩溶,2009,28(4):348-354.
- [7] Whitaker T, Jones D, Baldini J U L, et al. A high-reso-

- lution spatial survey of cave air carbon dioxide concentrations in Scoska Cave (North Yorkshire, UK): implications for calcite deposition and re-dissolution[J]. *Cave & Karst Science*, 2009, 36(3):864-874.
- [8] Song L H, Wang J, Liang F Y, et al. Effect of human and natural factors on the environment of show caves [J]. *Carsologica Sinica*, 2004, 23(2):91-99.
- [9] 张结,周忠发,曹明达,等.CO₂在洞穴空气和滴水水文过程中的变化:以贵州织金洞为例[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(30):32-38.
- [10] 潘艳喜,周忠发,张结,等.喀斯特旅游洞穴微气候环境要素时空分布特征及影响因素:以贵州织金洞为例[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(10):20-30.
- [11] 王欢,曹奇,李苗发,等.福建仙云洞空气 CO₂浓度的空间分布及影响因素[J]. *亚热带资源与环境学报*, 2018, 13(4):34-40.
- [12] 张强,周忠发,陈全,等.织金洞 CO₂浓度空间分布与昼夜变化的规律及成因分析[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(26):18-27.
- [13] 杜金娥,张光生,王宁.蓬莱仙洞 CO₂浓度及温度的变化规律初探[J]. *中国农学通报*, 2008(3):395-400.
- [14] Gonzalez L A, Carpenete S J. Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow[J]. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, 1992, 62. DOI: 10.1306/D426790B-2B26-11D7-8648000102C1865D.
- [15] Tooth A F, Fairchild I J. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, Southwest Ireland[J]. *Journal of Hydrology*, 2003, 273(1):51-68.
- [16] 曾泽,蒋勇军,吕现福,等.重庆雪玉洞洞穴滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义[J]. *环境科学*, 2018, 39(6):2641-2650.
- [17] 王凤康,梁作兵,于正良,等.岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应:以重庆雪玉洞地下河系统为例[J]. *环境科学*, 2014, 35(10):3716-3721.
- [18] 郭小娇,龚晓萍,袁道先,等.典型岩溶包气带洞穴滴水水文过程研究:以桂林硝盐洞为例[J]. *地球学报*, 2017, 38(4):537-548.
- [19] 李渊,刘子琦,吕小溪,等.贵州石漠化地区降雨期间洞穴滴水的元素变化特征:以石将军洞为例[J]. *山地学报*, 2017, 35(6):799-807.
- [20] 庞征,王天阳,李凤全,等.金华北山洞水地球化学变化特征及气候指示意义[J]. *水土保持研究*, 2016, 23(5):332-337,342.
- [21] Yin J J, Guo X J, Jiang G H, et al. Study on dripping traces of gully salt caves in Guilin and its climatic environment significance[J]. *Journal of China Hydrology*, 2017, 37(4):18-23,67.
- [22] 殷建军,郭小娇,姜光辉,等.桂林硝盐洞洞穴滴水示踪及气候环境意义研究[J]. *水文*, 2017, 37(4):18-23,67.
- [22] 袁道先.中国岩溶动力系统[M].北京:地质出版社, 2002.
- [23] 周超.旅游洞穴系统中二氧化碳浓度变化及运移机制研究[D].重庆:西南大学,2011.
- [24] 张美良,朱晓燕,吴夏,等.洞穴次生化学碳酸盐沉积物—石笋的气候替代指标的意义与不确定性因素[J]. *地球与环境*, 2015, 43(2):138-151.
- [25] Mc Dermott F, Matter D P, Hawke worth C. Centennial scale Holocene climate variability revealed by a high-resolution speleothem $\delta^{18}O$ record from SW Ireland[J]. *Science*, 2001, 294:1328-1331.
- [26] Fleitmann D. Holocene forcing of the Indian monsoon recorded in a stalagmite from southern Oman[J]. *Science*, 2003, 300(5626):1737-1739.
- [27] Spotl C, Fairchild I J, Tooth A F. Cave air control on dripwater geochemistry, obir caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(10):2451-2468.
- [28] Shindoh T T, Mishima Y, Watanabe S, et al. Seasonal cave air ventilation controlling variation in cave air PCO₂ and drip water geochemistry at Inazumi Cave, Oita, northeastern Kyushu, Japan[J]. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2017, 79(2):100-112.
- [29] 刘再华, Chris GROVES,袁道先,等.水—岩—气相互作用引起的水化学动态变化研究:以桂林岩溶试验场为例[J]. *水文地质工程地质*, 2003(4):13-18.
- [30] 张结,周忠发,汪炎林,等.短时间高强度旅游活动下洞穴 CO₂的变化特征及对滴水水文地球化学的响应[J]. *地理学报*, 2018, 73(9):1687-1701.
- [31] Sánchez-Cañete E P, Serrano-Ortiz P, Domingo F, et al. Cave ventilation is influenced by variations in the CO₂-dependent virtual temperature[J]. *International Journal of Speleology*, 2013, 42(1):1-8.
- [32] 张蕾,赵淑艳,赵习方.北京石花洞内 CO₂的监测与评价[J]. *中国岩溶*, 1997(4):45-51.
- [33] 宋林华,韦小宁,梁福源.河北临城白云洞洞穴旅游对洞穴 CO₂浓度及温度的影响[J]. *中国岩溶*, 2003(3):66-71.
- [34] José Benavente, Vadillo I, Lian C, et al. Ventilation effects in a karstic show cave and in its vadose environment, Nerja, Southern Spain [J]. *Carbonates & Evaporites*, 2011, 26(1):11-17.

参考文献:

- [1] 赵彦茜,肖登攀,唐建昭,等.气候变化对我国主要粮食作物产量的影响及适应措施[J].水土保持研究,2019,26(6):317-326.
- [2] 徐敏,徐经纬,高苹,等.基于海温和大气环流特征量的农业气候年景预测[J].江苏农业科学,2016,44(9):435-439.
- [3] 杨晓强,张志国,代云超,等.黑龙江省甜菜农业气象年景评估方法[J].中国农学通报,2018,34(25):104-108.
- [4] 胡春丽,李荣平,王婷,等.辽宁水稻年景预报模型研究[J].干旱气象,2018,36(3):501-506.
- [5] 李佳佳,贺新光,卢希安.长江流域月降水的 EEMD 多时间尺度遥相关分析[J].长江流域资源与环境,2019,28(8):1898-1908.
- [6] 赵国永,韩艳,刘明华,等.1961—2013 年河南省极端降水事件时空变化特征[J].水土保持研究,2018,25(6):115-120.
- [7] 房世波.分离趋势产量和气候产量的方法探讨[J].自然灾害学报,2011,20(6):13-18.
- [8] 王桂芝,陆金帅,陈克垚,等.基于 HP 滤波的气候产量分离方法探讨[J].中国农业气象,2014,35(2):195-199.
- [9] 李斌,李丽娟,李海滨,等.澜沧江流域干旱变化的时空特征[J].农业工程学报,2011,27(5):87-92,393.
- [10] 刘晓琼,吴泽洲,刘彦随,等.1960—2015 年青海三江源地区降水时空特征[J].地理学报,2019,74(9):1803-1820.
- [11] 郭彦,侯素珍,林秀芝.近 51 年西柳沟流域水沙变化特征分析[J].干旱区资源与环境,2014,28(10):176-183.
- [12] 张应华,宋献方.水文气象序列趋势分析与变异诊断的方法及其对比[J].干旱区地理,2015,38(4):652-665.
- [13] 任圆圆,张学雷.以地形为基础的河南省域土壤多样性的格局[J].土壤通报,2017,48(1):22-31.
- [14] 焦建丽,康雯瑛.河南省年降水的区域特征分析[J].华北水利水电学院学报,2007,28(4):7-10.
- [15] 魏亚刚,陈思.23 年来河南省主要气象灾害对农业的影响及时空分布特征[J].云南地理环境研究,2015,27(3):65-71.
- [16] 李治国.近 40 a 河南省农业气象灾害对粮食生产的影响研究[J].干旱区资源与环境,2013,27(5):126-130.
- [17] 王田.河南省冬小麦主要农业气象灾害综合风险评估[D].南京:南京信息工程大学,2018.
- [18] 孙卫国,程炳岩,顾万龙.河南省气候变化与北极涛动的多时间尺度相关[J].高原气象,2008(2):430-441.
- [19] 杨蓉蓉.基于人工神经网络的河南省冬小麦气候产量研究[D].西安:陕西师范大学,2016.
- [20] 檀艳静.1981—2016 年河南省冬小麦产量对气象因素变化的响应[J].气象与环境科学,2018,41(4):108-116.
- [21] Song Y, Linderholm HW, Wang C, et al. The influence of excess precipitation on winter wheat under climate change in China from 1961 to 2017[J]. Science of the Total Environment, 2019,690:189-196.
- [22] 吴璐,常军,徐岩岩.华北地区春季降水与 ENSO 的关系[J].气象与环境科学,2017,40(1):21-25.

(上接第 345 页)

- [35] Deininger M, Fohlmeister J, Scholz D, et al. Isotope disequilibrium effects: The influence of evaporation and ventilation effects on the carbon and oxygen isotope composition of speleothems: A model approach[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2012,96:57-79.
- [36] Haibo H E, Jing T, Shuhua L, et al. Spatial and temporal variation of environments and influencing factors in Loufang Cave, Northeast of Sichuan Province[J]. Tropical Geography, 2014,34(5):696-703.
- [37] Smithson P A. Inter-relationships between cave and outside air temperatures[J]. Theoretical and Applied Climatology, 1991,44(1):65-73.
- [38] Daniel O, Breecker, Ashley E, et al. The sources and sinks of CO₂ in caves under mixed woodland and grassland vegetation [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2012,96:230-246.
- [39] Troester J W, White W B. Seasonal fluctuations in the carbon dioxide partial pressure in a cave atmosphere [J]. Water Resources Research, 1984,20(1):153-156.
- [40] Kowalczk A J, Froelich P N. Cave air ventilation and CO₂ outgassing by radon-222 modeling: How fast do caves breathe[J]. Earth & Planet Sci Lett, 2010,289:209-219.
- [41] 陈琳,黄嘉仪,刘淑华,等.广东英德宝晶宫洞穴微环境时空变化特征及其主要影响因素探究[J].地球与环境,2017,45(2):164-170.