

芙蓉洞洞穴水离子浓度和元素比值 变化特征及其环境意义

衣成城¹, 李廷勇^{1,2,3}, 李俊云¹, 王建力^{1,3}, 向晓晶¹, 白莹¹, 唐亮亮⁴, 谢世友^{1,3}

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 中国科学院地球环境研究所
黄土与第四纪地质国家重点实验室, 陕西 西安 710075; 3. 三峡库区生态环境
教育部重点实验室, 重庆 400715; 4. 武隆县世界自然遗产管理委员会, 重庆 408500)

摘要:通过对芙蓉洞 2006 年 3 月—2009 年 2 月期间泉水和洞穴滴水、池水的地球化学指标监测, 结合当地的器测数据, 初步认为洞穴滴水的 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度及其比值既取决于环境降水和温度的变化, 也受到上覆岩土作用的影响。芙蓉洞外山上的 6 井泉水 Ca^{2+} 平均浓度为 45.81 mg/L, 洞内 1 井、3 井滴水 Ca^{2+} 的平均浓度 64.59 mg/L, 2 井和 4 井池水中由于 Ca^{2+} 沉积, 浓度下降到 24.74 mg/L, 下降了大约 61.7%。 Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度在泉水、滴水和池水中的变化规律与 Ca^{2+} 基本一致。各种水体中 Cl^- 的浓度变化幅度较小, 平均浓度为 1.72 ± 0.2 mg/L。岩溶水与基岩作用时间长短以及运移过程中 Ca^{2+} 的前期沉积作用对各元素与离子含量变化具有重要作用。旱季 Ca^{2+} 的前期沉积作用和雨季基岩的溶蚀及雨水的稀释作用主导着岩溶水中 Mg/Ca 与 Sr/Ca 的变化, 这些指标能对于旱和洪涝等极端气候事件做出响应。

关键词:芙蓉洞; 洞穴水; 离子浓度; 元素比值; 极端气候事件

中图分类号:P641.3 **文献标识码:**A

洞穴次生碳酸盐沉积物微量元素的地球化学特征可以反映岩溶地区晚更新世和全新世以来的水文环境变化^[1-2]。而微量元素所反映的气候信息需通过岩溶区降水的补给和下渗过程来传递。Fairchild 等通过对洞穴滴水、池水、基岩成分以及渗流实验的研究, 提出了方解石与白云石的不均匀溶解以及方解石前期沉积作用对洞穴水的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 具有重要影响^[3]。Huang 等人则将石笋中的 Sr 、 Mg 、 P 与洞穴滴水中的这些参数结合起来, 探讨石笋中微量元素含量与现代沉积条件的关系; 同时发现在滴水速率季节变化大的情况下, Mg/Ca 和 Sr/Ca 具有共同变化的趋势, 并且其比值在滴水速率小的时期增大^[4]。Tooth 和 Fairchild 的研究发现岩溶含水层的溶解效

应、活塞效应、方解石前期沉积效应等对岩溶水化学组成有显著影响; 而且土壤水的混合效应等也对岩溶水化学特征产生重要影响^[5]。Musgrove 和 Banner 的研究则指出岩溶水的化学组成受到地下水滞留时间、与土壤和基岩的水岩相互作用等因素的影响^[6]。这些开拓性的研究工作为后续的相关研究提供了参考方法和思路; 但是各地区地质条件以及气候条件的差异, 使得不同地区的洞穴滴水水化学组成受到不同主导因素的控制, 不能一概而论。

洞穴水既是洞穴沉积的物质传输媒介, 也是气候信号的携带者, 对其进行长期观测有利于了解洞穴水的水化学特征及各种指标在碳酸盐沉积过程中的变化特征, 对进一步探索石笋生长机理、解译石笋中各

基金项目: 国土资源部岩溶动力学重点实验室开放基金 (kdl2008-08)、国家自然科学基金 (40802035, 40971122, 41030103)、黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金 (SKLLQG0907)、西南大学“中央高校基本科研业务费专项资金”重点项目 (XDJK2009B016, XDJK2009C106)

第一作者简介: 衣成城 (1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事资源与环境演变方向的研究。

通讯作者: 李廷勇, 男, 副教授, 硕士研究生导师, 第四纪地质学专业。E-mail: cdlty@swu.edu.cn。

收稿日期: 2010-11-25

种指标对古气候信息的记录等具有重要意义,国内部分学者在北京石花洞、贵州犀牛洞以及广西盘龙洞等开展了洞穴监测工作^[7-9]。重庆地区基于洞穴观测工作的石笋古气候研究始于2005年,初步研究结果表明该地区洞穴中现代次生化学沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 反映了当地大气降水的平均状态,且 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化可以反映当地降水量的变化^[10-11]。前人已对芙蓉洞洞穴水的pH、电导率、 SiC 、 P_{CO_2} 、矿化度和滴水的滴率等指标初步探讨,也在一定程度上讨论了大气降水的滞留时间和对外界环境的响应等问题^[12-14]。本文旨在利用地表泉水、洞穴滴水、池水的 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度及其比值与 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度在时间上的变化及其与降水的关系,进一步探讨芙蓉洞岩溶水动力系统中洞穴水与外界环境变化关系。

1 研究区域概况

重庆芙蓉洞地处重庆武隆县江口镇(29°14'N, 107°55'E),位于芙蓉江与乌江的汇合处南面约4 km的半山腰,芙蓉江东岸岸坡上,发育在中寒武统平井组白云质灰岩和白云岩中(图1)。洞体所在地质层为中厚层状,倾角小于25°,走向北北东,倾向东南,主要节理由北东及北西两组组成^[15],洞体上部植被茂密,以小乔木和灌木为主,居住人口稀少,人为影响小。天然洞口海拔480 m,洞体全长约2 700 m,宽高多在30~50 m。洞内温度常年稳定,大约为16.0~16.8℃;洞穴深部的大厅内温度稳定在16.0~16.3℃,与当地年平均气温相近^[11]。该地区属于中亚热带季风性湿润气候区,气候温和,雨量充沛,四季分明。由于受季风环流的影响,季节差异明显,具有“春雨、夏洪、冬干”的特点。洞内沉积物类型多样,既

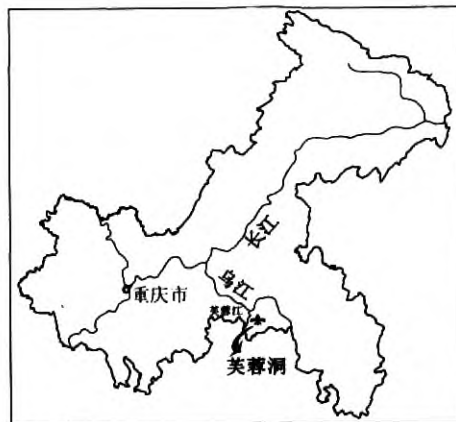


图1 芙蓉洞地理位置图(据文献[11],并有所修改)

Fig. 1 Location of the Furong Cave
(modified after Li Tingyong et al., 2008)

2 研究方法

2.1 采样点简介

为了研究滴水中离子变化对外界环境的响应,也考虑到外界环境对洞内环境的影响,在芙蓉洞内选择了远离洞口、封闭条件好、水量较大的两个滴水点(1#和3#)和两个池水点(2#和4#)(图2)作为采样点。1#点为顶板滴水,滴水高度约22 m,在下落过程中分散为多个滴水点,水量较大(总计约100滴/分钟,2006年10月观测结果)。2#点位于洞壁之上,为一大约0.4 m(长)×0.4 m(宽)×(0.2~0.4) m(深)的水池,水量季节变化较大。3#点滴水来自于洞壁上的一根鹅管,滴水速率为30~70滴/分钟(由于观测后期鹅管断裂,因此后期滴水速率明显慢于前期)。4#点位于“犬牙晶花”景点,是一大约3 m(长)×2 m(宽)×0.4 m(深)的常年水池,池水周围有多处滴水补给。同时结合洞外山上的6#泉水2个水文年的微量元素特征来与洞内滴水进行对比。6#泉水为常年泉水,在全年大多数时间内水量充足。

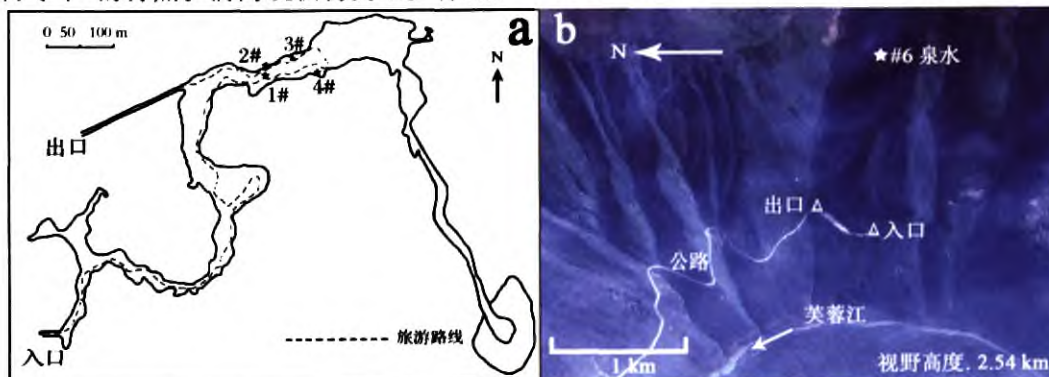


图2 芙蓉洞洞内滴水(1#和3#)、池水(2#和4#)及洞外泉水(6#)采样点分布图

(a. 据文献[15],有所修改,1994^[15]; b. 据文献[16],有所修改)

Fig. 2 Distribution of sampling sites in the Furong Cave (1# and 3# for drip water, 2# and 4# for pool water, 6# for spring water out cave) (a, modified after Zhu Xue-weng et al., 1994; b, modified after Li et al., 2011)

2.2 水样采集与测试

2006年3月—2009年2月期间,每月定期到洞内进行现场监测和采集水样。水样采集过程中,现场将采样瓶润洗3次以上。水样的pH、电导率和温度均使用德国生产的Multi 350i便携式多参数测试仪现场测定,测量精度分别为0.01 pH单位、1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、0.1 $^{\circ}\text{C}$ 。每个点取水样50 mL,装于实验室处理过的洁净聚乙烯塑料瓶中,加入2~3滴1:1的浓硝酸酸化,密封带回实验室。然后采用美国珀金埃尔默公司生产的Optima 2100 DV电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)进行微量元素的分析,检出限均优于0.001 mg/L,方法相对偏差优于5%。此外,每个点取约500 mL水样(滴水较少时取样60 mL,样品量足够分析测试所用),采用瑞士Metrohm公司生产的761 Compact IC离子色谱仪测试 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子浓度。金属阳离子和阴离子浓度测试分别在西南大学地理科学学院地球化学与同位素实验室和水化学实验室完成。

3 水化学特征及元素比值分析

3.1 离子浓度特征

对5个采样点 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 以及 SO_4^{2-} 的分析表明不同点的岩溶水化学组成有较大差别(图3)。在 Sr^{2+} 浓度的变化范围上,1#(0.034~0.063 mg/L)和3#(0.044~0.068 mg/L)滴水以及6#(0.018~0.033 mg/L)泉水都比2#(0.010~0.048 mg/L)和4#(0.017~0.054 mg/L)池水小。6#地表泉水的 Sr^{2+} 平均浓度比1#、3#滴水大约低0.02 mg/L,这表明了虽然土壤中Sr易受到降水的淋溶,但岩溶水在基岩运移过程中的溶蚀作用对Sr的含量有重要的贡献。

各个点 Ca^{2+} 的浓度有很大的差别,这种差别与大气降水在岩层中的下渗过程和池水的沉积作用有关,也反映了整个下渗剖面中不同类型水的特点。6#泉水是表层岩溶泉水,与岩土接触时间短,因而 Ca^{2+} 的平均浓度相对较小,为45.81 mg/L。1#、3#滴水在下渗到达洞顶的过程中,通过与基岩充分接触溶蚀, Ca^{2+} 的平均浓度增加到64.59 mg/L。最后 Ca^{2+} 在2#和4#池水中沉积,浓度下降到24.74 mg/L,下降了大约61.7%(图3)。

Mg^{2+} 主要来自上覆基岩(白云岩或白云质灰岩),6#泉水中 Mg^{2+} 的浓度比洞穴水的都要低,平

均浓度约为25.51 mg/L。3#与1#滴水相比, Mg^{2+} 浓度变化范围和均值都非常接近,平均浓度为38.17 mg/L。而 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度偏高,可能是由于滴水补给所流经石灰岩、白云岩和白云质灰岩岩层的差别,这也表明1#和3#滴水Mg/Ca与Sr/Ca的比值受 Ca^{2+} 的影响更大(图3)。一般对灰岩而言, Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 的含量较高时, Mg^{2+} 含量则稍低^[17]。整体而言,6#泉水与基岩接触时间短,流速更快, Mg^{2+} 的浓度低于1#和3#滴水,表明地表岩溶水在基岩运移过程中,基岩的溶蚀作用贡献了一部分的 Mg^{2+} ;而4#池水中的 Mg^{2+} 显著低于1#和3#滴水,则表明了池水中洞穴次生沉积物的沉积使得池水中的 Mg^{2+} 大幅度减少,这与 Ca^{2+} 的变化规律非常一致。

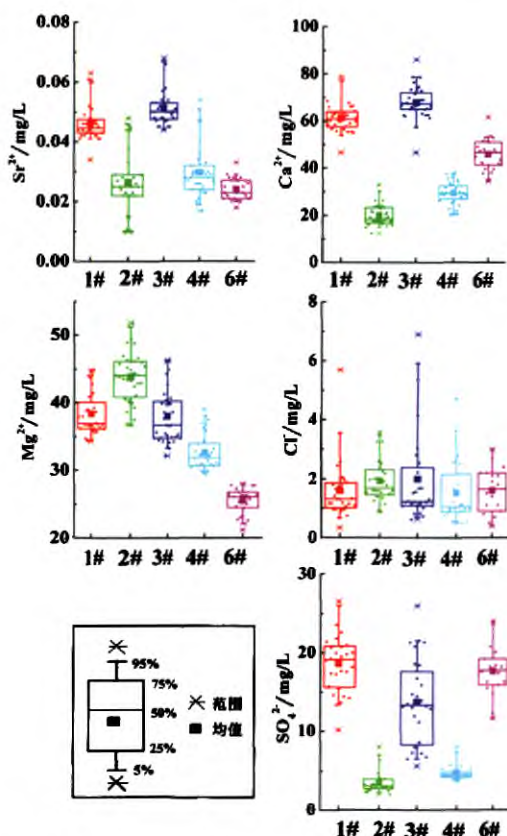


图3 芙蓉洞穴滴水、池水及洞外泉水 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 变化范围图

Fig. 3 Diagram showing the variation range of the Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} concentration in the drip water and pool water in the Furong Cave as well as the spring water out of the cave

Cl^- 在洞穴滴水、池水以及泉水中浓度值的分布范围(除个别点外)以及均值都非常接近,说明其有着相对稳定的来源而且受岩溶水的运移过程影响较小。

5个点的 Cl^- 平均浓度约为 $1.72 \pm 0.2 \text{ mg/L}$ 。对于 SO_4^{2-} 而言,6#泉水与1#、3#滴水中的浓度分布范围接近,均值约为 17.6 mg/L 。2#、4#池水的 SO_4^{2-} 的平均浓度则相对滴水与泉水偏低,约为 4.17 mg/L (图3)。 SO_4^{2-} 在泉水与滴水中相似的浓度分布和均值说明土壤和基岩是其重要来源。池水中 SO_4^{2-} 浓度的显著降低可能是因为部分 SO_4^{2-} 伴随着碳酸钙的沉积而从池水中析出。

众多研究表明岩溶裂隙中岩溶水的前期沉积作用对洞穴滴水中的 Ca^{2+} 的浓度变化具有显著影响^[3,5,18],芙蓉洞中2个滴水点的 Ca^{2+} 浓度差别可能是由岩溶水运移过程中不同程度的前期沉积引起。干旱时期,岩溶水与基岩长时间作用达到饱和, CO_2 从水中逸出产生过饱和而导致 Ca^{2+} 的前期沉积;而在洪水季节,雨水的稀释作用以及水岩作用时间变短,使得岩溶水难以达到过饱和,因而没有碳酸钙前期沉积作用的发生^[13-14]。

3.2 离子浓度与降水的关系

图4展示了从地表泉水、洞穴滴水到洞内池水这一下渗过程中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等指标随时间的变化特征反映了影响洞穴水水化学指标的主要控制因素,例如地下水在洞顶蓄水层的滞留时间和前期沉积强度等。

地下水在基岩溶蚀过程中的滞留时间是岩溶水组成成分变化的重要影响因子。在旱季因岩溶水与基岩相互作用时间相对较长,使得 Ca^{2+} 的浓度有所提高(图4)。这个过程可以从6#泉水中各种离子的浓度在从旱季到雨季的转换中呈现的由高到低的变化反映出来。另外,岩溶水在基岩中长时间的滞留也能加强硫酸盐矿物的溶解,从而使岩溶水中 SO_4^{2-} 浓度增大^[19]。

据当地气象资料显示,本研究的3个水文年中出现了两次极端气候事件,即2006年的大旱和2007年的洪涝。 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的变化中也明显的记载了这些极端的气候信息(图4)。2006年7、8月大旱过后,滴水中 Ca^{2+} 的浓度在9月份达到峰值,为 82.41 mg/L ,然后逐渐变小,到2007年2月达到最小值约为 46.55 mg/L , Ca^{2+} 浓度受到了明显的前期沉积或者土壤 CO_2 的季节变化影响^[20]。2006年6月至2007年2月期间,降水量一直比较低,尤其是6~8月份的降水量明显低于平常年份;7、8月份的降水量分别为 61.2 mm 和 46.6 mm ,仅为平常年份的1/4。而在2007年遭遇强降水的6、7月,降水量平均

为 317.4 mm ,是平常年份的2~3倍。滴水中的 Ca^{2+} 受降水稀释作用影响,在6月—8月浓度明显降低。而在2008年期间, Ca^{2+} 的浓度则显示出旱季浓度高,雨季浓度低的总体变化趋势。在由旱季向雨季的过渡季节中,湿热的地表条件加强了土壤生物作用使得土壤 CO_2 浓度升高,溶蚀作用加强,在雨季时期水岩作用时间较旱季更短,雨水稀释作用在降雨量多的月份更是不容忽视,都是影响岩溶水中 Ca^{2+} 浓度变化的综合因素^[14, 20-21]。

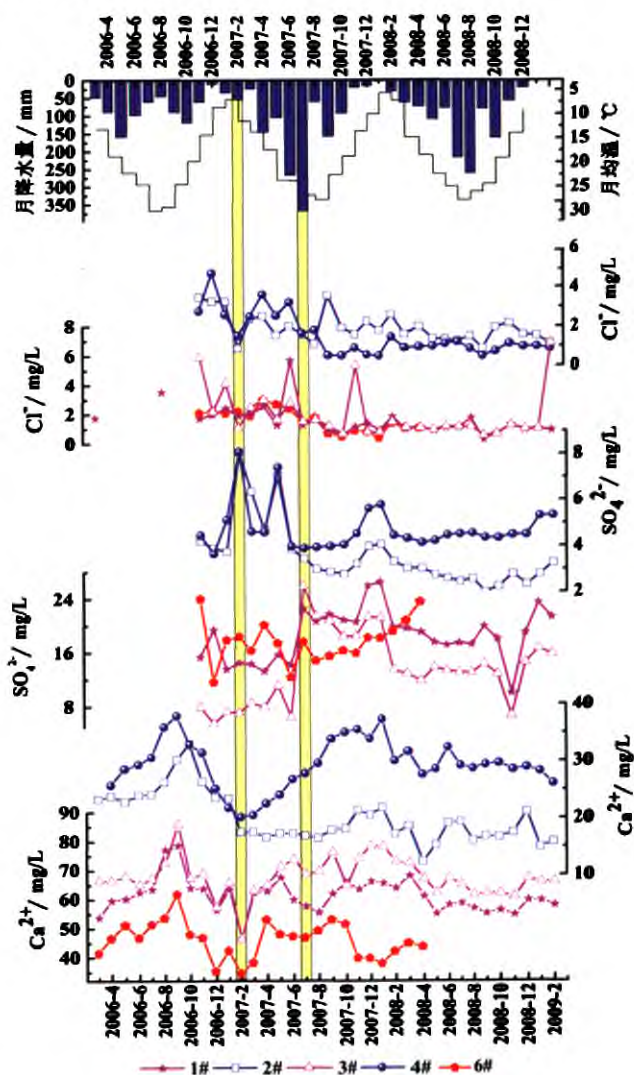


图4 芙蓉洞洞穴滴水、池水及洞外泉水 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度变化图

Fig. 4 Diagram showing the variation in the Ca^{2+} , SO_4^{2-} and Cl^- concentration in the drip water and pool water in the Furong Cave as well as the spring water out of the cave

对洞内各个点 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度变化分析表明2006大旱与2007年洪涝期间, SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度变化呈现较好的负相关关系,但是这种负相关关系在

2008年雨季的观测中并不明显(图4)。2006年大旱期间,降水减少,岩溶水在下渗过程中与基岩的作用时间变长,基岩中管道、裂隙等通风程度的增强导致沉积作用加强,引起硫酸盐的沉积(芙蓉洞深部有大量石膏沉积)^[15],降低了岩溶水中 SO_4^{2-} 的浓度。2007年洪涝期间,大量降水携带 SO_4^{2-} 进入土壤后被快速固定,并转化为土壤硫,同时对土壤的淋溶作用加强,加大了 SO_4^{2-} 的浓度^[22];而 Cl^- 则受到降水的稀释,浓度变小。2008年雨季期间,月降水量处于多年平均水平,而使 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度在各月之间的变化幅度较小。6#泉水中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的关系也呈现出较好的负相关关系,可能也是受到降水的稀释作用影响。这也暗示了大气降水的稀释作用在芙蓉洞的水动力过程中扮演了重要角色。此外,在 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度的变化上,池水不显著。

3.3 元素比值与降水的关系

Mg/Ca 比值的变化取决于岩溶系统干湿条件的变化^[4],干旱季节岩溶水在岩层中滞留时间较长,其中的 Ca^{2+} 在岩溶水还未到达洞顶之前就已经在运移通道中发生了前期沉淀作用,导致滴水中 Mg/Ca 比值增加^[3]。同时,根据白云石与方解石的不相容溶解性及溶解速率的不同^[23-24],在足够长的水岩作用时间内,方解石达到饱和,而白云石还继续溶解,从而也使 Mg/Ca 比值增加^[25-26]。芙蓉洞洞穴滴水、池水以及洞外泉水的监测数据支持了这种观点(图5),即当地降水减少,导致芙蓉洞上覆基岩中的岩溶水运移速度变慢,岩溶水的滞留时间变长,基岩中 Mg 的持续溶解以及岩溶水中 Ca^{2+} 的前期沉淀作用均会导致岩溶水中 Mg/Ca 比值增加。由此可见,岩溶水中的 Mg/Ca 比值是受降水影响的,且与降水成负相关,即 Mg/Ca 值增加,表示降水减少,反之亦然^[27-28]。

芙蓉洞内1#和3#滴水点以及2#和4#池水点的岩溶水中 Mg^{2+} 随着时间的推移显示出相当一致的变化特点(图5)。在本研究期间,1#和3#滴水点的 Mg^{2+} 浓度差别较小,平均浓度差值为0.34 mg/L,而两个池水点则显示出来较大的浓度差,平均浓度差值达到11.24 mg/L。1#和3#滴水中的 Mg/Ca 与 Sr/Ca 在2006年7、8月大旱期间,总体显示出比较低水平;而在降水量为54.5 mm的2007年2月岩溶水中 Mg/Ca 与 Sr/Ca 却同时出现峰值,这可能是2006年夏季干旱效应的滞后表现。因为干旱时期土壤生物活动减弱, CO_2 浓度降低,土壤水的溶解能力也会降低,这些因素将会导致碳酸钙的前期沉积

作用,减少岩溶水中的 Ca^{2+} 浓度。在2008年雨季期间,2#、4#池水和1#、3#滴水中 Sr/Ca 则出现极大峰,这是由于大量的降水导致 Ca^{2+} 浓度相对旱季更低所致,即降水的稀释效应。此外,在岩溶洞穴上覆岩层内发生的水动力过程(例如水源改变、稀释作用、方解石沉淀和活塞效应等过程)都会对 Sr/Ca 与 Mg/Ca 产生影响^[3,5,20-21,29]。由于芙蓉洞上覆岩层厚度达数百米,还需要更长时间的监测工作来捕捉相关信息,以明确判断该洞穴补给水相对于各类水体的滞后期。

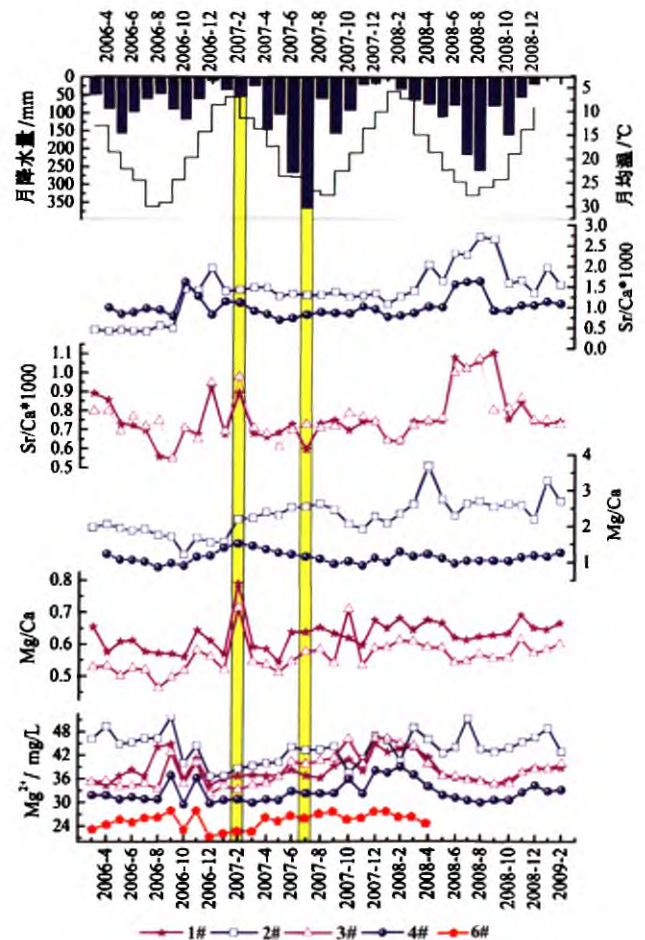


图5 芙蓉洞滴水、池水 Mg^{2+} 浓度、 Mg/Ca 、 Sr/Ca 及洞外泉水 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度变化图

Fig. 5 Diagram showing the variation in the Mg^{2+} concentration and Mg/Ca as well as Sr/Ca in the drip water and pool water in the Furong Cave and the variation in the Mg^{2+} , Ca^{2+} and Sr^{2+} concentration in the spring water out of the cave

3.4 Mg/Ca 与 Sr/Ca 相关性分析

洞穴滴水的 Mg/Ca 与 Sr/Ca 都集中分布于 0.327×0.556 单位的面积区域里,说明1#、3#滴水

的微量元素比值受空间变化的影响很小(图6a)。6#点泉水中Mg/Ca与滴水的Mg/Ca范围相近,分别是0.455~0.735和0.462~0.789;但Sr/Ca却要小一些,分别是0.389~0.713和0.546~1.102,这也暗示了洞穴滴水中的Sr来自基岩,也说明了在泉水下渗的过程中 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的浓度同时相对增加且保持了与洞外泉水相似的Mg/Ca比值。此外,2#和4#池水中Mg/Ca与Sr/Ca较滴水和泉水都高,这是 Ca^{2+} 发生沉积作用的结果。4#池水Mg/Ca与Sr/Ca的分布较2#更加集中,变化范围更小,则是由于4#池水的体积约为2#池水体积的50倍所致。总之,洞穴滴水和池水化学组分的变化主要是受岩溶水在运移过程中对洞顶上覆基岩中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的溶解程度变化以及后期沉积作用的影响。在芙蓉洞洞穴滴水、池水和洞外泉水中,Mg/Ca与Sr/Ca的相关性(R)达到了0.71,可能指示了三者受到相似的水岩相互作用影响。

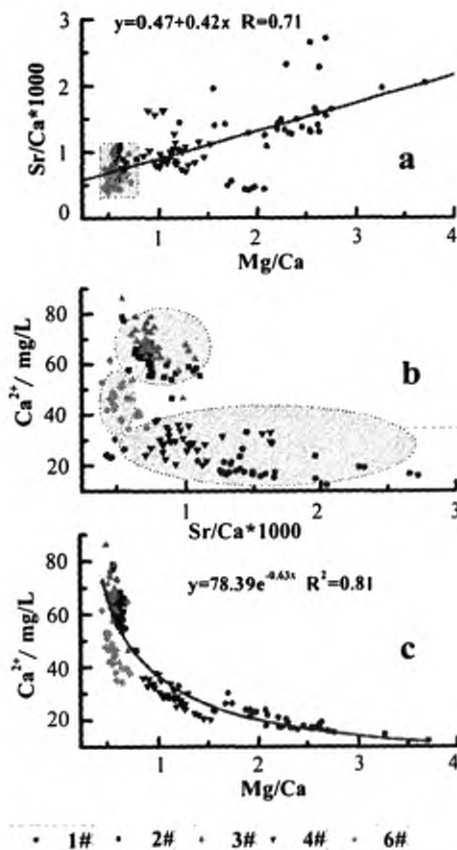


图6 芙蓉洞洞穴滴水、池水和洞外泉水
 Ca^{2+} 浓度、Mg/Ca与Sr/Ca相关性

Fig.6 Correlation among Ca^{2+} , Mg/Ca and Sr/Ca in the drip water, pool water and spring water out of the cave

芙蓉洞洞穴滴水、池水和洞外泉水在Sr/Ca与

Ca^{2+} 的值上都显示出了较大的变化(图6b)。6#泉水中Sr/Ca的平均值最小, Ca^{2+} 的浓度则居于滴水与池水之间,这是由于作为泉水补给来源的这部分大气降水与基岩接触时间相对较短,使得基岩中Sr与Ca溶解不充分。1#、3#滴水中的 Ca^{2+} 的浓度要远高于2#、4#池水,平均浓度差约为39.85 mg/L, Sr/Ca却与4#接近,并普遍比2#小。2#点Sr/Ca较大和变化幅度也偏大的特点,可能是由于岩溶水补给2#池水的过程中 Ca^{2+} 的前期沉积作用明显且强度变化较大(图6b)。

在滴水与池水中,Mg/Ca与 Ca^{2+} 浓度的分布呈现出一种指数变化的规律(图6c)^[3]。在整个下渗剖面中,泉水、滴水、池水均表现出不同程度的沉积过程,代表了 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 在水中的不同反应过程和沉积阶段。通过泉水和洞穴滴水的对比,可以发现二者在Mg/Ca的大小和变化范围上很相似,而泉水中的 Ca^{2+} 的浓度却明显低于洞穴滴水(图6c)。滴水中Mg/Ca的范围是0.455~0.735且与泉水相近,说明在滴水运移的过程中 Mg^{2+} 浓度的增量要低于 Ca^{2+} 。4#点的Mg/Ca为1.131,大于滴水和泉水;2#池水点中Mg/Ca为2.276,在所有采样点中最大,也进一步表明补给2#池水的岩溶水在基岩运移过程中 Ca^{2+} 发生了明显的前期沉积作用。

4 结论

(1) 芙蓉洞1#和3#滴水、2#和4#池水中各自的 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度变化范围和均值都比较相近。本研究区域的岩溶水在洞顶运移形成洞穴滴水后,受空间位置差异的影响不大,各种离子的浓度达到了很好的均质化效果。而洞外泉水受外界环境影响较大,变化复杂。

(2) 在2006年7、8月大旱后,洞穴滴水和池水中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度分别在2007年2月达到了谷值,同时 Ca^{2+} 的浓度也达到了3年中的最小值,并且Mg/Ca与Sr/Ca出现峰值。这些指标的共同变化是对2006年夏季大旱的一个很好的反映,表明了芙蓉洞洞穴水的水化学特征对干旱事件比较敏感。在2007年夏季洪涝过后1~2个月期间, SO_4^{2-} 和 Cl^- 的浓度先升后降, Ca^{2+} 的浓度则一直下降,Mg/Ca与Sr/Ca也出现了相应的波动。这些指标的同步变化受到了土壤淋溶、基岩溶蚀和强降水稀释作用的共同影响。

(3) 通过对 5 个采样点的 Ca^{2+} , Mg/Ca 与 Sr/Ca 的相关性分析表明, 虽然芙蓉洞上覆岩层厚达数百米, 但是在岩溶水的运移过程中, Mg^{2+} 与 Sr^{2+} 的浓度呈现一种反相关的变化, Ca^{2+} 的溶蚀和沉积则是按照一种近似指数变化的模式进行, 具有一定的规律性。

致谢: 本研究工作长期得到重庆市武隆县风景名胜区管理局、芙蓉洞风景名胜区管理处、武隆县气象局等单位的大力协助和支持, 在此表示诚挚谢意。

参考文献

- [1] Verheyden S, Keppens E, Fairchild I J, et al. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem; implications for paleoclimate reconstructions[J]. *Chemical Geology*, 2000, 169: 131–144.
- [2] Baldini J U L, McDermott F, Fairchild I J. Structure of the 8200 year cold event revealed by a speleothem trace element record[J]. *Science*, 2002, 296: 2203–2206.
- [3] 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.
- [4] Huang Y, 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: 429–448.
- [5] 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.
- [6] Musgrove M, Banner J. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry, Edwards Aquifer, central Texas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 1007–1020.
- [7] 王新中, 斑凤梅, 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.
- [8] 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): 25–30.
- [9] 张美良, 朱晓燕, 林玉石, 等. 洞穴滴(流)水的沉积及溶-侵蚀作用: 以桂林盘龙洞为例[J]. *中国岩溶*, 2007, 26(4): 326–334.
- [10] Li T Y, Yuan D X, Li H C, et al. High-resolution climate variability of southwest China during 57~70 ka reflected in a stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ record from Xinya Cave[J]. *Science in China (Ser. D)*, 2007, 50(8): 1202–1208.
- [11] 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.
- [12] 王昕亚, 李廷勇, 胡蓉, 等. 重庆芙蓉洞洞穴滴水地球化学初探[J]. *西南大学学报*, 2007, 29(2): 122–126.
- [13] 叶明阳, 李廷勇, 王建力, 等. 芙蓉洞洞穴水 Ca^{2+} , 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.
- [14] 叶明阳, 李廷勇, 王建力, 等. 芙蓉洞次生碳酸盐沉积特征及与降水的关系研究[J]. *沉积学报*, 2009, 27(4): 684–690.
- [15] 朱学稳. 芙蓉洞的次生化学沉积物[J]. *中国岩溶*, 1994, 12(4): 357–368.
- [16] Li Ting-yong, Shen Chuan-chou, Li Hong-chun, et al. Oxygen and carbon isotopic systematics of aragonite speleothems and water in Furong Cave, Chongqing, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, doi: 10.1016/j.gca.2011.04.003.
- [17] Karmann I, Francisco W, Cruz J, et al. Climate influence on geochemistry parameters of waters from Santana – Pérolas cave system, Brazil[J]. *Chemical Geology*, 2007, 244: 232–247.
- [18] McDonald J, Drysdale R, Hill D. The 2002~2003 El Nino recorded in Australian cave dripwaters; Implications for reconstructing rainfall histories using stalagmites[J]. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31: L22202, doi: 10.1029/2004GL020859.
- [19] Mulholland P J. Hydrometric and stream chemistry evidence of three storms flowpaths in Walker branch watershed[J]. *Journal of Hydrology*, 1993, 151: 291–316.
- [20] Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, et al. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China; soil CO_2 and dilution effects[J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 337(1–2): 207–223.
- [21] 张之淦, 黄保健, 黄海澎. 亚热带岩溶平原区壤土 CO_2 系统对地下水水面升降的响应—活塞效应一例[J]. *第四纪研究*, 2000, 20(4): 374–382.
- [22] 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* [J], 1999, 31(10): 1395–1404.
- [23] Atkinson T C. Growth mechanisms of speleothems in Castle guard Cave, Columbian Ice fields, Alberta Canada[J]. *Arctic Alpine Res*, 1983, 15: 523–536.
- [24] Chou K, Garrels R M, Wollast R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals [J]. *Chemical Geology*, 1989, 78(3–4): 269–282.
- [25] 李彬, 袁道先, 林玉石, 等. 桂林地区降水、洞穴滴水及现代洞穴碳酸盐氧同位素研究及其环境意义[J]. *中国科学(D辑)*, 2000, 30(1): 81–87.
- [26] Robert M S, Smart L P, Baker A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 154: 237–246.
- [27] 李清, 王建力, 李红春, 等. 重庆地区石笋记录中 Mg/Ca 比值及古气候意义[J]. *中国岩溶*, 2008, 27(2): 145–150.
- [28] 王建力, 袁道先, 李廷勇, 等. 气候变化的岩溶记录[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 150–151.
- [29] Liu Zaihua, Groves Chris, Yuan Daoxian, et al. Hydrochemical variations during flood pulses in the Southwest China peak cluster karst; Impacts of $\text{CaCO}_3\text{--H}_2\text{O--CO}_2$ interactions[J]. *Hydrological Processes*, 2004, 18(13): 2423–2437.

The variation of element ratio and ion concentration of cave water in the Furong Cave and their implications for environment research

YI Cheng-cheng¹, LI Ting-yong^{1,2,3}, LI Jun-yun¹, WANG Jian-li^{1,3}, XIANG Xiao-jing¹,
BAI Ying¹, TANG Liang-liang⁴, XIE Shi-you^{1,3}

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, CAS, Xi'an, Shanxi 710075, China;

3. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing 400715, China;

4. Wulong Regulatory Commissions of World Natural Heritage, Chongqing 408500, China)

Abstract: On the basis of monitoring data on geochemistry of the spring water, drip water and pool water in the Furong Cave from Mar. 2006 to Feb. 2009 and the local instrumental data, it is concluded that the concentration of Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and their ratio depending not only on the variations in precipitation and temperature but also on the overlying rock and soil. The average Ca^{2+} concentration in No. 6 spring water out of the cave is 45.81 mg/L, but the average Ca^{2+} concentration in No. 1 and No. 3 drip water in the cave is 64.59 mg/L, but the average Ca^{2+} concentration in No. 2 and No. 4 pool water drops to 24.74 mg/L (fall by about 61.7%), leading by precipitation of Ca^{2+} . The variations in Mg^{2+} and Sr^{2+} concentrations in the spring water, drip water and pool water are of no difference with that of the Ca^{2+} . In each water, the Cl^- concentration ranges little, averaging 1.72 ± 0.2 mg/L. The interaction time between the karst water and the bed-rocks, and the prophase deposition during the transference of karst water, have important impact on the contents of each kind of element and ion. The variations of Mg/Ca and Sr/Ca , controlled by the prophase deposition in dry season and the corrosion of rocks in rainy season as well as the dilution of rainwater, could responding to extreme, drought or flood, climate events.

Key words: the Furong Cave; cave water; element ratio; ion concentration; extreme climate events

喀斯特与环境地学学术研讨会在贵阳举行

5月23日,喀斯特与环境地学学术研讨会在贵州师范大学田家炳教育书院召开。中国工程院院士卢耀如,贵州师范大学、同济大学、中国地质大学(北京)、香港大学、贵州大学、中国地质环境监测院、中国地质科学院地质力学研究所、中国地质科学院岩溶地质研究所、中国科学院地球化学研究所、中国水电顾问集团贵阳勘测设计院等16家高校和科研院所的专家学者以及贵州师范大学的师生参加了会议。贵州师范大学校长伍鹏程,党委副书记邹克扬,贵州省教育工会主席代其平、贵州省科学技术协会副主席路贵出席了会议开幕式。会议开幕式由邹克扬副书记主持,伍鹏程校长致欢迎辞。开幕式上播放了纪录片《地苑赤字——记中国工程院院士卢耀如》,向与会专家学者展示了卢院士六十载孜孜不倦,致力于地质事业的人生历程。

开幕式后紧接着是学术报告。学术报告分别由

贵州师范大学中国南方喀斯特研究院院长熊康宁教授和地理与环境科学学院院长安裕伦教授主持。学术报告会上首先由卢院士作题为“对岩溶地区今后开发利用水资源及建设和谐自然环境的建议——从西南旱情的思考”的学术发言。他从分析2010年西南旱灾概况入手,介绍了我国西南地区水资源的特点和利用现状,针对目前西南地区水资源开发存在的问题,提出了西南地区水资源开发利用的战略、基本对策和重要措施,并提出今后西南地区水资源开发的几个建议。他强调,就人类生存而言,自然界有益资源具有有限性、相对性、生态性三个特性,因此西南地区应当将水资源开发与生态环境和防治石漠化作为整体来考虑;注重地表和地下的联合调蓄,合理开发岩溶洞穴水资源;在开发岩溶地下水资源过程中,要防范和治理地质灾害的诱发,提高地质—生态环境质量。

(下转第208页)