

贵州七星洞滴水的水文水化学特征及其意义

周运超^{1,2}, 王世杰¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 贵州大学林学院, 贵阳 550025)

摘要: 本文对贵州都匀七星洞 9 个滴水点进行了为期 1 年的动态监测, 结果显示滴水的物质组成直接源自于洞穴环境, 即土壤和岩石, 而大气降雨携带的物质成分较少。洞穴滴水的化学组成中元素含量变化主要由水运移过程中水-土、水-岩作用导致的岩石溶解-方解石沉淀过程所控制。QXD-1#、QXD-2#、QXD-6#、QXD-7#、QXD-8# 由于水运移过程中经过的土壤较薄, 水-岩作用对滴水化学特性的贡献略大。稀释作用发生在干旱条件下的 QXD-2# 滴水点, 活塞作用在雨季对 QXD-7#、QXD-9# 滴水产生影响, 在不同的季节, QXD-1#、QXD-3#、QXD-8# 滴水点的滴率产生跳跃式变化。这些作用均受控于水的来源差异, 所有这些过程对滴水点水化学产生影响但其效果较弱。滴水的 Mg/Ca 指示了大气降雨的变化, 其值受控于洞穴顶板内水运移过程中水-土、水-岩作用下的水文地球化学过程即岩石的溶解、方解石沉淀过程及土壤物理、化学、生物学过程等。

关键词: 贵州七星洞; 洞穴滴水; 水文地球化学过程; 作用; 意义

中图分类号: P641.3; P641.134; P642.252

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2006)01-0052-06

1 引言

目前针对七星洞次生沉积物记录的古环境变化研究取得了大量富有成效的研究成果。本文通过对七星洞水文地球化学过程的了解, 一方面弄清了影响洞穴滴水中 Mg/Ca 的因素, 另一方面明确了 Mg/Ca 的准确指征, 同时了解发生在洞穴顶板的水文地球化学过程, 以揭示发生在七星洞顶板内(黑箱中)水-土、水-岩作用过程及特点。

2 研究点概况及研究方法

2.1 研究点概况

七星洞位于贵州都匀市凯口镇凯酉村东约 1.5km, 东经 107°16', 北纬 26°04', 系发育在 C₁b-C₂hn 白云质灰岩的高位水平旱洞, 洞口海拔 1020m 左右, 盖板厚度 50m 左右。七星洞地表植被为草地灌木林。区内年均温度为 15.9℃, 年均降雨量 1445mm。根据滴水点洞顶出水处次生沉积物类型、滴距高低、滴率大

小、滴点次生沉积物类型等特性的差异, 在洞内选择了 9 个观测滴水点, 由外向内按顺序编号为 QXD-1# ~ QXD-9#。

2.2 研究方法

(1) 样品采集 9 个观测滴水点每月采样 1 次。土壤水样品的采集为在洞穴滴水点上部土下 50cm 处埋设土壤水收集器(3 次重复)定期每月进行 1 次采样和测定。监测时间自 2003 年 4 月 ~ 2004 年 5 月。

(2) 测定 在洞穴环境下, 现场测定滴水点滴率、pH、HCO₃⁻ 等项目, HCO₃⁻ 采用标准酸混合指示剂滴定法。样品采集好后, 在实验室内进行阴阳离子的测定工作, SO₄²⁻、Cl⁻ 采用 HP1100 型高效液相色谱仪测定, Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺ 采用 PE5100PC 型原子吸收光谱仪测定, 阴阳离子间的测定误差控制在 ± 5% 以内。所有结果的分析均是在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。

在进行示踪滴水点样品采集的同时, 采用简易的大气降雨测定器皿测定大气降雨量。将已知直径的塑料圆桶洗净后, 置于屋顶(无树枝遮拦)承接大气降雨, 并记录起止降雨时间。降雨结束时, 测量桶内水量毫升数, 换算成毫米雨量。

3 元素分析结果

3.1 大气降雨、土壤水中的元素动态

七星洞大气降雨中 Ca²⁺、Mg²⁺ 元素含量均非常低

收稿日期: 2005-02-04; 修订日期: 2005-10-08

基金项目: 中国科学院地球化学研究所知识创新工程前沿领域项目和国家自然科学基金委西部生态环境研究计划项目(90202003)资助。

作者简介: 周运超(1964-), 男, 博士后, 教授, 地球化学专业。

E-mail: fc.yczhou@gzu.edu.cn

(图1),其范围分别为1.25~4.63 mg/L、0.10~0.40 mg/L,且不同的季节相差不大(与土壤水、滴水同尺度比较)。Mg/Ca比的动态也大致显示出相同的特点,其

值在0.03~0.15之间变动。而大气降雨中的 SO_4^{2-} 则在干旱季节明显升高(10.11~23.70 mg/L),湿润季节含量较低(2.14~2.44 mg/L),干、湿季节的差异较大。

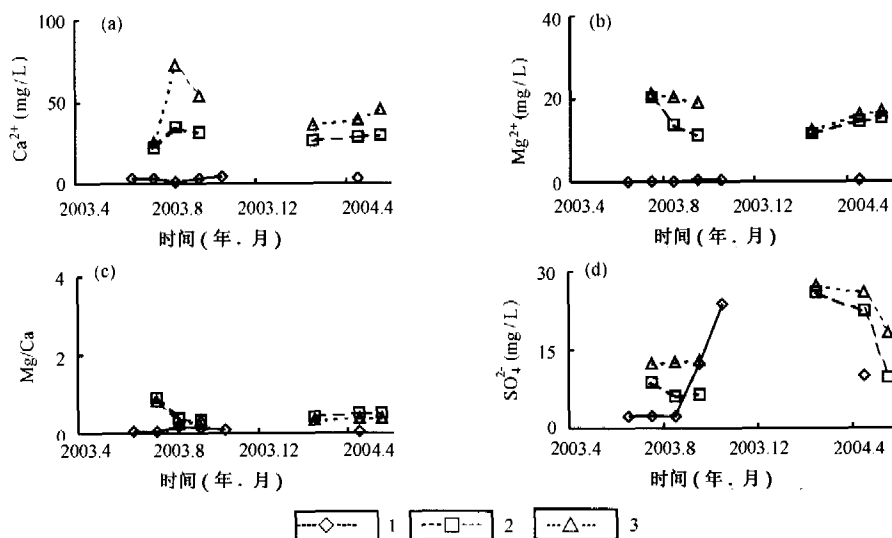


图1 大气降雨、土壤水主要元素动态

Fig.1 Kinetics of Main elements in rainfall and soil water

(a): Ca^{2+} ; (b): Mg^{2+} ; (c): Mg/Ca; (d): SO_4^{2-}

1—大气降雨;2—50cm土壤水;3—100cm土壤水

土壤水中的 Ca^{2+} 含量在7月份时最低,8月份时最高,直接原因可能是七星洞区域大气降雨始于每年的4月份,雨季的到来加速了土壤 Ca^{2+} 的淋洗作用^[1],反之,含量就高。土壤水中 Mg^{2+} 的变化较缓,7月份时含量较高,9月份最低。同时,100cm土壤水 Mg^{2+} 含量与50cm土壤水中的含量相差约1 mg/L左右,表现出与 Ca^{2+} 不同的特点,这可能是土壤对 Mg^{2+} 的作用,使 Mg^{2+} 的淋洗显示出略为滞后的特点。相应地Mg/Ca表现出雨季高(0.93),旱季低(0.35~0.53)的特点。 SO_4^{2-} 则是雨季低(6.18~8.84 mg/L)、旱季高(22.35~26.13 mg/L),100cm处的含量略高于50cm处的含量,二者相差2~4 mg/L。

3.2 洞穴滴水主要元素动态

滴水 Ca^{2+} 显示出7月份时为—低值,在13.29~13.45 mg/L之间,其余时间段则较高(图2),在18.75~80.20 mg/L之间,表现出与土壤水相似的变化过程,显示了洞穴滴水对土壤水的继承特点。 Mg^{2+} 含量总体差异较小,在21.34~35.00 mg/L之间,平均值为28.17 mg/L。Mg/Ca比的动态则表现出7月份时的一个峰值(1.85~3.27)和其他时间段的低值(0.40~1.86),但QXD-6#滴水点有2个时间段Mg/Ca超过2.00。同一

滴水点不同季节的 SO_4^{2-} 变化较小,各滴水点季节间的最大差值为2.82 mg/L,不同滴水点间存在的差异较大,其差值达到5.91~7.84 mg/L。

3.3 滴水滴率与元素间的相互关系

七星洞滴水点滴率大的有QXD-4#,其滴率为 0.498 ± 0.264 滴/s;小的有QXD-9#,滴率为 0.130 ± 0.060 滴/s;同时,滴水中元素含量都在变化,大致有如下4种类型(图3):①QXD-1#、QXD-3#、QXD-8#呈现出跳跃式的变化,即滴率大致维持两种水平,但元素含量均发生改变;②QXD-2#则是在一定滴率阶段随着滴率的增大,元素含量下降,滴率高到一定程度后保持较为稳定状态,但元素含量变化;③QXD-4#、QXD-5#、QXD-6#表现为随着滴率的改变,元素含量无规律变化;④QXD-7#、QXD-9#在低滴率阶段,滴率不变而元素含量变,当滴率上升时元素含量增加。

4 讨论

4.1 洞穴滴水的物质来源

从图1可以看出,大气降雨中的元素含量大致情况为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量极低,而土壤水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较高,50cm土壤水中的 Ca^{2+} 含量就已经达到较高的水

平, Mg^{2+} 含量略低。水-土作用的结果使得水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 量快速增加^[1], 也就使得 50cm 土壤水中的 Ca^{2+} 含量接近、甚至超过某些滴水中 Ca^{2+} 含量, 而 100cm 土壤水中的 Ca^{2+} 含量更是超过了 50cm 处的含

量, 也超过了滴水中的量, 同时远超过大气降雨输入的量(图 1、图 2)。土壤水中的 Mg^{2+} 含量也达到滴水的一半左右, 表明滴水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的主要来源之一为土壤。另一主要来源为岩石。

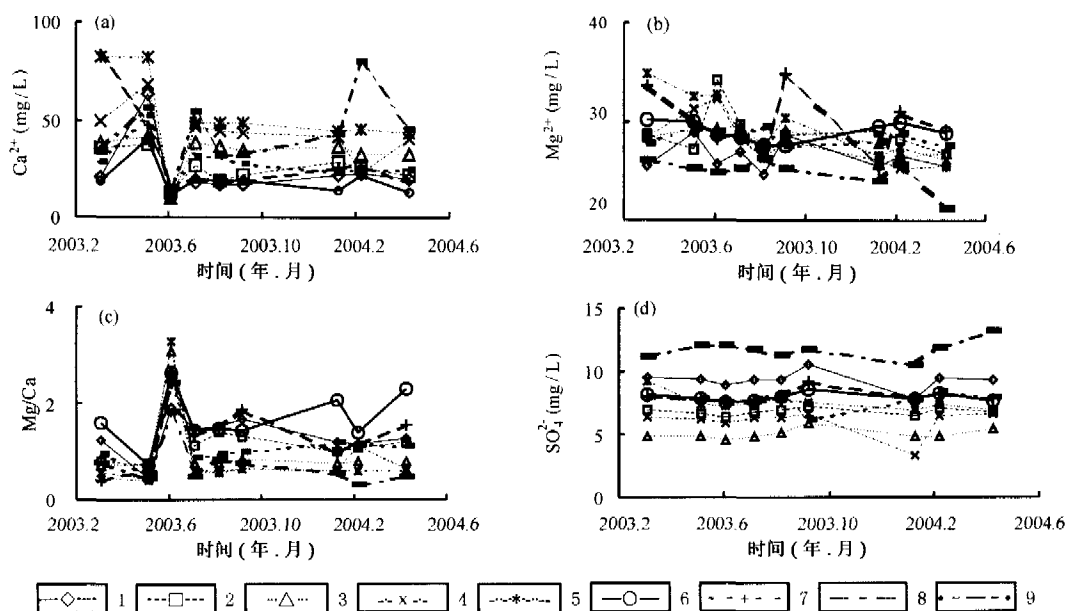


图 2 滴水主要元素动态

Fig.2 Kinetics of Main elements in drip waters

(a): Ca^{2+} ; (b): Mg^{2+} ; (c): Mg/Ca ; (d): SO_4^{2-}

1—QXD-1 # ; 2—QXD-2 # ; 3—QXD-3 # ; 4—QXD-4 # ; 5—QXD-5 # ; 6—QXD-6 # ; 7—QXD-7 # ; 8—QXD-8 # ; 9—QXD-9 #

大气降雨中的 SO_4^{2-} 雨季含量较低, 干旱季节较高, 表明大气降雨存在着对岩溶系统 SO_4^{2-} 的输入, 尤其在干旱季节表现更加明显。然而, 大气降雨携带的 SO_4^{2-} 进入土壤后, 很快被土壤固定^[2]。从图 2 可以看出, 土壤中 SO_4^{2-} 的含量较高, 甚至高于滴水中 SO_4^{2-} 含量。同时, 滴水点不同季节 SO_4^{2-} 的含量差异较小, 而滴水点间的差异较大, 可以达到 3~4 倍。其原因并不是源自大气降雨, 而是土壤的物理、化学及生物过程导致的结果, 表明土壤 SO_4^{2-} 是岩溶洞穴滴水 SO_4^{2-} 的主要来源。

从滴水的 Ca^{2+} 含量来看, 可以明显地划分成两类(图 2a): ① QXD-1 #、QXD-2 #、QXD-6 #、QXD-7 #、QXD-8 # 含量在 19.58~30.21mg/L 之间; ② QXD-3 #、QXD-4 #、QXD-5 #、QXD-9 # 含量在 33.66~50.48mg/L 之间。前一组滴水点的电导率(230.59~269.45 μ S/cm)低于后一组(312.10~345.22 μ S/cm)^[3]; 前一组滴水的 Mg/Ca (1.14~1.68) 高于后一组的(0.72~1.03)(图

2)。这些结果指示了水在洞穴顶板内的运移过程中, 前一组滴水点的水运移时经过的土壤较薄, 而后一组经过的土壤较厚。表明水在洞穴顶板内运移过程中, 经过土壤厚的滴水点, 岩石对滴水水化学特性的相对贡献小些, 而经过土壤薄的滴水点岩石的相对贡献大些。

4.2 洞穴滴水的水文地球化学过程

洞穴滴水在洞穴顶板内的运移过程中, 常常会受到不同源来水、稀释作用、活塞效应、岩石溶解以及方解石沉淀等过程的影响。

(1) 不同源来水 洞穴滴水的示踪结果表明 9 个滴水点均出现了示踪剂的踪影^[3], 即七星洞滴水点水中的示踪剂(Na^+ 、 Cl^-)含量(0.58~0.78 mg/L、0.79~1.58 mg/L)仅略高于背景值(0.35 mg/L、0.13 mg/L), 对其他洞穴滴水的示踪研究表明, 滴水中示踪剂含量可高达 3.24 mg/L、10.30 mg/L^[3], 即七星洞示踪剂的埋设点并不是洞内滴水点的主要物源点。因此, 七星洞 9 个滴水点均受到多来源水的影响。尤其明显地表现在 QXD-1 #、QXD-3 # 和 QXD-8 # 滴水点, 这种多来源

水对滴水的影响结果可以从滴率与元素间的关系得出(图3)。3个滴水点滴率呈现出一种跳跃式的变化,即滴率维持2种水平,但元素含量均发生改变。表明当

存在另外的来水时,来水量加大,水头压力增大,滴率增加,元素含量也发生变化。

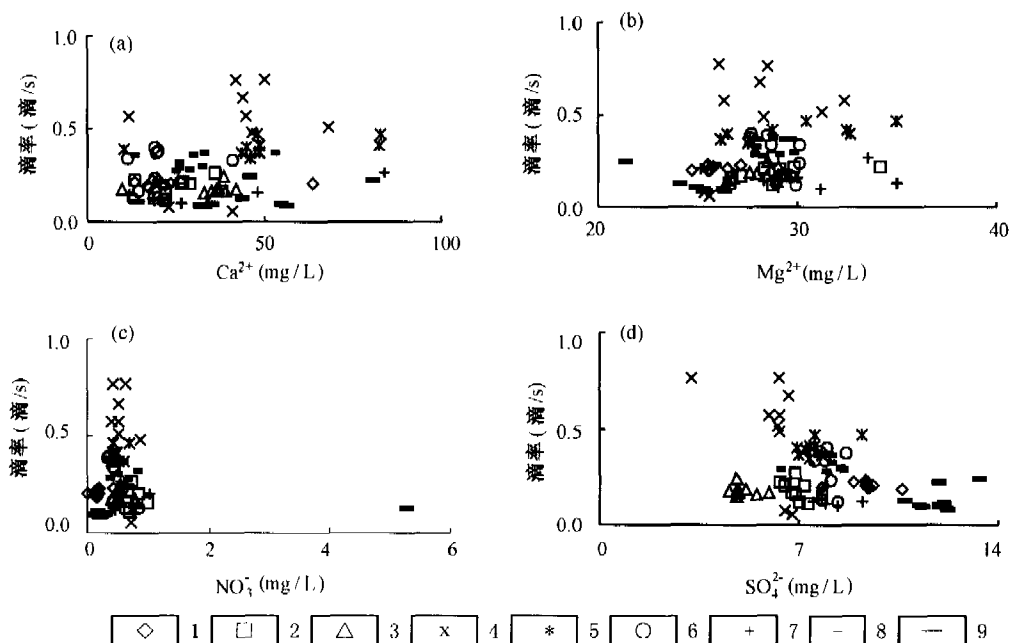


图3 七星洞滴率与滴水元素间的关系

Fig.3 Correlation of drip rate with element contents in Qixing cave

(a):Ca²⁺; (b): Mg²⁺; (c): NO₃⁻; (d):SO₄²⁻

1—QXD-1 # ; 2—QXD-2 # ; 3—QXD-3 # ; 4—QXD-4 # ; 5—QXD-5 # ; 6—QXD-6 # ; 7—QXD-7 # ; 8—QXD-8 # ; 9—QXD-9 #

(2) 稀释作用 岩溶系统中最容易发生的作用类型是大气降雨直接影响水运移过程中的元素化学组成,即“稀释作用”^[4,5]。从滴率与元素间的相互关系来看(图3),QXD-2 # 在低滴率条件下,显示了随着滴率的增加,SO₄²⁻ 等元素含量逐渐下降的现象,表现出相对明显的稀释作用效果,但当滴率增加到一定程度(0.21 滴/s)后,元素含量未显示出规律性变化,表明稀释作用只在低滴率条件下较明显地影响到 QXD-2 # 滴水点。

(3) 活塞效应 由于水头的限制,QXD-7 #、QXD-9 # 在来水量低时滴率不变,来水量大时,随着滴率的增加,元素含量也增加(图3),表明其他来源的水将先前贮存于其他地点的高离子含量的水以活塞作用的方式推入这2个滴水点的运移路径,从而产生与其他滴水点不同的水运移模式及化学组成特点。但由于滴水对大气降雨的响应时间较缓,这一作用对滴水点的影响较弱。

(4) 岩石溶解 岩溶系统中,岩石的可溶解性是一显著特点,它主导了洞穴顶板内发生的作用。根据

对七星洞土壤水、滴水的方解石饱和度(SI_c)及CO₂分压的测定计算,结果见表1。由于生物的活动,土壤中产生大量CO₂,土壤水的CO₂分压极高,而50cm处的CO₂又高于100cm处的,滴水的CO₂分压则很低,同时,土壤水的SI_c值多为不饱和(负值),表明土壤水进入岩石裂隙的最初一段时间内会对岩石产生溶解作用,从而形成过饱和的水,而滴水的SI_c值多为饱和,表明在水运移的过程中,产生了岩石的溶解作用。同时,滴水中Mg²⁺含量较土壤水的高出1倍的现象也说明了这一结果(图1,2)。

(5) 方解石沉淀 从表1可知,七星洞9个滴水点滴水的SI_c值多为饱和甚至过饱和,而从图2、图3可以看出,9个滴水点滴水中的Mg²⁺含量变化较小,但Ca²⁺变化较大,甚至低于土壤水中Ca²⁺含量。上述已经证明土壤水进入岩石后发生了岩石的溶解作用,应该出现的结果是滴水中Ca²⁺含量更高的现象。但实际上,在碳酸盐的岩石节理中常常可以看到一种缝合线的构造,表明水在岩石裂隙内运移的过程中,水的方解石饱和度达到饱和后继续发生了另外一种作用过

程,即方解石沉淀作用。这一作用发生在饱气带的岩石裂隙中。能够发生 CO_2 的溢出,导致水中已经出现的高 Ca^{2+} 含量下降,而 Mg^{2+} 的含量增加。从图 4 中可见,在七星洞 9 个滴水点顶板内水运移过程中均发生了随着 Ca^{2+} 含量的下降, Mg/Ca 增加的规律变化,即发

生了方解石沉淀的作用过程。且 9 个滴水点的这一作用过程指示均达到 0.9 以上的相关性,表明这一作用过程主导了七星洞洞穴顶板内发生的水文地球化学过程,并主要控制了滴水的水化学特性。

4.3 作用及意义

表 1 50~100cm 土壤水、滴水方解石饱和度 (SI_c) 及 CO_2 分压

Table 1 Saturation index of Calcite (SI_c) and CO_2 partial pressure of drip water and 50~100cm soil water

项目	样品类型	编号	2003.07	2003.08	2003.09	2003.10	2004.02	2004.03	2004.05		
CO_2 分压 (Pa)	土壤水	QXT-50(1)	279.07	823.60	292.22		351.33	160.59	1 163.37		
		QXT-100(1)	193.07	9 456.20	432.23		403.38	180.18	1 085.72		
	滴水	QXD-1 #	34.33	76.86	51.97	359.51	232.12	46.31	206.88		
		QXD-3 #	49.63	92.41	66.94	139.87	292.22	61.05	299.03		
		QXD-5 #	71.73	116.34	50.78	164.33	216.63	88.25	463.14		
		QXD-7 #	40.34	188.68	30.60	86.24	156.93	58.31	197.57		
		QXD-9 #	53.18	153.36	36.79	92.41	149.87	116.34	272.72		
		SI_c	土壤水	QXT-50(1)	-0.05	-0.33	-0.18		-0.54	-0.06	-0.45
				QXT-100(1)	0.18	-0.55	0.46		-0.31	0.21	-0.08
滴水	QXD-1 #		0.38	0.18	0.50	-0.45	-0.13	0.60	-0.11		
	QXD-3 #		0.11	0.78	0.9	0.55	0.21	0.77	0.12		
	QXD-5 #		0.09	0.85	1.14	0.69	0.46	0.88	0.14		
	QXD-7 #		0.25	0.02	0.65	0.26	0.15	0.62	-0.05		
	QXD-9 #		0.18	0.68	0.92	0.58	0.52	1.08	0.32		

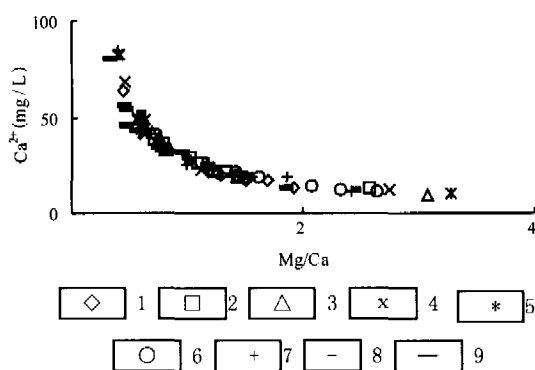


图 4 洞穴滴水 Ca^{2+} 与 Mg/Ca 的相关性

Fig. 4 Correlation of drips Ca^{2+} with Mg/Ca

1—QXD-1 # ; 2—QXD-2 # ; 3—QXD-3 # ; 4—QXD-4 # ; 5—QXD-5 # ;
6—QXD-6 # ; 7—QXD-7 # ; 8—QXD-8 # ; 9—QXD-9 #

已经有人在实验室人工模拟条件下研究了喀斯特系统滴水的化学组成与次生沉积物微量元素之间的相关性特点。研究表明次生沉积物的 Mg/Ca 决定于次生沉积物形成时的温度以及滴水的化学组成。而在洞穴条件下,由于洞穴的温度变化较小,决定洞穴次生沉积物 Mg/Ca 的主要因素是滴水的化学组成^[6]。从图 3 可

以看出,七星洞滴水 Mg/Ca 的动态过程显示雨季较高,旱季较低,即 Mg/Ca 高低指示了大气降雨量的变化。然而,QXD-3 #、QXD-4 #、QXD-5 #、QXD-9 # 的 Mg/Ca 旱季时已接近或超过了某几个滴水点雨季时的最高值。根据前面的分析可知,洞穴滴水的水化学特点决定于洞穴顶板内的水动力过程。因此,滴水 Mg/Ca 能够指示大气降雨的变化,水在洞穴顶板内的水-土、水-岩作用下的水文地球化学过程控制了不同滴水点滴水化学组成的变化。表明应该以多点的结果相互支撑才能获得正确的研究结果。

5 结论

通过对洞穴顶板内的水文地球化学过程的分析,洞穴滴水中的物质来源主要为土壤,同时岩石对滴水的化学组成也有较大的影响。依据元素地球化学过程分析,QXD-1 #、QXD-2 #、QXD-6 #、QXD-7 #、QXD-8 # 滴水点水运移过程中经过的土壤较薄,因此,水-岩作用的贡献相对略大些。不同滴水点的水运移过程中水-土、水-岩作用方式、特点存在差异,虽然 9 个滴水点的水均受到多来源水的影响,但效果较微弱,稀释作

用只较为显著地发生在低滴率条件下的 QXD-2 # 滴水点;只有 QXD-1 #、QXD-3 #、QXD-8 # 在来水量大时,水头压力增大,滴率增加;而在低滴率阶段的 QXD-7 #、QXD-9 # 而言,由于水头的限制,来水量低时滴率不变,当来水量大时,随着滴率的增加,元素含量也增加,从而导致“活塞效应”。以上表明七星洞 9 个滴水点主要的地球化学过程为岩石溶解-方解石沉淀作用所控制,而其中土壤的物理、化学、生物学过程对于滴水化学组成具有较为重要的作用。

参考文献:

- [1] Pan Genxing, Teng Yongzhong. Kinetics of hydrogeochemistry in assimilated soil-limestone karst system and its implications[J]. *Geochimica*, 2000, 29(3): 272-276.
- [2] 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.

- [3] Zhou Yunchao, Wang Shijie, Xie Xingneng, et al. Significance and dynamics of drip water responding to rainfall in four caves of Guizhou, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(2): 154-161.
- [4] 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): 51-68.
- [5] Liu Zaihua, Chris Groves, Daoxian Yuan, et al. Hydrochemical variations during flood pulses in the southwest China peak cluster karst: Impacts of CaCO_3 - H_2O - CO_2 interactions [J]. *Hydrological Processes*, 2004, 18(13): 2423-2437.
- [6] Huang Yiming, Fairchild I J. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(1): 47-62.

Drips Hydrogeochemical Characteristics of Qixing cave and its' Implications

ZHOU Yun-chao^{1,2}, WANG Shi-jie²

(1 *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Geochemistry Institute of Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*; 2. *Forest College of Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

Abstract: This paper deals with 9 drip points monitored for a year in Qixing cave, Duyun county of Guizhou province, China. According to the research of element geochemistry, water transporting in the cave roof influenced the sources of the substances, and the substances in drip water mainly come from the soil and rock in the roof of Qixing cave and the fewer content of elements origins from the rainfall. Variation of drip water composition is mainly controlled by processes of rock dissolution and calcite precipitation while water transporting in soil and rock. Contribution of water-rock interaction to drip water chemical composition is a bit more because the water of QXD-1 #, QXD-2 #, QXD-6 #, QXD-7 #, QXD-8 # passes through a thinner soil. Dilution only happens on QXD-2 # in drought seasons, piston flow happens on QXD-7 # and QXD-9 # in rainy seasons, and jumped drip ratio happens on QXD-1 #, QXD-3 #, QXD-8 # because of different water sources, but all of these processes have much weaker effects on drip chemical composition. Mg/Ca of drips implies change of rainfall, and Mg/Ca values are controlled by hydrogeochemical process of water-soil, water-rock interaction while water transports in cave roof, that is the processes of rock dissolution and calcite precipitation and of soil physics, soil chemistry, and soil biology etc.

Key words: Qixing cave of Guizhou province; drip water; hydrogeochemical process; function; implication

编辑:汪美华 吴霞芬