

文章编号:1000-0550(2017)01-0093-09

doi: 10.14027/j.cnki.cjxb.2017.01.010

岩溶洞穴现代沉积间断的影响因素研究

——以河南鸡冠洞为例

孙喆^{1,2,3}, 杨琰^{1,2,3}, 施强⁴, 张萍^{1,2,3}, 梁沙^{1,2,3}, 张娜^{1,2,3}, 刘肖^{1,2,3}, 聂旭东^{1,2,3}, 彭涛⁵, 梁胜利⁶, 张志钦⁷

1.西南大学地理科学学院/三峡库区生态环境教育部重点实验室,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.西南大学地球化学与同位素实验室,重庆 400715

4.河南省地质矿产勘查开发局第一地质矿产调查院,河南洛阳 471023

5.中国气象局武汉暴雨研究所/暴雨监测预警湖北省重点实验室,武汉 430074

6.河南省栾川县气象局,河南栾川 471500

7.鸡冠洞风景名胜区管理处,河南栾川 471500

摘要 岩溶洞穴次生沉积物——石笋因其独有的高精度测年和高分辨率记录的优势已越来越成为过去全球变化研究中重要的支柱。进行洞穴碳酸盐沉积机理研究对于理解石笋沉积速率,结晶形态、准确解译气候替代指标和现代洞穴合理保护具有重要意义。以我国南北交汇带亚洲季风敏感区河南鸡冠洞为例,通过对2010—2015年连续6个水文年对鸡冠洞滴水 and 碳酸盐沉积的监测发现:①洞内滴水水化学指标与沉积速率表现出很好的一致性,雨季大气降水增加,气温升高,生物活动加强,土壤CO₂含量增加,滴水滴速、Ca²⁺、HCO₃⁻、电导率(EC)和沉积速率同时增加,旱季反之,洞内CO₂对方解石沉积的抑制作用被滴水饱和度掩盖。②受2012—2013年年降雨量显著减少的影响,水岩作用减弱,2014年滴水饱和度降至最低,出现为期一年的沉积间断,直至2014年下半年降水增加,于11月重新接收到方解石沉积。③自2013年下半年开始,受人为淋滤洞穴影响,滴水NO₃⁻上升数十倍,模拟实验显示其对CaCO₃溶解的能力较之前提高约60%,表明NO₃⁻对方解石沉积存在抑制作用,这可能是个别月份滴水饱和度高却没有回收到CaCO₃沉积的原因,建议景区在进行补水的同时要考虑水质对岩溶作用的影响。

关键词 岩溶洞穴;现代沉积间断;水岩作用;NO₃⁻异常;河南鸡冠洞

第一作者简介 孙喆,男,1992年出生,硕士研究生,全球变化研究,E-mail: michael2482004@126.com

通讯作者 杨琰,男,博士,副教授,E-mail: yy2954@gmail.com

中图分类号 P642.25 **文献标识码** A

岩溶洞穴次生沉积物——石笋因其独有的高精度测年^[1-2]、高分辨率记录^[3]的优势和丰富的气候替代指标^[4-8],在第四纪全球变化研究中的作用愈发重要。洞穴碳酸盐沉积机理研究作为理解石笋沉积速率,结晶形态和准确解译气候替代指标以及现代洞穴合理保护的理论基础,一直以来是岩溶洞穴研究的热点^[9-15]。当前国内外研究成果主要来自于洞穴监测^[10,13-14,16]和模拟计算^[17-18],不过由于洞穴次生沉积受到不同区域气候条件的影响^[12-13],碳酸盐沉积形成的时间及环境影响因素存在较大的差异,其记录的环境气候信息亦可能不同。例如,张美良^[19]在广西盘龙洞的研究认为该洞对气候环境响应敏感,气温、

降水和土壤CO₂影响滴水饱和度,是导致沉积速率雨季大于旱季的原因。甘肃万象洞^[20]的研究证明,滴水饱和度是沉积发生的必要前提,但沉积速率受洞穴CO₂的制约,呈现旱季大于雨季。Casteel^[21]在研究美国德州一处洞穴时发现,与同地区其他洞穴夏季受洞内CO₂抑制相反,该洞由于通风条件好,洞内CO₂浓度与外界接近,不存在对方解石沉积的抑制,其沉积速率与滴水微量元素受温度驱动,夏季沉积最快。即便在相似的气候背景下,南京葫芦洞却没有像安徽蓬莱仙洞一样表现出活跃的现代沉积特征^[22]。沉积间断是石笋记录中经常遇到的现象,导致石笋间断的原因有很多^[23],当前对沉积机理的研究多为讨论沉积

收稿日期: 2016-02-14; **收修改稿日期**: 2016-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(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**: National Natural Science Foundation of China, No.41372177, 40902053; Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, No. 20090182120005; Fundamental Research Funds for the Central Universities, No. XDJK2011B004]

的季节、年际特征的影响因素^[10,19-20],对沉积间断原因的分析较少,选择一个出现沉积—间断—再次沉积的洞穴进行分析,对于深入理解岩溶洞穴沉积过程是大有裨益的。

鸡冠洞位于河南省洛阳市栾川县,处在我国南北交汇带季风敏感区,其特殊的地理位置暗示着对环境响应的敏感性,赵景耀^[24]通过对洞内不同类型水的稳定氢氧同位素分析验证了“环流效应”^[25-26],刘肖^[27]对滴水、地下河和池水的水化学指标研究认为该洞对外界环境响应敏感,可以记录极端气候事件。笔者自2009年开始对其进行监测工作,发现在2013—2014年存在超过一年的沉积间断,并于2014年11月重新开始沉积,这为洞穴沉积机理研究提供了很好的素材,本文通过对鸡冠洞滴水和碳酸盐沉积物的观测与分析,探究影响洞穴沉积的因素,为石笋沉积间断的形成、石笋年层计数和环境信息解译提供理论依据,对现代洞穴保护具有现实意义。

1 研究区概况

鸡冠洞(33°46'N, 111°34'E)位于黄土高原东南缘,河南省洛阳市栾川县城西4 km处的鸡冠山上(图1),洞口海拔约900 m,洞内长约5 600 m,分上下5层,落差约138 m。已开发洞长1 800 m,观赏面积达23 000 m²。洞内实测均温16.4℃。据栾川气象资料统计,鸡冠洞所在地区年均温约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%。上覆基岩较薄,约30~40 m;土壤层为棕壤,厚度不大,10~30 cm左右^[28];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。区内地质条件较为复杂,碳酸盐岩岩溶作用强烈,研究区属华北及昆仑秦岭地层区,碳酸盐岩类主要出露蓊县系大理岩、青白系硅质白云石大理岩、震旦系大理



图1 鸡冠洞地理位置

Fig.1 Location of Jiguan Cave

岩(鸡冠洞岩性为震旦系绿泥大理岩)、二叠系变质大理岩。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^[29]。鸡冠洞地处秦岭—淮河北侧,位于长江、黄河两大流域分水岭,又是中国地理南北湿润区与半干旱区过渡地带,特殊的地理位置决定了该区对亚洲夏季风变化响应的敏感性^[30]。

2 材料与方方法

在鸡冠洞内设立两处滴水监测点:鲤鱼戏水(LYXS)和天宫冰灯(TGBD),同时采集洞内池水和地下水。从2009年至2015年,以两月间隔进行了为期6年的洞穴水样采集工作(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),封存于2个50 mL的聚四氟乙烯瓶中,其中一瓶现场加入1~2滴1:1优级纯HNO₃以保持金属阳离子活度,带回西南大学地球化学与同位素实验室利用美国Perkin Elmer公司的Optima 2100 DV电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定主要阳离子的浓度,检测限为0.001 mg/L,误差小于2%;另一瓶水样利用瑞士Metrohm公司的761型离子色谱仪测定主要阴离子,检测限为0.001 mg/L,误差小于1%。同时利用德国WTW公司生产的Multi 3430多参数水质分析仪现场检测洞穴水的pH、电导率(EC),精度分别为0.01pH单位、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。自2009年12月在LYXS和TGBD放置洁净的直径90 mm、厚度约1 mm上凸形玻璃蒸发皿在两个滴水点新生石笋顶部和侧部接收现生碳酸盐沉积物。上凸形更接近石笋顶部沉积环境,可以较好地模拟碳酸盐沉积。蒸发皿如有现代沉积物沉淀,每次野外采集水样时进行更换,收集到的沉积物带回实验室晾干后称重。两个滴水点的滴水速率由秒表计时测定,单位为滴/min。研究区平均温度和日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。方解石饱和指数(SI_c)由WATSPEC软件^[31]计算,数据的处理与分析主要是利用SPSS19.0和Origin8.0完成。方解石饱和指数SI_c的计算公式为:

$$SI_c = \lg \frac{Ca^{2+} \times HCO_3^-}{K_c}$$

式中, K_c 为方解石溶解于水的平衡常数。

3 结果与讨论

3.1 滴水水文与水化学特征

洞内两处滴水类型不同, LYXS 监测期间未曾断流, 受强降水和持续降雨影响在 2010 年 10 月, 2011 年 8—12 月, 2014 年 9 月和 2015 年 5 月出现滴水变流水的情况; 受栾川地区百年一遇大旱影响, 2014 年 6 月和 7 月滴速最小: 4 滴/min; 正常降雨情况下 LYXS 滴水较稳定。TGBD 雨季滴水稳定, 滴速: 24~118 滴/min, 对干旱事件响应敏感, 易出现断流。区内 2012—2013 年降雨量显著下降, 自 2012 年 10 月

出现长达 2 年的干旱事件, 滴水断流, 两处滴水均很好地响应降雨量的变化。

图 2 给出了 6 个水文年现代沉积物对应的滴水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、电导率 (EC)、pH、滴速、 SI_c 的变化。可以看出, 两处滴水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 和电导率 (EC) 具有相同的季节变化, 2010—2013 年间, 自春末夏初开始, 随着降水增加和气温的升高, 植物生长加快, 微生物活动作用加强, 土壤 CO_2 含量增加, 经雨水吸收后对土壤、碳酸盐岩溶蚀加速, 滴水饱和度和增加^[19], Ca^{2+} 质量浓度大于 100 mg/L, Mg^{2+} 质量浓度大于 34 mg/L, HCO_3^- 质量浓度大于 5.8 mmol/L, EC > 650 $\mu s/cm$; 旱季水热条件较差, 岩溶作用减弱, 滴

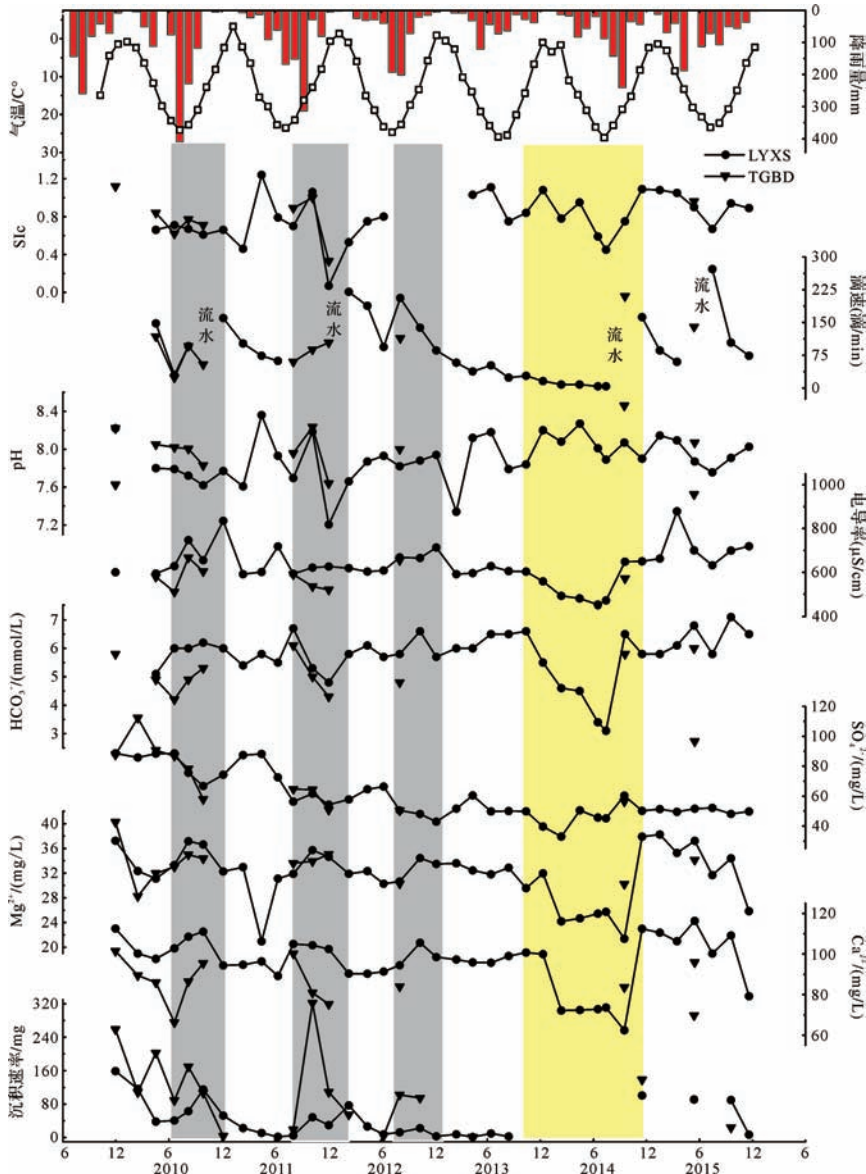


图 2 滴水物化指标和沉积速率变化

注: 流水代表滴速太快, 已成线状, 无法测滴速

Fig.2 Variations of physicochemical indices and deposition rate at drip site

水饱和度降低, Ca^{2+} 质量浓度小于 90 mg/L , Mg^{2+} 质量浓度小于 32 mg/L , HCO_3^- 质量浓度小于 5.5 mmol/L , $\text{EC} < 620 \text{ }\mu\text{s/cm}$, 显著受水热条件的控制。此外, 随着 2010—2013 年大气降水逐年减少 (2010 年极端强降水年: $1\,009.7 \text{ mm}$ → 2013 年极端干旱年: 434.6 mm), 水岩作用减弱, 滴水 Ca^{2+} , Mg^{2+} , EC 浓度亦逐年下降, 并在 2014 年 7、9 月出现极低值 Ca^{2+} 质量浓度: 62.41 mg/L , Mg^{2+} 质量浓度: 21.38 mg/L , EC : $452 \text{ }\mu\text{s/cm}$ 。这种状况随 2014 年下半年降水量增加逐步缓解, 滴水饱和度在 11 月基本恢复到 2013 年之前的水平。反观滴水 HCO_3^- 质量浓度表现出差异性, 监测期间除 2014 年受干旱影响显著下降 (极低值: 3.1 mmol/L), 年际间成上升趋势, 这与 Ca^{2+} , Mg^{2+} , EC 的变化特征相反。刘肖等^[27]对洞穴水响应极端气候的研究中认为引起这种变化是由于景区绿化工作的作用, 洞穴上覆植被增加, 生物活动增加, 土壤 CO_2 浓度升高, 最终导致滴水 HCO_3^- 质量浓度含量呈上升变化, 但其论文中数据记录到 2013 年即结束, 未能记录到 2014 年 HCO_3^- 的大幅下降 (约 35%), 有必要结合 2014—2015 年降水量逐渐恢复稳定的情况下, 完整的来讨论此次极端气候下洞穴岩溶作用的规律。

监测期间滴水 pH 波动较大: $7.21 \sim 8.46$, 表现为在雨季出现低值, 旱季升高, 在 2010 年 7 月和 2011 年 9 月降水较同期显著偏多的月份 (滴水变流水) 之后并未表现出稀释作用^[32-33], 这与甘肃万象洞^[20]及贵州石将军洞^[34]的观测结果相同。受降雨量逐年减少的影响, pH 值在 2014 年均值达到最大, 指示滴水饱和度达到最低。

不仅鸡冠洞滴水受季节韵律的调节, 刘肖^[27]在分析 2010—2013 年的鸡冠洞数据时发现洞内地下河和池水亦表现出相似的干湿季节特征 (表 1), 表明外

部气候条件是影响鸡冠洞洞穴水化学指标的重要因素。同时笔者整理干旱影响最严重的 2014 年数据发现: 鸡冠洞池水 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- 质量浓度和 EC 较此前均值分别下降约 13 mg/L (20%), 12 mg/L (40%), 0.7 mmol/L (17%), $50 \text{ }\mu\text{s/cm}$ (10%); 地下河的 4 个指标分别下降约 10.3 mg/L (20%), 4.51 mg/L (30%), 0.17 mmol/L (7%), $9 \text{ }\mu\text{s/cm}$ (3%), 说明气候条件的季节变化及年际间大降水持续减少同样被记录在池水与地下河中, 上述分析表明降水、温度、生物活动与洞穴水饱和度紧密相关。

表 1 池水、地下河旱、雨季水化学特征 (修改自文献 [27])

Table 1 Hydrochemical characteristics of pool water and underground water in dry and wet season (modified from literature [27])

洞穴水类型		Ca^{2+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	HCO_3^- / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	EC / $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$
地下河	雨季均值	68.65	32.41	2.15	350
	旱季均值	51.54	29.22	1.78	345
池水	雨季均值	50.87	15.11	4.25	508
	旱季均值	45.28	12.44	3.62	469

3.2 现代沉积速率

观察 LYXS 和 TGBD 的现代沉积物在偏光显微镜下的晶体显微结构 (图 3), TGBD 晶型较 LYXS 稍大, 均为典型的方解石沉积^[35]。由图 2 可以看出, LYXS 沉积速率与滴水 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度, 电导率 (EC) 谷峰对应, 呈正相关变化, 雨季单月平均沉积量: 43.82 mg , 旱季单月平均沉积量: 5.77 mg , 最大沉积量出现在 2010 年 10 月 LYXS: 115.1 mg , 2011 年 10 月 TGBD: 321.7 mg ; 这种雨热同季特征与已知一些洞穴研究结果一致^[19,21]。随降水减少, 年沉积量由 2010 年的 426.1 mg 降为 2013 年的 21.4 mg , 于 2013

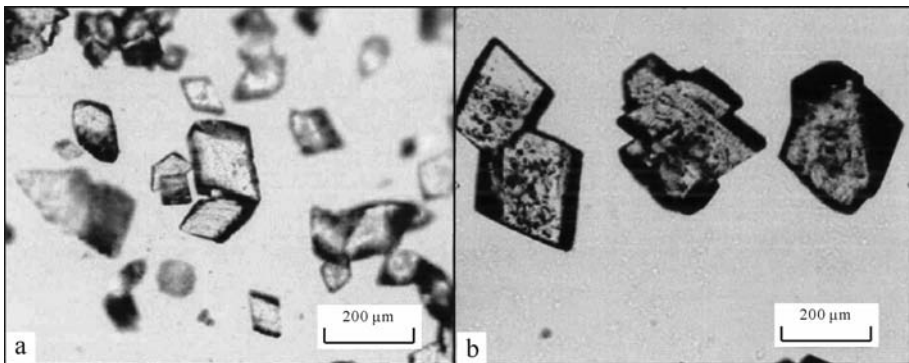


图 3 鸡冠洞现代沉积物结晶晶体 (修改自文献 [35])

a. LYXS 现代沉积物晶体; b. TGBD 现代沉积物晶体

Fig.3 Crystal of modern speleothem in Jiguan Cave (modified from literature [35])

—2014年出现沉积间断,期内 Ca^{2+} 质量浓度出现“断崖式”下降(图2), Ca^{2+} 平均质量浓度由之前的97.6 mg/L降为72.8 mg/L, HCO_3^- 平均质量浓度亦由6.0 mmol/L降为4.6 mmol/L,表明该时段气候干旱对滴水 HCO_3^- 的影响强于植被量的变化,至2014年下半年降水增多,岩溶作用加强,滴水 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度,电导率(EC)值回升,并于11月再次回收到碳酸盐沉积。由于TGBD是季节性滴水,其对降水响应更敏感,沉积速率逐年降低,于2012年8月出现断流无沉积现象,直至2014年11月与LYXS同时恢复沉积。

鸡冠洞的沉积特征与我国北方洞穴沉积过程主要发生在冬季不同,该洞受蒸发、空气交换有一定的影响,将强烈影响洞内二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)的变化。岩溶洞穴沉积物主要源于滴水中 CO_2 脱气作用使得水体过饱和析出碳酸钙(CaCO_3),滴水与洞内 $p\text{CO}_2$ 差异推动该反应发生^[10,36]。统计滴水处的洞内 $p\text{CO}_2$,雨季较早季高14%,这是由于雨季植物呼吸作用和微生物活动加强,土壤 CO_2 浓度升高,经岩溶管道和裂隙进入洞内的 CO_2 增加,滴水脱气也会促进洞内 CO_2 浓度的升高,但与封闭洞穴相比^[11-12],鸡冠洞洞内雨旱两季 $p\text{CO}_2$ 差别不大,雨季洞穴 CO_2 对沉积的抑制作用被滴水饱和度“掩盖”。

现代沉积物和滴水的一致变化指示雨季降水补给丰富,滴水饱和度高,是碳酸盐沉积的主要阶段,降水量、温度和生物活动成为影响碳酸盐沉积主要因素。图2显示两处滴水滴速变化强烈,Dreybrodt^[37-38]认为滴水速率是影响沉积速率的主要因素之一。理论上,滴速较低时,滴水在玻璃片上停留时间更长,拥有更加充裕的时间进行脱气沉淀过程。此外,在极端降水条件下形成的极快速滴水及极强的动力条件对碳酸盐沉积反而会起到冲洗或冲蚀作用^[16,39]。不过Genty^[40]对欧洲洞穴的监测认为滴水滴速在0.6~120滴/min内,对现代沉积速率影响不显著。对鸡冠洞滴水点滴速与沉积速率进行相关性分析,二者存在正相关关系($r=0.49$, $n=20$, $P<0.05$)。LYXS在滴水变流水时,沉积量(>80 mg)远大于平均值(26.5 mg);2014年滴速最低时不存在沉积,滴水 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度,电导率远小于平均值,表明滴水对已有的沉积物不存在冲蚀作用。监测期间滴速整体呈下降趋势,反映了年大气降雨的减少,指示水岩作用的减弱。

3.3 NO_3^- 异常

上述分析均表明滴水饱和度是影响沉积速率的

主要因素,具有雨热同季的特点,明显受大气降水量的控制。不过滴水方解石饱和指数(SI_c)^[41]的变化令笔者不解。利用WATSPEC软件计算两处滴水的 SI_c 发现LYXS在间断后 SI_c 算术平均值为0.90,较之前沉积时段滴水 SI_c (0.71)更高却没有沉积发生。由于计算 SI_c 软件中各项指标的权重是被人为赋予的,在承认2014年沉积间断的前提下,是否意味着WATSPEC的参数设置不适用于鸡冠洞?目前不得而知。然而自2014年11月LYXS和TGBD再次恢复沉积以来, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度,电导率(EC)的含量已恢复2010—2013年的水平甚至更高,而沉积物的量没有显著增加,仅在2015年的5月、9月和11月有可观的沉积物取回,如2015年1月和3月滴水饱和度显著高于11月,反而仅在11月存在现代沉积,所以在肯定水岩作用是影响现代沉积速率的主要因素的同时,或许仍有其他因素制约方解石沉积。

前人研究认为溶液中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度的提高可以增加方解石和白云石的溶解度^[42-44],这是由于在弱电解质溶液中加入与之没有相同离子的强电解质,增加了离子间的牵制作用,使弱电解质离子结合成分子的机会减小,张伟^[22]在对南京葫芦洞进行研究时,认为正是这种“盐效应”使得葫芦洞缺失现代沉积。笔者对鸡冠洞滴水的阴阳离子进行统计发现, SO_4^{2-} 表现为随降水的减少而下降,在2014年达到最低值,其响应的是降水量的变化,与此前对鸡冠洞洞穴水 SO_4^{2-} 响应气候的研究结果一致,无法解释沉积物的缺失^[27]。但滴水 Cl^- 和 NO_3^- 质量浓度在沉积期和间断期存在很大的差别(图4)。以沉积有无为划分标准,LYXS沉积期间滴水 Cl^- 、 NO_3^- 质量浓度分别为2.31 mg/L和1.59 mg/L,沉积间断期间 Cl^- 、 NO_3^- 质量浓度分别为5.49 mg/L和17.5 mg/L, Cl^- 质量浓度较之前升高近2倍, NO_3^- 浓度则提升一个数量级。

为了检验 Cl^- 和 NO_3^- 是否对 CaCO_3 沉积存在抑制作用,笔者根据沉积期与间断期 Cl^- 和 NO_3^- 质量浓度进行一个简易的模拟实验:分别取3.81 mg和9.05 mg的NaCl粉末溶于2个装有1L去离子水的烧杯中,配置成 Cl^- 质量浓度2.31 mg/L和5.49 mg/L的溶液。同理取2.18 mg和23.99 mg的 NaNO_3 粉末配置 NO_3^- 质量浓度1.59 mg/L和17.5 mg/L的溶液,模仿鸡冠洞沉积时期和间断时期的滴水特征。在4个烧杯中分别放入从洞中取回的表面沉淀有 CaCO_3 晶体的玻璃片静置48 h,之后取出用去离子水清洗干净并晾

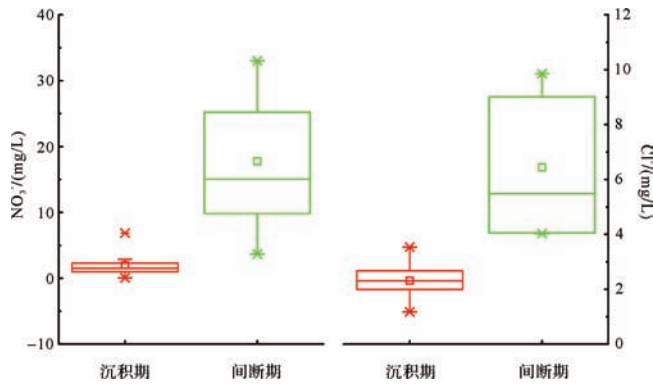


图4 沉积期与间断期滴水 Cl^- 和 NO_3^- 对比

Fig.4 Comparisons of Cl^- and NO_3^- in drip water between sedimentary and hiatus period

干称重,计算前后差值,作为不同浓度下 CaCO_3 溶解的量,详见表2。结果显示 CaCO_3 在沉积间断前后对应的 Cl^- 浓度溶液中溶解的量差别不大,不存在“盐效应”,而模拟沉积间断前后不同 NO_3^- 浓度溶液对 CaCO_3 溶解的差异可达60%。Amankonah^[45] 在对方解石和磷灰石筛选研究时,发现在 pH 低于某一特定值时,磷灰石饱和,方解石不饱和,并且随着 NO_3^- 的增加,沉积量呈现减少趋势。此外,张兴波等^[46] 在研究农业活动对碳汇影响时,以重庆青木关地下河流域为例,由硝酸和硫酸溶蚀碳酸盐岩产生的 DIC 经计算约占地下水总量的33.8%。上述表明 NO_3^- 的存在确实可能减缓方解石沉积速率。为了弄清引起滴水 NO_3^- 质量浓度突增的原因,笔者利用色谱仪测量沉积时期和间断时期雨水 NO_3^- 质量浓度,分别为: $0.78 \pm 0.57 \text{ mg/L}$, $4.12 \pm 1.92 \text{ mg/L}$,虽然雨水 NO_3^- 质量浓度在间断期存在显著提升,但与滴水相比含量很低,并非滴水 NO_3^- 的主要来源。经景区负责人介绍得知,由于2010—2013年降水减少,洞内干旱,空气湿度降低,为保护景观,2013年下半年开始加压抽取洞内最低处地下水至在第一、五(LYXS、TGBD处于该大厅)、八大厅洞顶淋滤,增加洞内湿度,统计6个水文年地下河 NO_3^- 质量浓度为 $19.69 \pm 5.91 \text{ mg/L}$,这就不难解释为何滴水 NO_3^- 在沉积间断期间存在大幅度上升。说明LYXS在2014年的沉积间断不仅受滴水饱和度低的影响,同时还受到 NO_3^- 的抑制。至于2014年末滴水饱和度恢复后,现代沉积仍时而间断,考虑到洞内 CO_2 浓度均不存在显著升高, NO_3^- 对碳酸钙沉积的抑制作用是目前最有可能的原因。

综合上述分析可以发现鸡冠洞现代沉积对水热

条件响应敏感,能够反映季节、年际间的大气降水量、滴水滴速、滴水饱和度以及沉积速率,是一种良好的气候替代指标。但影响洞穴沉积间断不单是气候的变化,洞穴自身条件和人为因素也会产生不可忽视的作用。对于石笋沉积间断的形成、石笋年层计数和环境信息解译要考虑沉积学的特征,同时对现代洞穴保护尤其进行旱季补水的时候要考虑水质对岩溶作用的影响。

表2 模拟实验结果

Table 2 Result of simulation experiment

溶液	NaCl		NaNO ₃	
去离子水/mL	1 000	1 000	1 000	1 000
NaCl/mg	3.81	9.05	—	—
NaNO ₃ /mg	—	—	2.18	23.99
水温/°C	25.5	25.5	25.5	25.5
反应前玻璃片重量/g	24.834 8	28.675 9	32.435 7	27.883 9
反应后玻璃片重量/g	24.825 9	28.667 2	32.429 2	27.873 4
CaCO ₃ 消耗量/mg	8.9	8.7	6.5	10.5

4 结论

基于对鸡冠洞洞穴滴水和现代沉积物6个水文年的监测工作,发现洞穴沉积物对气候变化响应较敏感,是一种良好的气候替代指标。

(1) 洞内滴水水文水化学指标与沉积速率表现出很好的一致性,受制于降水作用,雨季气温升高,土壤 CO_2 含量增加,生物活动加强,滴水滴速、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 质量浓度、电导率(EC)和沉积速率同时增加,旱季反之;同时洞穴与外界存在通气作用,洞内 $p\text{CO}_2$ 雨旱两季差别不够显著,其对方解石沉积的抑制作用被滴水饱和度掩盖。

(2) 受2010—2013年年降雨量持续减少的影响,水岩作用减弱,滴水饱和度持续下降,在2014年达到最低,出现为期一年的沉积间断,直至2014年下半年降水增加,于11月重新接收到方解石沉积。

(3) 分析沉积间断时期滴水阴离子时发现:干旱期内,受人为淋滤洞穴影响,滴水 NO_3^- 大幅上升,由沉积期的 1.59 mg/L ,升高至 17.5 mg/L ,通过模拟实验确定其对 CaCO_3 沉积的影响,结果显示沉积间断期间滴水 NO_3^- 浓度的升高造成 CaCO_3 晶体溶解量提高约60%,表明 NO_3^- 对方解石沉积存在抑制作用,这可能是个别月份滴水饱和度高却没有回收到 CaCO_3 沉积的原因,建议景区在进行补水的时候要考虑水质对岩溶作用的影响。

致谢 感谢西南大学地理科学学院李廷勇副研究员在论文完成过程中给予的有益讨论,感谢审稿专家提供的宝贵意见,这对完成本文有很大帮助。

参考文献 (References)

- [1] Yuan Daoxian, Cheng Hai, Edwards R L, et al. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon[J]. *Science*, 2004, 304(5670): 575-578.
- [2] 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 Yan, Yuan Daoxian, Cheng Hai, 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[J]. *Science China(Seri.D): Earth Sciences*, 2010, 40(2): 199-210.]
- [3] 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.
- [4] Maher B A, Thompson R. Oxygen isotopes from Chinese caves: records not of monsoon rainfall but of circulation regime[J]. *Journal of Quaternary Science*, 2012, 27(6): 615-624.
- [5] 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.
- [6] Dreybrodt W, Scholz D. Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: from soil water to speleothem calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3): 734-752.
- [7] 刘东生,谭明,秦小光,等. 洞穴碳酸钙微层理在中国的首次发现及其对全球变化研究的意义[J]. *第四纪研究*, 1997, 17(1): 41-51. [Liu Dongsheng, Tan Ming, Qin Xiaoguang, et al. Discovery of microbedding in speleothems in China and its significance in the study of global change[J]. *Quaternary Sciences*, 1997, 17(1): 41-51.]
- [8] 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 Houyun, Wang Yue, Huang Liuyuan, et al. Speleothem Mg, Sr and Ba records during the MIS 5c-d, and implications for paleoclimate change in NE Sichuan, Central China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(33): 2791-2796.]
- [9] 邵晓华,汪永进,孔兴功,等. 南京葫芦洞石笋生长速率及其气候意义讨论[J]. *地理科学*, 2003, 23(3): 304-309. [Shao Xiaohua, Wang Yongjin, Kong Xingong, et al. Approach to the growth rate and the climatic significance of stalagmites in Hulu Cave, Nanjing[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2003, 23(3): 304-309.]
- [10] Banner J L, Guilfoyle A, James E W, et al. Seasonal variations in modern speleothem calcite growth in central Texas, U.S.A. [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2007, 77(8): 615-622.
- [11] Duan Wuhui, Cai Binggui, Tan Ming, et al. The growth mechanism of the aragonitic stalagmite laminae from Yunnan Xianren Cave, SW China revealed by cave monitoring[J]. *Boreas*, 2012, 41(1): 113-123.
- [12] Cai Binggui, Zhu Jian, Ban Fengmei, et al. Intra-annual variation of the calcite deposition rate of drip water in Shihua Cave, Beijing, China and its implications for palaeoclimatic reconstructions[J]. *Boreas*, 2011, 40(3): 525-535.
- [13] Hu Chaoyong, Henderson G M, Huang Junhua, et al. Report of a three-year monitoring programme at Heshang Cave, Central China [J]. *International Journal of Speleology*, 2008, 37(3): 143-151.
- [14] Kaufmann G, Dreybrodt W. Stalagmite growth and palaeoclimate: an inverse approach [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224(3/4): 529-545.
- [15] 周厚云,王庆,蔡炳贵. 山东开元洞发现典型“北方型”石笋微生长层[J]. *第四纪研究*, 2010, 30(2): 441-442. [Zhou Houyun, Wang Qing, Cai Binggui. Typical northern type speleothem micro-layers found in stalagmite ky1 collected from Kaiyuan Cave in Shandong province, North China[J]. *Quaternary Sciences*, 2010, 30(2): 441-442.]
- [16] 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 Meiliang, Zhu Xiaoyan, Lin Yushi, et al. Study on the variation of physical-chemical properties of dripping water in the Panlong Cave in Guilin and its significance[J]. *Earth and Environment*, 2009, 37(1): 1-10.]
- [17] Baker A, Genty D, Dreybrodt W, et al. Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with recent annually laminated samples: implications for past stalagmite deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(3): 393-404.
- [18] Dreybrodt W, Buhmann D. A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion[J]. *Chemical Geology*, 1991, 90(1/2): 107-122.
- [19] 张美良,朱晓燕,李涛,等. 桂林现代洞穴碳酸盐——石笋的沉积速率及其环境意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2011, 31(1): 125-132. [Zhang Meiliang, Zhu Xiaoyan, Li Tao, et al. Study on sedimentation rate of modern cave stalagmite carbonate ($CaCO_3$) deposits and its environmental significance: A case from Panlong Cave, Guilin, China[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2011, 31(1): 125-132.]
- [20] 桑文翠,张德忠,王晓锋,等. 甘肃武都万象洞方解石现代沉积控制因素分析[J]. *第四纪研究*, 2013, 33(5): 936-944. [Sang Wencui, Zhang Dezhong, Wang Xiaofeng, et al. Analysis of modern calcite deposition controlling factors in Wanxiang Cave from Wudu, Gansu [J]. *Quaternary Sciences*, 2013, 33(5): 936-944.]
- [21] Casteel R C, Banner J L. Temperature-driven seasonal calcite growth and drip water trace element variations in a well-ventilated Texas cave: implications for speleothem paleoclimate studies[J]. *Chemical Geology*, 2015, 392: 43-58.
- [22] 张伟,段武辉,吴江滢,等. 南京葫芦洞缺失现代沉积的一个重要原因:盐效应? ——与同一气候条件下安徽蓬莱仙洞的对比观测研究[J]. *第四纪研究*, 2012, 32(2): 361-368. [Zhang Wei,

- Duan Wuhui, Wu Jiangying, et al. One of the important causes of lack of active speleothem in Nanjing Hulu Cave: salting-in effect? —A comparative study with Penglaixian Cave, Anhui under the same climate conditions[J]. *Quaternary Sciences*, 2012, 32(2): 361-368.]
- [23] 林玉石,张美良,覃嘉铭. 洞穴石笋沉积间断类型研究[J]. *地质学报*, 2002, 76(1): 138-144. [Lin Yushi, Zhang Meiliang, Qin Jiaming. Study on the sedimentary interruption types of stalagmite in cave[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2002, 76(1): 138-144.]
- [24] 赵景耀,杨琰,彭涛,等. 河南鸡冠洞降水、滴水 and 现生碳酸钙的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化特征及其环流意义[J]. *第四纪研究*, 2014, 34(5): 1106-1116. [Zhao Jingyao, Yang Yan, Peng Tao, et al. Variation of $\delta^{18}\text{O}$ values in the precipitation, cave drip water and modern calcite deposition in Jiguan Cave, Henan province and its atmospheric circulation effect[J]. *Quaternary Sciences*, 2014, 34(5): 1106-1116.]
- [25] 谭明. 环流效应:中国季风区石笋氧同位素短尺度变化的气候意义——古气候记录与现代气候研究的一次对话[J]. *第四纪研究*, 2009, 29(5): 851-862. [Tan Ming. Circulation effect: climatic significance of the short term variability of the oxygen isotopes in stalagmites from monsoonal China——Dialogue between paleoclimate records and modern climate research[J]. *Quaternary Sciences*, 2009, 29(5): 851-862.]
- [26] 谭明. 信风驱动的中国季风区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与大尺度温度场负耦合——从年代际变率到岁差周期的环流效应(纪念 GNIP 建网 50 周年暨葫芦洞石笋末次冰期记录发表 10 周年)[J]. *第四纪研究*, 2011, 31(6): 1086-1097. [Tan Ming. Trade-wind driven inverse coupling between stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ from monsoon region of China and large scale temperature——Circulation effect on decadal to precessional timescales [J]. *Quaternary Sciences*, 2011, 31(6): 1086-1097.]
- [27] 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 Xiao, Yang Yan, Peng Tao, et al. Response and control factors of groundwater to extreme weather, Jiguan Cave, Henan province, China[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5): 1582-1589.]
- [28] 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 Liang. Studies on eco-forestry sustainable development of Luanchuan county in Henan province[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2012.]
- [29] 中华人民共和国区域水文地质普查报告(1:200000)栾川幅 I-49-(22)[R]. 郑州: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 (1:200000) Luanchuan Width I-49-(22)[R]. Zhengzhou: The Hydrogeological Management Department of Geological Bureau in Henan Province, 1981.]
- [30] 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 Shanying, Yang Yan, Li Tingyong, et al. Asian monsoonal climate variability at orbital scales during the MIS8-MIS9: based on stalagmite data from Laomu Cave, Henan province, China[J]. *Geological Review*, 2011, 57(5): 754-760.]
- [31] Wigley T M L. WATSPEC: A Computer Program for Determining the Equilibrium Speciation of Aqueous Solutions [M]. London: British Geomorphological Research Group, 1997: 1-48.
- [32] 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 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*, 2004, 49(21): 2220-2227.]
- [33] 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(1/2/3/4): 51-68.
- [34] 张乾柱,熊康宁,刘子琦,等. 洞穴滴水水文化学特征及石漠化效应——以贵州石将军洞为例[J]. *热带地理*, 2013, 33(3): 256-263. [Zhang Qianzhu, Xiong Kangning, Liu Ziqi, et al. Hydro-chemical characteristics of cave drips and rocky desertification effect: A case study of Shi Jiangjun Cave in Guizhou[J]. *Tropical Geography*, 2013, 33(3): 256-263.]
- [35] 郭延伟. 河南鸡冠洞岩溶记录的氧同位素现代过程监测及机理研究[D]. 重庆:西南大学, 2013. [Guo Yanwei. Mechanism study of oxygen isotope in karst records based on modern process monitoring of Jiguan Cave, Henan province, China [D]. Chongqing: Southwest University, 2013.]
- [36] Oster J L, Montañez I P, Kelley N P. Response of a modern cave system to large seasonal precipitation variability[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 91: 92-108.
- [37] Dreybrodt W. Deposition of calcite from thin films of natural calcareous solutions and the growth of speleothems[J]. *Chemical Geology*, 1980, 29(1/2/3/4): 89-105.
- [38] Dreybrodt W. The kinetics of calcite precipitation from thin films of calcareous solutions and the growth of speleothems: revisited[J]. *Chemical Geology*, 1981, 32(1/2/3/4): 237-245.
- [39] 张会领,姜光辉,林玉石,等. 洞穴石笋形成过程中的溶蚀作用研究[J]. *地质论评*, 2012, 58(6): 1091-1100. [Zhang Huiling, Jiang Guanghui, Lin Yushi, et al. Research on dissolution in the process of stalagmite forming [J]. *Geological Review*, 2012, 58(6): 1091-1100.]
- [40] Genty D, Baker A, Vokal B. Intra-and inter-annual growth rate of modern stalagmites[J]. *Chemical Geology*, 2001, 176(1/2/3/4): 191-212.
- [41] 于昇松, Green W J. 南极洲万达盐湖水中方解石饱和指数的垂直变化及其控制因素[J]. *湖泊科学*, 1992, 4(1): 79-84. [Yu Shengsong, Green W J. Vertical variation and controlled mechanism of the saturation indices for calcite in Vanda salt lake water, Antarctica[J]. *Journal of Lake Sciences*, 1992, 4(1): 79-84.]
- [42] 刘再华, Dreybrodt W, 韩军, 等. $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 岩溶系统的平衡化学及其分析[J]. *中国岩溶*, 2005, 24(1): 1-14. [Liu Zaihua, Dreybrodt W, Han Jun, et al. Equilibrium chemistry of

- the CaCO₃-CO₂-H₂O system and discussions[J]. *Carsologica Sinica*, 2005, 24(1): 1-14.]
- [43] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 中国岩溶, 2008, 27(1): 24-31. [Yan Zhiwei. Influences of SO₄²⁻ on the solubility of calcite and dolomite [J]. *Carsologica Sinica*, 2008, 27(1): 24-31.]
- [44] 闫志为, 张志卫. 氯化物对方解石和白云石矿物溶解度的影响[J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(1): 113-118. [Yan Zhiwei, Zhang Zhiwei. The effect of chloride on the solubility of calcite and dolomite [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2009, 36(1): 113-118.]
- [45] Amankonah J O, Somasundaran P, Ananthapadmabhan K P. Effects of dissolved mineral species on the dissolution/precipitation characteristics of calcite and apatite [J]. *Colloids and Surfaces*, 1985, 15: 295-307.
- [46] 张兴波, 蒋勇军, 邱述兰, 等. 农业活动对岩溶作用碳汇的影响: 以重庆青木关地下河流域为例[J]. 地球科学进展, 2012, 27(4): 466-476. [Zhang Xingbo, Jiang Yongjun, Qiu Shulan, et al. Agricultural activities and carbon cycling in karst areas in southwest China: dissolving carbonate rocks and CO₂ sink [J]. *Advances in Earth Sciences*, 2012, 27(4): 466-476.]

Study on the Influence Factors of Modern Speleothem Hiatus: A case from Jiguan Cave, Henan

SUN Zhe^{1,2,3}, YANG Yan^{1,2,3}, SHI Qiang⁴, ZHANG Ping^{1,2,3}, LIANG Sha^{1,2,3}, ZHANG Na^{1,2,3}, LIU Xiao^{1,2,3}, NIE XuDong^{1,2,3}, PENG Tao⁵, LIANG ShengLi⁶, ZHANG ZhiQin⁷

1. Key Laboratory of Eco-Environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, 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, Chongqing 408435, China

3. Laboratory of Geochemistry and Isotope, Southwest University, Chongqing 400715, China

4. No.1 Institute of Geological Mineral Resources Survey, Henan Bureau of Geo-exploration and Mineral Development, Luoyang, Henan 471023, China

5. Hubei Key Laboratory for Heavy Rain Monitoring and Warning Research, Institute of Heavy Rain, China Meteorological Administration, Wuhan 430074, China;

6. Luanchuan Meteorological Bureau, Luanchuan, Henan 471500, China;

7. Administrative Office of Jiguan Cave Scenic Spot, Luanchuan, Henan 471500, China

Abstract: Stalagmite has increasingly become an important part of global change research due to its exclusive advantages of precise dating and high-resolution records. The study of carbonate sedimentary mechanism is significant of understanding the stalagmite sedimentation rate, crystal morphology and precisely interpreting climate proxies, and reasonable protection of modern cave. Jiguan Cave in Henan Province is selected as the example in Asian monsoon-sensitive area in the north-south China intersection, we have monitored the drips and carbonate deposition for 6 consecutive hydrological years from 2010 to 2015, and found: (1) The hydrochemical indices of drips have the similar pattern compared with deposition rate. The biological activity and soil CO₂ are strengthened in wet season due to the increase of precipitation and air temperature, as a result, the dripping rate, Ca²⁺, HCO₃⁻, EC and deposition rate of drips also increase, dry season shows opposite pattern. The inhibition of cave CO₂ to calcite deposition is masked by drip saturation. (2) The water-rock effect goes weak for the impact of precipitation markedly decreasing from 2012-2013, and saturation of drips became minimum in 2014 when calcite hiatus also occurred. The deposition was collected again in Nov.2014 because increasing rain in the latter half of the year. (3) The cave was washed by artificial leaching and NO₃⁻ of drips rised more than 10 times. Simulation result shows that ~60% CaCO₃ can be more dissolved than before, which suggests the inhibition of NO₃⁻ to calcite deposition. This may be the reason why the calcite hiatus happened during the drip was with high degree of saturation in some months. It is suggested that the water quality should be taken into consideration in the process of water supply.

Key words: karst cave; modern speleothem hiatus; water-rock effect; NO₃⁻ anomaly; Jiguan Cave of Henan Province