

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2017032801

# 山东开元洞滴水微量元素季节变化特征及影响因素

程珂<sup>1,2</sup>, 王庆<sup>2</sup>, 郑志惠<sup>2</sup>, 战超<sup>2</sup>, 周厚云<sup>1</sup>, 迟宏<sup>2</sup>

1. 华南师范大学地理科学学院, 广州 510631

2. 鲁东大学海岸研究所, 烟台 264025

**摘要:**选取山东淄博开元洞进行了为期15个月的洞穴滴水采集, 开元洞位于中国北部山东半岛沿海的暖温带半湿润季风气候区。洞穴滴水地球化学分析结果表明: (1) 洞内滴水点的滴水滴速变化对外界大气降水的变化响应迅速。(2) 滴水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  浓度都具有季节变化特征, 但其具体表现和影响机制有所不同。(3) 开元洞滴水的  $\text{Sr}/\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}/\text{Ca}$  比值的波动变化与洞外大气降水变化可能存在响应关系, 滴水中的  $\text{Mg}/\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}/\text{Ca}$  和  $\text{Mg}/\text{Sr}$  比值, 可能与强降水存在响应关系; 但是开元洞滴水中的  $\text{Mg}/\text{Sr}$  比值的变化与洞外气温并没有体现出响应关系。

**关键词:** 滴水; 微量元素; 季节变化; 影响因素; 开元洞

中图分类号: P592 文献标识码: A

## Seasonal variations in trace elements and influencing factors in drip water from Kaiyuan Cave, Shandong Province

CHENG Ke<sup>1,2</sup>, WANG Qing<sup>2</sup>, ZHENG Zhihui<sup>2</sup>, ZHAN Chao<sup>2</sup>, ZHOU Houyun<sup>1</sup>, CHI Hong<sup>2</sup>

1. School of Geography, South China Normal University, Guangzhou 510631, China

2. Coast institute of Ludong University, Yantai 264025, China

**Abstract:** Drip water samples for 15 months were collected from the Kaiyuan Cave, Zibo City of Shandong Province, a cave located in a semi-humid monsoon climatic zone in coastal North China. Geochemical information suggests that: (1) the variations in dripping rates respond rapidly to the atmospheric precipitation outside the cave. (2) Although the  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  concentrations display significant seasonal variations, their behaviors and influencing mechanisms are rather different. (3) The  $\text{Sr}/\text{Ca}$  and  $\text{Ba}/\text{Ca}$  ratios of the drip water may respond to certain degree to the atmospheric precipitation outside of the cave, and, especially, the  $\text{Mg}/\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}/\text{Ca}$  and  $\text{Mg}/\text{Sr}$  ratios may well indicate heavy rainfall. However, the variations in  $\text{Mg}/\text{Sr}$  in the drip water do not respond obviously to surface air temperature.

**Key words:** drip water; trace elements; seasonal variations; influencing factors; Kaiyuan Cave

洞穴次生碳酸盐沉积物是洞穴滴水溶蚀沉积而成的<sup>[1-3]</sup>, 岩溶洞穴滴水包含了外界气候环境变化的信息, 对外界气候环境变化响应迅速, 且分布广泛, 取样方便<sup>[4-8]</sup>。研究洞穴滴水微量元素的变化特征及其与外界气候环境变化之间的响应机制, 对研究洞穴沉积物与外界气候环境变化的响应机制具有重要的作用, 进而对利用洞穴沉积物进行的古气候环境重建, 提高其代用指标解译的准确性具有关键意义<sup>[9-13]</sup>。

洞穴小气候监测能够有效显示洞穴次生碳酸盐沉积过程和滴水过程, 在将代用指标与气象资料对

比时, 能够建立洞穴碳酸盐沉积物、滴水及其与洞穴内外气候环境变化的响应机制<sup>[14-18]</sup>。Baldini 等发现爱尔兰 Crag 洞滴水滴速的变化, 能够影响保存在洞穴石笋中的气候信息, 且滴水中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  存在季节变化<sup>[19]</sup>。Borsato 等对意大利东北部的 11 个洞穴的滴水研究发现, 洞内渗入的岩溶水的化学组成主要受到气候条件、环境因素(渗水距离、通道、土壤活动和植被等)、地质因素、地理位置、大气污染状况等的影响<sup>[20]</sup>。Casteel 等对美国 Westcave 洞穴滴水的微量元素研究发现,  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值与洞外地表大气温度呈正相关,  $\text{Sr}/\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}/\text{Ca}$  比值会受到方

**资助项目:** 国家自然科学基金项目“小冰期以来山东半岛地区高分辨率气候环境变化的石笋记录”(41171158)

**作者简介:** 程珂(1990—), 男, 博士研究生, 自然地理学专业, 主要从事岩溶洞穴古气候及现代监测研究, E-mail: haian\_cheng@126.com

**通讯作者:** 王庆(1968—), 教授, 博士生导师, 地貌学与第四纪地质专业, E-mail: schingwang@126.com

**收稿日期:** 2017-03-28; **改回日期:** 2018-05-22. 文凤英编辑

解石前期沉积作用(PCP)与溶解以及水-岩相互作用等因素的影响<sup>[21]</sup>。段武辉等根据中国 8 个岩溶洞穴降水与滴水的氧同位素变化进行了为期 3 年多的监测分析,探究了不同洞穴氧同位素与气温和降水的响应关系<sup>[22]</sup>。胡超涌等对湖北和尚洞的洞内外温度变化、洞内滴水与洞外降水变化和 CO<sub>2</sub> 浓度变化进行了为期 3 年的监测<sup>[23]</sup>。然而,在中国华北、华东地区岩溶洞穴环境和滴水的长时监测研究仍然较为缺乏,尤其是山东地区的岩溶洞穴研究很少,当地暖温带半湿润地区岩溶洞穴代用指标与气候环境之间的响应关系仍不明确。

2008 年,研究团队在山东省淄博市开元洞采集了石笋样品,并对石笋样品进行了高分辨率的古气候重建,已经取得了部分研究成果<sup>[24-26]</sup>。开元洞滴水微量元素研究的结果,对该洞穴次生碳酸盐沉积物的古气候环境意义的研究及解译有着重要的参考价值,并可借此探究研究区洞穴内部环境及滴水的微量元素季节变化特征,建立开元洞滴水微量元素变化与洞穴所在区域的气候环境变化的响应机制。

## 1 研究区概况

开元洞(36°24′32″N、118°02′05″E)位于山东省淄博市南部山区,洞口位于鲁山北麓,洞口海拔为 340m(图 1a)。该洞穴全长 1280m,是廊道厅堂式洞穴,洞穴最高和最宽处达 30 余米,发育于下古生代奥陶纪白云质灰岩中,所在区域的地层主要属于奥陶系马家沟组,洞顶覆盖有约 110m 厚的岩层,岩性以灰岩和白云岩为主。岩层上方覆盖有 50~80cm、最厚处 100cm 左右的钙质石质土,褐土性土,

主要来源于白云岩构成的基岩、风成沉积和当地植被有机质分解。洞体上部植被茂密,植被覆盖率能达到 80%以上,乔木种群主要为多年生侧柏,灌草丛以野枣树、山榆树、毛黄栌为主,另外有以狗尾草、白羊草为主的草本植物。

开元洞所处地区为暖温带半湿润季风气候,季节差异大,雨热同期。年均降水量约 694.1mm,受夏季风影响,降水主要集中于 6—9 月,约占全年降水量的 75%。年平均气温约 12.8℃,开元洞洞穴内部年均温度约 15℃,随季节变化有所波动。

## 2 研究方法

在开元洞内选取两处常年连续滴水点(KY4、KY5),自 2011 年 12 月 31 日到 2013 年 3 月 16 日,每月两次测定滴水滴速,并采集滴水样品,检测滴水的微量元素离子浓度。KY4 滴水点位于洞内聚仙厅“葡萄沟”附近,采样点位于该厅狭窄过道处,滴水点高度约为 7.6m;KY5 滴水点位于长寿厅大厅平台处,滴水点高度约为 4.5m,滴水量相对较大(图 1b)。同时,我们获取了位于开元洞东南方向 27km 处的山东沂源气象站同期的气象数据,包含了日平均气温、日降水量等数据。

测定滴水滴速时,人工使用秒表每 2 分钟目测滴水的滴数,最终测定的滴速为 3 次测定的均值。采集滴水时,使用 500mL 聚乙烯塑料瓶置于滴水点下方进行收集,采集完成后使用封口膜密封带回。塑料瓶在采集滴水前要先使用 1mol/L 的分析纯硝酸溶液进行洗涤,用去离子水冲洗干净后晾干,确保无污染。所采回的滴水样品均在实验室中低温(4℃

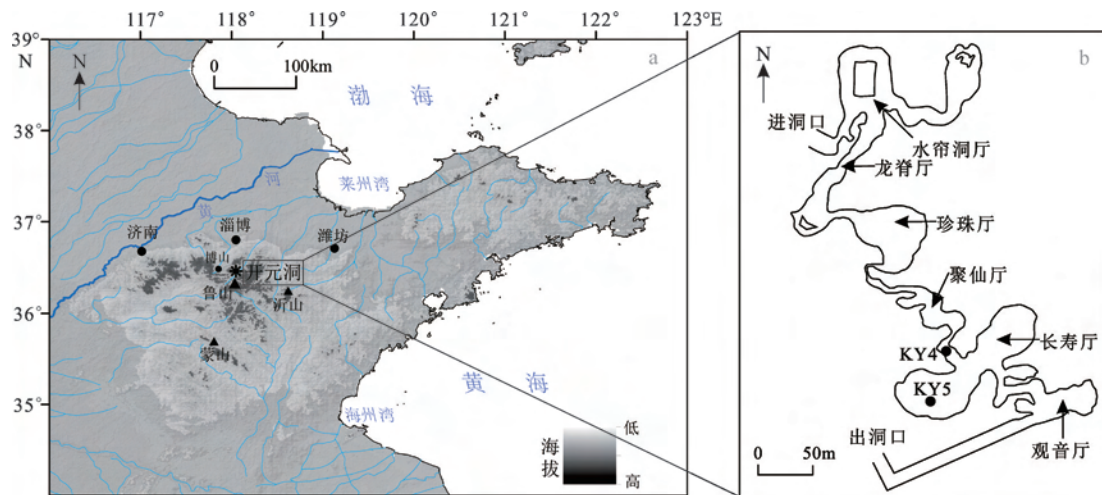


图 1 开元洞的地理位置(a)及洞穴平面图(b)

Fig.1 The location of Kaiyuan Cave

左右)避光条件下储存。滴水微量元素离子浓度检测在西南大学地球化学与同位素实验室进行,检测仪器采用美国的 Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),对洞穴滴水中多种元素进行同时测定,检出限为  $0.001 \times 10^{-6}$ ,测量相对误差小于 2%。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 滴水滴速

根据沂源气象站降水数据,本文研究期间,开元洞所在地区在 2012 年 5 月份之前降水较少,2012 年 1—5 月累积降水量仅为 60.7mm,6 月降水量为 60.2 mm。2012 年 7 月降水量剧增,达到 294.6mm 的峰值,8 月减少为 179.4mm,9 月减少为 88.9mm,2012 年 10 月之后降水进一步减少,之后未出现较强的降水(图 2)。KY4、KY5 滴水点都为常年滴水点,滴水滴速变化幅度大,滴水滴速变化幅度大,体现了明显的季节差异,即夏季滴水滴速快,滴水量大,其他季节滴水滴速慢,滴水量小。

从洞内两个滴水观测点的滴水滴速变化曲线上看,2012 年 1—5 月,两个滴水观测点的滴水滴速基本呈现降低的趋势,由于春季降水相对稀少,且春季气温回升快,蒸发较强,易发生“春旱”现象,导致地表及土壤中的水分减少,深入洞内的水分也相应减少,KY4 滴水点在此阶段出现了 0.6 滴/min 的低值(图 2)。2012 年 6 月降水量虽然出现较为明显的

增加,但是并没有导致滴水滴速的增加,这可能是因为前期长期干旱、降水少,土壤水分稀少且土壤孔隙主要由气体填充,大气降水落到地表后,被地表植被、土壤等所吸收,大气降水的下渗较为缓慢,并没有下渗到洞穴内部补充洞内滴水;而且 6 月气温也在升高,蒸发强烈,地表植被及土壤中的生命活动增强。2012 年 7—9 月,降水量迅速增大,两个滴水点滴水滴速骤然上升,KY4 在 7 月 15 日出现 134 滴/min 的峰值,KY5 在 8 月 14 日出现 109 滴/min 的峰值。因为随着大气降水的剧增,土壤中的水分达到饱和状态,在重力梯度压力的影响下,能够快速下渗到洞内,使得各滴水点得到补充,滴速变快,滴水量增大(图 2)。2012 年 9 月后,大气降水减少,使得滴水滴速也相应迅速降低,滴水量减少,KY4 在 2013 年 3 月 16 日出现 0.2 滴/min 的最低值,KY5 在 2013 年 1 月 17 日出现 3 滴/min 的最低值。

滴水滴速的变化主要受降水量和降水强度的影响<sup>[27]</sup>。但是洞穴内的不同滴水点,也会受到洞顶植被土壤、岩层顶板厚度及基质特性和渗流管道的长短等因素的影响,对大气降水的响应可能存在不同程度的滞后效应<sup>[28]</sup>。夏季时,大气降水的剧增使土壤中的水分迅速增加,在重力作用下,水分能够快速下渗,此时洞穴的各滴水点滴水滴速的变化主要受到顶板岩层厚度、供水通道等因素影响。根据资料数据和实地勘探测量,KY4 上方顶板厚度大致为 28m,KY5 上方顶板厚度大致为 41m,且二者的滴水都以渗流水供应为主。对比两点的滴水滴速峰值发现,KY4 滴水滴速在 2012 年 7 月中旬达到最高

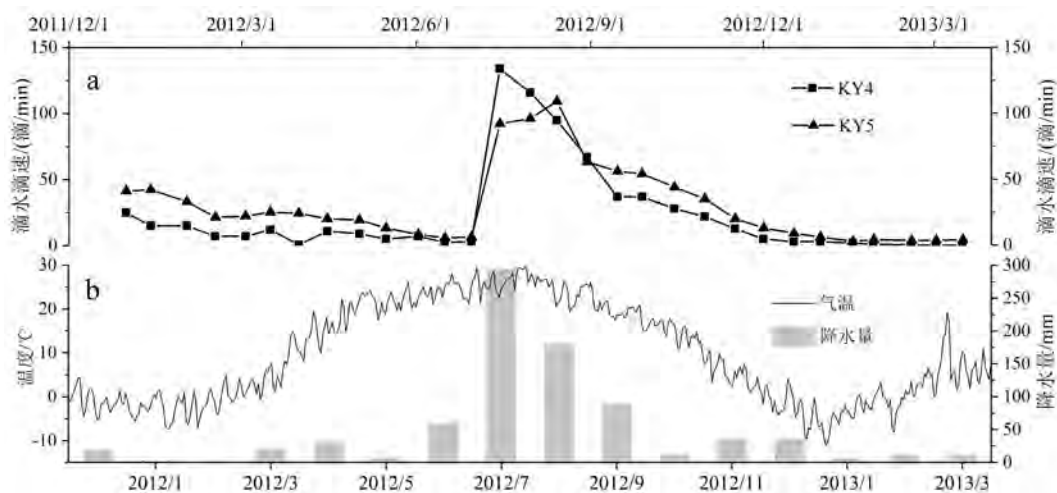


图 2 开元洞滴水滴速变化曲线图(a)和沂源气象站日平均气温变化曲线图及月降水量柱状图(b)

Fig.2 The curve of drip rate variations in Kaiyuan Cave (a) and the daily average temperature and the monthly precipitation from Yiyuan station (b)

值,KY5 滴水滴速最高值出现在 2012 年 8 月中旬,比 KY4 滴水点晚了近一个月,此后滴水滴速逐渐降低(图 2)。可以发现,KY5 滴水点滴速变化对外界大气降水响应要比 KY4 相对滞后。

### 3.2 微量元素离子浓度

大气降水下渗进入洞穴,洞穴滴水包含着洞外的气候环境变化信息;滴水中的元素,是下渗过程中从洞穴顶部的土壤与岩层溶蚀携带的<sup>[29]</sup>。滴水中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的变化,主要是受运移过程中水-土-水-岩相互作用引起的方解石溶解-沉淀过程控制<sup>[30]</sup>。滴水中  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的变化,受洞顶覆被的性质的影响,也受到下渗通道、岩石的可溶蚀性、水-岩反应时间等因素的影响;另外滴水来源的不同,大气降水的稀释、活塞作用、方解石前期沉积作用等都对 Ca、Mg 含量产生一定影响<sup>[31]</sup>。

KY4 滴水中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度最小值为 40.8mg/L,最大值为 95.1mg/L,平均值 67.0mg/L;KY5 滴水

中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度最小值为 69.8mg/L,最大值为 117.8mg/L,平均值为 99.0mg/L,KY5 的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的均值比 KY4 大。2012 年 1 月 13 日的测量中,KY4 滴水中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度即达到最大值,KY5 滴水点则在 2012 年 2 月 1 日达到最大值,此后均基本呈现下降趋势,在 4 月中上旬转而上升,至 5 月初出现相对高值后又开始下降,7 月初出现相对低值后又呈现一定的上升趋势,10 月初至 12 月初呈现下降趋势,至 12 月中下旬两个滴水点均出现最小值,进入 2013 年之后  $\text{Ca}^{2+}$  浓度呈现出波动上升的趋势(图 3a)。

可以发现,KY4、KY5 滴水点的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在 2012 年冬末春初减少,在春末夏初都出现了上升(图 3a)。原因可能是“活塞效应”的影响<sup>[29,32]</sup>:暖温带半湿润季风气候区春季气温回升快,而且降水相对增加,在水动力过程中由于洞穴顶板基岩孔隙中存在“滞留水”,经过长时间的水岩相互作用,溶解了大量矿物质,大气降水落到地表后下渗,造成下渗中

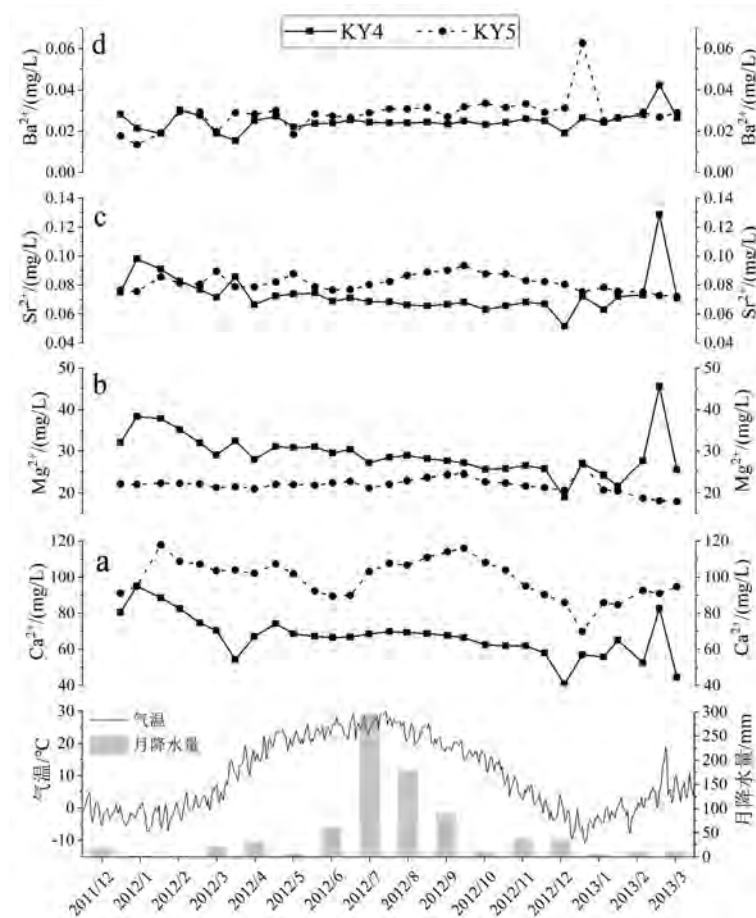


图 3 开元洞滴水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  浓度变化

Fig.3 The curves of trace elements concentration for the two monitoring sites inside the Kaiyuan Cave (a:  $\text{Ca}^{2+}$ , b:  $\text{Mg}^{2+}$ , c:  $\text{Sr}^{2+}$ , d:  $\text{Ba}^{2+}$ )

存在类似“活塞作用”,以致“滞留水”下渗,导致  $\text{Ca}^{2+}$  浓度上升。随着降水的增加,大气降水下渗后在洞穴顶板基岩孔隙中的停留时间变短,水岩相互作用不充分,又导致了滴水中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度降低。进入夏季后,KY4、KY5 滴水中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度均有上升的趋势,KY5 比 KY4 要更明显; $\text{Ca}^{2+}$  浓度在夏末秋初达到高值后又呈现出下降的趋势,在 2012 年 12 月中下旬时出现最小值,之后呈现波动上升的趋势(图 3a)。这是因为夏季气温高、降水多,洞穴上部地表土壤中植物和微生物的生命活动增强, $\text{CO}_2$  浓度的增加使得滴水对土壤和下伏碳酸盐基岩的溶蚀强化,从而导致滴水中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度相应升高;到了夏末秋初季节更替之际,降水减少,洞穴顶板基岩孔隙中的岩溶水流速变慢, $\text{CO}_2$  脱气作用和方解石前期沉积作用(PCP)的出现,导致  $\text{Ca}^{2+}$  浓度下降<sup>[33-35]</sup>。到了冬季及春初,降水稀少,洞穴顶板基岩孔隙中的岩溶水水岩相互作用时间增长,导致滴水中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度呈现波动上升趋势。

从时间变化上来说,KY4、KY5 滴水点的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度呈现出相似季节变化,表明两个滴水点季节变化可能具有相似的影响机制。由图 3 可看出,2012 年 1—12 月中旬,KY4 滴水中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度总体呈现下降趋势,2012 年 12 月中旬后呈现波动上升趋势。2012 年 1—6 月,KY5 滴水中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度波动相对较小,7 月初至 9 月末小幅上升,之后在波动中逐渐下降(图 3b,c)。

KY4 滴水中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度变化,在春末、夏季和秋季呈现出波动幅度较小的下降趋势,在干冷的冬季存在波动幅度较大的上升趋势。可能该点  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度高低的变化对降水的变化比较敏感,降水增多以致岩溶水稀释作用增强,导致  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度降低,或者由其他有待研究的因素所致。KY4 滴水中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度变化特征,与国内其他洞穴滴水的研究结果不同<sup>[29]</sup>,也与 KY5 不同。KY5 滴水的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度,基本呈现出夏季升高、秋季降低、春季和冬季升降波动大的特点,这与  $\text{Ca}^{2+}$  浓度及季节变化尤其是夏季时的变化相似,说明影响该点  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  离子变化的机制与  $\text{Ca}^{2+}$  的机制类似。同时,对于 KY5 滴水中  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的均值高低与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度高低表现不同的原因,可能是滴水补给所流经的灰岩导致的:当滴水中  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  浓度高时, $\text{Mg}^{2+}$  浓度则稍低。KY5 滴水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  浓度比 KY4 高,KY5 滴水点中的  $\text{Mg}^{2+}$  浓度比 KY4 稍低的现象也就有了解释,同样的现象在重庆芙蓉洞也出现过<sup>[23]</sup>。

KY4、KY5 滴水点  $\text{Ba}^{2+}$  浓度变化趋势相似(图 3d)。2012 年 1—5 月,KY4 滴水中  $\text{Ba}^{2+}$  浓度波动变化较大,2012 年 6—11 月变化较为稳定,2012 年 12 月至 2013 年 3 月又出现较大的波动变化,该点  $\text{Ba}^{2+}$  浓度峰值为 0.042mg/L,出现在 2013 年 3 月 2 日。KY5 滴水中  $\text{Ba}^{2+}$  浓度变化与 KY4 相似,该点  $\text{Ba}^{2+}$  浓度峰值为 0.063mg/L,出现在 2012 年 12 月 31 日(图 3d)。综上,KY4 和 KY5 两个滴水点  $\text{Ba}^{2+}$  浓度变化的特征大致表现为:在气温较高、降水较多的夏秋季,离子浓度变化较为稳定;在相对干冷的冬春季,离子浓度波动较大。

钡元素主要来自地表土壤和碎屑物,钡元素极易被土壤中高价阳离子选择性地吸附,活性较小,被认为是土壤中不活动的元素之一;土壤中的有机酸浓度的变化,会影响 Ba 的活性,而土壤有机酸浓度的变化,主要受到上部植被及其所处环境的影响。相对温暖湿润的条件,有利于植被生长,导致土壤有机酸浓度升高,从而提高了 Ba 的活性<sup>[36,37]</sup>。因此,夏季时气温较高、降水丰富,地表植被较为发育,土壤中微生物活动强烈,溶解在下渗水中的  $\text{Ba}^{2+}$  离子浓度相应地升高。但是,在开元洞内两个滴水观测点采集到的滴水中的  $\text{Ba}^{2+}$  浓度在夏季并没有明显升高的变化,具体的机制和原因需要进一步的研究探讨(图 3d)。

开元洞所在地区夏季高温多雨,冬季则相对寒冷干燥。根据开元洞内滴水滴速的变化分析(图 2),发现该地区夏季滴水滴速快,滴水量大,冬季滴水滴速慢。开元洞内滴水的微量元素离子浓度在冬季总体波动较大,可能与外界大气环境的变化有关:由于冬季降水少,滴水滴速慢,岩溶水在岩层裂隙中的运移时间长,水-岩相互作用时间长,溶蚀了较多的矿物质,导致元素离子浓度增加;而大气温度的高低变化则可能使洞穴顶部以冰雪、冻土等固态水融化为液态,对岩溶水中的矿物质产生稀释作用,导致元素离子浓度减小。夏季的大量降水对洞穴顶部的地表土壤有较强的冲刷作用,在冲刷、淋溶等作用的影响下,岩溶水自地表携带了大量矿物质进入洞内形成滴水,滴水滴速较快,元素离子浓度增加(图 3)。

### 3.3 微量元素离子浓度比值

决定水与方解石间镁的分配系数的重要因素是温度<sup>[38]</sup>。 $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值与洞穴温度呈现正相关关系<sup>[39]</sup>。 $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值与气候的干湿程度有关<sup>[20]</sup>,气候干旱时,水-岩作用时间长,岩溶水在下渗过程中

就出现了前期沉淀作用,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度降低,  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值增加<sup>[40]</sup>。白云石与方解石在溶解性上的不相容, 以及两者溶解速率的差异<sup>[41]</sup>, 在水-岩作用影响下方解石不溶解时, 白云石还未达饱和, 导致  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值变大<sup>[42]</sup>。

开元洞内两个滴水监测点滴水中的  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值, 在降水较多的雨季较为稳定, 在相对干旱的冬春两季, 则出现了较大的波动变化, 这与重庆芙蓉洞的研究结果相似<sup>[31]</sup>(图 4a)。开元洞洞穴滴水微量元素及其离子浓度的变化, 并没有体现出明显的与外界气候干湿或者冷暖变化的响应关系。然而, 开元洞滴水中的  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值在冬春两季出现了较明显的波动, 这可能意味着,  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值的波动, 对洞外大气降水可能具有指示意义, 即  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值波动大代表降水较少,  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值波动变化比较稳定代表降水较多。然而, 这种波动变化的趋势并不是很明

显, 考虑到洞穴滴水受到来自洞穴内外多种因素的影响, 对开元洞滴水中  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值波动变化与气候干湿或者冷暖变化的响应关系, 需要进一步的监测研究。

Baldini 等通过对爱尔兰西南部 Crag 洞的滴水研究发现,  $\text{Mg}/\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值受到气候干湿条件变化的影响, 洞穴水中的  $\text{Mg}/\text{Ca}$  和  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值受到降水量、洞穴顶板组成、滴水运移路径等因素共同影响<sup>[17]</sup>。黄嘉仪等对广东英德宝晶宫洞穴滴水研究发现, 降水量的增多会导致  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值的上升<sup>[43]</sup>。在利用洞穴石笋进行古气候环境研究时, 也采用过石笋  $\text{Ba}/\text{Ca}$  比值进行解译<sup>[44,45]</sup>。夏季时, KY4、KY5 滴水中的  $\text{Sr}/\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}/\text{Ca}$  与  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比值变化曲线比较相似, 都没有明显的增大或者减小; 不同的是, 冬春季节时,  $\text{Ba}/\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值存在比较明显的波动变化(图 4)。 $\text{Ba}/\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}/\text{Ca}$  比值具有大体相似

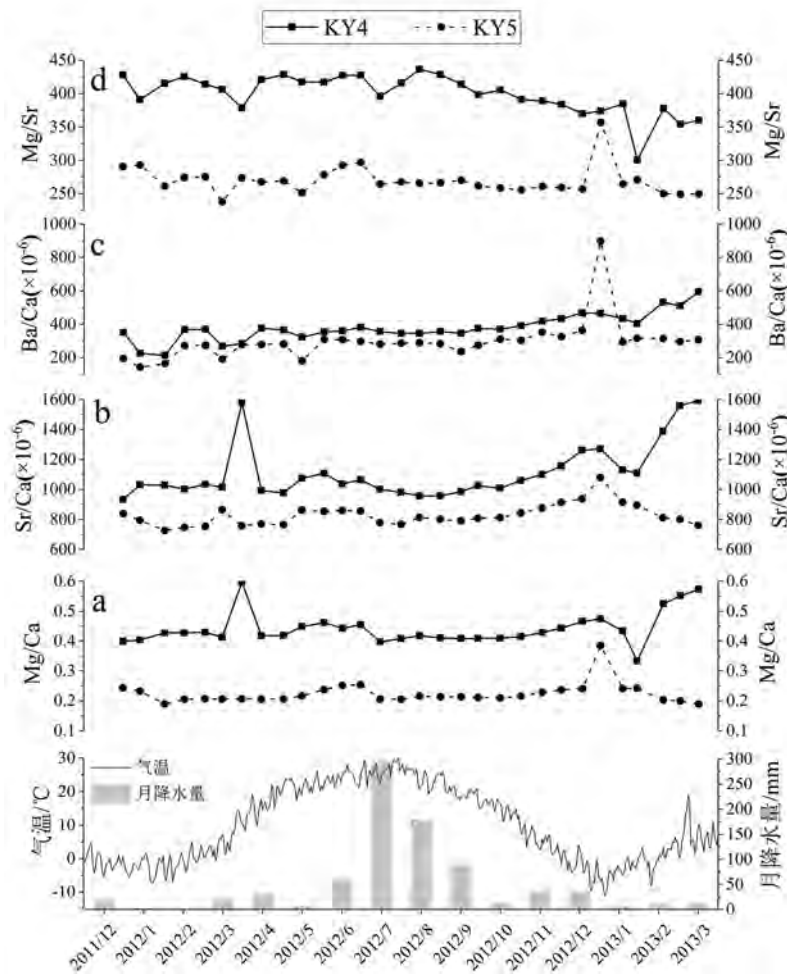


图 4 开元洞滴水微量元素比值变化

Fig.4 Trace element concentration ratios of the two monitoring sites inside the Kaiyuan Cave

的变化趋势,其特征大致表现为降水多的月份比值相对较小,波动平稳;降水少的月份比值偏高,波动较大(图 4b,c)。

有研究表明,洞穴水体中 Mg/Sr 取决于温度,间接反映了洞穴所在地区的地表温度,故石笋 Mg/Sr 比值变化反映古地表温度变化<sup>[12,39,46]</sup>。由图 4 可以看出,KY4 滴水中的 Mg/Sr 比值在 2012 年 1 月至 2012 年 8 月中旬呈现出较大的波动变化,8 月中旬后则基本呈现下降的趋势,在 2012 年 1 月出现了一次相对较大的波动变化;KY5 滴水中的 Mg/Sr 比值在 2012 年 1—6 月存在较大的波动变化,2012 年 7—12 月没有明显波动变化,2012 年 12 月后又出现了较大的波动变化(图 4d)。

另外沂源气象站日降水量数据表明,该地 2012 年 6 月降水量仅为 60.2mm,而 7 月 4—14 日期间降水量达 213.9mm。由图 4 发现,2012 年 7 月 15 日采集的滴水,Mg/Ca、Sr/Ca、Mg/Sr 比值较前一次(2012 年 6 月 30 日)采集的滴水,均出现明显的下降,强降水现象的出现可能是导致比值下降的原因。这可能意味着,开元洞洞穴滴水中的 Mg/Ca、Sr/Ca 与 Mg/Sr 比值的变化,与洞穴外的强降水具有响应关系。然而,由于洞穴滴水监测时间较短,并不能明确这种响应关系,尚待长时间的监测研究来确认。

## 4 结论

(1)开元洞洞穴滴水微量元素的季节变化特征,与其所处地区的暖温带半湿润季风气候有密切关系。开元洞内选取的两个滴水点都属于常年性滴水,在降雨初期都存在“活塞效应”,滴水滴速对外界大气降水的变化响应迅速,具有明显的季节变化特征。受洞顶植被土壤、岩层顶板厚度及基质特性和渗流管道的长短等因素的影响,开元洞滴水点滴水滴速的变化,尤其是 KY5 滴水监测点的滴水滴速,对洞穴外部的大气降水的响应存在滞后效应。

(2)开元洞内各滴水点滴水微量元素具有季节变化特征,其具体表现有所不同,其中,Ca<sup>2+</sup> 浓度变化在 2012 年冬末春初呈下降趋势,在春末夏初都出现了上升的趋势。KY4 滴水点中的 Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 浓度变化,在春末、夏季和秋季呈现出波动幅度较小的下降趋势,在干冷的冬季存在波动幅度较大的上升的趋势。KY5 滴水的 Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 浓度变化,在夏季呈现出升高的趋势,秋季则呈现降低的趋势,冬春季则存在升降波动。KY4、KY5 两个滴水点中

Ba<sup>2+</sup> 浓度变化的特征大致表现为:在气温较高、降水较多的夏秋季,离子浓度变化较为稳定;在相对干冷的冬春季,波动变化相对较大。

(3)开元洞洞穴滴水的 Mg/Ca 比值虽然存在波动,但与洞外气候环境的响应关系不明显。Sr/Ca 与 Ba/Ca 比值变化趋势大致相似,与洞外大气降水或称干湿条件的变化存在一定的响应关系。但是这种响应关系不是以微量元素比值大小变化建立的,而是与微量元素比值的波动变化幅度有关:在降水多的月份比值波动相对比较平稳,降水少的月份比值波动较大。开元洞滴水中的 Mg/Sr 比值没有体现出明显的季节差异,与洞外气候环境的变化也没有明确的响应关系。开元洞滴水中 Mg/Ca、Sr/Ca 与 Mg/Sr 比值变化,与强降水可能具有响应关系。

## 参考文献 (References)

- [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] Johnson K R, Hu C Y, Belshaw N S, et al. Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 244:394-407.
- [3] 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): 326-333.[ZHANG Meiliang, ZHU Xiaoyan, LIN Yushi, et al. Drip water deposits and erosion-dissolution process by drip water in karst cave——Taking the Panlong cave as an example[J]. *Carsologica Sinica*, 2007, 26(4):326-333.]
- [4] Cobb K M, Adkins J F, Partin J W, et al. Regional-scale climate influences on temporal variations of rainwater and cave dripwater oxygen isotopes in northern Borneo[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 263:207-220.
- [5] 蒲俊兵, 沈立成, 王翱宇, 等. 重庆丰都雪玉洞水文地球化学指标的时空变化研究[J]. *中国岩溶*, 2009, 28(1):49-54.[PU Junbing, SHEN Licheng, WANG Aoyu, et al. Space-time variation of hydro-geochemistry index of the Xueyu cave system in Fengdu county, Chongqing[J]. *Carsologica Sinica*, 2009, 28(1):49-54.]
- [6] Bradley C, Baker A, Jex C N, et al. Hydrological uncertainties in the modelling of cave drip-water  $\delta^{18}\text{O}$  and the implications for stalagmite palaeoclimate reconstructions[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2010, 29:2201-2214.
- [7] 张美良, 朱晓燕, 吴夏, 等. 桂林洞滴水与现代碳酸钙  $\delta^{18}\text{O}$  记录的环境意义——以桂林七星岩 NO.15 支洞为例[J]. *沉积学报*, 2015, 33(4):697-705.[ZHANG Meiliang, ZHU Xiaoyan, WU Xia, et al. Environmental significance of  $\delta^{18}\text{O}$  record

- from cave drip water and recent carbonate deposit at No.15 Branching Cave of Seven Star Cave in Guilin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2015, 33(4):697-705.]
- [8] Breitenbach S F M, Lechleitner F A, Meyer H, et al. Cave ventilation and rainfall signals in dripwater in a monsoonal setting—a monitoring study from NE India[J]. *Chemical Geology*, 2015, 402:111-124.
- [9] Fairchild I J, Baker A, Borsato A, et al. Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems[J]. *Journal of the Geological Society*, 2001, 158:831-841.
- [10] Treble P, Shelley J M G, Chappell J. Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911-1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 216:141-153.
- [11] Tremaine D M, Froelich P N. Speleothem trace element signatures: A hydrologic geochemical study of modern cave dripwaters and farmed calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 121:522-545.
- [12] 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.
- [13] Rau G C, Cuthbert M O, Andersen M S, et al. Controls on cave drip water temperature and implications for speleothem-based paleoclimate reconstructions[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2015, 127:19-36.
- [14] Matthey D, Lowry D, Duffet J, et al. A 53 year seasonally resolved oxygen and carbon isotope record from a modern Gibraltar speleothem: Reconstructed drip water and relationship to local precipitation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269:80-95.
- [15] Matthey D P, Fairchild I J, Atkinson T C, et al. Seasonal microclimate control of calcite fabrics, stable isotopes and trace elements in modern speleothem from St Michaels Cave, Gibraltar[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2010, 336:323-344.
- [16] Ruan J Y, Hu C Y. Seasonal variations and environmental controls on stalagmite calcite crystal growth in Heshang Cave, central China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(34):3929-3935.
- [17] Huang Y M, 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.
- [18] 衣成城, 李延勇, 李俊云, 等. 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[J]. *中国岩溶*, 2011, 30(2): 200-207. [YI Chengcheng, LI Tingyong, LI Junyun, et al. The variation of element ratio and ion concentration of cave water in the Furong Cave and their implications for environment research[J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(2): 200-207.]
- [19] Baldini J U L, Medermott F, Fairchild I J. Spatial variability in cave drip water hydrochemistry: Implications for stalagmite paleoclimate records[J]. *Chemical Geology*, 2006, 235: 390-404.
- [20] Borsato A, Johnston V E, Frisia S, et al. Temperature and altitudinal influence on karst dripwater chemistry: Implications for regional-scale palaeoclimate reconstructions from speleothems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 177:275-297.
- [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] Duan W H, Ruan J Y, Luo W J, et al. The transfer of seasonal isotopic variability between precipitation and drip water at eight caves in the monsoon regions of China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 183:250-266.
- [23] 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.
- [24] 周厚云, 王庆, 蔡炳贵. 山东开元洞发现典型“北方型”石笋微生物层[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.]
- [25] 王庆, 周厚云, 迟宏, 等. 最近千年来山东半岛西部气候环境变化的石笋  $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$  记录(I) [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2015, 35(5): 135-142. [WANG Qing, ZHOU Houyun, CHI Hong, et al. The stalagmite records of climate and environment change on the western Shandong Peninsula during the past 1000 years:  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values(I) [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2015, 35(5): 135-142.]
- [26] Wang Q, Zhou H Y, Cheng K, et al. The climate reconstruction in Shandong Peninsula, northern China, during the last millennium based on stalagmite laminae together with a comparison to  $\delta^{18}\text{O}$  [J]. *Climate of the Past*, 2016, 12: 871-881.
- [27] Baker A, Genty D. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters[J]. *Journal of Hydrology*, 1999, 217:19-34.
- [28] Trudgill S T, Pickles A M, Smettem K R J, et al. Soil-water residence time and solute uptake: 1. Dye tracing and rainfall events. *Journal of Hydrology*, 1983, 60(1-4): 257-279.
- [29] 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 XinZhong, BAN Fengmei, Pan Genxing. Temporal and spatial variation of cave dripwater geochemistry in Shihua Cave, Beijing, China[J]. *Quaternary Sciences*, 2005, 25(2): 258-264.]
- [30] 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. [BAN Fengmei, PAN Genxing, CAI Binggui, et al. Temporal-spatial variation of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration of the dripwater and its significance in the Shihua Cave, Beijing[J]. *Carsologica Sinica*, 2009, 28(3): 243-248.]



- Sinica, 2009, 28(3):243-248.]
- [31] 周福莉, 李廷勇, 陈虹利, 等. 重庆芙蓉洞洞穴水文地球化学指标的时空变化[J]. 水土保持学报, 2012, 26(3):253-259.[ZHOUE Fuli, LI Tingyong, CHEN Hongli, et al. Spatial and temporal variation of hydrogeochemical indices of the cave water in Furong Cave, Chongqing[J]. 2012, 26(3):253-259.]
- [32] Tatár E, Mihucz V G, Zámbo L, et al. Seasonal changes of fulvic acid, Ca and Mg concentrations of water samples collected above and in the Béke Cave of the Aggtelek karst system (Hungary)[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19:1727-1733.
- [33] 郭正堂, 刘东生, 吴乃琴, 等. 最后两个冰期黄土中记录的 Heinrich 型气候节拍[J]. 第四纪研究, 1996, 16(1):21-30. [GUO Zhengtang, LIU Dongsheng, WU Naiqin, et al. Heinrich-Rhythm pulses of climates recorded in loess of the last two glaciations[J]. Quaternary Sciences, 1996, 16(1):21-30.]
- [34] Broecker W S, Olson E A. Radiocarbon Measurements and Annual Rings in Cave Formations[J]. Nature, 1960, 185:93-94.
- [35] Karmann I, Jr F W C, Jr O V, et al. Climate influence on geochemistry parameters of waters from Santana-Pérolas cave system, Brazil[J]. Chemical Geology, 2007, 244:232-247.
- [36] McBride M B. Environmental Chemistry of Soils [M]. Oxford: Oxford University Press, 1994:406.
- [37] 陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 等. 降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2014, 35(1):123-130.[CHEN Xuebin, YANG Pingheng, LAN Jiacheng, et al. Variation characteristics and environmental significant of trace elements under rainfall condition in karst groundwater [J]. Environmental Science, 2014, 35(1):123-130.]
- [38] Morse J W, Bender M L. Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems [J]. Chemical Geology, 1990, 82:265-277.
- [39] Gascoyne M. Trace-element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies[J]. Journal of Hydrology, 1983, 61(1-3):213-222.
- [40] 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, 166:255-269.
- [41] Atkinson T C. Growth Mechanisms of Speleothems in Castle-guard Cave, Columbia Icefields, Alberta, Canada[J]. Arctic and Alpine Research, 1983, 15(4):523-536.
- [42] Roberts M S, Smart P L, Baker A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 154:237-246.
- [43] 黄嘉仪, 陈琳, 陈琼, 等. 广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素[J]. 环境科学, 2016, 37(5):1798-1804. [HUANG Jiayi, CHEN Lin, CHEN Qiong, et al. Seasonal variations and controlling factors of the element contents in drip waters collected from the Baojinggong Cave in Guangdong Province [J]. Environmental Science, 2016, 37(5):1798-1804.]
- [44] 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[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56:3445-3450.
- [45] 张伟宏, 汪永进, 吴江滢, 等. 南京葫芦洞石笋微量元素记录的末次冰消期气候变化[J]. 第四纪研究, 2014, 34(6):1227-1237.[ZHANG Weihong, WANG Yongjin, WU Jiangying, et al. Last deglacial climate variations inferred from trace elements in a stalagmite from Hulu Cave, Nanjing[J]. Quaternary Sciences, 2014, 34(6):1227-1237.]
- [46] Ku T L, Li H C. Speleothems as high-resolution paleoenvironment archives: Records from northeastern China[J]. Journal of Earth System Science, 1998, 107(4):321-330.