

# 贵州省绥阳县麻黄洞土壤渗透水—洞穴 水元素变化特征及气候响应

汤云涛<sup>1,2</sup>, 周忠发<sup>1,2</sup>, 朱粲粲<sup>1,2</sup>, 汪炎林<sup>1,2</sup>, 薛冰清<sup>1,2</sup>, 范宝祥<sup>1,2</sup>

(1. 贵州师范大学 喀斯特研究院/地理与环境科学学院,

贵州 贵阳 550001; 2. 国家喀斯特石漠化防治工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550001)

**摘要:** [目的] 探究白云岩洞穴上覆土壤渗透水—洞穴水水化学元素变化特征及相互关系, 揭示岩溶水 Ca, Mg, Sr 元素比值变化与洞外气候的响应关系。[方法] 以贵州省绥阳县双河洞洞穴系统中的麻黄洞为研究对象, 通过麻黄洞 4 个洞穴水点和上覆 3 个土壤点土壤渗透水的定期监测、采样和室内实验, 并运用统计分析方法和元素比值法对各监测指标进行比较分析。[结果] ①麻黄洞上覆土壤渗透水主要水化学指标表现为旱季 > 雨季、洞穴水主要水化学指标表现为雨季 > 旱季的季节性变化特征。②洞穴水 EC, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Sr<sup>2+</sup> 离子浓度约为土壤渗透水的 2~6 倍, 表明表层岩溶带岩溶过程对洞穴水水化学元素具有重要影响。③土壤渗透水对地表降雨和温度变化具有积极响应, 旱季滞留于土壤中的大量矿质元素是导致 4 月份土壤渗透水中 Ca, Mg, Sr 浓度出现高值的主要原因。④洞穴水 Mg/Ca、Sr/Ca 比值变化及其相关性, 反映了洞穴水受到来源、水—岩相互作用、洞穴水脱气沉积和先期方解石沉淀过程(PCP)等机制影响的协同性及洞穴上覆主要岩溶过程差异, 因此其比值变化能够间接表现洞外温度和降雨变化。[结论] 土壤渗透水、洞穴水水化学元素具有明显的月间波动和季节性变化特征, 且监测点间具有显著差异。两种类型水 Ca, Mg, Sr 比值变化及相关性对地表降雨和温度变化具有积极响应。

**关键词:** 洞穴水; 土壤渗透水; 水化学; 变化特征; 气候响应; 麻黄洞; 贵州省绥阳县

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-288X(2019)05-0067-10

**中图分类号:** P641.3, P595

**文献参数:** 汤云涛, 周忠发, 朱粲粲, 等. 贵州省绥阳县麻黄洞土壤渗透水—洞穴水元素变化特征及气候响应[J]. 水土保持通报, 2019, 39(5): 67-76. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2019.05.010; Tang Yuntao, Zhou Zhongfa, Zhu Cancan, et al. Characteristics of soil infiltration water-cave water elements and climate response analysis in Mahuang cave of Suiyang County, Guizhou Province[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2019, 39(5): 67-76.

## Characteristics of Soil Infiltration Water-Cave Water Elements and Climate Response Analysis in Mahuang Cave of Suiyang County, Guizhou Province

Tang Yuntao<sup>1,2</sup>, Zhou Zhongfa<sup>1,2</sup>, Zhu Cancan<sup>1,2</sup>, Wang Yanlin<sup>1,2</sup>, Xue Bingqing<sup>1,2</sup>, Fan Baoxiang<sup>1,2</sup>

(1. Department of Geography and Environmental Sciences/Karst

Research Institute, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001, China;

2. State Engineering Technology Institute for Karst Desertification Control, Guiyang, Guizhou China, 550001)

**Abstract:** [Objective] The characteristics and relationships of hydrochemistry in soil infiltration water (SIW) were studied in order to reveal the relationship between the changing ratios of Ca, Mg, and Sr in the karst water and the climate outside the cave. [Methods] Regularly monitoring, sampling, and experimenting on the four cave water pots and the overlying three SIW points in Mahuang cave, Suiyang County, Guizhou Province. Then, statistical analysis methods and comparative analysis of various monitoring indicators by the

**收稿日期:** 2019-03-08

**修回日期:** 2019-04-02

**资助项目:** 贵州师范大学资助博士科研项目“喀斯特关键带洞穴系统碳循环机理研究”(GZNU[2017]6号); 国家自然科学基金地区项目“岩溶洞穴 CO<sub>2</sub> 迁移变化机制及对洞穴岩溶环境的影响研究”(41361081); 贵州省高层次创新型人才培养计划—“百”层次人才(黔科合平台人才[2016]5674)

**第一作者:** 汤云涛(1991—), 男(汉族), 贵州省遵义市人, 硕士研究生, 主要从事喀斯特地貌与洞穴, GIS 与遥感研究。E-mail: 1030857483@qq.com。

**通讯作者:** 周忠发(1969—), 男(汉族), 贵州省遵义市人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事喀斯特生态环境, GIS 与遥感研究。E-mail: fa6897@163.com。

element ratio method were used. [Results] ① The main hydrochemistry indexes of the SIW showed dry season  $>$  rainy season, whilst the cave water showed the opposite characteristics. ② The concentration of EC,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , and  $\text{Sr}^{2+}$  in the cave water was about 2~6 times higher than that of the SIW, which indicated that the karst process in epikarst had an important influence on the hydrochemistry elements in the cave. ③ The SIW had a positive response to surface rainfall and temperature changes, the large amounts of mineral elements retained in the soil during the dry season was the main reason for the high concentration of Ca, Mg, and Sr in the SIW in April. ④ The ratios of Mg/Ca and Sr/Ca in the cave water and their correlations reflected the synergy of the cave water by source, water-rock interaction, dewatering deposition of the cave water, prior calcite precipitation (PCP) process, and the main karst process of cave overlying. Therefore, the ratio changes can indirectly show the temperature outside the cave and changes in rainfall. [Conclusion] The hydrochemistry of the SIW and cave water have obvious characteristics of seasonal changes, there are differences between the monitoring pots, and there are significant differences between the monitoring points. The changes in the Ca, Mg, and Sr ratios of the two types of water and their correlations have positive responses to surface rainfall and temperature changes.

**Keywords:** cave water; soil infiltration water (SIW); hydrochemistry; variation characteristics; environmental response; Mahuang cave; Suiyang County of Guizhou Province

在利用洞穴次生化学沉积物进行古气候重建过程中,由于洞穴次生化学沉积物中微量元素记录了洞外气候环境<sup>[1]</sup>、地表水文地质环境<sup>[2]</sup>、土壤环境<sup>[3]</sup>、地表物质来源<sup>[4]</sup>等信息,微量元素已成为当下研究气候变化重要替代指标,而微量元素所表达的气候变化信息则以水作为载体进行传递。大气降水通过对土壤渗透水进行补给,并携带土壤环境信息和气候环境信息以渗流的形式进入基岩节理或裂隙中,在运移过程中发生的水—土—岩—气相互作用使岩溶水化学元素浓度发生变化,但该过程中存在的不确定性使得在运用微量元素作为研究气候变化主要替代指标存在很大争议<sup>[5]</sup>。因此,对洞穴上覆土壤渗透水—洞穴水水文地球化学指标进行研究,分析各指标的时空变化特征及与洞外气候的响应关系,对运用洞穴沉积物进行古气候重建具有重要意义。为此,Baker等<sup>[6]</sup>在法国 Crotte de Villars 洞穴中的研究发现滴水的滴率,pH值,电导(EC), $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{HCO}_3^-$ 等监测指标均对外界气温、降水的变化有显著响应;李廷勇等<sup>[7]</sup>通过对重庆芙蓉洞洞穴次生化学沉积物中 $\delta^{18}\text{O}$ 的研究,表明洞穴次生化学沉积物中的 $\delta^{18}\text{O}$ 能够反映当地大气降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的平均值;曾泽等<sup>[8]</sup>对重庆雪玉洞洞穴水水文地球化学的时空变化特征与环境关系的研究则表明,受控于先期方解石沉淀(PCP)过程、基岩溶蚀作用、稀释作用等地球化学过程,洞穴水地球化学指标具有明显的季节变化规律,能够很好地响应洞外气候环境的变化;李俊云等<sup>[9]</sup>则通过对重庆芙蓉洞土壤带 Mg, Sr 元素特征及其比值变化的研究,表明芙蓉洞上覆土壤带元素变化能够快速反映地表降雨量的变化,土壤渗透水中微量元素比值变化对

地表环境特别是极端气候环境变化具有积极响应。由于不同地区气候、地质条件以及洞穴结构的差异,使得不同区域土壤渗透水和洞穴水化学组分受不同主导因素的控制。喀斯特洞穴中水化学元素及其比值与当地气候变化的关系并不是简单的对应,而是一个多因素相互耦合的过程<sup>[10]</sup>。但以上学者的研究仅从单一的洞穴次生沉积物,洞穴内、外水文地球化学进行研究,而从更系统的角度对土壤渗透水—洞穴水元素变化的研究以及对气候环境响应的研究,却鲜有报道。因此需要进一步对洞上覆土壤渗透水—洞穴水时空变化及对外界气候环境响应关系进行研究。

鉴于此,本文选取贵州省绥阳县麻黄洞为研究点,于2016年11月至2017年8月对麻黄洞洞内4个洞穴水和洞穴上覆3个土壤渗透水监测点的各项水化学指标进行了为期10个月的观测,并结合当地气象数据,从更系统的角度探究麻黄洞上覆土壤渗透水—洞穴水地球化学时空变化特征及对洞外气候环境的响应的指示意义,以期表层岩溶带水文地球化学过程和洞穴次生沉积物的古环境信息解译提供科学参考。

## 1 研究区概况

麻黄洞属于贵州省绥阳县双河溶洞群的一个支洞<sup>[11]</sup>,双河溶洞群位于遵义市绥阳县温泉镇西北部境内(107°02'30"—107°25'00"E,28°08'00"—28°20'00"N之间),属芙蓉江西支池武溪地下河系,海拔高度在600~1700m之间,是目前世界上最长的白云岩洞穴和最大的天青石沉积洞穴,目前已探明长度为248km,为亚洲第一,世界第六长洞。研究区属亚热带

带季风气候区,雨热同期,水热条件充足,旱季雨季分明,年均气温 15.5 ℃,年均降雨量 1 210 mm,约 80%主要集中在 4~10 月份。研究区地表植被覆盖良好,洞穴上覆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,高海拔地区主要以黄棕壤为主。地质构造上,研究区位于上扬子陆地黔北隆起区凤岗南北向构造变形区内,地处 3 个褶皱带所围成的 1 个略成三角形的“构造空白”区内,区内构造线和地层总体上走向以 NE、NW 及 SN 向为主,岩层发生构造变形主要时期为燕山期,新构造运动的总体表现为间歇性抬升,洞区岩性主要为寒武系中上统娄山关组( $\epsilon_{2-3}$ ls)和奥陶系下统桐子组( $O_1t$ )地层出露的台地蒸发相白云岩、白云质灰岩、夹燧石和泥质的白云岩为主<sup>[12]</sup>。麻黄洞洞道走向为南北走向,是双河洞洞穴系统中重要的支洞,为非旅游洞穴,洞内发育众多碳酸钙沉积物,如形态各异的石钟乳、石帘、卷曲石、石笋等。洞口海拔 720 m,整个洞系海拔在 678~720 m 之间,洞口高约 32 m,宽约 15 m,总洞道长约 1 103 m,沿着主洞道发育较多支洞,洞内发育地下河,主要为岩溶管道水,流量受大气降雨影响较大。

## 2 样品采集与研究方法

为全面了解麻黄洞上覆土壤渗透水和洞穴水的水化学特征及其在运移过程中出现的变化。结合麻黄洞洞道结构、洞穴水点分布情况,洞穴上覆环境,沿麻黄洞洞口至洞内深处依次设置 4 个监测点,分别为  $DW_1^{\#}$ 、 $DW_2^{\#}$ 、 $DW_3^{\#}$  和  $DW_4^{\#}$ 。并沿洞道走向,根据地表水汇流情况,在洞穴上覆依次设置  $SW_1^{\#}$ 、 $SW_2^{\#}$  和

$SW_3^{\#}$  3 个土壤点,在各土壤点土壤剖面约 40 cm 处埋入土壤渗透水采集装置,收集土壤水的装置为一个圆柱体陶土头,直径约 25 cm,表面有细小的孔隙,土壤水通过孔隙进入陶土头中间的空心部分,其顶部有一 PE 管与外界相连,直径约 0.3 cm,用于抽取土壤渗透水。在陶土头表面覆上纱网,以防止泥沙堵筛陶土头表面孔隙,并将其放置于装有石英棉的 PE 盆中。集水装置埋设完毕后,按原始土层将土回填,尽量恢复到土壤剖面的原始状态。于 2016 年 11 月至 2017 年 8 月,每月定期采集土壤渗透水、洞穴水 1 次。监测点具体分布及参数见表 1。

现场水样测定主要包括:水温、电导(EC),pH 值,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ 。使用德国 WTW Multi-3430 便携式多参数水质分析仪测定水样温度、EC 及 pH 值,监测前用标准液对 pH 值和电导进行校正,测量精度分别为 0.001 和 0.01 ℃,利用酸碱测试盒现场测定水中的  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  浓度,分辨率为 1 mg/L。同时,在现场用 50 mL 高密度聚乙烯瓶采集洞穴滴水水样两瓶,其中一瓶用 0.22  $\mu$ m 的滤膜过滤后再滴入 2 滴  $HNO_3$  以保持离子活性,密封保存,用于室内阳离子测定,另一瓶不做任何处理用于室内阴离子样测定。室内试验分析在中科院地球化学研究所环境实验室测定完成。其中阴离子( $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ )采用美国 Dionex 公司生产的 ICS90 型离子色谱仪测定,阳离子( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ )采用美国 Varian 公司生产的 VISTA MPX 型电感耦合等离子体—发射光谱仪测定,检测限至 <1%,绝对误差 <1%。降雨和洞外空气温度数据来源于中国气象网(<http://www.data.cma.cn/>),在研究时段内每周定期下载。

表 1 麻黄洞各监测点基本参数统计结果

监测点	水样类型	滴率(滴/min)	距洞口距离/m	滴距/m	顶板厚度/m	海拔/m	上覆植被状况
$DW_1^{\#}$	钟乳石滴水	55.3±7.8	136.9	12	99.9	709	
$DW_2^{\#}$	钟乳石滴水	44.5±15.2	203.9	15.6	107.8	713	
$DW_3^{\#}$	裂隙水	—	510	3.6	123.5	715	
$DW_4^{\#}$	钟乳石滴水	38±4.5	1 103.2	35	107.6	676	
$SW_1^{\#}$	土壤渗透水	—	—	—	—	820	灌木为主
$SW_2^{\#}$	土壤渗透水	—	—	—	—	882	灌木和杂草
$SW_3^{\#}$	土壤渗透水	—	—	—	—	890	有林地

注:表中滴率数据为平均值±标准差。 $DW_3^{\#}$  为裂隙水,水量较大,因此没有进行统计。

本文数据处理主要运用 Origin 2016, SPSS 19.0 等软件,运用 CorelDRAW X8, Arcgis 10.1, Adobe Photoshop CS6 等软件对图件进行处理。水化学数据集包括:水温, pH 值,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$ 。并运用 PHREEQC 程序计算  $SIc$ <sup>[13]</sup>。

$$SIc = \ln(LAP/K) \quad (1)$$

式中:  $SIc$ ——方解石饱和指数,  $IAP$  是方解石溶液中各离子的活度积,  $K$  是方解石溶于水的平衡常数。如果  $SIc=0$ , 表明水溶液处于热力学平衡状态;  $SIc<0$ , 表明水溶液处于不饱和状态;  $SIc>0$ , 表明水溶液处于过饱和状态<sup>[14]</sup>。

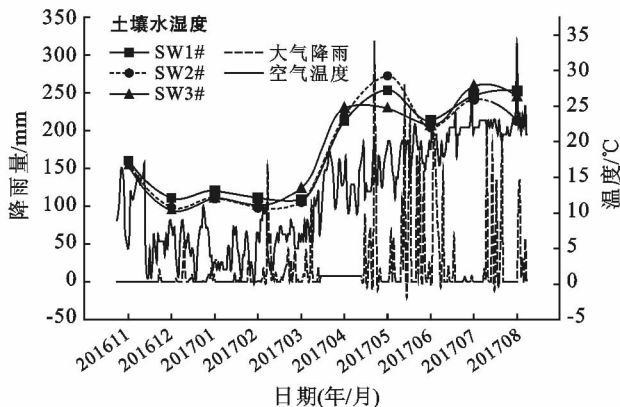
### 3 结果与分析

#### 3.1 降雨与气温的特征

如图 1 所示,洞外气候季节性变化明显。其中,雨季(4—8 月)降雨量变化较大,降雨量变化范围在 0~314 mm 之间,最大降雨量出现在 5 月份,4—6 月份降雨量较大,这 3 个月月均总降雨量约为 1 037 mm,7 月份降雨量较小,月总降雨量仅为 122.3 mm,8 月份降雨量与 5 月份相当,旱季(2016 年 11 月至 2017 年 3 月)降雨量均较小。温度变化同样表现出明显的季节性变化特征,雨季温度变化范围为 9~33.7 °C,最大值出现在 7 月份,最小值出现在 4 月初,旱季温度变化范围在 0~17 °C 之间,最大值出现在 11 月份,最小值出现在 1—2 月份之间。土壤渗透水温度变化在 10.3~29.3 °C 之间,与大气温度和降雨季节性变化趋势一致,表现出明显的旱季雨季变化特征。可以看出,研究时段内空气温度和降雨量变化均表现出雨热同期的特征,土壤渗透水温度表现出与大气降雨和温度变化较好的相关性,表明气候环境变化对土壤环境具有重要影响。

#### 3.2 土壤渗透水化学特征

土壤渗透水水量、水中元素含量受土壤本身理化性质及环境温度和降雨量的影响<sup>[15]</sup>。由表 2 及图 2 可以看出,土壤渗透水 EC 变化范围在 140.9~379  $\mu\text{S}/\text{cm}$  之间,SW<sub>1</sub><sup>#</sup> 月均 EC 较小,主要受该点所处地形引起的坡面径流影响<sup>[16]</sup>,2017 年 7 月份 SW<sub>2</sub><sup>#</sup> 和 SW<sub>3</sub><sup>#</sup> 的 EC 出现了一个明显的峰值,是由于 7 月份降雨量较小,地表温度较高,使土壤中 CO<sub>2</sub> 浓度的升高,同时降雨对土壤渗透水的稀释作用减弱,使土壤渗透水 EC 增强,且土壤渗透水 EC 变化与降雨量和温度变化具有较好的相关性,表明土壤渗透水化学变化能够快速响应地表环境的变化。



注:图中 SW<sub>1</sub><sup>#</sup>、SW<sub>2</sub><sup>#</sup> 和 SW<sub>3</sub><sup>#</sup> 为沿洞道走向,根据地表水汇流情况,在洞穴上覆依次设置的 3 个土壤点。

图 1 双河洞研究区气候特征与监测点土壤渗透水温度

监测点土壤渗透水 pH 值变化范围在 5.95~7.65 之间,呈弱酸性—中性,雨季<旱季。Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子浓度范围分别为 16.94~48.2, 4.3~6.22, 18.3~158.6, 7.9~39.59 mg/L,除 SW<sub>3</sub><sup>#</sup> 的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 较高,使 Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 仅占土壤渗透水总离子浓度的 50% 外,其余 3 点 Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 约占土壤渗透水总离子浓度的 80%,可知 Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中为土壤渗透水中的优势离子。由图 3 可以看出,3 个点土壤渗透水主要化学类型旱季与雨季均为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>—Ca<sup>2+</sup> 型。土壤渗透水中 Sr<sup>2+</sup> 离子浓度变化范围为 0.04~0.2 mg/L,为土壤渗透水中的微量元素,与织金洞<sup>[17]</sup> 上覆土壤渗透水相差较大,主要表现为 4 月出现一个上升期后趋于平缓,可能是因为 Sr 元素相对稳定,旱季 Sr 在土壤中富集,当雨季降雨量增大后,引起土壤渗透水在土壤表层上下扰动,使其在此期间大量下渗进入下部土壤。监测期间,土壤渗透水方解石饱和指数(SIc)变化范围为 -3.08~-0.44 之间,均为负值,表明土壤渗透水相对于方解石矿物处于不饱和状态,具有发生方解石矿物沉积的趋势。

表 2 麻黄洞土壤渗透水、洞穴水水化学指标统计

监测指标	SW <sub>1</sub> <sup>#</sup>	SW <sub>2</sub> <sup>#</sup>	SW <sub>3</sub> <sup>#</sup>	DW <sub>1</sub> <sup>#</sup>	DW <sub>2</sub> <sup>#</sup>	DW <sub>3</sub> <sup>#</sup>	DW <sub>4</sub> <sup>#</sup>
水温/(°C)	17.1±5.64	17.0±6.08	16.61±5.45	12.54±2.79	12.49±1.92	13.85±1.41	14.83±0.8
EC/( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	176.33±31.37	193.33±57.31	219.77±75.74	347.7±11.04	354.7±7.3	321.3±32.29	412.8±4.1
pH 值	7.1±0.3	7.08±0.34	6.75±0.51	8.72±0.08	8.76±0.05	8.65±0.11	8.55±0.03
Ca <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	28.83±6.59	33.65±7.94	26.67±5.71	62.1±3.98	63.4±3.41	58.1±6.64	72.3±3.68
Mg <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	3.19±0.67	3.77±1.22	3.978±2.35	13.51±0.65	15.98±3.4	9.55±0.96	24.14±0.42
Sr <sup>2+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	0.08±0.03	0.01±0.04	0.14±0.03	0.4±0.02	0.64±0.1	0.24±0.02	1.44±0.03
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	78.45±22.91	81.74±41.49	40.87±13.19	186.05±10.06	207.4±12.86	156.77±22.65	225.7±4.07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	16.13±6.48	15.93±3.68	29.41±6.95	17.31±3.16	17.68±0.57	19.26±2.98	47.08±1.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	3.09±3.6	4.03±5.12	24.55±20.73	24.31±4.33	15.2±1.93	21.26±3.43	0.35±0.18
SIc/(mg·L <sup>-1</sup> )	-1.14±0.34	-1.12±0.4	-1.95±0.67	1.13±0.09	1.21±0.06	0.98±0.16	1.12±0.05
Mg/Ca	0.11±0.02	0.11±0.03	0.13±0.12	0.22±0.01	0.25±0.06	0.17±0.02	0.33±0.02
1000 * Sr/Ca	3.01±1.16	2.85±0.93	5.22±0.99	6.39±0.3	10.11±1.93	4.2±0.2	20.01±1.2

注:表中各值为平均值±标准差。

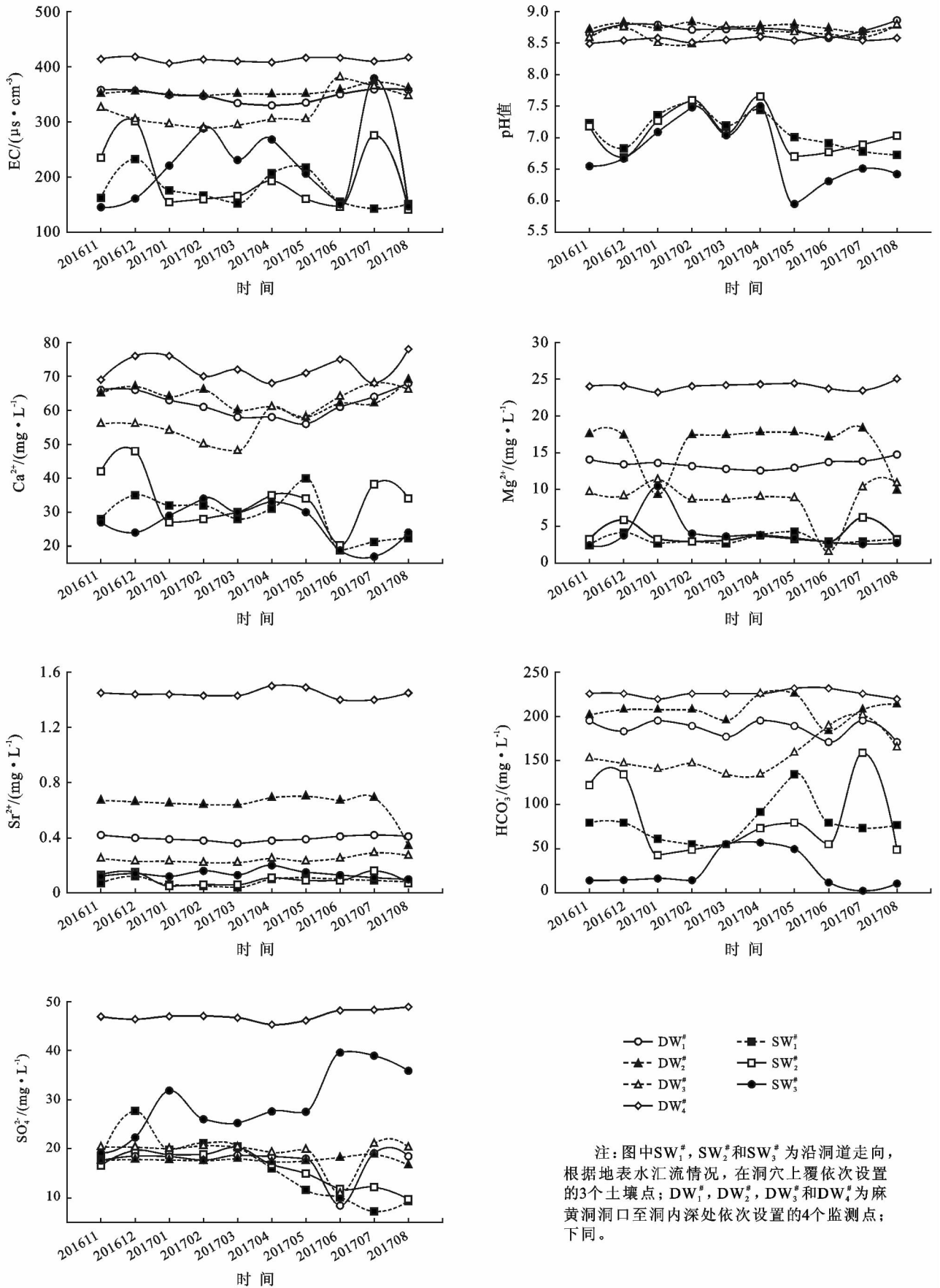


图2 麻黄洞土壤渗透水、洞穴水元素浓度时空变化

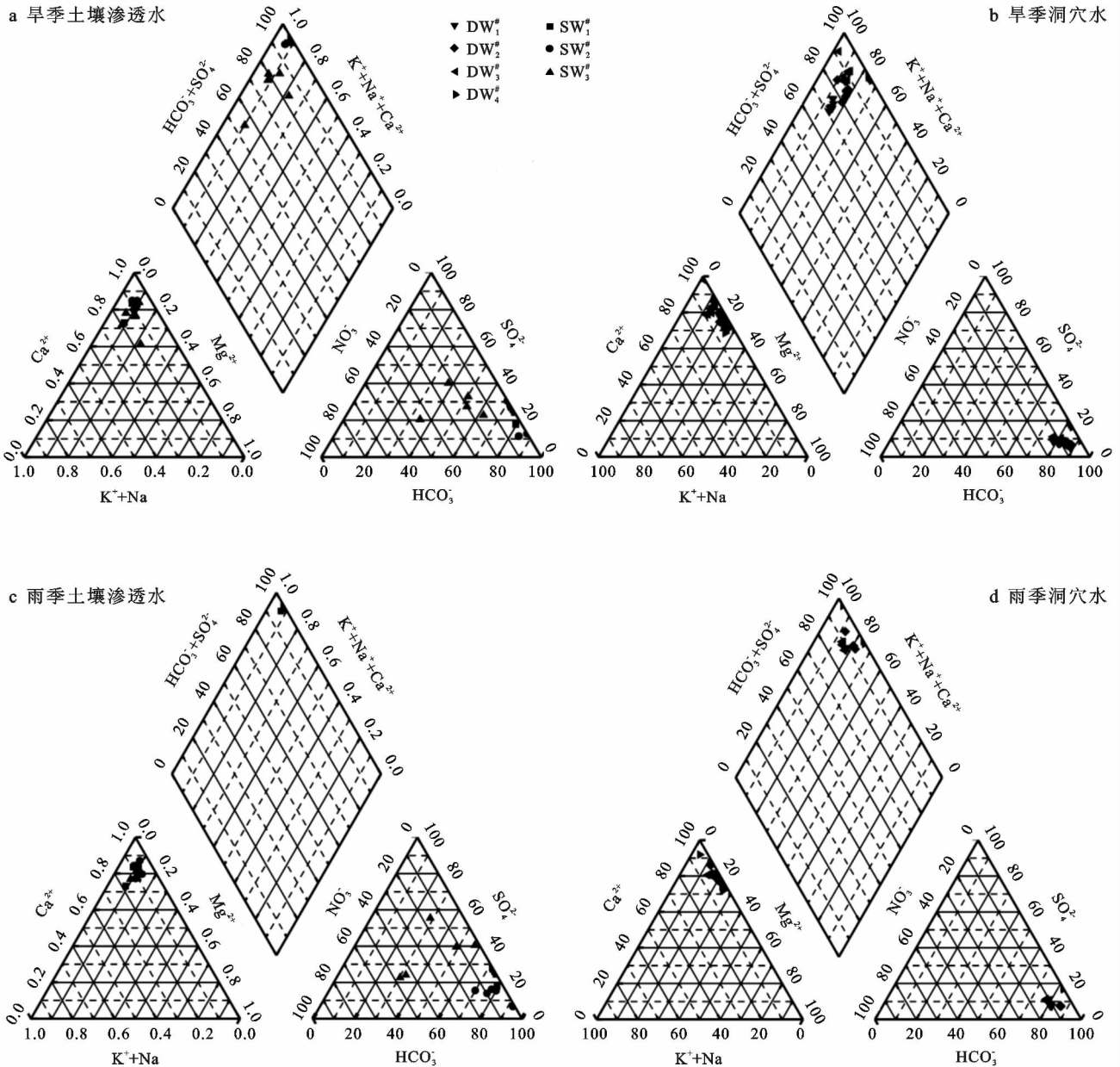


图 3 麻黄洞土壤渗透水—洞穴水 Piper 图

### 3.3 洞穴水水化学特征

监测数据显示(表 2, 图 2), 洞穴水 EC 变化范围为 289~418  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , 月变化较小, 但监测点间月均 EC 差异大, 分别为  $\text{DW}_1^\#$  347.7,  $\text{DW}_2^\#$  354.7,  $\text{DW}_3^\#$  321.3,  $\text{DW}_4^\#$  412.8  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。pH 值变化在 8.48~8.86 之间, 呈碱性, 旱季略高于雨季。洞穴水中  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度范围分别为 48~78, 8.63~25.04, 134.6~231.8, 8.42~48 mg/L。  $\text{Sr}^{2+}$  浓度变化范围为 0.22~1.5 mg/L, 月变化较为平稳, 但监测点间差异大,  $\text{DW}_1^\#$ ,  $\text{DW}_2^\#$ ,  $\text{DW}_3^\#$  和  $\text{DW}_4^\#$  月均  $\text{Sr}^{2+}$  浓度大小分别为 0.4, 0.64, 0.24, 1.44 mg/L,  $\text{DW}_4^\#$  月均  $\text{Sr}^{2+}$  浓度异常高, 说明该点上覆可能有天青石存在以及与该点洞穴滴水速率、滴距

和洞穴上覆植被状况以及基岩结构有关<sup>[18]</sup>。由图 3 可以看出, 旱季雨季  $\text{DW}_1^\#$ ,  $\text{DW}_2^\#$  和  $\text{DW}_3^\#$  洞穴水主要化学类型均为  $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$  型,  $\text{DW}_4^\#$  主要化学类型为  $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{Mg}^{2+}$  型, 可能由于  $\text{DW}_4^\#$  上覆存在石膏层, 但由于石膏层较薄,  $\text{SO}_4^{2-}$  无法袭夺水中的优势离子<sup>[19]</sup>, 表明白云岩地区洞穴水水化学的特殊性。此外, 洞穴水 SIc 变化与上覆土壤渗透水 SIc 值相反, 主要受控于洞穴水 pH 值变化, 3 个滴水点 SIc 均为正值, 均处于方解石过饱和状态, 表明表层岩溶带对洞穴水水化学具有重要影响。

### 3.4 Mg/Ca 和 Sr/Ca 变化特征

由表 2 和图 4 可知, 土壤渗透水月间 Mg/Ca 和

1 000×Sr/Ca平均值分别为 0.12±0.02 和 3.69±1.48,且具有较明显的月变化。3个土壤渗透水监测点 Mg/Ca 最大值出现在 12月、6月及7月份左右。需要说明的是,在4月份土壤渗透水 Mg/Ca 出现了一个明显的上升,是由于该月份的土壤渗透水中混合了早季滞留于土壤层中的大量矿质元素,6月份左右出现最大值,可能与该月份气温和降雨有较大关系,在开放系统中,随着温度的升高,CaCO<sub>3</sub>的溶解度逐步降低,MgCO<sub>3</sub>的溶解度会逐步提高<sup>[20]</sup>,使得土壤渗透水中 Mg/Ca 比值升高。1000×Sr/Ca 比值的最大

值主要出现在6月份和12月份,且除8月份外,雨季均呈现增长趋势,主要原因是研究区属亚热带季风气候区,在雨热同期的雨季,地表植被生长旺盛,Mg和Ca作为植物生长的重要营养元素被强烈吸收积累,而Sr由于化学性质不活泼且不是植物生长所需的主量元素,不易被植被吸收<sup>[21]</sup>,使得土壤渗透水中Mg和Ca浓度减少,而8月份出现下降的原因主要是监测期间的降雨量较小引起。12月份出现最大值可能是土壤渗透水在土壤中发生了PCP过程,使得土壤渗透水中Ca浓度降低,Mg和Sr浓度升高引起(图2)。

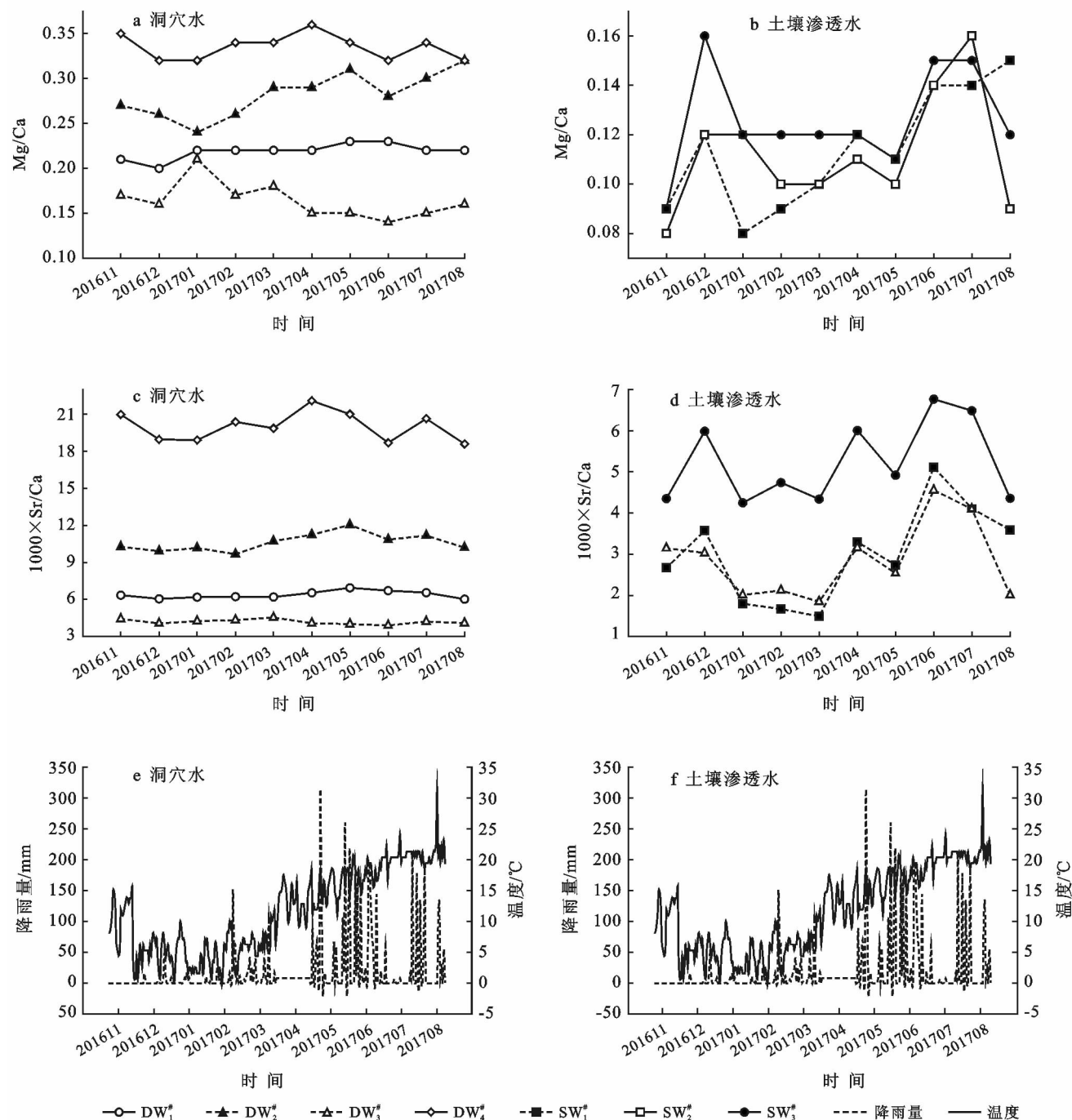


图4 麻黄洞土壤渗透水、洞穴水 Mg/Ca 和 1 000×Sr/Ca 比值变化与气候的关系

洞穴水 Mg/Ca 比值表现出旱季高于雨季的特征,是由于旱季降雨量较小,岩溶水补给不充分,下渗水在岩层中滞留时间较长,下渗水在到达洞顶之前就发生了 PCP 过程。同时由于方解石和白云石溶解速率的差异,白云岩溶解会使得洞穴水中  $Mg^{2+}$  含量升高,雨季植物根系和土壤微生物活动增强,土壤  $CO_2$  浓度升高,使土壤渗透水酸性增强,但与此同时降雨对土壤渗透水也有一定的稀释作用,大气降水的及时补给使得下渗水在到达洞顶之前水—岩作用不充分和较少的 PCP 过程,从而使洞穴水中  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  浓度降低。

洞内各监测点 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值月变化较上覆土壤渗透水小(图 4b),但监测点间相差较大,各监测点间 Mg/Ca 和  $1\ 000\times Sr/Ca$  比值大小均依次为:  $DW_4^{\#} > DW_2^{\#} > DW_1^{\#} > DW_3^{\#}$ 。洞穴水平均 Mg/Ca 和  $1\ 000\times Sr/Ca$  比值分别为  $0.24\pm 0.02$  和  $10.81\pm 0.91$ ,为土壤渗透水的 2~3 倍,说明表层岩溶带岩溶作用对洞穴水 Mg/Ca 和  $1\ 000\times Sr/Ca$  比值影响较大。 $DW_4^{\#}$  的 Mg/Ca 和  $1\ 000\times Sr/Ca$  比值均较其他 3 点大,其比值月变化同样较其他 3 点高,且该水点类型及滴率(表 1)情况表明,该点上覆可能存在储水介质与天青石,在储水介质中水—岩作用充分,且由于滴距较大,该滴水在下降过程中有充分的时间“脱气沉积”,使滴水中  $Ca^{2+}$  浓度降低较快,从而使得该滴水点 Mg/Ca 和  $1\ 000\times Sr/Ca$  比值均较其他点高,其变化能够传递洞外空气和降雨的相关信息。 $DW_3^{\#}$  最低,可能由于受该水点类型影响。

## 4 讨论与结论

### 4.1 讨论

4.1.1 土壤渗透水—洞穴水元素变化与气候因子的响应关系分析 土壤渗透水来源于大气降水的补给,其水量及元素变化能够快速响应大气降雨量和温度变化<sup>[11]</sup>。时间变化上,“雨热同期”使雨季土壤层微生物活动产生大量有机酸的同时释放  $CO_2$ ,以及农业活动,使麻黄洞上覆土壤渗透水 pH 值降低,同时土壤渗透水下渗速度快,将土壤层元素淋溶迁移至深层岩溶系统中,而旱季由于降雨量及温度减小,水在土壤层滞留的时间变长,水—土相互作用增强,因此麻黄洞土壤渗透水化学元素表现出雨季低而旱季高的特征。6 月份麻黄洞上覆土壤渗透水  $Ca^{2+}$  浓度出现迅速下降,是由于监测期间降雨量较大引起,而 12 月份  $SW_1^{\#}$ ,  $SW_2^{\#}$  土壤渗透水监测点  $Ca^{2+}$  浓度出现了明显上升,是由于环境温度升高后(图 1),促进土壤渗透水对碳酸性岩盐的溶解,使该月份  $Ca^{2+}$  浓度升高,

且该月份  $HCO_3^-$  离子浓度变化与  $Ca^{2+}$  浓度变化表现出相似的走向, $Mg^{2+}$  离子浓度变化较小,表明旱季土壤渗透水主要以溶蚀石灰岩作用为主,说明监测点地表土壤主要为石灰土,与李坡等<sup>[11]</sup>的研究结果一致。洞穴水来源于大气降水、地表水与土壤渗透水的垂直下渗,土壤渗透水穿过基岩将气候与地表环境信息带入洞穴水中<sup>[22]</sup>。麻黄洞洞穴水水化学元素表现出旱季略低于雨季的特征,是由于旱季降雨量减少,水在岩土中滞留时间变长,表层岩溶带中很多雨季被填充的孔隙被空气充填,使下渗水中  $CO_2$  脱气作用增强,发生 PCP 过程,使洞穴水化学元素浓度略降低。 $DW_3^{\#}$  则表现出与其他 3 个洞穴水点相反的季节变化特征,且在 4 月份出现了一个高值,这可能是受到“活塞效应”<sup>[23]</sup>的影响。

空间变化上,麻黄洞上覆土壤渗透水监测点间差异明显,且与洞外气温和降雨量变化相关性较大,表明土壤渗透水水化学元素变化可能受大气温度、降雨、地表植被覆盖、地形等因素综合影响。土壤渗透水属于浅层水,对大气降雨信息具有继承性,地表气候响应较快,但其所记录的地表气候环境信息,由于受多种因素综合影响,很难进行识别。而洞穴水的某些水化学指标可以作为研究洞外气候变化的介质,是因为这些元素差异能够反应上覆岩溶过程的差异,进而反映洞外气候环境的变化<sup>[24]</sup>。各洞穴水监测点间主要水化学元素差异较大,依次为  $DW_4^{\#} > DW_2^{\#} > DW_1^{\#} > DW_3^{\#}$ ,  $DW_4^{\#}$  主要水化学指标均较其他点高,且较其他水点稳定,表明该水点有稳定的来源,可能是由于该水点上覆存在对该水点稳定补给的储水结构。 $DW_3^{\#}$  水点水化学元素均较其他点低,且受洞外降雨和温度变化较为敏感,可能是该点上覆存在与地表较为接近的岩溶管道,在水沿着岩溶管道下渗过程中,水流较快,来不及与周围围岩充分反应,仅携带了较少的物质进入洞穴,而更多来源于土壤层中。根据相关学者的研究<sup>[25]</sup>,可以推断该  $DW_3^{\#}$  为气象敏感型滴水,  $DW_1^{\#}$ ,  $DW_2^{\#}$ ,  $DW_4^{\#}$  水化学特征变化相对稳定,为气象不敏感型滴水。洞穴水  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Sr^{2+}$ , EC 约为土壤渗透水的 2~6 倍,且月变化较土壤水小,是由于大气降水—土壤渗透水—岩溶裂隙/管道水—洞穴水是一个缓慢的过程,这一过程发生复杂的岩溶作用对岩溶水水化学产生重要影响,同时也表明洞穴水元素不仅仅来源于上覆表层土壤中,还有很大一部分来源于下渗的岩溶水对洞穴上覆基岩的溶解和淋滤作用,其作用大小与岩溶水的运移路径、水化学性质和深层水—土—岩—气作用时间等因素密切相关<sup>[26]</sup>。



4.1.2 洞穴水元素比值变化与气候因子的关系 在石笋用于古气候重建的研究中,石笋中 Mg/Ca, Sr/Ca比值常作为洞穴的“温度计”<sup>[27]</sup>,而石笋 Mg/Ca, Sr/Ca 比值同样能够直接反应洞穴水中 Mg/Ca, Sr/Ca 比值的变化。Mc Donald J 等<sup>[28]</sup>对 Wombeyan 洞的研究表明,洞穴水 Mg/Ca, Sr/Ca 比值变化与 2002—2003 年的厄尔尼诺现象带来的干旱使洞穴上覆 PCP 过程增强有关,能够反应洞外环境的干湿变化。

麻黄洞内 4 个洞穴水点 Mg/Ca, Sr/Ca 比值表现出不一样的变化特征(图 4a, 4c)。其中, DW<sub>2</sub><sup>#</sup>, DW<sub>3</sub><sup>#</sup>, DW<sub>4</sub><sup>#</sup> 的 Mg/Ca 月变化较明显,对洞外温度和降雨变化具有积极响应, DW<sub>1</sub><sup>#</sup> 旱季雨季变化不明显, DW<sub>2</sub><sup>#</sup>, DW<sub>4</sub><sup>#</sup> 表现出旱季大于雨季的变化特征,而 DW<sub>3</sub><sup>#</sup> 则相反,且在旱季同样表现出明显的月间变化,可能是由于该点属于“气象敏感性滴水”,使岩溶水在岩层中滞留时间及 PCP 过程较弱有关。对 Sr/Ca 比值变化表现较为积极的为 DW<sub>1</sub><sup>#</sup>, DW<sub>4</sub><sup>#</sup> 两点,表现出微弱的雨季大于旱季的变化特征, DW<sub>2</sub><sup>#</sup>, DW<sub>3</sub><sup>#</sup> 两点旱季雨季变化不明显。以上说明麻黄洞不同洞穴水类型及不同滴水点 Mg/Ca, Sr/Ca 比值变化对外界降雨和气温的响应并不一致,洞穴水 Mg/Ca 比值变化对洞外气候环境的响应更敏感。

洞穴水 Mg/Ca, 1 000 × Sr/Ca 比值的相关性分析显示二者均呈显著正相关关系(见图 5),相关性系数  $R=0.927$  ( $n=40$ , 通过 0.01 显著性检验),且各监测点间值所在范围存在明显差异,表明不同监测点上覆岩溶结构、洞穴水类型、水—岩相互作用时间、PCP 过程、洞穴水来源对洞穴水水化学的影响具有一致性,不同洞穴水监测点上覆岩溶结构差异、水—岩相互作用和 PCP 过程可能对洞穴水水化学元素产生重要影响<sup>[18]</sup>。土壤渗透水与洞穴水 Mg/Ca 比值范围分别为 0.08~0.16, 0.14~0.36, 范围相差较大, 1 000 × Sr/Ca 比值分别为 1.49~6.77, 3.91~20.09, 同样相差较大,表明洞穴水中 Sr 主要来源于下渗水对基岩的溶蚀,深层岩溶作用对洞穴水 Sr 含量具有重要影响,使得不同洞穴水监测点间 Sr 含量相差较大。同样,下渗水对基岩的溶蚀作用对洞穴水中 Mg 和 Ca 具有重要贡献,洞穴水 Mg/Ca, Sr/Ca 比值能够间接反应洞外气候的干湿变化。

综上所述,洞穴水水化学指标中  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  等地球化学指标的变化受控于水—土—岩—气相互作用、PCP 过程、活塞效应等地球化学进程的影响。而这些地球进程的发生、变化、强度直接取决于洞外大气温度和降雨量的变化<sup>[8]</sup>。因此,麻黄洞洞穴

水水化学指标可以响应洞外气候环境的变化,这种短时间尺度的变化可能随洞穴水的脱气沉积作用被保存到洞穴次生沉积物中,为更高分辨率的古气候重建研究提供物质基础。

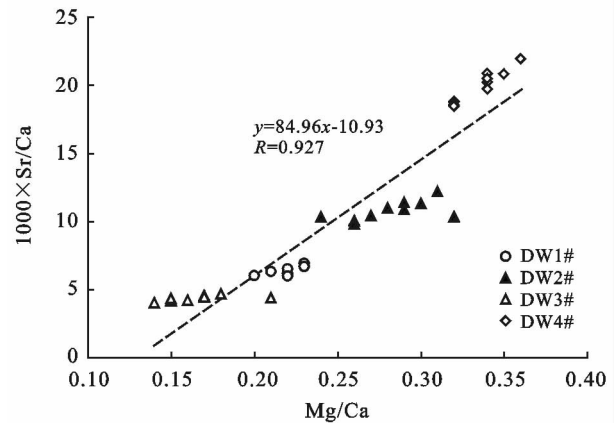


图5 洞穴水 Mg/Ca 和 1 000 × Sr/Ca 的相关性

## 4.2 结论

(1) 土壤渗透水主要水化学指标对地表环境变化较敏感,月变化较大,但旱季雨季变化明显,表现为旱季 > 雨季的变化特征。洞穴水主要水化学指标与洞穴上覆环境差异、主要岩溶过程密切相关,因此监测点间洞穴水主要水化学指标差异明显,表现为雨季 > 旱季的变化特征。

(2) 洞穴水各主要化学指标均较土壤渗透水高,  $\text{EC}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  浓度约为土壤渗透水的 2~6 倍,表明深部岩溶作用对洞穴水水化学离子浓度具有重要影响,洞穴水微量元素(Sr)除地表来源外,深层岩溶作用对洞穴水 Sr 元素浓度具有重要贡献,与洞穴上覆环境密切相关。

(3) 土壤渗透水、洞穴水元素对洞外气候环境变化具有积极响应。洞穴水水化学指标及 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值变化能够反映洞穴上覆主要的岩溶过程,对洞外气候环境具有积极响应,不同监测点由于洞穴水类型、滴率、滴距、洞穴水补给来源等因素差异,其比值变化及相关性存在明显差异,对洞外气候环境的响应表现不一致。由于表层岩溶带的特殊性,常规手段难以获得该层所发生的岩溶过程。因此,在利用元素地球化学特征来反映气候环境的变化时,必须综合考虑区域元素在水—土—岩—气中迁移变化特征及其与环境因素的相互关系。

## [ 参 考 文 献 ]

- [1] Banner J L, Musgrove M, Asmerom Y, et al. High-resolution temporal record of Holocene ground-water

- chemistry: Tracing links between climate and hydrology [J]. *Geology*, 1996, 24(11): 1049.
- [2] 袁道先. 岩溶地区的地质环境和水文生态问题[J]. *南方国土资源*, 2003(1): 22-25.
- [3] 向晓晶, 李廷勇, 王建力, 等. 重庆芙蓉洞上覆基岩、土壤元素分布特征及其对洞穴滴水水化学影响[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(2): 193-199.
- [4] Frumkin A, Stein M. The Sahara-East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 217 (3/4): 451-464.
- [5] Dorale J A, Liu Zaihua. Limitations of Hندی Test criteria in judging the paleoclimatic suitability of speleothems and the need for replication [J]. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2009, 71(1): 73-80.
- [6] Baker A, Genty D, Fairchild I J. Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2000, 4(3): 439-449.
- [7] 李廷勇, 李红春, 李俊云, 等. 重庆芙蓉洞洞穴沉积物  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  特征及意义[J]. *地质论评*, 2008, 54(5): 712-720.
- [8] 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.
- [9] 李俊云, 李廷勇, 王建力, 等. 重庆芙蓉洞土壤带 Mg 和 Sr 元素特征及其环境意义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(10): 1667-1676.
- [10] Zeng Guangneng, Luo Weijun, Wang Shijie, et al. Hydrogeochemical and climatic interpretations of isotopic signals from precipitation to drip waters in Liangfeng Cave, Guizhou Province, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(2): 1509-1519.
- [11] 李坡, 贺卫. 双河洞地质公园研究 [M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 2008.
- [12] 韦跃龙, 罗书文, 陈伟海, 等. 贵州绥阳地质公园白云岩喀斯特景观特征及其形成演化分析[J]. *地球学报*, 2018, 39(3): 365-383.
- [13] Milanolo S, Gabrovšek F. Estimation of carbon dioxide flux degassing from percolating waters in a Karst cave: Case study from Bijambare cave, Bosnia and Herzegovina [J]. *Geochemistry*, 2015, 75(4): 465-474.
- [14] 张结, 周忠发, 汪炎林, 等. 短时间高强度旅游活动下洞穴  $\text{CO}_2$  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.
- [15] 殷超, 周忠发, 田衷琿, 等. 岩溶地区主量元素地球化学特征及其迁移规律: 以贵州双河洞为例[J]. *水土保持学报*, 2018, 32(1): 303-311, 319.
- [16] 殷超, 周忠发, 田衷琿, 等. 土壤  $\text{CO}_2$  与喀斯特洞穴  $\text{CO}_2$  季节变化响应分析[J]. *水土保持学报*, 2017, 31(4): 304-310, 337.
- [17] 张结, 周忠发, 潘艳喜, 等. 织金洞土壤渗透水—洞穴滴水元素的时空变化特征[J]. *水土保持研究*, 2017, 24(4): 355-361.
- [18] 朱小龙, 罗维均, 王世杰. 贵州凉风洞洞穴系统锶同位素特征[J]. *地球化学*, 2018, 47(2): 209-216.
- [19] 曹明达, 周忠发, 张结, 等. 白云岩喀斯特洞穴水理化性质特征及其环境指示研究: 以绥阳双河洞为例[J]. *地球化学*, 2017, 46(1): 87-97.
- [20] 袁道先. 论岩溶环境系统[J]. *中国岩溶*, 1988, 7(3): 179-187.
- [21] 刘英俊, 励明, 兆麟, 等. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [22] 班凤梅, 潘根兴, 蔡炳贵, 等. 北京石花洞洞穴滴水中硫酸根浓度的时空变化及其意义[J]. *中国岩溶*, 2009, 28(3): 243-248.
- [23] 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: 以北京石花洞为例[J]. *第四纪研究*, 2005, 25(2): 258-264.
- [24] Riechelmann S, Schröder-Ritzrau A, Spötl C, et al. Sensitivity of Bunker Cave to climatic forcings highlighted through multi-annual monitoring of rain-, soil-, and dripwaters [J]. *Chemical Geology*, 2017, 449: 194-205.
- [25] Faimon J, BodlÁková R, Pracny P, et al. Transfer of climatic variables by dripwater: A case study from KaterinskÁ Cave (Moravian Karst) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(16): 1151.
- [26] 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): 23-30.
- [27] Goede A, Vogel J C. Trace element variations and dating of a Late Pleistocene Tasmanian speleothem [J]. *Palaeogeography*, 1991, 88(1/2): 121-131.
- [28] Mc Donald J, Drysdale R, Hill D, et al. The hydrochemical response of cave drip waters to sub-annual and inter-annual climate variability, Wombeyan Caves, SE Australia [J]. *Chemical Geology*, 2007, 244(3/4): 605-623.