

豫西鸡冠洞不同尺度滴水水化学分析及 对区域极端干旱的响应

梁沙^{1,2}, 杨琰^{1,2*}, 张娜^{1,2}, 孙喆^{1,2},
张萍^{1,2}, 田宁^{1,2}, 张志钦³

(1. 岩溶环境重庆市重点实验室, 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 国土资源部岩溶生态环境-重庆南川野外基地, 重庆 408435; 3. 河南省鸡冠洞风景名胜区管理处, 河南 栾川 471500)

摘要: 论文对自2009年10月到2015年12月豫西鸡冠洞两处滴水: 鲤鱼戏水(LYXS)和天宫冰灯(TGBD)进行了连续定点监测及取样分析, 并结合2015年8月4—6日对其进行的暴雨监测, 从不同时间尺度上分析了滴水的滴速、pH值、 HCO_3^- 、电导率、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、元素比值等指标的变化特征及其与降水的关系。结果表明: 1) 年际尺度上, 鸡冠洞滴水的水化学特征响应ENSO循环引起的多雨年与干旱年降水的变化, 其主要受控于土壤 CO_2 的溶解、上覆物质的淋滤、先期沉积作用(PCP)的强弱; 2) 季节尺度上, 滴水受岩溶水运移路径、淋滤作用、水-岩反应时间及先期沉积作用等因素综合影响表现出明显的季节变化特征; 3) 在单场降雨尺度上, 滴水的水化学特征都不同程度表现出随滴率的变化而变化的趋势, 主要受到岩溶水的运移路径、活塞效应、稀释作用等因素影响, 而与水-岩反应时间关系不大; 4) 受到2013年区域极端干旱后“老水”的滞留与2014年新降水的稀释作用影响, 其滴水水化学指标的极端值出现在降水量有所回升的2014年。

关键词: 鸡冠洞; 滴水; 水化学指标; 不同时间尺度; 区域极端干旱

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3037(2017)10-1784-13

洞穴石笋因其精确定年和高分辨率等特点成为古气候研究中常见的载体, 是全球变化研究的重要内容^[1-3]。石笋微量元素是利用石笋反映古气候变化的重要指标之一^[4-5]。大气降水淋滤土壤和基岩, 将其元素信息携带至滴水, 最终又形成次生沉积物。故洞穴滴水能直接传递并记载外界环境信号。因此, 对洞穴滴水的地球化学指标进行长期监测及研究, 分析其不同尺度及极端气候条件下的变化特征及影响机制, 对利用石笋进行高分辨率的古气候重建的机理研究具有重要意义。

收稿日期: 2016-09-12; 修订日期: 2017-01-11。

基金项目: 国家重点研发计划专题项目(2016YFC050230205); 国家自然科学基金项目(41672160, 41372177, 40902053); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20090182120005); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2011B004)。[**Foundation items:** National Key R & D Program of China, No. 2016YFC050230205; National Natural Science Foundation of China, No. 41672160, 41372177 and 40902053; Ph.D. Programs Foundation of Ministry of Education of China, No. 20090182120005; Foundation for University Key Teacher by the Ministry of Education of China, No. XDJK2011B004.]

第一作者简介: 梁沙(1993-), 女, 四川遂宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为全球变化。E-mail: liang-sha0625@163.com

***通信作者简介:** 杨琰(1976-), 男, 河南洛阳人, 副教授, 博士, 主要研究方向为全球变化。E-mail: yy2954@gmail.com

致谢: 感谢河南省栾川县鸡冠洞景区管理处工作人员在采样中的帮助。

目前, 国内外对洞穴滴水水化学特征展开了深入研究。Fairchild等^[9]对爱尔兰西南部Crag洞的监测认为降水量、淋滤作用、岩溶水来源以及稀释作用和方解石先期沉积作用共同影响洞穴滴水水化学性质。在长时间尺度上, Treble等^[7]对澳大利亚西南部洞穴长达9 a的监测表明了生物生产力、蒸腾作用及森林火灾对滴水水化学特征的影响。Tadros等^[8]对澳大利亚西南部Harrie Wood洞的7 a监测认为滴水Ca、Cl、Mg/Ca、Sr/Ca的变化与由ENSO不同相位引起的该地雨量变化密切相关, 并建立了影响滴水水化学过程的概念模型。可见, 目前国际上已趋于研究长时间尺度上滴水的水化学特征。而国内对洞穴水化学性质的研究多集中于季节变化尺度上^[9-11], 对滴水水化学特征变化的长时间尺度及高精度单场暴雨尺度研究较少。此外, 对于记录区域极端干旱事件, McDonald等^[12]通过对Wombeyan洞滴水滴速与微量元素的变化研究, 发现2002—2003年由厄尔尼诺带来的干旱使得滴水滴率下降、Mg和Sr含量相对增加。2006年重庆及其周边地区发生重大干旱事件, 叶明阳等^[13]发现重庆芙蓉洞滴水Ca²⁺、Mg²⁺浓度对此次的极端干旱事件有明显的响应, 短期干旱导致离子浓度偏高, 同时, 胡超涌等^[14]认为此次干旱也改变了清和尚洞滴水速率的响应模式, 影响了该洞岩溶水的地球化学组成及石笋碳酸盐岩的沉积过程。目前对于鸡冠洞洞穴水水化学特征的分析集中在季节变化尺度上。刘肖等^[15]进行了鸡冠洞洞穴水年际尺度分析, 表明其滴水的Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻浓度变化能响应极端气候事件, 但其数据并未记录到滴水对2013年区域极端干旱事件的响应, 也没有体现出滴水水化学在厄尔尼诺—拉尼娜—厄尔尼诺一个完整的ENSO循环中的变化特征, 无法验证其变化是否具有重现性。另外, 缺少滴水对于暴雨事件响应的高分辨率洞穴监测工作。

本文选取河南省栾川县鸡冠洞2009年10月到2015年12月的洞穴滴水监测数据和2015年8月的暴雨监测数据, 从年际、季节、高精度单场降水3个尺度分析洞穴滴水的地球化学变化特征与降水的关系, 明确滴水水化学在完整的ENSO循环中的变化特征, 同时研究滴水水化学特征对区域极端干旱气候事件的响应模式。

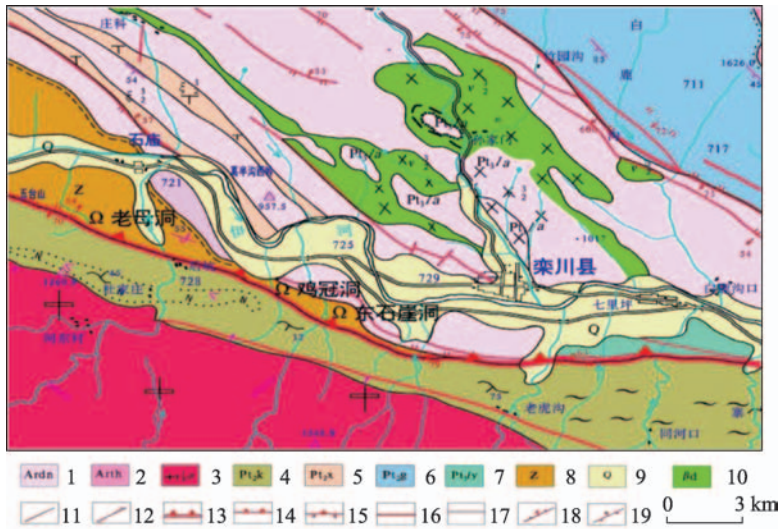
1 研究区概况

鸡冠洞(111°34'E, 33°46'N)位于河南省栾川县城西4 km处的鸡冠山上(图1), 已开发洞长1 800 m, 观赏面积达23 000 m²。洞内实测均温16.4℃。据栾川历年气象资料统计, 鸡冠洞所在区年均温约13.09℃, 年降水量844.85 mm, 7—9月为降水集中期, 约占全年降水的52%。其上覆土壤层为棕壤, 厚度达10~60 cm^[16]; 上覆基岩较薄, 约30~40 m; 基岩裸露达10%~30%。植被主要是次生壳斗科、松柏科乔木和低矮灌木。区内属华北及昆仑秦岭地层区, 其岩性为震旦系绿泥大理岩(图2)。构造以三川—栾川复向斜为主体, 次级褶皱发育, 因构造应力比较集



图1 鸡冠洞地理位置

Fig. 1 Location of Jiguan Cave



注: 1. 太古宇登封群; 2. 太古宇太华群片麻岩、闪长岩; 3. 晚印支-燕山期花岗岩; 4. 中元古界宽坪群片岩、角闪岩; 5. 中元古界熊耳群; 6. 中元古界官道口群硅质碳酸盐岩; 7. 新元古界栾川群板岩-大理岩、夹岩浆岩; 8. 震旦系绿泥大理岩; 9. 第四系河湖相冲积松散层; 10. 大安玄武岩; 11. 性质不明断层; 12. 平推、走滑断层; 13. 具地缝合线的岩石圈断裂; 14. 岩石圈断裂; 15. 推覆断层; 16. 基底断层; 17. 盖层、表层断裂; 18. 正断层; 19. 逆断层。资料来源于河南省栾川区域地质图。

图2 研究区区域地质

Fig. 2 Regional geological map of the study area

中, 各种性质的裂隙以及低次级构造面发育, 在次级褶皱构造的轴部, 特别是垂直于轴部走向的张裂往往呈羽毛状排列^[17]。鸡冠洞地处秦岭—淮河北侧, 位于长江、黄河两大流域分水岭, 同时又是中国地理南北湿润区与半干旱区过渡地带, 能敏感响应亚洲夏季风变化^[18]。

2 样品采集及分析

在鸡冠洞内设立两处滴水监测点, 即鲤鱼戏水(LYXS)和天宫冰灯(TGBD), 对其进行了为期6 a的洞穴水样采集工作。所采水样封存于50 mL的聚四氟乙烯瓶中, 阳离子加入1~2滴1:1优级纯HNO₃酸化, 带回西南大学岩溶环境实验室, 利用美国Perkin Elmer公司的Optima 2100 DV电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定, 检测限为0.001 mg/L, 误差小于2%; 阴离子利用瑞士Metrohm公司的761型离子色谱仪测定, 检测限为0.001 mg/L, 误差小于1%。洞穴水的pH值、电导率(EC)利用德国WTW公司生产的Multi 3430多参数水质分析仪现场检测, 精度分别为0.01 pH单位、1 μS·cm⁻¹, 水中HCO₃⁻用德国Merck公司生产的碱度计现场测定, 精度为0.01 mmol/L。滴水速率由秒表计时测定, 单位为滴/min。研究区温度和降水量数据取自栾川县城气象国家基站, 该气象站采用仪器自动记录与人工记录相结合的方式采集数据。数据的处理与分析主要是利用SPSS 19.0和Origin 9.0完成。

经计算, 阳离子总当量浓度TZ⁺ (K⁺+Na⁺+2Ca²⁺+2Mg²⁺+2Ba²⁺+2Sr²⁺)的变化范围为4.94~8.82 mEq/L, 平均值为7.38 mEq/L。阴离子总当量浓度TZ⁻ (F⁻+Cl⁻+NO₃⁻+2SO₄²⁻+HCO₃⁻)的变化范围为4.35~8.00 mEq/L, 平均值为6.99 mEq/L。电价平衡之差平均值约

为2.7%<5%。因此,测试工作较为准确。本文选用其中部分元素数据进行分析。

先期沉积作用(PCP)损失量计算公式为^[7]:

$$[\text{Ca}]_{\text{initial}} = [\text{Mg}]_{\text{dripwater}} / 0.231 \quad (1)$$

$$[\text{Ca}_{\text{PCP}}] = [\text{Ca}]_{\text{initial}} - [\text{Ca}]_{\text{dripwater}} \quad (2)$$

式中:0.231为滴水在未发生PCP作用之前Mg/Ca的最低值。

两滴水点的水样采集始于2009年12月,止于2015年11月(2010年2月—2014年6月为双数月采样,2014年7月之后改为单数月采样)。其中:LYXS为常年滴水点,平均滴速为90滴/min,雨季时滴水呈流水态,旱季滴速缓慢;TGBD则表现为雨季有滴水,旱季断流,平均滴速为30滴/min(图3)。暴雨监测时段为2015年8月4日15:00至8月6日11:00。

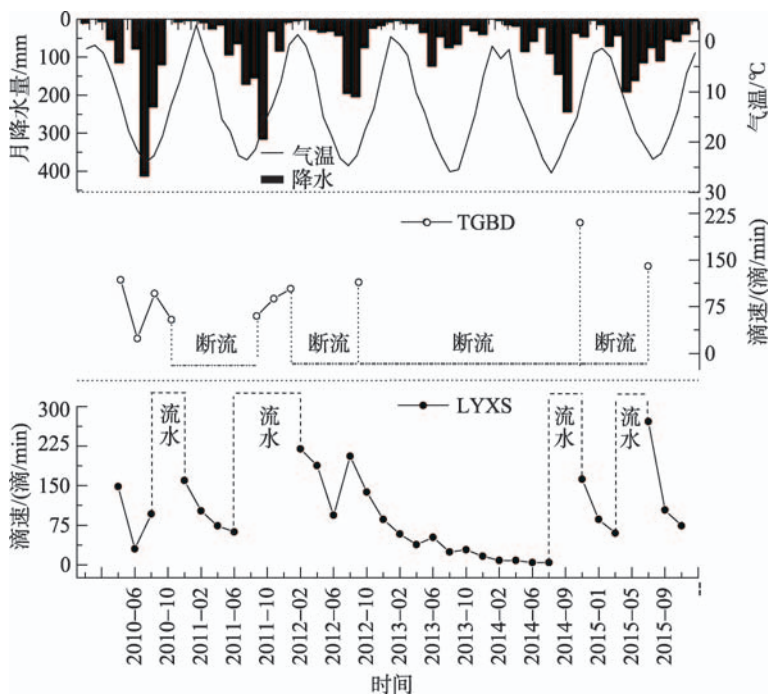


图3 2010—2015鸡冠洞滴水滴速季节及年际变化

Fig. 3 Seasonal and inter-annual variations of dripping rate in the Jiguan Cave during 2010–2015

鸡冠洞滴水对降雨的响应存在明显滞后。栾川2010年5月无降水,6月进入雨季,7月降水出现峰值,而LYXS滴速6月最低,8月相对升高,直至10月才观测到滴水成线,由于9月无观测数据,可大致推断出滴水对降雨的响应存在约2个月的滞后,在其余年份也有类似现象。这种滞后主要是由水分在土壤和岩层中的运移时间决定的^[19]。雨季初期的降水填充土壤毛管,随着降雨量的增多加大重力梯度压力,使土壤水向下快速流经土壤层,此后则主要受顶板岩层厚度、供水通道控制。

3 结果与讨论

3.1 年际尺度上滴水水化学变化特征及其影响因素

ENSO作为全球海洋和大气相互作用最强的信号,对西太平洋副高、东南季风和西南季

风都有显著影响。美国以 Niño 3.4 区 SST 的 3 个月滑动平均值连续 5 次 ≥ 0.5 °C (≤ -0.5 °C) 定义为一次厄尔尼诺 (拉尼娜) 事件^[20]。同时, SOI 也是反映 ENSO 变化的重要指标^[21], SOI 正值表示有厄尔尼诺倾向, 负值则有拉尼娜倾向。根据 ENSO 监测报告, 同时考虑到海-气系统复杂的传输机制, 得出 2010 年属厄尔尼诺年, 2013 年 ENSO 趋于中性, 但 Niño 3.4 海区总体偏向拉尼娜状态, 2015 年为厄尔尼诺年。总之, 自 2010—2015, ENSO 经历了从厄尔尼诺—拉尼娜—厄尔尼诺旋回的过程。

研究表明厄尔尼诺年多对应河南雨涝年, 拉尼娜年多对应干旱年^[22]。就栾川而言: 2010、2013、2015 年的降水量分别为 1 009、434、911 mm, 比多年平均值分别高 165 mm、低 410 mm、高 67 mm。在厄尔尼诺年向拉尼娜年转变过程中, 研究区年降水量出现了阶梯式下降; 而拉尼娜年向厄尔尼诺年转变过程中, 研究区年降水量出现阶梯式回升。同时, 深受降水影响的洞穴滴水的水化学特征也表现出类似的变化。

LYXS 的 pH 值表现为多雨年低、干旱年高 (表 1), 各年均值波动范围为 7.74~8.04, 波动幅度为 3.87%。岩溶区滴水 pH 值主要受控于滴水中溶解 CO₂ 的量^[23], 多雨年, 降水溶解土壤 CO₂ 量增多, 与水中 H⁺ 反应产生的碳酸增多而使 pH 值偏低; 干旱年则相反。LYXS 的 EC 为干旱年低、多雨年高 (表 1), 其各年均值的波动范围为 532~715 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 波动幅度为 34%。多雨年份, 降水溶解更多的土壤与基岩矿物进入滴水, 使 EC 升高, 干旱年反之。LYXS 的 HCO₃⁻ 年际变化规律性较差, 监测期间除 2014 年受干旱影响显著下降 (极低值: 3.1 mmol·L⁻¹), 其余呈年际上升趋势 (图 4), 相关研究认为是近几年景区加强绿化, 上覆植被的生长使 CO₂ 含量增加, 滴水点 HCO₃⁻ 可能受到 CO₂ 脱气的影响, 对年际间降水量差异无明显反映^[15]。

洞穴监测 6 a 来, 鸡冠洞滴水 Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 浓度的年际变化总体上与研究区降水量的年际变化一致, 其多雨年浓度高、少雨年浓度低 (表 1)。滴水 Ca²⁺、Mg²⁺ 主要来源于上覆土壤的淋滤和碳酸盐岩的溶解; SO₄²⁻ 主要来源于土壤中沉降的硫化物。多雨年大量降水的淋滤作用增加了滴水中 Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 的浓度; 而少雨年, 降水减少, 降水的淋滤作用减弱, 滴水中 Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 的浓度降低。而滴水中 Ba²⁺、Sr²⁺ 与上覆植被及土壤中微生物活性有关, 但年际尺度上的降水量差异并无季节尺度上降水量差异大, 年均温也无明显变化, 二者共同作用对上覆植被及土壤微生物影响有限, 故 Ba²⁺、Sr²⁺ 的年际变化并不明显。

除特殊年份外, 滴水的 Mg/Ca 总体呈现出多雨年低、干旱年高的特征。研究表明

表 1 洞穴水水化学干湿年变化特征

Table 1 Hydrochemical characteristics of cave waters in wet and dry years

| 类型 | 均值 | 降水量 /mm | pH 值 | EC /($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) | HCO ₃ ⁻ /(mmol· L ⁻¹) | Ca ²⁺ /(mg· L ⁻¹) | Mg ²⁺ /(mg· L ⁻¹) | Ba ²⁺ /(mg· L ⁻¹) | Sr ²⁺ /(mg· L ⁻¹) | SO ₄ ²⁻ /(mg· L ⁻¹) | Mg/Ca /10 ⁻³ | Ba/Ca /10 ⁻³ | Sr/Ca /10 ⁻³ |
|---------|-----|------------|---------|---|---|--|--|--|--|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 滴水 | 多雨年 | 957 | 7.85 | 677 | 5.93 | 101.54 | 32.93 | 0.018 | 0.081 | 66.80 | 324 | 0.176 | 0.798 |
| | 干旱年 | 606 | 7.93 | 592 | 5.59 | 90.25 | 30.26 | 0.017 | 0.071 | 50.92 | 336 | 0.194 | 0.783 |
| 地下 河 | 多雨年 | 957 | 7.61 | 343 | 2.83 | 49.59 | 13.27 | 0.032 | 0.113 | 32.12 | 268 | 0.651 | 2.281 |
| | 干旱年 | 606 | 7.59 | 346 | 2.78 | 46.63 | 13.30 | 0.030 | 0.112 | 33.54 | 285 | 0.653 | 2.391 |
| 池水 | 多雨年 | 957 | 7.97 | 505 | 4.35 | 65.46 | 31.93 | 0.032 | 0.085 | 67.10 | 476 | 0.483 | 1.350 |
| | 干旱年 | 606 | 7.96 | 471 | 3.76 | 55.70 | 27.54 | 0.031 | 0.078 | 54.96 | 516 | 0.559 | 1.383 |

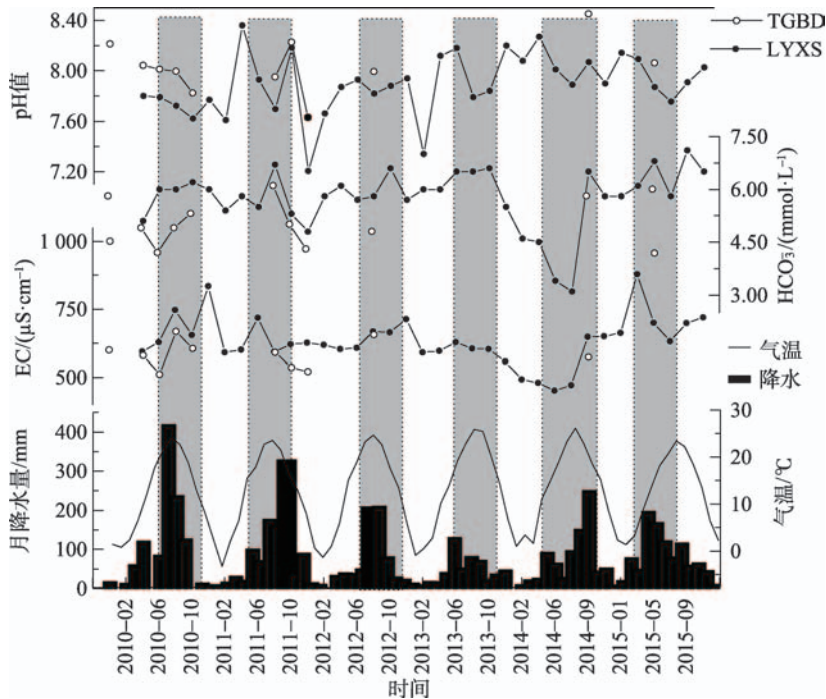


图4 2010—2015年鸡冠洞滴水物理化学指标变化

Fig. 4 Variation of physical-chemical properties of dripwater in the Jiguan Cave during 2010–2015

Mg/Ca 明显受到岩溶系统干湿条件的影响^[6,24], 早年时岩溶水在管道中滞留时间长, CO_2 的脱气作用导致方解石发生先期沉积 (PCP), Ca^{2+} 浓度降低, 而 Mg 在方解石和溶液之间的分配系数远小于 1, 受 PCP 影响较小, 加之早年降水的减少能导致更多的 Mg^{2+} 相对于 Ca^{2+} 优先淋滤^[25], 所以 Mg/Ca 干旱年高。Ba/Ca 和 Sr/Ca 的变化趋势与 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度变化基本一致, 只是在幅度上不如后者, 其主要反映 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度的变化。TGBD 滴水点为体积较大且纯度较高的石钟乳, 而 LYXS 滴水点为普通鹅管, 无大量碳酸盐沉积。计算得到 TGBD 与 LYXS 的 Ca^{2+} 先期沉积作用损失量平均值分别为 111.75、42.23 mL^{-1} , 前者高于后者, 同时, TGBD 的 Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 比值亦高于 LYXS (图 5)。因此, 前者在洞穴顶部的 PCP 作用强于后者。

由于 TGBD 经常断流, 无法接到滴水, 只有少量数据, 但其变化趋势与 LYXS 具有较高的一致性 (图 3 至图 5)。同时, 鸡冠洞池水各水化学指标也有类似于滴水的变化; 地下水因受外源水的影响, 其水化学特征的年际变化并不明显 (表 1)。综合洞穴水各水化学指标, 发现其能明显地反映 ENSO 不同相位差异所造成的栾川地区降水的年际变化。

3.2 季节尺度上滴水水化学变化特征及其影响因素

LYXS 的 pH 值总体趋势为雨季低而旱季高, HCO_3^- 则表现为雨季高而旱季低。雨季水中溶解的 CO_2 增加, 水中 H^+ 增加, 使得滴水 pH 值降低而 HCO_3^- 增高。旱季则相反。然而在 2011 年 12 月和 2012 年 2 月滴水的 pH 值出现猛然降低, 是因为进入旱季后, 土壤赋存的 CO_2 量逐渐增大, 此时少量的降水即可使大量的 CO_2 溶解进入水体, 使滴水的 pH 值骤然降低。

LYXS 的 EC 也具有季节变化特征, 2013 年前, 其 EC 表现为雨季高、旱季低, 而在

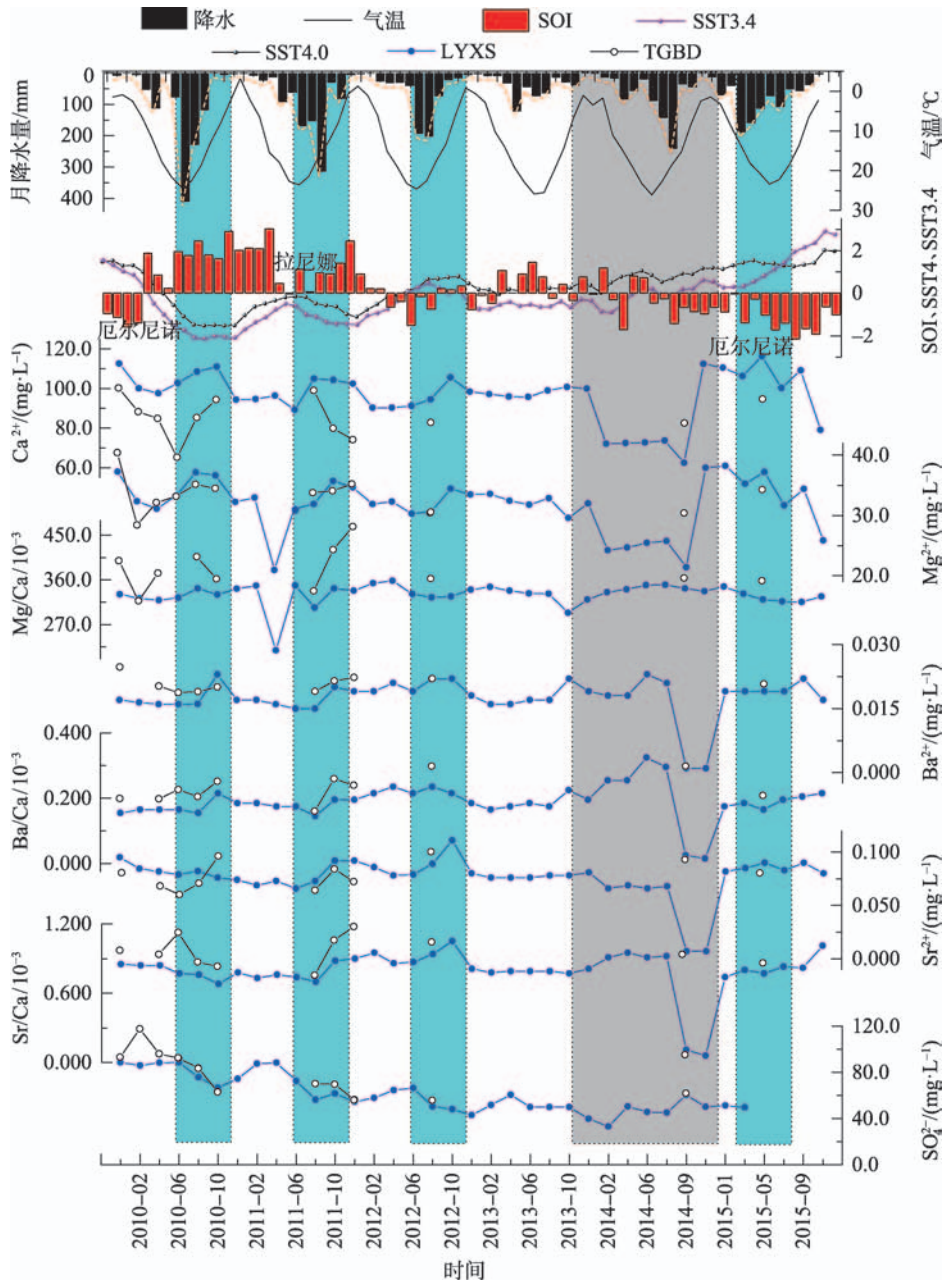


图5 2010—2015年鸡冠洞洞穴滴水离子浓度含量及Mg/Ca、Ba/Ca和Sr/Ca变化

Fig. 5 Changes of ion concentration, ratios of Mg/Ca, Ba/Ca and Sr/Ca in dripwater in the Jiguan Cave during 2010–2015

2014年后, EC则为雨季低、旱季高。推测为干旱年土壤中长期累积的地表大气尘降和生物腐殖质随着2014年雨季降水快速下渗, 导致EC猛增并在之后长期维持一个较高水平, 从而改变了其原来的季节差异性。

LYXS的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度变化范围分别为62.41~116.30、21.38~37.16、0.001~0.230、0.007~0.111 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值分别为96.35、31.74、0.018、0.076 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。各离子浓度变化整体表现为雨季高、旱季低, 主要因为雨季降水对上覆土壤及基岩的淋滤

作用强于旱季所致。同时, 旱季强烈的 CO_2 脱气作用及 PCP 作用也使得滴水中 Ca^{2+} 降低。 Mg^{2+} 变幅明显小于 Ca^{2+} , 主要是受到 Mg^{2+} 的分配系数的影响。 LYXS 滴水点水温变化范围为 16.7~20.4 $^{\circ}\text{C}$, 温度差异很小, 使得 Mg^{2+} 的分配系数比较稳定, 其波动幅度也较小。 2011 年 4 月 Mg^{2+} 大幅度下降, 则是月初栾川大幅度降温及雨夹雪天气所致^[26]。同时, Ba^{2+} 的变幅明显低于 Sr^{2+} , Ba 元素很容易被土壤中高价阳离子选择性地吸附, 被认为是土壤中不活跃的元素之一^[27], 其溶解需要土壤微生物活动释放大量的有机酸, 故其变化幅度较 Sr^{2+} 小 (表 2、图 5)。

表 2 LYXS 水化学雨、旱季变化特征

Table 2 Hydrochemical characteristics of LYXS in wet and dry seasons

| 时段 | 均值 | 降水量/ mm | pH 值 | 电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) | HCO_3^- / ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) | Ca^{2+} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | Mg^{2+} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | Ba^{2+} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | Sr^{2+} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | SO_4^{2-} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) |
|--------|----|------------|------|--|---|---|---|---|---|---|
| 2010— | 雨季 | 588 | 7.88 | 630 | 5.89 | 96.96 | 31.80 | 0.018 | 0.077 | 59.15 |
| 2015 年 | 旱季 | 194 | 7.91 | 636 | 5.62 | 94.70 | 31.11 | 0.017 | 0.074 | 60.58 |

滴水中 SO_4^{2-} 浓度变化整体为冬、春高, 夏、秋低 (表 2、图 5)。研究区并无含硫岩层, 硫化物主要来源为冬季研究区的扬尘和燃煤。冬季, 研究区的风沙较多, 加之燃煤的影响使土壤中 SO_4^{2-} 富集, 春季降水直接将土壤中的 SO_4^{2-} 带入洞穴, 使滴水中的 SO_4^{2-} 浓度偏高。而到夏秋季, 大量降水的稀释作用使滴水中 SO_4^{2-} 浓度降低, 而滴水的滞后性使 SO_4^{2-} 浓度的最低值往往滞后于降水最多月份。

滴水的 Mg/Ca 表现为旱季高、雨季低的趋势。旱季较高的 Mg/Ca 主要是水-岩作用时间的延长和 PCP 作用的加强所致。Ba/Ca 和 Sr/Ca 的变化趋势与 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度变化基本一致, 说明 Sr/Ca、Ba/Ca 与 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 受控于同样的影响因素。

3.3 单场降雨尺度上的滴水水化学变化特征及影响因素

2015 年 8 月 4—6 日, 对鸡冠洞洞穴水进行了暴雨监测。据栾川气象局显示, 该次降水量共计 29.2 mm, 主要分为两时段降落: 8 月 4 日 15:00~18:00, 雨量 24.2 mm; 22:00~24:00, 雨量 4.3 mm^[28]。

通过对 LYXS 的滴率监测发现, 滴水点对雨水的响应很快, 第一阶段降水大约在 3 h 后即引起滴率的明显增加, 维持了 18 h 左右, 经过 6 h 的滴率回落之后, 受第二阶段降水的影响, 滴率再次上升, 这个过程持续了大约 10 h, 而后滴率在低值恢复稳定 (图 6)。前文研究, 在年际尺度上, LYXS 滴率对大气降水的反应有大概 2 个月的滞后现象。而对于单场暴雨而言, 其反应时间大约为 3 h。可能是由于滴水上部裂隙较发育, 在降雨强度较大时, 雨水沿新的下渗管道补给滴水^[29]。

滴率的变化显著影响了 LYXS 的水化学指标的变化。分析发现 LYXS 的各水化学指标很可能同时受活塞效应、稀释作用的影响。LYXS 的 pH 值及 EC 都随着滴率的增加显著上升, 反之亦反。pH 值的这种变化反映了降水的稀释作用, 不存在 CO_2 效应。水溶液的 EC 受到水中含盐成分、含离子成分、含杂质成分等因素的影响。而暴雨时, 岩溶水在原有管道基础上还沿新的下渗管道补给滴水, 此过程滴水掺杂了各种杂质信息, 使得 EC 出现与其余离子不同步的变化。但 EC 的变化也显示出两次降水对上覆土壤及基岩物质的淋滤。

同时, 洞穴上覆基岩内的裂隙和管道中的岩层中微裂隙滞留水 (“老水”) ^[30] 与岩体岩溶作用充分, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 含量较高, 在强降雨情况下受活塞效应推动, 均

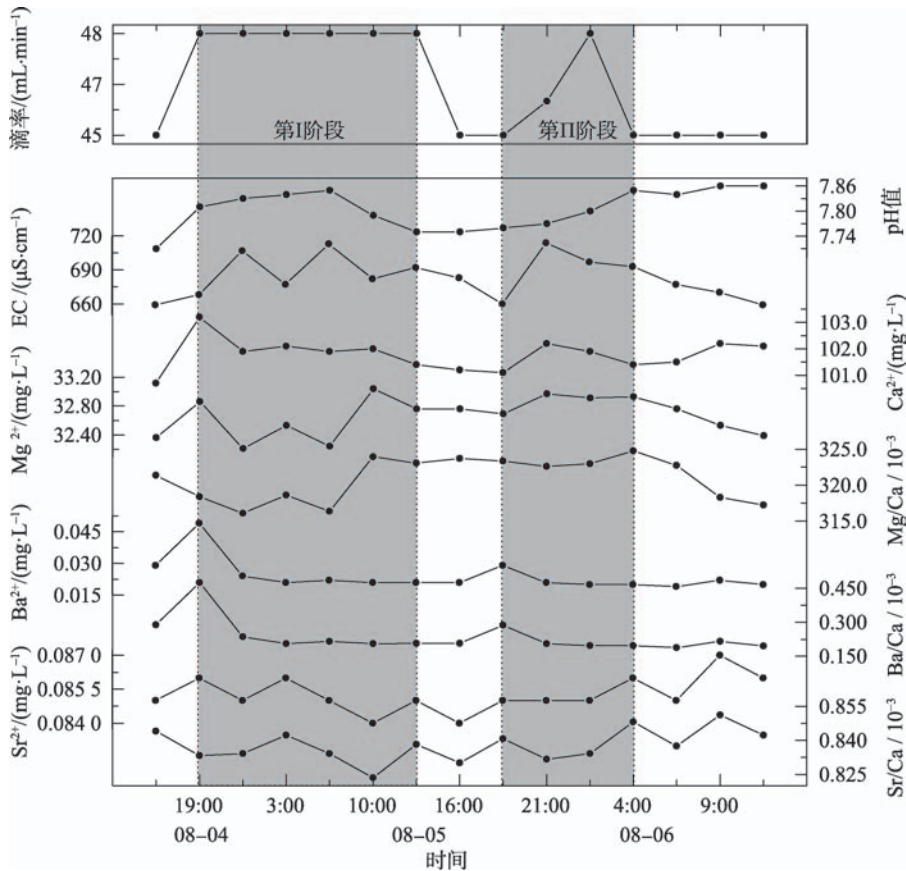


图6 LYXS离子浓度含量及Mg/Ca、Ba/Ca和Sr/Ca变化

Fig. 6 Variations of ion concentration, ratios of Mg/Ca, Ba/Ca and Sr/Ca in LYXS

出现浓度值骤然升高的现象(图6),而之后的回落,则主要是受到稀释作用的影响。由于第一阶段降水强度大,第二阶段“老水”的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 离子含量稍低,故其离子浓度峰值低于第一阶段,加之第二阶段时降水量远低于第一阶段,并没有产生强降雨的稀释作用,故在第二阶段中,各离子浓度的变化比较平缓。Mg/Ca、Ba/Ca和Sr/Ca的变化与 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 离子浓度的变化几乎一致,只是幅度稍大于后者,说明在暴雨期间,Mg/Ca、Ba/Ca和Sr/Ca变化的受控因素与 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 一致。

综上所述,在单场暴雨条件下,滴水水化学特征主要受到岩溶水的运移路径、活塞效应、稀释作用等的影响,与水-岩相互反应时间、PCP作用关系不大。

3.4 滴水水化学对极端干旱事件的响应

2013年,河南栾川地区遭遇自有气象记录以来最严重的干旱事件,其年降水量仅有434.6 mm,比常年减少48.5%;干旱持续时间长,其旱情在次年7月才得到有效缓解。然而分析鸡冠洞滴水水化学指标发现,各指标在2013极端干旱年并未出现明显的变化,其极值出现在2014年。自2012年8月到2014年7月,LYXS滴速呈逐步下降趋势,只有在2013年6月稍有上升,此后仍维持下降趋势,直到2014年8月随降水的显著增加而出现流水,此间并未出现明显峰值或常年夏季滴水成线的情况^[13]。同时,TGBD也出现长达2 a的断流(图3),说明滴水对2013年的极端干旱事件有明显的反应。EC自2013年10月

后才持续下降(图4),其降幅达12%,2014年2月后EC伴随着滴水中各离子含量的下降而进一步降低。2014年 HCO_3^- 出现大幅下降(约35%),2013—2015年对LYXS处 CO_2 浓度监测数据的年平均值分别为 583.8×10^{-6} 、 393.2×10^{-6} 、 500×10^{-6} ,可见 CO_2 浓度在2014年也出现过大幅下降趋势,从而影响到 HCO_3^- 。同时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 各离子浓度普遍在2014年2月后出现下降(图5)。

在2013年极端干旱事件后,洞穴滴水为降水后形成的下渗水推动蓄积在岩层中微裂隙滞留水(“老水”)缓慢向下运移而成。“老水”的作用使滴水水化学指标在2013年变化呈现出平缓下降的趋势。而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在2014年2月出现“断崖式”下降,降幅分别为34.8%、28.1%,此时其大幅下降是长期干旱后PCP作用加强的结果,在9月的又一次下降是因7月以后降水明显增多带来的稀释作用所致。同时 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 在9月的“断崖式”下降也是由于降水的稀释作用,这也与滴水滞后降水约2月的现象相一致。在2013年10月后 Mg/Ca 、 Ba/Ca 、 Sr/Ca 出现升高趋势,是地下水在围岩中滞留时间延长使PCP作用加强及更多的 Mg 、 Ba 、 Sr 相对于 Ca 的优先淋滤所致^[25]。而进入2014年雨季时,由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 高度的相关性使 Mg/Ca 的变化并不明显,但降水的稀释作用在 Ba/Ca 、 Sr/Ca 有显著的体现(图5)。

因此,对于2013年的极端干旱,滴水水化学特征的极端变化出现在2014年,是由于“老水”的作用及新降水的稀释造成的。经过2014年过渡后,随着2015年厄尔尼诺使河南降水增多,鸡冠洞滴水的各水化学特征值出现大幅度增长,基本接近2010年水平(图5),说明鸡冠洞洞穴滴水对厄尔尼诺—拉尼娜—厄尔尼诺的交替造成的降水差异的响应具有一定的重现性。

4 结论

1) 年际尺度上,鸡冠洞滴水水化学特征变化能响应ENSO循环引起的栾川地区年际降水的变化。其在拉尼娜的干旱年主要受控于土壤 CO_2 的溶解减少及PCP作用加强;在厄尔尼诺的多雨年则主要受控于滴水对上覆物质淋滤作用增加、PCP作用减弱。

2) 季节尺度上,鸡冠洞滴水各物理化学指标呈现出显著的季节变化特征。其季节变化主要受到岩溶水运移路径、上覆物质淋滤作用、水-岩反应时间、PCP作用等因素的综合影响,较好地响应了栾川地区年内降水的变化。

3) 单场降雨尺度上,滴水滴率在3 h左右迅速响应降雨,滴水各物理化学指标都不同程度地表现出随滴率的变化而变化的趋势。其主要受到岩溶水的运移路径、活塞效应、稀释作用等因素影响,而与水-岩反应时间、PCP作用关系不大。

4) 对于2013年区域极端干旱事件,鸡冠洞洞穴滴水各水化学指标2014年出现极端变化,与干旱年(2013年)“老水”的滞留与新降水(2014年)的稀释作用有关。2015年的滴水水化学指标基本接近2010年水平,表明鸡冠洞洞穴滴水对ENSO循环造成的降水差异的响应具有一定的重现性。

参考文献(References):

- [1] WANG Y J, CHENG H, EDWARDS R L, et al. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China [J]. *Science*, 2001, 294(5550): 2345-2348.
- [2] WANG Y J, CHENG H, EDWARDS R L, et al. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over

- the past 224000 years [J]. *Nature*, 2008, 451(7182): 1090-1093.
- [3] 杨琰,袁道先,程海,等. 末次冰消期亚洲季风突变事件的精确定年: 以贵州衙门洞石笋为例 [J]. *中国科学D辑(地球科学)*, 2010, 40(2): 199-210. [YANG Y, YUAN D X, CHENG H, et al. Precise dating of abrupt shifts in the Asian Monsoon during the last deglaciation based on stalagmite data from Yamen Cave, Guizhou Province, China. *Science China Earth Sciences*, 2010, 53(5): 633-641.]
- [4] 周厚云,王悦,黄柳苑,等. 氧同位素阶段5c~d时期川东北石笋Mg, Sr和Ba记录及其意义 [J]. *科学通报*, 2011, 56(33): 2791-2796. [ZHOU H Y, WANG Y, HUANG L Y, et al. Speleothem Mg, Sr and Ba records during the MIS 5c-d, and implications for paleoclimate change in NE Sichuan, Central China. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(32): 3445-3450.]
- [5] RIECHLMANN D F C, SCHRÖDER-RITZRAU A, SCHOLZ D, et al. Monitoring Bunker Cave (NW Germany): A Pre-requisite to interpret geochemical proxy data of speleothems from this site [J]. *Journal of Hydrology*, 2011, 409(314): 682-695.
- [6] 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.
- [7] TREBLE P C, FAIRCHILD I J, BAKER A, et al. Roles of forest bioproductivity, transpiration and fire in a nine-year record of cave dripwater chemistry from southwest Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 184(1): 132-150.
- [8] TADROS C V, TREBLE P C, BAKER A, et al. ENSO-cave dripwater hydrochemical relationship: A 7-year dataset from south-eastern Australia [J]. *Hydrology & Earth System Sciences*, 2016, 20(11): 4625-4640.
- [9] 周运超,王世杰,谢兴能,等. 贵州4个洞穴滴水对大气降雨响应的动力学及其意义 [J]. *科学通报*, 2004, 49(21): 2220-2227. [ZHOU Y C, WANG S J, XIE X N, et al. Significance and dynamics of drip water responding to rainfall in four caves of Guizhou, China. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(2): 154-161.]
- [10] 张美良,朱晓燕,林玉石,等. 桂林盘龙洞滴水的物理化学指标变化研究及其意义 [J]. *地球与环境*, 2009, 37(1): 1-10. [ZHANG M L, ZHU X Y, LIN Y S, et al. Study on the variation of physical-chemical properties of dripping water in the Panlong Cave in Guilin and its significance. *Earth & Environment*, 2009, 37(1): 1-10.]
- [11] 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. [WANG X Z, BAN F M, PAN G X, et al. Temporal and spatial variation of cave dripwater geo-chemistry in Shihua Cave, Beijing, China. *Quaternary Sciences*, 2005, 25(2): 258-264.]
- [12] MCDONALD J, DRYSDALE R, HILL D. The 2002-2003 El Niño recorded in Australian cave drip waters: Implications for reconstructing rainfall histories using stalagmites [J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(22): L22202. doi: 10.1029/2004GL020859.
- [13] 叶明阳,李廷勇,王建力,等. 芙蓉洞洞穴水Ca²⁺, Mg²⁺浓度变化对气候事件的响应 [J]. *水土保持学报*, 2009, 23(3): 82-86. [YE M Y, LI T Y, WANG J L, et al. The response of climate events: Reflected by the variations of Ca²⁺ and Mg²⁺ in Furong Cave waters. *Journal of Soil & Water Conservation*, 2009, 23(3): 82-86.]
- [14] HU C Y, HENDERSON G M, HUANG J H, et al. Report of a three-year monitoring programme at Heshang Cave, Central China [J]. *International Journal of Speleology*, 2008, 37(3): 143-151.
- [15] 刘肖,杨琰,彭涛,等. 河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究 [J]. *环境科学*, 2015, 36(5): 1582-1589. [LIU X, YANG Y, PENG T, et al. Response and control factors of groundwater to extreme weather, Jiguan Cave, Henan Province, China. *Environmental Science*, 2015, 36(5): 1582-1589.]
- [16] 周亮. 河南省栾川县生态林业可持续发展研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012. [ZHOU L. Studies on Eco-forestry Sustainable Development of Luanchuan County in Henan Province. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2012.]
- [17] 中华人民共和国区域水文地质普查报告(1:200 000)栾川幅I-49-(22) [R]. 河南省地质局水文地质管理处, 1981. [The Regional Hydrogeological Survey Report in the People's Republic of China (1:200 000) Luanchuan Width I-49-(22). The Hydrogeological Management Department of Geological Bureau in Henan Province, 1981.]
- [18] 李珊英,杨琰,李廷勇,等. MIS8-MIS9阶段亚洲季风的轨道尺度气候变率: 栾川老母洞石笋记录 [J]. *地质论评*, 2011, 57(5): 754-760. [LI S Y, YANG Y, LI T Y, et al. Asian monsoon climate variability at orbital scales during the

- MIS8–MIS9: Based on stalagmite data from Laomu Cave, Henan Province, China. *Geological Review*, 2011, 57(5): 754-760.]
- [19] LI B, YUAN D X, QIN J M, et al. Oxygen and carbon isotopic characteristics of rainwater, drip water and present speleothems in a cave in Guilin area, and their environmental meanings [J]. *Science in China (Series D)*, 2000, 43(3): 277-285.
- [20] 任福民, 袁媛, 孙丞虎, 等. 近30年 ENSO 研究进展回顾 [J]. *气象科技进展*, 2012, 2(3): 17-24. [REN F M, YUAN Y, SUN C H, et al, Review of progress of ENSO studies in the past three decades. *Advances in Meteorological Science and Technology*, 2012, 2(3): 17-24.]
- [21] ROPELEWSKI C F, JONES P D. An extension of the Tahiti–Darwin Southern Oscillation index [J]. *Monthly Weather Review*, 1987, 115(9): 2161-2165.
- [22] 程炳岩, 孙卫国. 厄尔尼诺事件对河南省降水的可能影响 [J]. *灾害学*, 2002, 17(2): 22-27. [CHENG B Y, SUN W G. Possible effect of El Niño on precipitation in Henan Province. *Journal of Catastrophology*, 2002, 17(2): 22-27.]
- [23] 杨平恒, 卢丙清, 贺秋芳, 等. 重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(4): 1290-1296. [YANG P H, LU B Q, HE Q F, et al. Hydrogeochemical characteristics of a typical karst groundwater system in Chongqing. *Environmental Science*, 2014, 35(4): 1290-1296.]
- [24] HUANG Y M, 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.
- [25] 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): 1049-1052
- [26] 任小凤, 杨琰, 彭涛, 等. 豫西鸡冠洞洞穴水及现代沉积物 Mg, Sr, Ba 记录及其意义 [J]. *中国岩溶*, 2014, 33(1): 57-63. [REN X F, YANG Y, PENG T, et al. The records and implications of Mg, Sr and Ba in cave water and active speleothems in Jiguan Cave, western Henan Province. *Carsologica Sinica*, 2014, 33(1): 57-63.]
- [27] MCBRIDE M B. *Environmental Chemistry of Soils* [M]. Oxford University Press, 1994.
- [28] 孙喆, 杨琰, 张萍, 等. 高分辨率降水水氧同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例 [J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2093-2100. [SUN Z, YANG Y, ZHANG P, et al. High-resolution variations of oxygen and hydrogen isotopes of precipitation and feedback from cave water: An example of Jiguan Cave, Henan. *Environmental Science*, 2016, 37(6): 2093-2100.]
- [29] 白晓, 桑文翠, 李丰山, 等. 武都万象洞方解石现代沉积体系值月变化特征 [J]. *地球化学*, 2015, 44(3): 245-253. [BAI X, SANG W C, LI F S, et al. Monthly isotopic variations of calcite deposition system in Wanxiang Cave, Wudu County, Gansu. *Geochimica*, 2015, 44(3): 245-253.]
- [30] 谭明, 刘东生, 秦小光, 等. 北京石花洞全新世石笋微生长层与稳定同位素气候意义初步研究 [J]. *中国岩溶*, 1997, 16(1): 1-10. [TAN M, LIU D S, QIN X G, et al. Preliminary study on the data from microbanding and stable isotopes of stalagmites of Beijing Shihua Cave. *Carsologica Sinica*, 1997, 16(1): 1-10.]

Hydrogeochemical Characteristics of Dripwater in Jiguan Cave, Henan Province at Different Scales and the Response to Regional Extreme Drought Event

LIANG Sha^{1,2}, YANG Yan^{1,2}, ZHANG Na^{1,2}, SUN Zhe^{1,2},
ZHANG Ping^{1,2}, TIAN Ning^{1,2}, ZHANG Zhi-qin³

(1. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Field Scientific Observation & Research Base of Karst Eco-environments at Nanchuan in Chongqing, Ministry of Land and Resources of China, Chongqing 40843; 3. Administrative Office of Luoyang Jiguan Cave, Luanchuan 471500, China)

Abstract: Geochemical dynamics of dripwater at LYXS and TGBD in Jiguan Cave were monitored from October 2009 to December 2015, and the rainstorm from August 4th to 6th in 2015 was monitored. Characteristics of the dripwater, including dripping speed, pH value, HCO_3^- , electrical conductivity, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , element ratio, and its relationship with precipitation, were analyzed at different time scales, and their responses to the extreme drought events were analyzed. The results showed that: 1) At inter-annual scale, the hydrochemical characteristics of dripwater responded to the precipitation difference between wet years and dry years. It was mainly controlled by the dissolution of soil CO_2 , leaching effect and the intensity of prior calcite precipitation (PCP) effect. 2) Affected by the migration path of karst water, the leaching effect, the time of water-rock interaction and the PCP effect, there were obvious seasonal variations of the characteristics of dripwater. 3) At single rainfall scale, the hydrochemical characteristics of dripwater varied with the dripping rate. It was mainly influenced by the migration path of karst water, piston effect and dilution effect and had little relation with the time of water-rock interaction. 4) Affected by retention of the old water in the extreme drought year of 2013 and the dilution effect of the new precipitation in 2014, the extreme values of the hydrochemical indicators appeared in 2014 when the precipitation rebounded. The decrease rates of EC, HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , were 12%, 35%, 35%, 28%, 89% and 95%, respectively.

Key words: Jiguan Cave; dripwater; hydrochemical indicator; different time scales; regional extreme drought