

# 喀斯特洞穴滴水水文化学过程的时空变化及其环境指示 ——以贵州织金洞为例

曹明达<sup>1,2</sup>, 周忠发<sup>1,2</sup>, 潘艳喜<sup>1,2</sup>, 张结<sup>1,2</sup>, 殷超<sup>1,2</sup>, 张绍云<sup>1,2</sup>

(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:** 洞穴水地球化学过程的研究对于洞穴内次生沉积物景观的发育有着重要的意义, 2015年1—12月通过现场滴定测量和实验室仪器分析对贵州织金洞洞穴水的水化学指标进行了为期一个完整水文年的动态监测, 采样时间均为每月26—28日。结果表明: (1) 洞穴滴水滴率和  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  离子浓度均与降水量有很好的响应, 但同时都表现出一定的滞后性, 其中  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  离子所携带的气候信号较为持久,  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度在雨季波动较大。 (2) 滴水水化学性质在化学计量上总体符合石灰岩喀斯特地区的侵蚀方程,  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  的比值均在 1/2 上下波动; (3) 滴水中的  $\text{SI}_c$  和  $\text{SI}_d$  之间存在显著的正相关关系, 滴水中的液相  $\text{CO}_2$  分压  $[\lg\text{PCO}_{2(\text{water})}]$  与 pH 值之间呈现出显著的负相关, 体现了上覆土壤层中的高浓度  $\text{CO}_2$  对洞穴滴水化学过程的重要影响。 (4) 滴水中的  $\text{Mg}/\text{Ca}$  与  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值在雨季到来后的曲线变化呈现出明显的同增同减性特征, 证明  $\text{CaCO}_3$  在未达到洞穴之前就已经在土壤层和基岩层中发生了优先沉积 (PCP), 致使运移到洞内的  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度相对其他离子的升高程度小; (5) 滴水中  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值与  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值都有较明显的季节变化, 但是  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值季节滞后性明显, 而  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值年际变化更具波动性, 对外界降水变化响应较敏感。

**关键词:** 喀斯特; 洞穴水; 时空变化; 水化学过程; 织金洞

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2017)03-0339-08

## Temporal and Spatial Variation of Water Chemistry and Environmental Indication of Drip Water in Karst Cave —A Case Study of Zhijin Cave, Guizhou Province

CAO Mingda<sup>1,2</sup>, ZHOU Zhongfa<sup>1,2</sup>, PAN Yanxi<sup>1,2</sup>, ZHANG Jie<sup>1,2</sup>, YIN Chao<sup>1,2</sup>, ZHANG Shaoyun<sup>1,2</sup>

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

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

**Abstract:** The study of the geochemical process of the cave is of great significance to the development of the secondary deposits in the cave. From January 2015 to December 2015, the water chemistry indexes of Zhijin Cave in Guizhou Province were monitored in a whole year. Results showed that: (1) the drip rate of dripwater and  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ion concentrations had the very good response to precipitation, but also reflected the certain lag, and  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ions carried by the climate signal is very persistent,  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration in the rainy season fluctuated; (2) drip water chemical properties in the chemical measurement were compliance with the erosion of limestone in Karst area on the overall, the ratio of  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  was 1/2 with up and down fluctuations; (3) significant positive correlation between the drop of  $\text{SI}_c$  and  $\text{SI}_d$  was founded, drop of water in the liquid phase partial pressure of  $\text{CO}_2$   $[\lg\text{PCO}_{2(\text{water})}]$  and pH values showed a significant negative correlation, reflecting the important influence of the high concentration of  $\text{CO}_2$  in the overlying soil layer of cave drip water chemical processes; (4) the  $\text{Mg}/\text{Ca}$  and  $\text{Sr}/\text{Ca}$  ratios of drip water in rainy season after the arrival of the curve show obvious increase and reduction of feature, indicating that  $\text{CaCO}_3$  has in the soil layers before it did not reach the cave, and the bedrock layer occurred prior calcite precipitation (PCP),

收稿日期: 2016-04-13

修回日期: 2016-05-19

**资助项目:** 国家自然科学基金“岩溶洞穴  $\text{CO}_2$  迁移变化机制及对洞穴岩溶环境的影响研究”(41361081); 贵州省科技计划“贵州省洞穴调查数  
据技术服务”(黔科合 G 字[2014]4004-2 号); 贵州省重大应用基础研究项目“喀斯特石漠化生态修复及生态经济系统优化调控研  
究——岩土类型格局”(黔科合 JZ 字[2014]200201)

**第一作者:** 曹明达(1992—), 男, 安徽滁州人, 硕士研究生, 研究方向为喀斯特地貌与洞穴。E-mail: cmd965621@sina.com

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

resulting in the increase of migrating to the inside of the  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration was less compared with the other ions; (5) The ratios of  $\text{Mg}/\text{Ca}$  and  $\text{Sr}/\text{Ca}$  in drip water presented the obvious seasonal variation, but seasonal ratios of  $\text{Sr}/\text{Ca}$  lagged significantly, and  $\text{Mg}/\text{Ca}$  ratios of interannual variation was more volatility, the change response is sensitive to the outside precipitation.

**Keywords:** karst; cave water; temporal and spatial variation; water chemical process; Zhijin Cave

洞穴水是洞穴沉积物传输的中介,是气候信息的记录者,通过现代洞穴水的研究有助于获取年际、季节尺度的环境记录。同时由于洞穴水是碳酸钙沉积物景观形成的主要动力,其化学平衡决定了碳酸钙沉积物景观的沉积和溶蚀,20世纪末以来引起了研究者的广泛重视。最初,Gonzales等<sup>[1]</sup>通过滴水的化学组成来研究碳酸盐岩床的溶解和钟乳石的沉积。LAIZ等对滴水的滴速、化学组成以及时空变化进行了研究。Derek<sup>[2]</sup>和Paul Williams<sup>[3]</sup>等系统地研究了白云岩喀斯特和石灰岩喀斯特的水文地质特征<sup>[2-3]</sup>。Alfred<sup>[4]</sup>则对岩溶作用中的混合溶蚀进行了研究,提出了不同饱和度的岩溶水混合后会提高其溶蚀能力。20世纪末,国内学者通过开展岩溶动力系统及其运行规律的研究,逐渐形成了岩溶动力学基本理论<sup>[5]</sup>。2006年以来,通过运用高分辨率的自动化监测仪器,对岩溶水文、水的理化性质(水温、pH值、电导率、 $\text{HCO}_3^-$ 等)和土壤空气 $\text{CO}_2$ 进行连续监测,不但证明了岩溶作用的迅速变化过程,而且揭示了水—岩—气的耦合作用规律<sup>[6]</sup>。近年来,对于洞穴水的研究主要侧重于对洞穴水的流速和雨水在碳酸盐岩层中的停留时间以及雨水和碳酸盐岩层物质交换等方面。大量研究表明,洞穴水的化学特性、运动方式及存在方式直接影响着沉积物的类型及其形态特征。张美良等在研究洞穴滴水与洞穴碳酸钙沉积物以及沉积物特征与沉积环境之间的关系方面做出了很大的贡献,根据洞穴内石笋的沉积结构、颜色、沉积速率等特征以及近几年来的洞穴滴水理化性质指标反演出石笋形成的相应地质历史时期的外界气候变化特征,为洞穴的形成和发展过程的阶段性划分提供了科学的依据<sup>[7-8]</sup>。此外,洞穴上覆土壤中的 $\text{CO}_2$ 对洞穴内滴水 and 洞穴微气候环境也有重要影响,土壤 $\text{CO}_2$ 浓度具有明显的季节变化特征并且洼地处的土壤 $\text{CO}_2$ 浓度比坡地处 $\text{CO}_2$ 浓度要高,并显示出与气温、降水、土层深度和生物活动密切相关<sup>[9]</sup>。在旅游洞穴的研究中,洞穴环境的变化一方面直接影响着沉积物景观,另一方面通过影响洞穴水的水化学平衡来作用于洞穴景观<sup>[10]</sup>。在旅游业发展迅速的今天,通过研究洞穴水理化特性来研究洞穴景观的稳定性,对于保护洞穴资源和促进旅游业的可持续发展具有重

要的科学意义。不同的水文地球化学指标对研究洞穴水具有重要的影响,国内外许多学者已经对洞穴水开展了多方面的监测研究,主要的研究方向集中在洞穴水的水文特征、化学组分来源和运移过程以及同位素地球化学领域中的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 和岩溶碳汇等方面<sup>[11]</sup>。文章在前人的基础上,从洞穴滴水的水文化学过程时空变化规律着手,探讨其与大气降水等的相应关系及意义,以及其他的影响因素,从而为旅游洞穴次生沉积景观的保护提供科学的依据。

## 1 研究区概况

研究区位于贵州省西部毕节地区的织金县( $26^{\circ}38'31''$ — $26^{\circ}52'35''\text{N}$ 和 $105^{\circ}44'42''$ — $106^{\circ}11'38''\text{E}$ )境内,距织金县城23 km,属于亚热带季风性湿润气候区,雨热同期,无霜期长;多年平均气温 $18.1^{\circ}\text{C}$ ,1月份气温最低,月均温 $6.5^{\circ}\text{C}$ ;7—8月气温最高,多在 $25\sim 31^{\circ}\text{C}$ 。降水受南亚季风和东亚季风共同影响,季节差异明显,夏季多暴雨,多年平均降水量1105 mm,其中冬春季节还受到昆明准静止锋的影响。

织金洞区域地表水系,第一条为乌江的北支六冲河,为本区的岩溶排泄基准面,分布在本区的NE面,距织金洞2~3 km,由NW流向SE,呈深切河谷,区段内河水面高程950~960 m,在海拔1 000,1 100,1 290 m河谷岸边,可见零星的高阶地砾石层,当时河流呈宽谷形态。第二条是位于织金洞NW约1.5 km处的绮结河,发源于织金县城SW,为六冲河较大支流,在本区河谷深切,形成150~200 m深的峡谷、塌陷天窗及暗河,河水面高999.8~1 040 m。第三条为新寨河,发源于高寨及马口两地,在新寨汇合,向北至箐脚,又转向西流,在打铁洞附近潜入地下,流向绮结河。绮结河主流全长8.2 km,汇水面积约20  $\text{km}^2$ ,夏季暴雨后,落水洞消水不及,打铁洞一带喀斯特谷地被淹没<sup>[12-14]</sup>。

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( $T_1y^2$ )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,而织金洞发育在上部。洞口有三条断层经过,洞穴发育在单斜岩层中,明显受 $\text{NE}68^{\circ}/80^{\circ}$ 和 $\text{SE}79^{\circ}$ 两组优选节理裂隙的控制。现已开发

长度 12.1 km,其中主洞全长超过 3 300 m,相对高差 150 m,最宽 175 m,一般宽和高在 60~100 m,堆积物平均高度 40 m 左右,最高 70 m,全洞容积 500 万 m<sup>3</sup>,织金洞洞口且唯一的天窗出露于山坡上,因此洞穴的发育与现代地形、地貌无关<sup>[15-16]</sup>。

洞道起伏较大,洞穴空间总体为厅堂或洞道结构。已探明的长度为 12.1 km,总面积达 78 万 km<sup>2</sup>,洞深 242 m,洞道最宽处 175 m,最窄处 0.4 m,一般多在 30~50 m,最高为 78 m,一般多在 40 m 以上,上万平米的大厅有 5 个,碳酸钙沉积物形态类型众多,洞内沉积物包括了世界溶洞中几乎所有堆积物的形态类型。如有菌状石笋、花瓣状及松球状石笋、石盾、卷曲石、盔状石笋、月奶石、边石坝等。

在织金洞内选取距离洞口较近的一处滴水(DS1<sup>#</sup>)和距离洞口较远、封闭性较好的两处滴水(DS2<sup>#</sup>,DS3<sup>#</sup>)进行长期连续监测。DS1<sup>#</sup>滴水点位于沿主洞道前行 200 m 左右的雪压青松景观所在地的洞顶;DS2<sup>#</sup>滴水点位于一个名为卷曲石洞的支洞内;DS3<sup>#</sup>滴水点位于另外一个名为玉兔宫的支洞内

部一狭小洞腔内,为鹅管滴水(图 1)。

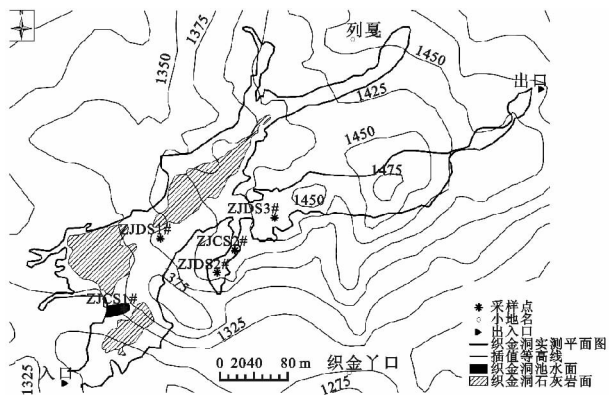


图 1 织金洞洞穴水采样点分布

2 试验材料与方法

2.1 试验材料及数据来源

在织金洞区域内,我们选取降水采样点、滴水点,其中滴水点又分为灰岩裂隙水、鹅管水和钟乳石滴水,具体包括 ZJDS1<sup>#</sup>,ZJDS2<sup>#</sup>,ZJDS3<sup>#</sup>和 ZJJS 共 4 处水样点(表 1)。

表 1 织金洞洞穴水样采集点特征

序号	样品编号	采样点	水样类型	样品类型	滴水池水类型	景点—沉积物类型
1	ZJDS1 <sup>#</sup>	雪压青松	灰岩裂隙水	滴水点	季节性滴水	石笋、石钟乳
2	ZJDS2 <sup>#</sup>	卷曲石洞	钟乳石滴水	滴水点	慢速常年性滴水	卷曲石、石盾
3	ZJDS3 <sup>#</sup>	玉兔宫	鹅管滴水	滴水点	快速常年性滴水	卷曲石、石钟乳
4	ZJJS	织金洞管理局	大气降水	大气降水	—	—

2.2 试验研究方法

本次试验所需数据共采集 12 次,总时长为一个水文年,所有监测设备均在 2014 年 12 月 31 日前安装完毕,从 1 月 1 日起开始收集数据,每次采样时间为当月 26—28 日。对于不同种类的洞穴水体,采用不同的采集方式。在滴水现场,把两个 60 ml 聚乙烯瓶放置于滴水点下方收集滴水,等到收集的水量足够进行现场滴定和采样时即可,一般情况下,对于快速常年性滴水和雨季时的季节性滴水而言,它们的滴速比较快,在取水样时可以当日在滴水现场取得,而对于常年慢速滴水和旱季时的季节性滴水而言,它们的滴速较慢,一般在放置聚乙烯瓶后由次日取得,在取阳离子水样的同时,要在取样完毕后向采样瓶内加入 5%的浓硝酸 2 滴(防止 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>沉淀)<sup>[17]</sup>。对于池水和泉水,则直接用干净的聚乙烯瓶取装。同时,现场用秒表计时测量滴率,用水温计测量水温并用温度计测量洞温,并在现场用酸碱测试盒测量水样中的 Ca<sup>2+</sup>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度;用德国 WTW Multi 3430 便携式多参数水质分析仪现场测水样的电导率、水温和 pH 值。还要将采集的水样带回实验室送到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 IS90 型离子色谱仪测定,K<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,Sr<sup>2+</sup>采用美国 Varian 公司生产的 VBTA MPX 型电感耦合等离子体—光发射光谱仪测定,SIc 通过 USGS 开发的 PHREEQC 3.7 软件计算得出<sup>[18]</sup>,硬度通过对 Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>离子浓度统一换算成 CaO 质量浓度而得出。

3 结果与分析

3.1 滴水水文特征

DS1<sup>#</sup>滴水点滴水高度为 19 m,为灰岩裂隙水,水量随季节变化大但保持常年均有滴水,且对应下方有新鲜沉积;DS2<sup>#</sup>滴水点为钟乳石滴水(滴水高度为 46 cm),常年稳定滴率,下部有新鲜沉积,洞腔狭小,有大量卷曲石、钟乳石和鹅管发育;DS3<sup>#</sup>滴水点为鹅管滴水(滴水高度 78 cm),常年稳定,随季节变化小,内部发育大量新鲜卷曲石和鹅管。

从图 2 可以看出,所有滴水点的滴率与外界降水的变化总体趋于一致,研究区域从 6 月份开始进入多雨时期,降水量在 8 月份达到最大值,相应的滴水滴率也于 9 月份达到最大值,这体现出滴率升高的滞后性,这是由于之前冬季的干旱导致上覆土壤层和岩层

中的裂隙含水量很少,所以稍增的降水刚好填充进去使其成为半饱水状态,等到7月、8月份,随着降水量的再度提升,最新的降水将前期储存在土壤和岩层中

的“老水”压向洞内,这也是“虹吸效应”的一种体现<sup>[19]</sup>,到9月份降水量增大到最大值时,大量新鲜的降水畅通无阻地穿过土壤层和基岩层进入到洞穴中。

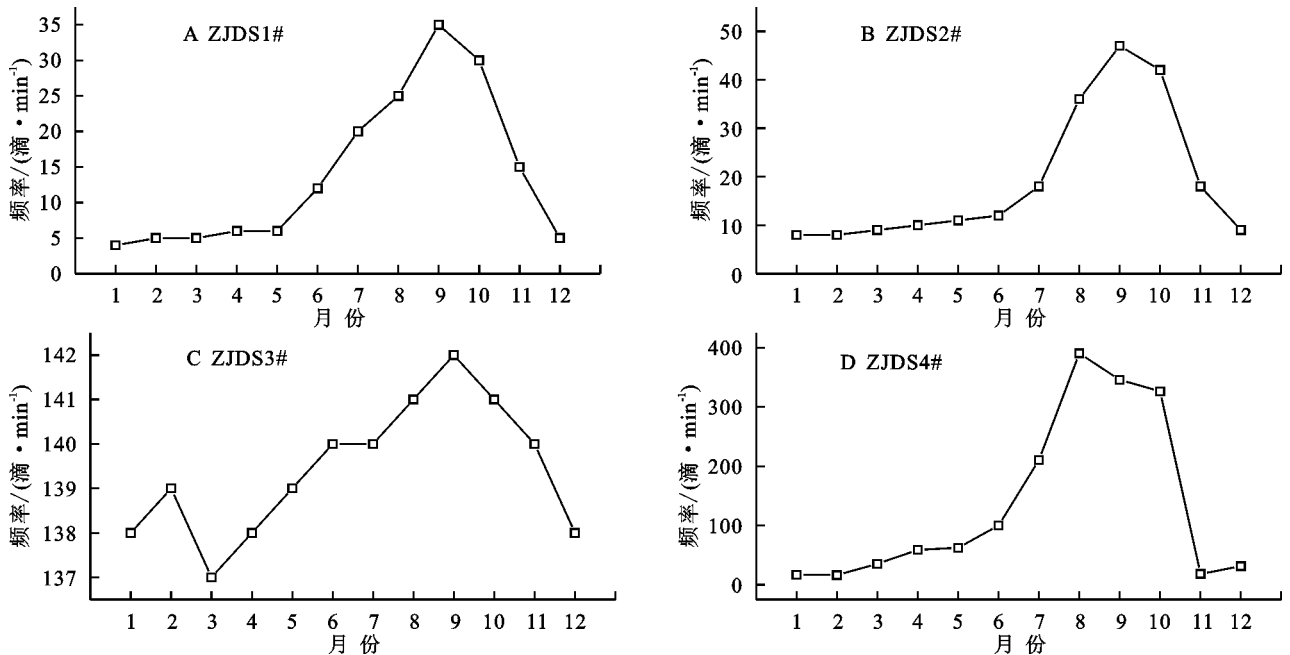


图2 织金洞滴水点滴率与降水量关系

值得注意的是,DS3#滴水点的滴率全年稳定在130~145滴,保持高速滴率和小波动,从所处位置来看,该滴水点位于一个非常狭窄而较高的卷曲石洞内,该洞腔内生长有大量透明如发丝的卷曲石和纤细的鹅管,而该滴水点就是从一株鹅管末端滴落下来。而常年保持高速滴率则说明它上覆顶板厚度较大且其中存在稳定的输水管道,才使得它无论外界的干湿条件如何都能保证它的稳定供水。

### 3.2 滴水水文化学特征

织金洞3个滴水点的 $\text{Ca}^{2+}$ 离子浓度全年变化趋势大致相同,雨季到来之前趋于平稳,9月份达到最大值,这与前文提及的虹吸效应密切相关,雨季后稍有回落,这与降水量的增大,对上覆土壤层的淋滤作用加强有关,导致降水在土壤层和基岩层停留时间大大缩短,使其迅速经过土壤层与基岩层; $\text{Mg}^{2+}$ 离子浓度变化体现了较好的季节性变化(图3),雨季浓度高而旱季浓度低,这主要是由于雨热同期的亚热带季风气候特点,雨季时气温高,降水多,土壤生物活跃强度高,致使土壤层中 $\text{Mg}^{2+}$ 离子含量增多,而后又随降水运移到洞穴中; $\text{Sr}^{2+}$ 浓度变化与 $\text{Mg}^{2+}$ 大致相同,作为一种较为活泼且微量的金属离子,它的年际浓度变化也与降水量的增减有很大的关系,随着喀斯特表层包气带内水分运移强度的增大,也会将更多的 $\text{Sr}^{2+}$ 离子带入洞穴中。

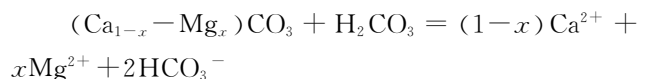
总体来看, $\text{Ca}^{2+}$ 离子浓度年际变化相对于 $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ 离子来说其气候信号持续较短,这一方面

与织金洞大部分区域的洞穴顶板较薄有关,另一方面 $\text{Ca}^{2+}$ 离子是喀斯特表层包气带内的主导阳离子,也是岩溶作用过程中的重要参与者,其变化受到的影响因素较多,土壤层的温度、含水量以及土壤层中的水—气 $\text{CO}_2$ 分压变化都会导致其增减。

从滴水的 $\lg\text{PCO}_2(\text{water})$ , $\text{SI}_c$ , $\text{SI}_d$ 和滴水pH值的变化来看, $\lg\text{PCO}_2(\text{water})$ 与pH值呈现出显著的负相关关系,说明水中的 $\text{CO}_2$ 分压越大,则其中溶解的 $\text{CO}_2$ 越多,其中有一部分以游离液相分子形态存在,而有一部分则溶解于水形成 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子,这可以降低滴水的pH值,提高滴水的侵蚀性,所以往往 $\lg\text{PCO}_2(\text{water})$ 升高的时候,其水溶液中的矿物饱和度(SI)会偏低,但是随着滴水滴落溅射的发生,滴水中的 $\text{CO}_2$ 依然会发生脱气作用,随着水中液相 $\text{CO}_2$ 的急剧减少,原先溶解的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 会发生沉积作用。

$\text{SI}_c$ 和 $\text{SI}_d$ 作为岩溶动力系统中最重要的两种矿物饱和度一直受到学者们的重视,通过数据分析可以发现,织金洞内滴水点的 $\text{SI}_c$ 和 $\text{SI}_d$ 呈现出显著的正相关关系, $R^2$ 达到0.84(图4),这说明在低温喀斯特洞穴系统中,方解石的溶蚀和白云石的溶蚀具有同步性的特点,这也从一个侧面验证了碳酸盐岩侵蚀方程的准确性。

碳酸盐岩侵蚀方程为:



式中: $x$  代表离子含量的分配系数。从  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  的比值来看, $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  的比值除降水监测点外,其他所有洞内监测点的  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  的比值均在 1/2 处上下波动,这与按照碳酸盐岩侵蚀方程的化学计量所计算得出的结论:若  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  的比值等于 1/2,则代表石灰岩地区的溶蚀;若  $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$  的比值等于

1/4,则代表白云岩地区的溶蚀<sup>[19]</sup>。通过我们的实地现场滴定与实验室化验的结果比对来看,虽然实测得出的值并非恰好等于 1/2,但是均在该值上下小幅度波动,这与复杂的岩溶水动力及洞穴水在顶板及顶板以上的土壤和岩层中的运移有很大关系,但总体上还是能够说明石灰岩地区发育洞穴的洞穴水的特征。

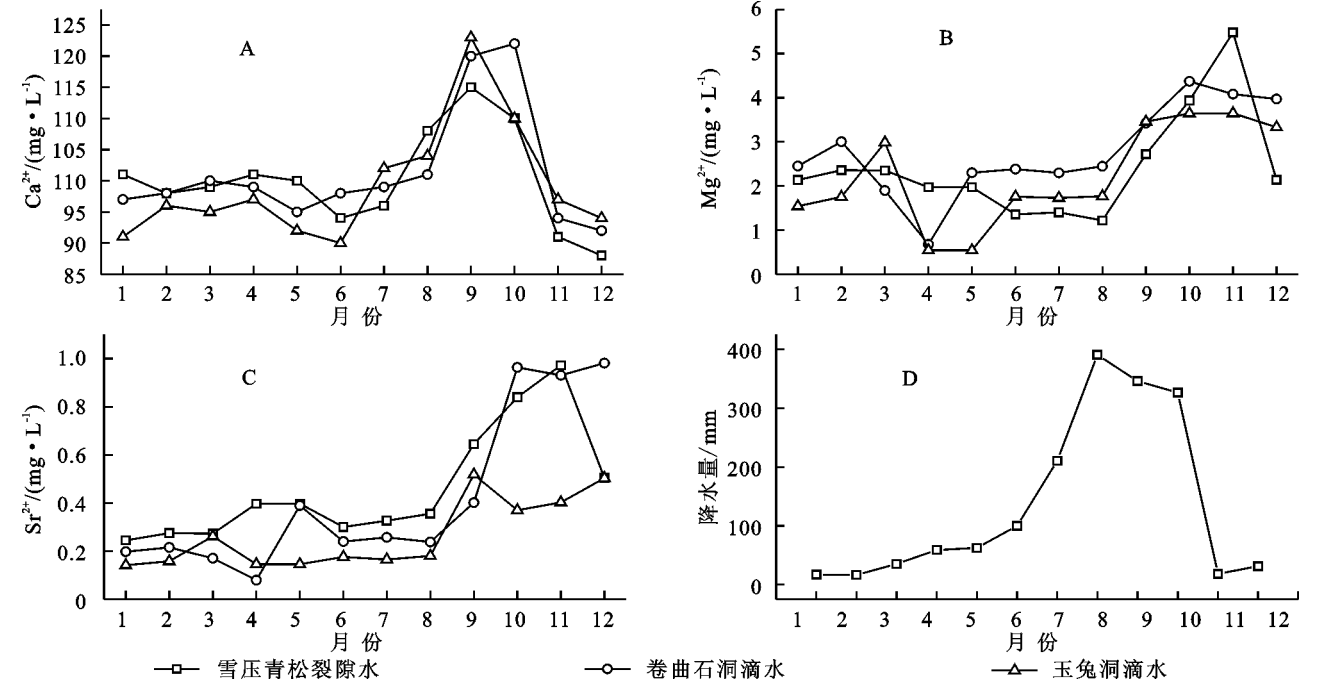


图 3 织金洞滴水  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Sr}^{2+}$  浓度年际变化

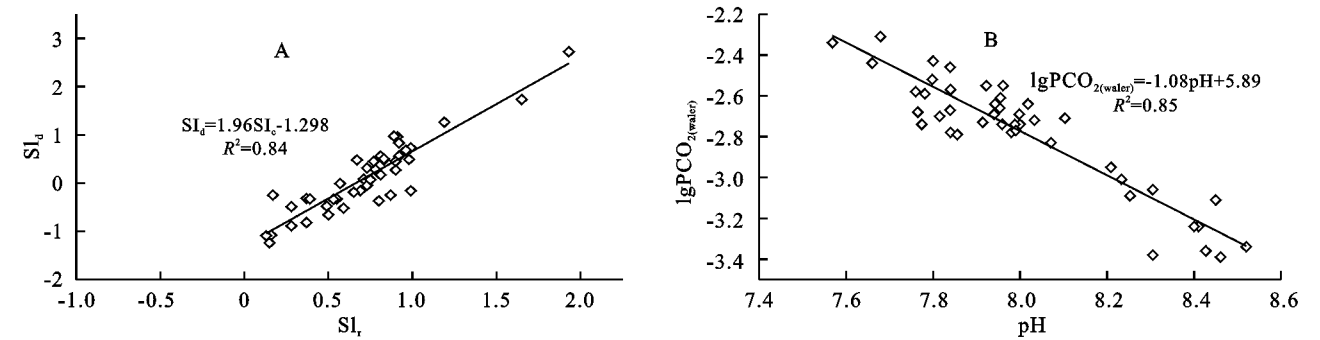


图 4 织金洞滴水  $\text{SI}_d$  与  $\text{SI}_c$ 、 $\lg\text{PCO}_{2(\text{water})}$  与 pH 值的相关性

3.3 滴水中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  的关系及其环境指示意义

$\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子是喀斯特地区滴水中的优势阳离子,其比重占阳离子总量的 89%, $\text{Sr}^{2+}$  作为碳酸盐岩地区较为富集的微量元素也积极参与到喀斯特水动力作用过程中,故其对洞穴滴水水化学的影响亦甚大,之前很多研究者对  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值进行了探讨性研究,并将其用于古气候的重建研究,随着研究的深入,一些研究者认为滴水中  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值的变化主要取决于干湿气候条件的变化<sup>[20]</sup>。Fairchild 等在法国南部 Clamouse 洞和意大利东北部 Ernesto 洞进行滴水中微量元素的研究,认为洞穴滴水中  $\text{Mg}/\text{Ca}$  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,过饱和的  $\text{CaCO}_3$  水在水流到达洞穴前优先沉积,即发生 PCP(Prior calcite precipitation)作用导致滴水中  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值升高<sup>[21]</sup>。又有研究显示,当  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值也随着  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值同增同减时,能够更好地证明 PCP 作用的存在<sup>[22]</sup>,因为  $\text{Sr}$  元素是微量元素,相对于  $\text{Mg}$  元素来说, $\text{Sr}$  更加稳定,较难参加化学反应,所以加入  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值可以更好地证明  $\text{Ca}^{2+}$  离子在岩溶水进入洞穴之前就已经被消耗,导致进入洞穴滴水中的  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度偏低。

从图 5 可以看出,在 8 月份之前,织金洞滴水的  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值在 0.001~0.004 保持稳定的起伏,从 9

月开始显著波动性上升;Mg/Ca 比值年际变化基本与 Sr/Ca 比值一致,尤其是在 8 月以后,随着降水量的急剧升高,两个比值也随之大幅度波动,值得注意

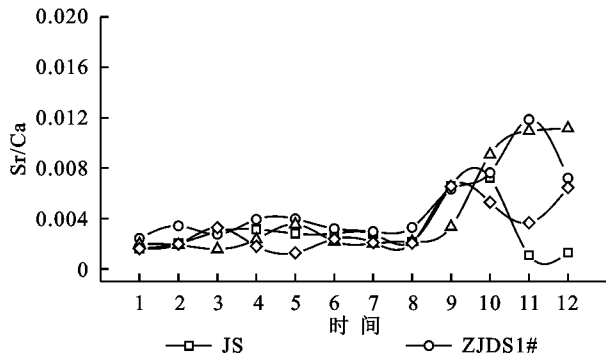


图5 织金洞滴水 Mg/Ca 与 Sr/Ca 比值关系

通过对 3 个滴水点  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  和 Mg/Ca 进行相关性分析(图 6)得出,  $Ca^{2+}$  与 Mg/Ca 相关性并不明显,分别为 0.215, 0.16, 0.376, 而  $Mg^{2+}$  与 Mg/Ca 相关性较显著,分别为 0.936, 0.927, 0.891。这表明 Mg/Ca 值变化主要与  $Mg^{2+}$  浓度有关。 $Mg^{2+}$  的变化决定了 Mg/Ca 的变化,这与前人的研究并不相同<sup>[22]</sup>。前已述及  $Mg^{2+}$  浓度变化具有明显的季节性,同时  $Ca^{2+}$  含量在年内相对稳

定,因此可用 Mg/Ca 值变化来指示织金洞地区的降水情况。Mg/Ca 值升高,则表示旱季;反之则表示雨季。水和方解石间 Mg 的分配系数主要由温度决定,但织金洞具有明显的气候分区<sup>[23-24]</sup>,同时  $Mg^{2+}$  浓度变化亦与降水有密切的关系。因此利用沉积物中 Mg/Ca 可以推导出洞穴滴水中 Mg/Ca 变化,进而推导外界环境的变化<sup>[25-26]</sup>。

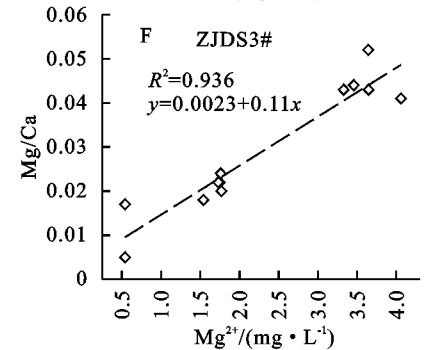
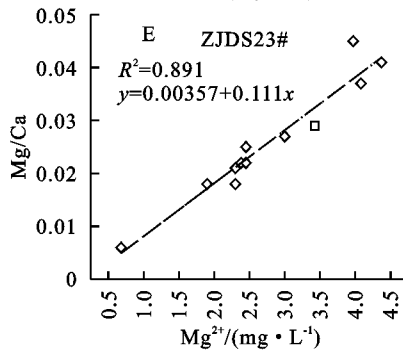
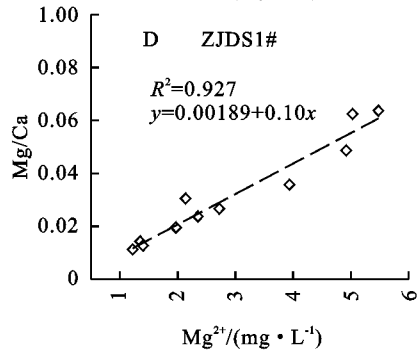
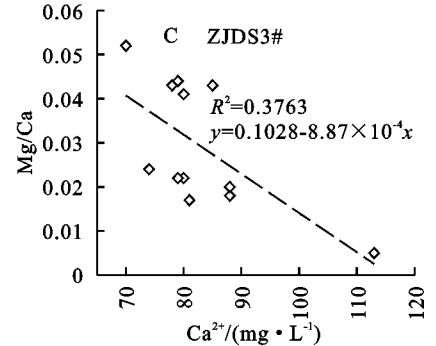
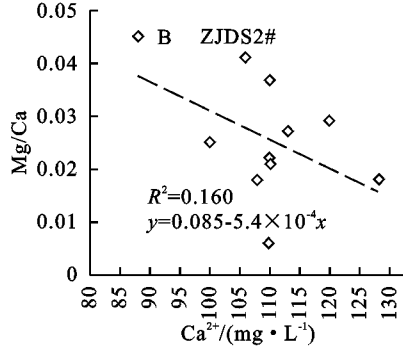
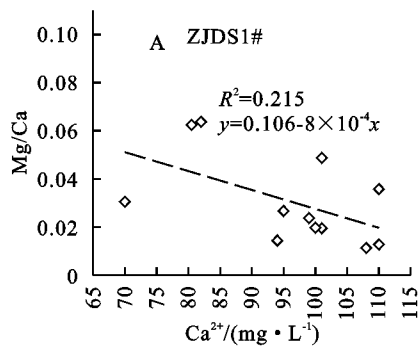
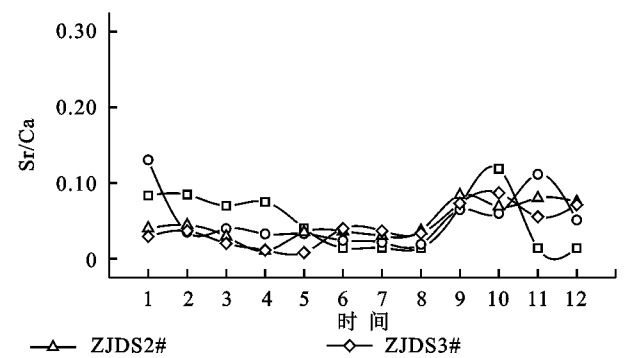


图6  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  和 Mg/Ca 关系

因 Sr 的分配系数受温度影响较小,受方解石饱和度(SIc)影响较大,与方解石饱和度呈正相关关系<sup>[27-28]</sup>。雨季由于大量的土壤  $CO_2$  随雨水进入洞内,导致洞内滴水具有明显的侵蚀性,因而 SIc 较小(表 1),同时由于稀释效应等因素的影响,使得  $Sr^{2+}$  的分配系数较小,而旱季由于 SIc 增大,使得  $Sr^{2+}$  的分配系数也增大,从而  $Sr^{2+}$  浓度增加;而  $Ca^{2+}$  由于夏季受活塞效应和稀释效应的影响浓度基本稳定,冬季

则又因优先沉积作用的影响,其含量也不高,这样使得  $Ca^{2+}$  在全年变化相对比较稳定,因而对 Sr/Ca 比值变化影响较小。同时  $Ca^{2+}$  与 Sr/Ca 的相关性不高,分别约为 0.105, 0.169, 0.157(图 7),而与 Sr/Ca 的相关性则较高,分别为 0.890, 0.974, 0.930。因此  $Sr^{2+}$  决定 Sr/Ca 的比值,又由图 3 和图 5 可以看出, Sr/Ca 比值从 8 月份开始显著上升,这与前文提到的降水量增加以及洞内滴水响应的滞后性规律相吻合,随着降水的增加,水溶液

中的  $\text{Sr}^{2+}$  离子浓度也在略有滞后的升高,从而影响到 Sr/Ca 比值的波动,其滞后作用则要充分综合洞穴顶板

的厚度以及土壤层厚度和顶板基岩裂隙等要素进行考虑,这有待日后的深入研究。

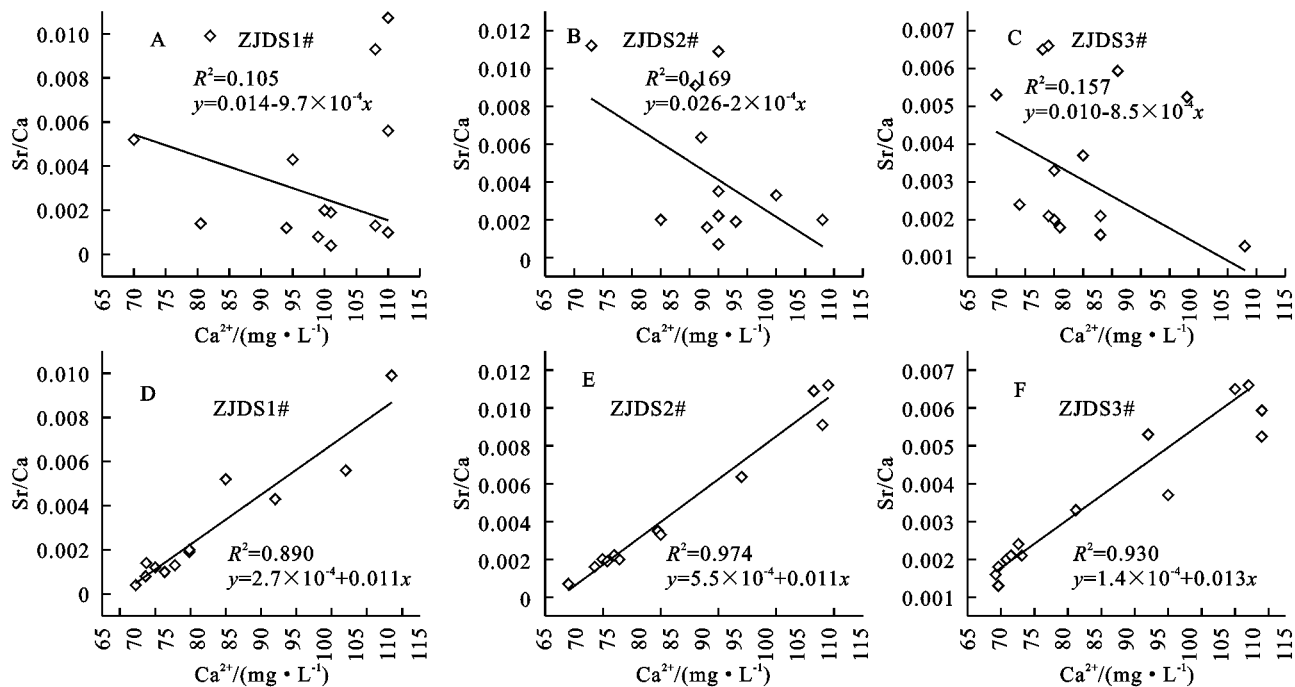


图7  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和 Sr/Ca 关系

## 4 结论

(1) 洞穴滴水滴率和  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  离子浓度均与降水量有很好的响应,但同时都表现出一定的滞后性,这是洞穴上垫面环境由旱季向雨季过渡时产生的“虹吸效应”导致的。其中  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  离子所携带的气候信号较为持久,  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度在雨季波动较大,雨季结束后又迅速回落。

(2) 滴水中的  $\text{SI}_e$  和  $\text{SI}_d$  之间存在显著的正相关关系,体现出低温喀斯特洞穴环境系统中方解石和白云石溶蚀的同步性特征,滴水中的液相  $\text{CO}_2$  分压 [ $\lg \text{PCO}_{2(\text{water})}$ ] 与 pH 值之间呈现出显著的负相关,体现了上覆土壤层中的高浓度  $\text{CO}_2$  对洞穴滴水化学过程的重要影响。

(3) 滴水中的 Mg/Ca 与 Sr/Ca 比值在雨季到来后的曲线变化呈现出明显的同增同减性特征,这可以证明在上覆土壤层中,由于夏季时土壤层温度较高且蒸发作用强烈,  $\text{CaCO}_3$  在未达到洞穴之前就已经在土壤层和基岩层中发生了优先沉积 (PCP),致使运移到洞内的  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度相对其他离子的升高程度小。关于土壤水的监测研究还有待深入探讨。

(4) 滴水中 Mg/Ca 比值季节变化较明显,表现为雨季低、旱季高,可以反映外界气候环境条件的变化。但 Sr/Ca 比值受  $\text{Sr}^{2+}$  影响较大,  $\text{Sr}^{2+}$  而虽有一定的季节变化,但其指示意义还不够明显,因而反映外界气候环境的变化相对较弱。

致谢:毕节市织金县织金洞世界地质公园管理局何正芳局长及何礼全处长给予我们很大的帮助,在此一并表示由衷的感谢!

### 参考文献:

- [1] Gonzales L A, Carpenter S J, Lohmann K C. Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow[J]. Journal of Sedimentary Research, 1992, 63 (3): 382-399.
- [2] Ford D C, Williams P D. Karst Hydrogeology and Geomorphology[M]. John Wiley & Sons, Ltd., 2007: 36-180.
- [3] Cowell D W, Ford D C. Hydrochemistry of a dolomite karst: the Bruce Peninsula of Ontario [J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 2011, 17(17): 520-526.
- [4] Bogli A. Karst Hydrology and Physical Speleology[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1980: 150-180.
- [5] 袁道先, 章程. 岩溶动力学的理论探索与实践[J]. 地球学报, 2008, 29(3): 361-371.
- [6] 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.
- [7] 张美良, 朱晓燕, 吴夏, 等. 广西巴马县水晶宫洞穴沉积物特征及其沉积环境[J]. 中国岩溶, 2013, 32(3): 345-357.
- [8] 张美良, 朱晓燕, 吴夏, 等. 地下水人工补给洞穴滴水、碳酸盐(钙)沉积特征及景观恢复探讨[J]. 中国岩溶, 2015, 34(1): 17-26.
- [9] 李涛, 曹建华, 张美良, 等. 桂林盘龙洞岩溶表层带土壤  $\text{CO}_2$  浓度的季节变化研究[J]. 中国岩溶, 2011, 30(3): 348-353.

- [10] 袁道先. 中国岩溶动力系统[M]. 北京:地质出版社, 2002:62-108.
- [11] 叶明阳,李廷勇,王健力,等. 芙蓉洞洞穴水  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  浓度变化对气候事件的响应[J]. 水土保持学报, 2009, 23(3):82-86.
- [12] 李景阳,安裕国. 暗河型溶洞的形成和演化过程:以贵州织金洞等为例[J]. 贵州工学院学报, 1991, 20(3):1-9.
- [13] 安裕国,戎昆方,李景阳,等岩溶洞穴生物地质作用研究:以贵州织金洞等为例[J]. 贵州地质, 1996, 3(48): 203-207.
- [14] 贺卫,朱文孝. 织金洞扫尾豪猪灭迹之原因探讨[J]. 中国岩溶, 1996, 15(3):239-245.
- [15] 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.
- [16] 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. 225-336.
- [17] 王新中,班凤梅,潘根兴. 洞穴滴水地球化学的空间和时间变化及其控制因素[J]. 第四纪研究, 2005, 25(2): 258-264.
- [18] 闫志为,刘辉利,张志卫. 温度及  $\text{CO}_2$  对方解石、白云石溶解度影响特征分析[J]. 中国岩溶, 2009, 28(1):7-10.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 李吉龙. 安徽蓬莱仙洞洞穴滴水水文地球化学指标变化及其意义[D]. 南京:南京师范大学, 2014.
- [22] 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.
- [23] 章典. 喀斯特洞穴环境特征[J]. 中国岩溶, 1983, 2(1): 31-39.
- [24] Burton E A, Walter L M. The effects of  $\text{PCO}_2$  and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and  $\text{MgCl}_2$ - $\text{CaCl}_2$  solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(3):777-785.
- [25] Morse J W, Bender M L. Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems[J]. Chemical Geology, 1990, 82:265-277.
- [26] Lorens R B. Sr, Cd, Mn, and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45(3):553-561.

~~~~~  
(上接第319页)

- [5] 郭施宏,王富喜. 山东省城市化与城市土地集约利用耦合协调关系研究[J]. 水土保持研究, 2012, 19(6):163-167.
- [6] 汪丽,李九全. 新型城镇化背景下的西北省会城市化质量评价及其动力机制[J]. 经济地理, 2014, 34(12):55-61.
- [7] 何孝沛,梁阁,丁志伟,等. 河南省城镇化质量空间格局演变[J]. 地理科学进展, 2015, 34(2):257-264.
- [8] 刘静玉,刘玉振,邵宁宁,等. 河南省新型城镇化的空间格局演变研究[J]. 地域研究与开发, 2012, 31(5):143-147.
- [9] 张雅杰,金海. 长江中游地区城市建设用地利用效率及驱动机理研究[J]. 资源科学, 2015, 37(7):1384-1393.
- [10] 王希睿,许实,杨兴典,等. 江苏省建设用地利用效率和全要素生产率的时空差异分析[J]. 中国土地科学, 2015, 29(5):77-83.
- [11] 杜官印,蔡运龙. 1997—2007年中国建设用地在经济增长中的利用效率[J]. 地理科学进展, 2010, 29(6): 693-700.
- [12] 庄红卫,李红. 湖南省不同区域开发区工业用地利用效率评价研究[J]. 经济地理, 2011, 31(12):2100-2104.
- [13] 蔚霖. 河南省建设用地集约利用与城镇化耦合协调关系分析[J]. 干旱区资源与环境, 2016(2):20-25.
- [14] 林娟. 新型城镇化与建设用地集约利用的耦合关系研究[D]. 南昌:江西师范大学, 2014.
- [15] 张明斗,莫冬燕. 城市土地利用效益与城市化的耦合协调性分析:以东北三省34个地级市为例[J]. 资源科学, 2014, 2014(36):8-16.
- [16] 吴玉鸣,张燕. 中国区域经济增长与环境的耦合协调发展研究[J]. 资源科学, 2008, 30(1):25-30.
- [17] 刘耀彬,李仁东,宋学锋. 中国城市化与生态环境耦合度分析[J]. 自然资源学报, 2005, 20(1):105-112.
- [18] 王富喜,毛爱华,李赫龙,等. 基于熵值法的山东省城镇化质量测度及空间差异分析[J]. 地理科学, 2013, 33(11):1323-1329.
- [19] 黄磊,朱洪兴,杨叶. 中原经济区新型城镇化质量综合水平研究[J]. 资源开发与市场, 2014, 30(1):80-84.
- [20] 刘贺贺,杨青山,陈长瑶. 东北地区城市效率与开发程度的时空耦合[J]. 经济地理, 2015(10):64-72.
- [21] 储成龙,张智慧,谢娜. 高速公路建设对区域综合发展的空间溢出效应研究[J]. 中国公路学报, 2015, 28(7): 93-101.