

短时间高强度旅游活动下洞穴CO₂的变化特征 及对滴水水文地球化学的响应

张 结^{1,2}, 周忠发^{1,2}, 汪炎林^{1,3}, 潘艳喜^{1,3}, 薛冰清^{1,3}, 张昊天^{1,2}, 田衷琿^{1,2}

(1. 贵州师范大学喀斯特研究院/地理与环境科学学院, 贵阳 550001; 2. 贵州省喀斯特山地生态环境国家重点实验室培育基地, 贵阳 550001; 3. 国家喀斯特石漠化防治工程技术研究中心, 贵阳 550001)

摘要: 洞穴高强度旅游活动产生的CO₂对洞穴滴水水文地球化学及洞穴沉积物沉积具有重要影响。本文于2017年9月30日-10月9日对贵州绥阳大风洞洞穴CO₂、温度、相对湿度、游客数量及洞穴滴水水化学指标等进行连续监测,运用系统分析方法对各要素进行综合分析。结果发现:①受游客数量和洞穴通风效应等因素影响,洞穴空气CO₂分压(PCO_{2(A)})和时间序列上呈现明显的昼夜变化和日际变化,表现为白昼高、夜间低,游客多的天数高,游客少的天数低。在空间变化上,由于通风程度和洞腔体积不同,不同监测点PCO_{2(A)}存在明显差异,由洞内深处至洞口分别为3#(神泉玉露)>1#(时光隧道)>2#(夜明珠);②通过比较PCO_{2(A)}和滴水水温,前者对CO₂溶解度影响比后者更为显著,表明PCO_{2(A)}是洞穴沉积过程中最重要的驱动因素之一;③洞穴滴水水温、滴水PCO₂分压(PCO_{2(W)})与PCO_{2(A)}变化趋势大体一致,也呈现出明显的昼夜变化和日际变化。pH、Si⁴⁺和HCO₃⁻变化趋势大体上与PCO_{2(A)}相反,EC和Ca²⁺则无明显的昼夜变化,但存在一定的日际变化。随着旅游活动强度的增加,滴水水化学变化幅度逐渐增大。此外,不同滴水点所在洞腔结构、大小、封闭程度等不同,使PCO_{2(A)}的扩散和通风程度存在差异,进而影响洞穴滴水水化学组分和洞穴沉积物沉积状况。因此,本研究对于洞穴环境保护和管理及其岩溶洞穴碳循环的研究具有重要意义。

关键词: 人为二氧化碳;短时间尺度;高强度旅游活动;洞穴滴水;水文地球化学;大风洞

DOI: 10.11821/dlxb201809006

1 引言

洞穴环境监测是了解洞穴沉积物生长过程^[1]、古气候环境变化^[2]、岩溶碳循环过程^[3]及洞穴环境保护^[4-8]的重要途径。其中洞穴空气CO₂(PCO_{2(A)})作为洞穴环境重要指标之一,在碳酸盐沉积物的溶解和沉积中扮演着关键的角色^[9-10]。一般地,PCO_{2(A)}的输入通量包括自然通量和人为通量,自然通量主要来源于洞穴上覆土壤或表层喀斯特的直接扩散,洞穴滴水脱气,洞穴有机质的微生物分解,动物呼吸和内生的CO₂^[11-14],人为通量来自

收稿日期: 2018-01-02; 修订日期: 2018-07-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41361081, 41661088); 贵州师范大学博士科研项目资助(GZNUD[2017]6号); 贵州省高层次创新型人才培养计划(黔科合平台人才[2016]5674); 国家遥感中心贵州分部平台建设(黔科合Z字[2012]4003) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.41361081, No.41661088; Supported by Doctoral Research Project of Guizhou Normal University, No.GZNUD[2017]6; High-level Innovative Talents Training Program in Guizhou Province, No.2016-5674; Construction of Guizhou Branch Platform of National Remote Sensing Center, No.Z-2012-4003]

作者简介: 张结(1988-), 男, 安徽安庆人, 硕士生, 主要从事喀斯特地貌与洞穴研究。E-mail: 975479386@qq.com

通信作者: 周忠发(1969-), 贵州遵义人, 教授, 博士生导师, 主要从事喀斯特资源环境、GIS与遥感研究。

E-mail: fa6897@163.com

于人的呼吸^[5, 15-16]。 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 的输出通量与洞内外空气温度差产生的洞穴通风作用和洞穴几何形态控制有着密切的关系^[17-20]。关于洞穴 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 的研究主要集中于 CO_2 的时空变化^[16, 21-26], 旅游活动对 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 的影响等方面^[27-28]。而对于洞穴 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 和水中 CO_2 分压($\text{PCO}_{2(\text{W})}$)之间关系的研究, 如宋林华^[29]等在浙江瑶琳洞对水—气 CO_2 机理进行实验研究, 揭示出碱性溶液在静态和动态实验中吸收 CO_2 的速度和程度存在明显差异; Pu等^[30]对重庆雪玉洞 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 和 $\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 进行两年的研究, 发现洞穴上覆土壤 CO_2 的季节变化及洞外温度的波动是导致 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 和 $\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 存在明显季节变化的主要因素, 并得出 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 和 $\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 的同步急剧变化受洞穴通风控制。Pracný等^[31]在Punkva洞研究水—气 PCO_2 的变化规律, 也发现 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 和 $\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 呈现同步的季节变化。水—气 PCO_2 与洞穴水文地球化学的关系方面, 曹明达等^[32]对贵州双河洞进行系统研究, 发现洞穴滴水水—气 CO_2 分压差与水中矿物饱和指数及pH等水文地球化学指标呈现出明显的相关性, 并指出在天然洞穴中 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 对洞穴水文地球化学过程影响较小。Wang等^[33]对雪玉洞 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 和滴水水文地球化学之间的关系进行研究, 发现在日际变化尺度上, 当 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 浓度增高时, 滴水中pH和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 降低, 表明 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 是控制滴水水文地球化学的主导因素之一。Spötl等^[19]对奥地利Obir洞进行系统研究, 揭示出 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 控制滴水水文地球化学, 并在积极性通风条件下对沉积物沉积产生影响。但以上研究主要侧重于季节或年际变化等长时间尺度, 或者短时间尺度, 但并未考虑人为活动产生的 CO_2 对洞穴滴水水文地球化学的影响。Pu等^[34]通过高分辨率的数据揭示了雪玉洞 $\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 与洞穴水文地球化学的关系, 并阐明其主要受活塞效应、稀释效应、土壤 CO_2 效应和缓冲效应等因素的影响。此外 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 的变化在年际尺度上还还对洞穴沉积物替代指标具有明显的影响^[35-37], 但主要是通过 $\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 起作用, 如 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 通量增加, 使 HCO_3^- 增加, pH降低, 水溶液呈溶蚀状态, 进而导致碳酸盐岩沉积驱动力减弱, 反之, 输入通量减少, 驱动力则增强^[38], 这在旅游洞穴中表现尤为明显, 因此旅游活动产生的过量 CO_2 对洞内水—气环境的影响是洞穴管理和保护的一个潜在问题^[39-40], 尤其是短时间尺度(日际和小时尺度)、高强度人为 CO_2 的贡献对洞穴环境具有明显影响, 并使天然洞穴系统的 CO_2 平衡遭到破坏, 进而影响洞穴岩溶作用, 尤其是水—岩—气之间的相互作用, 导致洞穴岩溶碳循环发生变化。本文以贵州绥阳双河洞系中的大风洞为研究对象, 在“十一”长假期间(2017年9月30日-10月10日)对 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 和洞穴滴水中的相关参数进行定点连续监测, 探讨在短时间尺度高强度人为影响下 CO_2 的变化特征, 并分析人为 CO_2 对洞穴滴水水文地球化学环境及洞穴沉积环境的影响, 为洞穴环境保护和管理提供科学依据, 对人为因素影响下岩溶洞穴碳循环的研究具有重要意义。

2 研究区概况

研究区位于贵州省绥阳县温泉镇西北(107°02'30"E~107°25'00"E、28°08'00"N~28°20'00"N), 属芙蓉江西支池武溪地下河系(图1)。双河洞洞穴系统目前为中国第一长洞, 已探明长度超过200 km。是一座水洞、旱洞并存, 结构复杂的超长白云岩洞穴系统, 总体发育方向为SE-NE, 平面展布形态总体呈枝状。地质构造上, 洞系处于贵州北部宽缓箱状背斜翼部, 由于受不同方向区域构造应力作用, 所形成的NE、NW及SN向褶皱断裂带, 将洞区围成一个相对上升的三角形地块^[41]。研究区出露地层以中上寒武系娄山关组(ϵ_{2-31})的白云岩、灰质白云岩及夹燧石和泥质的白云岩为主^[42]; 喀斯特地貌类型齐全, 有洞穴、落水洞、天坑、峡谷、地下河、盲谷等, 洞内次生碳酸钙和硫酸钙沉积较发育, 其中寒武系中上统娄山关组白云岩多形成地表分水岭或斜坡, 在其底部约100 m

厚度含有石膏层, 溶蚀强烈。研究区气候总体属中亚热带季风气候, 1月均温 1.6 ℃, 7月均温 22.5 ℃, 年均温 15.5 ℃; 年平均降水量 1210 mm, 大多集中于 4-10 月, 且降水强度大; 植被以亚热带常绿阔叶林和阔叶落叶混交林为主, 土壤垂直分带明显, 低海拔区主要以黄壤、石灰土为主, 相对高海拔区主要以山地黄棕壤为主。

本文以双河洞洞穴系统的支洞大风洞为研究对象, 大风洞于 1993 年对外开放, 其洞口海拔为 734 m, 洞口宽 7.6 m, 高 4.5 m, 主体洞道宽度在 0.9~16.7 m 之间, 平均宽度为 6.2 m; 洞道高度在 1.7~22.6 m 之间, 平均高度为 8.9 m, 洞长约为 696 m, 总面积约为 4805 m², 总体积为 64518 m³。洞道水平起伏较小, 洞道单一, 向南逐渐变宽, 距洞口 440 m 处右侧有一支洞, 长度大约 132 m。洞内发育众多的次生碳酸钙沉积物, 如形态各异的石笋、石钟乳、石瀑和卷曲石等。沿着主洞道至 564 m 处为该洞段的终点, 与响水洞相连。

3 数据来源与研究方法

在大风洞内由洞口至洞内深处依次设置 3 个 CO₂ 连续监测点, 分别为 1# (时光隧道)、2# (夜明珠)、3# (神泉玉露) (图 2), 具体监测点参数如表 1 所示。监测时间为 2017 年 9 月 30 日 00:00 至 10 月 10 日早上 8:30 左右。PCO_{2(a)}、温度、相对湿度的连续监测选用美国 Telaire-7001 型便携式红外 CO₂ 仪 3 台同时外接美国 ONSET 公司 HOBO 自动记录仪 (U12-012), 时间间隔为 1 min 45 s, 其中温度测定量范围在 -20 ℃~70 ℃, 精度为 ±0.35 ℃, 湿度 5%~100%, CO₂ 浓度范围在 0~10000 mg/L, 分辨

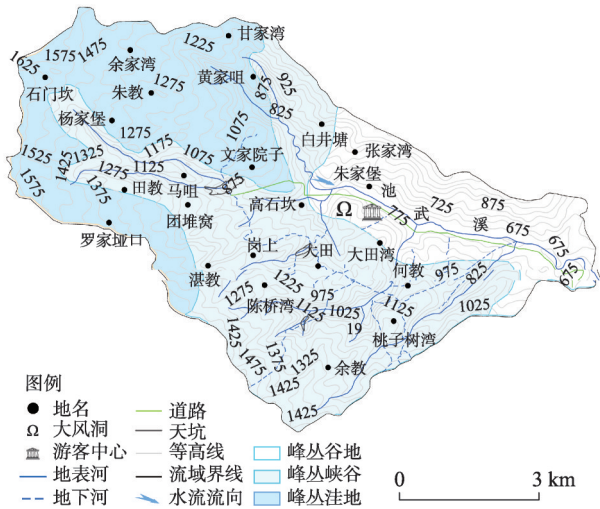


图 1 研究区概况图
Fig. 1 The sketch map of research area

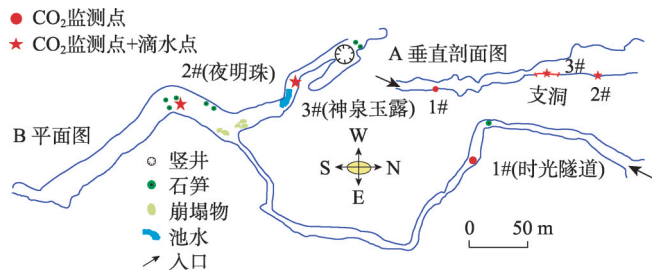


图 2 大风洞监测点分布示意图
Fig. 2 Schematic diagram of the distribution of the monitoring points of Dafeng Cave

表 1 大风洞各监测点基本参数表
Tab. 1 Basic parameters of the monitoring points of Dafeng Cave

编号	名称	滴水点	距洞口距离(m)	洞腔面积(m ²)	洞腔体积(m ³)	通风程度(L/p/s)	每分钟滴量(ml)
1#	时光隧道	-	150	70	560	11.9	-
2#	夜明珠	钟乳石滴水	460	1488	28008	11.5	2.41
3#	神泉玉露	钟乳石滴水	570	189	1620	6	355.35

注: L/p/s 指每升每人每秒。

率为 1 mg/L, 测量精度为 ± 50 mg/L, 实验前用标准 (380 mg/L) 气体进行校准, 操作时将仪器放置在距操作者 2 m 外以避免人为影响。洞外气象使用美国 Kestrel-4500 型便携式小型气象站对洞穴内外空气中的风速、温度、相对湿度等进行连续监测, 时间间隔为 5 min, 仪器分辨率分别为 0.1 m/s、0.1 $^{\circ}\text{C}$ 和 0.1%, 测量精度分别是 $\pm 3\%$ 、 ± 1.0 $^{\circ}\text{C}$ 和 $\pm 3\%$ 。再通过温度、湿度和 CO_2 浓度计算虚拟温度 (T_v)^[43]。计算公式如下:

$$T_v = T \times (1 + 0.6079r_v - 0.3419r_c) \quad (1)$$

式中: T 为温度 ($^{\circ}\text{C}$); r_v 为水汽混合比; r_c 为二氧化碳混合比率。

野外水样 pH 值、水温测定使用 2 台德国 WTW 公司生产的 Multi 3430 便携式多参数水质分析在 2# 和 3# 滴水点进行连续监测, 监测前用标准溶液对 pH 和电导率进行校正, 监测时间间隔为 1 min (3#) 和 5 min (2#), 测量精度分别为 0.001 $^{\circ}\text{C}$ 和 0.01 $^{\circ}\text{C}$ 。监测期间, 每天 08:00-18:00, 采用德国 Aquamerck 公司生产的碱度计每隔 2 h 测定滴水中的 HCO_3^- 浓度, 分辨率为 1 mg/L。在现场每天取水样 4 次, 取样时间分别在 08:00、12:00、14:00 和 18:00。取样前用 0.22 μm 的滤膜过滤后再装入 50 mL 高密度聚乙烯瓶中。用于阳离子测定的样品加入 1:1 硝酸酸化至 $\text{pH} < 2$ 以下, 密封保存, 阴离子样品则直接密封保存。室内实验分析在中国科学院地球化学研究所环境实验室测定完成。其中阴离子采用美国 Dionex 公司生产的 ICS90 型离子色谱仪测定, 阳离子采用美国 Varian 公司生产的 VISTA MPX 型电感耦合等离子体—光发射光谱仪测定。监测点滴量利用不同量程的量筒 (5 ml 和 500 ml) 置于滴水点下方, 并运用秒表测量 1 min, 每个滴水点均测量 3 次, 测量时间与 HCO_3^- 的测定时间一致。“十一”期间大风洞开放时间为 08:30-18:30, 游客人数统计由专人在洞口检票处进行计数, 游客类型分成成人和儿童, 儿童按成人 1/2 计算, 每隔 30 min 记录 1 次。监测期间游客高峰基本位于 11:00-12:00 时段, 次高峰基本位于 14:00-15:00 时段。运用激光测距仪对洞穴进行测量, 测量精度为 0.1 m。数据处理主要运用 Origin 2016 和 SPSS 19.0 等软件进行统计。

水化学数据集包括水温、pH、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- , 并运用 Phreeqc 程序计算滴水中 CO_2 分压^[44] ($\text{PCO}_{2(\text{w})}$) 和方解石饱和指数 (Saturation indices calcite, SIc)。 $\text{PCO}_{2(\text{w})}$ 和 SIc 的计算公式为:

$$\text{PCO}_{2(\text{w})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1 K_h} \quad (2)$$

式中: 方括号中为离子活度, 单位为 mol/L; K_1 和 K_h 是 H_2CO_3 的第一次离解常数和 Henry 定律常数。 SIc 计算运用公式:

$$\text{SIc} = \log \frac{IAP}{K} \quad (3)$$

式中: IAP 是方解石溶液中各离子的活度积; K 是方解石溶解于水的平衡常数。如果 $\text{SIc} = 0$, 水溶液处于热力学平衡状态; $\text{SIc} < 0$, 水溶液处于不饱和状态; $\text{SIc} > 0$, 水溶液中处于过饱和状态。

4 结果

4.1 洞穴空气 CO_2 浓度的时空变化特征

$\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 变化的主要影响因素包括气候变化导致的植被和土壤生物活动产生的 CO_2 浓度变化、通风效应和游客数量及其在洞内滞留的时间长短^[45]。而洞穴短时间尺度 CO_2 浓度变化主要与通风效应和游客数量及其滞留的时间长短等因素有关。图 3 所示, 对 3 个监

测点 PCO_{2(A)} 进行 10 d 的连续自动监测, 发现监测期间 PCO_{2(A)} 浓度总体上呈现明显的昼夜变化, 表现为白天 CO₂ 浓度出现明显的峰值, 而夜间出现明显的低值。各监测点 PCO_{2(A)} 最高值均出现在当天游客数量最多的 14:00-14:30 时间段。经过夜间的自净, CO₂ 浓度逐渐降低与限制性通风时期 (夏秋季) 的背景值相近 (约 1000 mg/L)。日际变化上 PCO_{2(A)} 的变化与进入洞穴的游客数量大体一致, 即当进入洞穴的游客数量迅速增加时, PCO_{2(A)} 也出现显著地

增加, 增加幅度在不同监测点存在差异, 分别为 2.1 mg/L、1.2 mg/L 和 4.0 mg/L, 这与其他旅游洞穴基本一致。至游客量达到最大值时, PCO_{2(A)} 出现高而尖的峰值, 如 10 月 3 日 1#、2# 和 3# 分别为 1481 mg/L、1455 mg/L 和 2351 mg/L (图 4a、4c); 而当游客数量较少时, CO₂ 波动较小, 出现宽缓的峰值, 如 10 月 9 日 1#、2# 和 3# 分别约为 1108 mg/L、1138 mg/L 和 1192 mg/L (图 4b、4d)。此外, 10 月 5 日-10 月 6 日 CO₂ 浓度出现异常低

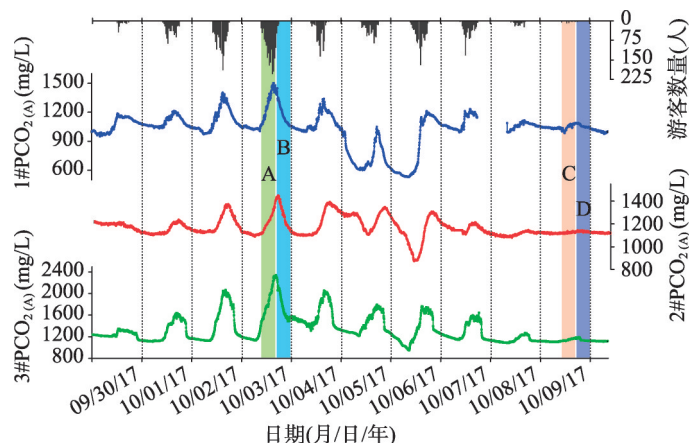


图 3 大风洞不同监测点 CO₂ 浓度短时间尺度变化

Fig. 3 Short-time scale variation in the concentration of CO₂ at different monitoring points of Dafeng Cave

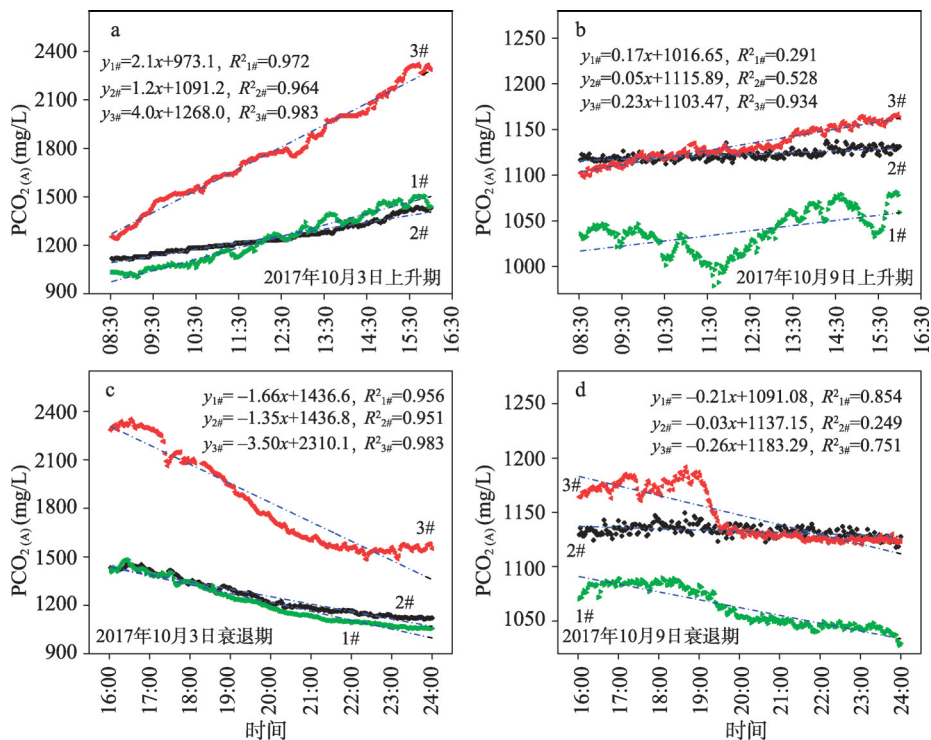


图 4 游客在洞内滞留和游客出洞后 CO₂ 的变化趋势

Fig. 4 The trend of variation of CO₂ when the tourists linger in the cave and exit the cave

值, 但 1# (528 mg/L) 和 3# (948 mg/L) 点低值均在 8:30-9:00 之间, 而 2# 点最低值 (874 mg/L) 则在 10:00 左右, 稍有一定的滞后。

不同监测点由于其在洞穴中的位置、洞腔大小、洞穴结构、洞道封闭性及通风程度^[2, 46]等因素的不同, 其 CO_2 浓度的空间变化也存在明显的差异。由表 1 可知, 1# 点由于距洞口较近, 洞腔体积最小, 通风程度最好; 2# 监测点距洞口较远, 但洞腔体积较大, 通风程度次之, 3# 监测点位于支洞内, 距洞口距离最远, 同时洞腔体积较小, 封闭程度较好; 因而 3 个监测点洞穴 CO_2 浓度变化幅度存在明显的差异, 如图 3 所示 3# 点 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 变化幅度最大 (1403 mg/L), 1# 点次之 (978 mg/L), 2# 点变化幅度最小 (585 mg/L)。

4.2 洞穴滴水水文地球化学特征分析

通过对 2 个滴水点的短时间尺度水文地球化学指标进行连续监测。由如图 5 所示, 2# 和 3# 滴水的滴量变化差异较大, 分别在 2.17~2.84 mg/L 和 318~395 mg/L 之间, 2# 滴水点在 10 月 5-6 日达到高值, 3# 则是由 10 月 3 日开始逐渐增加, 至 4 日逐渐稳定, 5 日开始逐渐变慢; 表明降水至洞内在不同的滴水点位置所响应的时间长短不一。水温变化幅度相对较小, 分别在 15.2 °C~15.5 °C 和 15.5 °C~16 °C 之间, 两个滴水点水温大致呈现出有规律的白昼高而夜间低的变化特点; $\log \text{PCO}_{2(\text{w})}$ 变化范围为 $10^{-3.21}$ ~ $10^{-2.8}$ (617~1585 mg/L) 和 $10^{-2.64}$ ~ $10^{-2.42}$ (2291~3802 mg/L), 变化趋势与滴水温度和 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 呈现较好的一致性; pH 变化分别在 7.98~8.43 和 7.68~7.91 之间, 其变化规律与水温变化趋势大致相反, 呈现出白天低而夜间高的特征, 最低值大致出现在每日午后 18:00-22:00 之间, 并开始从晚上开始增加, 最高值出现在早晨; SI_c 变化范围分别在 0.47~0.93 和 0.2~0.43 之间, 除 3# 点 9 月 30 日和 10 月 1 日外, 其他时间变化趋势与 pH 相似, 也呈现出白天低而夜间高的特征; HCO_3^- 变化范围分别在 2.9~3.9 mmol/L 和 3.8~4.3 mmol/L 之间, 大体上变化趋势与 pH 和 SI_c 相似。电导率在 328~332 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 384~390 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间, 在 10 月 2 日和 3 日均出现较大波动, 其他时间段相对稳定。 Ca^{2+} 变化范围为 50.5~52.13 mg/L 和 43.03~44.67 mg/L, 2# 点 10 月 2 日-3 日及 10 月 8 日-9 日 Ca^{2+} 变化幅度相对较大, 10 月 4 日-7 日变化幅度较小, 呈现

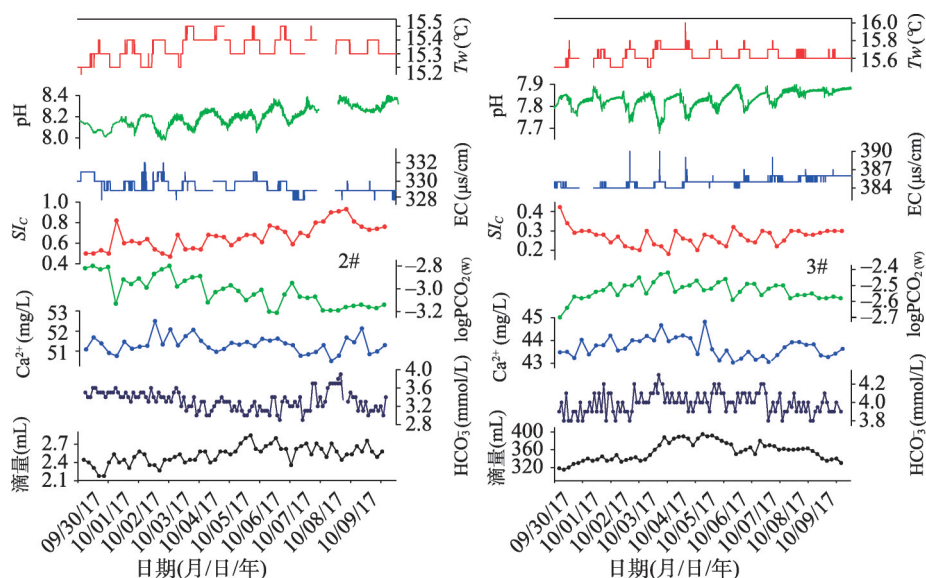


图 5 2#和3#滴水点水文地球化学特征

Fig. 5 The characteristics of hydrology geochemistry of 2# and 3# drip points

出先上升后下降的趋势。3#点 Ca²⁺变化在9月30日-10月4日总体上呈上升趋势,而至5日呈现出突然升高然后再突然下降,在5日-7日出现低值,之后逐渐升高至稳定。

5 讨论

5.1 短时间尺度 PCO_{2(A)} 变化的驱动因素

5.1.1 游客量 游客数量及其在洞穴内滞留的时间是导致洞穴瞬时 CO₂ 浓度变化幅度较大的最直接原因^[31]。其他条件不变的情况下,当一定数量的游客到达监测点时,PCO_{2(A)}开始逐渐上升,随着滞留时间的增加和游客数量的增加,PCO_{2(A)}开始处于快速上升阶段,当游客离开监测点后的一段时间内,由于 CO₂ 的累积效应,监测点的 PCO_{2(A)}继续缓慢升高至最大值,而后由于洞穴通风效应的影响,使洞内 CO₂ 不断扩散,稀释净化,最终回到自然背景值 (C_n),由此日复一日地使 PCO_{2(A)} 呈现出明显的昼夜变化(图6)。如图4a所示,在

游客数量最多的10月3日,8:30游客还未进入洞穴,各监测点 CO₂ 浓度基本接近背景值,随着游客进入洞穴的数量增加,PCO_{2(A)}逐渐增加,但由于受洞穴洞腔大小和洞穴通风效应的影响,不同监测点 CO₂ 浓度增加的幅度存在明显差异,分别为3#>1#>2#。由于 CO₂ 的累积效应,至16:00时洞穴 PCO_{2(A)}逐渐达到最大值,随后由于游客逐渐减少,CO₂ 浓度梯度达到最大值,同时由于洞内外温差逐渐缩小,洞内外气流交换增强,CO₂ 开始迅速扩散,至午夜或次日第一批游客来临之前达到自然背景值。而游客较少的10月9日与10月3日相比,CO₂ 变化的模式相似,但是 CO₂ 在上升段和下降段的变化幅度明显较小。

5.1.2 洞穴通风效应 短时间尺度的洞穴通风过程主要受洞内外温度差^[47-48]、洞穴形态^[49]、气压和风^[50-51]等因素的控制。目前对洞穴通风的估计忽略了高浓度二氧化碳和相对湿度的作用,因而一种更精确的浮力测量方法是虚拟温度(T_v),虚拟温度综合计算了洞穴气温、相对湿度和空气 CO₂,其包括每个气团的主要分子组成的变化对其浮力的影响^[52]。因此通过计算洞内外虚拟温度差($\Delta T_v = T_{v\text{Cave}} - T_{v\text{Outside}}$)来估算浮力差的变化,能够进一步准确估计洞穴通风情况。即当 $\Delta T_v > 0$ 时,空气浮力差为正值,表明更多的暖而轻的洞穴空气离开洞穴并被洞外的冷重气流所取代;当 $\Delta T_v < 0$ 时,空气浮力差为负值,则意味着洞穴空气将滞留在洞内,洞内外气流交换受到抑制,洞穴通风程度较弱。如图8所示,监测的绝大部分时间 $\Delta T_v < 0$,空气浮力差为负值,说明在监测的大部分时间里,洞内外气流交换主要处于限制性通风状态,即洞内外气流交换受到限制,导致洞穴空气滞留于洞内。尤其是晴朗天气的午后,这种限制性通风状态尤为明显(图7a),而至夜间有所缓和,洞内外气流具有一定的交换,但此时洞内外气流交换可能主要受洞内外空气密度差控制(图7b),也就是当洞内外温差相近时,洞内由于旅游活动,PCO_{2(A)}浓度增高,使洞穴空气密度增加,而洞外空气密度相对恒定,从而导致洞内外空气密度差产生,洞内气流缓慢流向洞外,最终经过夜间的自净,至第二天游客进入洞穴之前,达到自然背景值。但当旅游活动过于强烈,可能使 PCO_{2(A)} 产生大量累积,导致洞穴空气无法在短时间内自净,进而可能抑制洞穴沉积物生长。

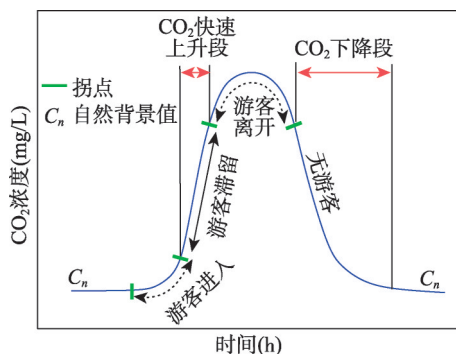


图6 游客进入洞穴期间空气 CO₂ 浓度的演变过程^[5]

Fig. 6 The variation in the concentration of CO₂ in the air during the period when the tourists enter the cave

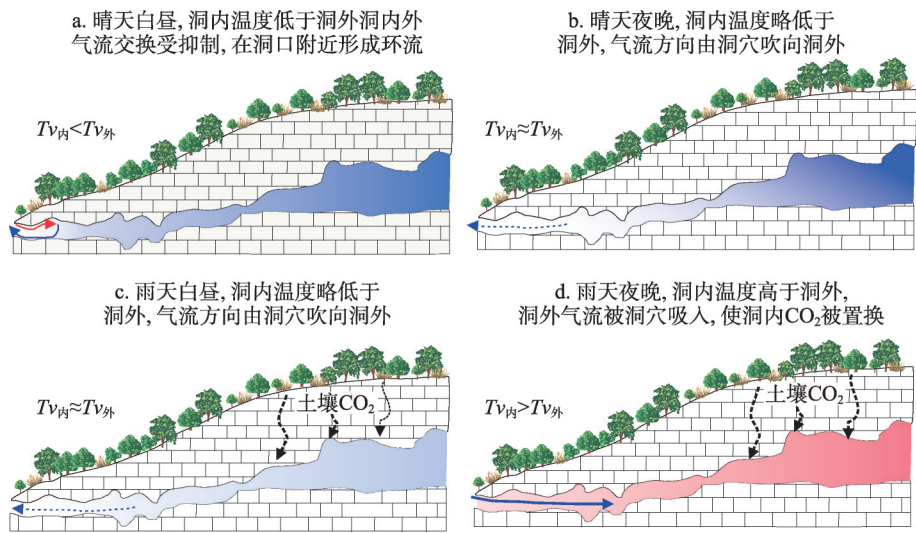


图7 监测期间大风洞洞穴通风模式图

Fig. 7 The mode chart for cave ventilation of Dafeng Cave during the monitoring period

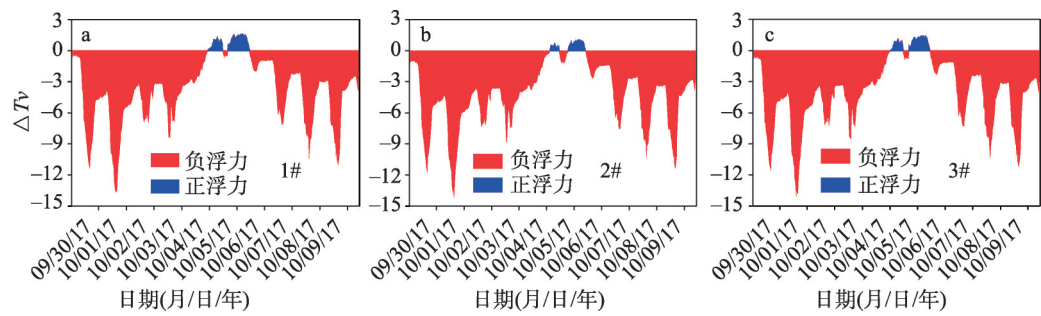


图8 洞内外虚拟温度差(ΔT_v)

Fig. 8 The virtual temperature difference between the inside and outside of cave

在降水期间(10月4日下午-6日早上),图8中10月5日午后时段 $\Delta T_v < 0$,空气浮力差为负值,洞内外交换相对减弱,在此时间段洞穴 $PCO_{2(A)}$ 出现次一级峰值,分别为1048 mg/L、1345 mg/L和1785 mg/L(图3)。但是此结果似乎不合常理,因为游客进入洞穴将贡献一定的 CO_2 ,同时在洞内因运动释放一定的热量,而此时洞内温度应该更高, ΔT_v 会更大,洞内外气流交换应更加顺畅。但是监测结果却恰恰相反,其中原因可能较为复杂。目前推断可能是由于大量游客进入洞内,在游览的过程中产生了大量的“脚风”,改变洞穴气流运动方式,导致洞内气流发生混合湍流作用,使洞内温度降低程度要高于游客本身的贡献。这表明旅游活动对洞穴通风过程具有一定的影响。

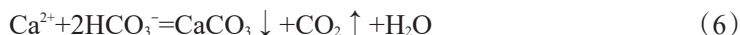
图8中的蓝色部分, $\Delta T_v > 0$,空气浮力差为正值,表明洞外温度低于洞内,洞外冷的空气进入洞内,使较暖的气流被置换出洞穴,被洞外的冷气流所取代(图7c、7d),此时洞内外通风明显增强。但同一日内,不同时间段,通风的程度不同。主要表现为雨天白昼期间 $\Delta T_v < 0$,至雨天夜晚时段 ΔT_v 则明显大于0,即在由白昼至夜间,空气浮力差由负值转为正值,说明洞内外气流的方向也由洞内→洞外转向洞外→洞内,洞穴通风由限制性通风转向积极性通风。随着降水的继续,洞外降水因蒸发不断吸热,温度逐渐下

降, 使洞外温度比洞内更低, 洞穴通风程度加剧, 进而使 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 出现低值 (图 7d)。此外由洞口至洞内深处, 地势相对较平缓, 在积极性通风期间有利于洞内外气流的交换 (除支洞外)。

洞穴的通风程度在不同监测点也存在一定差异。 $\Delta T_v > 0$ 所占的面积由大到小分别为 1#、3#和 2#, 1#点离洞口较近, 洞腔相对较小 (表 1), 但是洞穴通风率最高, 2#点则由于洞腔最大, 几乎是其他监测点的好几倍, 虽然离洞口较远, 但能容纳更多的空气, 具有一定的缓冲作用, 因此通风率相对较高, 3#监测点位于支洞内, 支洞洞腔均较小, 形成了相对封闭的空间, 因而洞穴通风率明显较低。因此不同监测点洞穴通风程度的差异主要是与洞口的距离、洞腔大小和洞穴封闭程度的相互耦合的结果。

5.2 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 对洞穴碳酸钙沉积过程的驱动作用

洞穴次生碳酸钙沉积物是洞穴最重要的旅游景观之一, 其形成是降水进入土壤溶解土壤 CO_2 , 生成碳酸水, 在下渗的过程中与洞穴上覆基岩接触对其进行溶蚀, 形成富含 Ca^{2+} 的岩溶水, 以滴水或裂隙水形式进入洞穴时, $\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 和 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 之间产生分压差 ($\Delta\text{PCO}_2 = \text{PCO}_{2(\text{W})} - \text{PCO}_{2(\text{A})}$)。根据亨利—胡克尔定理, CO_2 气体是由高分压位向低分压位运动, 且分压差的绝对值越大, CO_2 运动越快^[53]。当 $\Delta\text{PCO}_2 > 0$ 时, 溶液中的 CO_2 在压力差的驱动下不断脱气, 进而使水中碳酸钙过饱和而沉积, 形成各种沉积景观; 当 $\Delta\text{PCO}_2 < 0$ 时, $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 被吸收进入水中, 形成额外的碳酸, 进一步溶蚀碳酸盐岩, 不利于洞穴沉积物沉积; 当 $\Delta\text{PCO}_2 = 0$ 时, 水中的 CaCO_3 呈平衡状态, 此时 $\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 的溶解度由环境温度决定, 对洞穴景观形成亦能产生影响^[54]。相关过程如下:



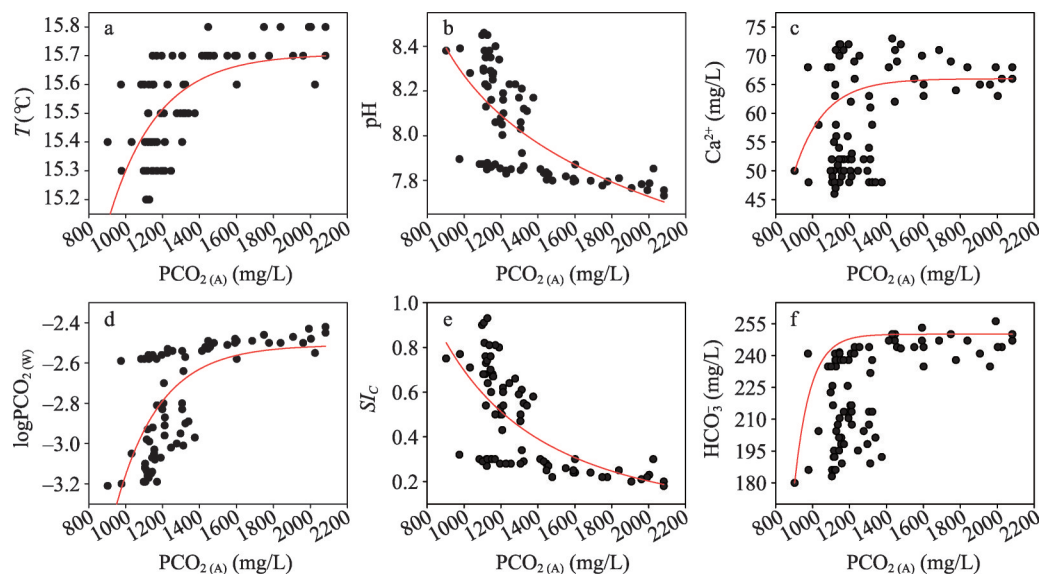
因此, 在整个岩溶洞穴系统中, CO_2 是最活跃、最关键的因素, 当地表环境变化相对稳定时, CO_2 溶解度的变化是水体中 CaCO_3 变化的主要控制因素, 对洞穴沉积景观的形成具有巨大的驱动作用, 故而 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 在水溶液中溶解度是碳酸钙侵蚀与沉积的关键。如下式:

$$\text{CO}_{2(\text{S})} = C_{ab} \times \text{PCO}_2 \times 1.963 \quad (7)$$

式中: $\text{CO}_{2(\text{S})}$ 指 CO_2 在水溶液中溶解度, 单位为 mg/L ; PCO_2 为洞穴空气 CO_2 分压, 以大气压表示; 1.963 是指 1 升 CO_2 在一个大气压在 20 °C 时的重量, 单位为 g ; C_{ab} 是不同温度下溶液对 CO_2 的吸收系数, 随溶液温度的升高而减小, 因此 CO_2 的溶解度受水体温度与空气 PCO_2 的影响。但 Ford 等^[55] 的研究发现洞穴空气 CO_2 对水中的 CO_2 溶解度的影响要明显超过水温。在研究期间大风洞 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 在 900~2400 mg/L 之间, 变化幅度为 1500 mg/L (图 3), 洞穴水温变化幅度基本在 0.5 °C 以内, 这表明大风洞 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 浓度对 CO_2 溶解度影响比温度更为显著, 因此 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 是影响洞穴景观的主要因素, 同时也是洞穴沉积物沉积过程的重要驱动力。

5.3 洞穴空气 CO_2 与洞穴滴水水化学

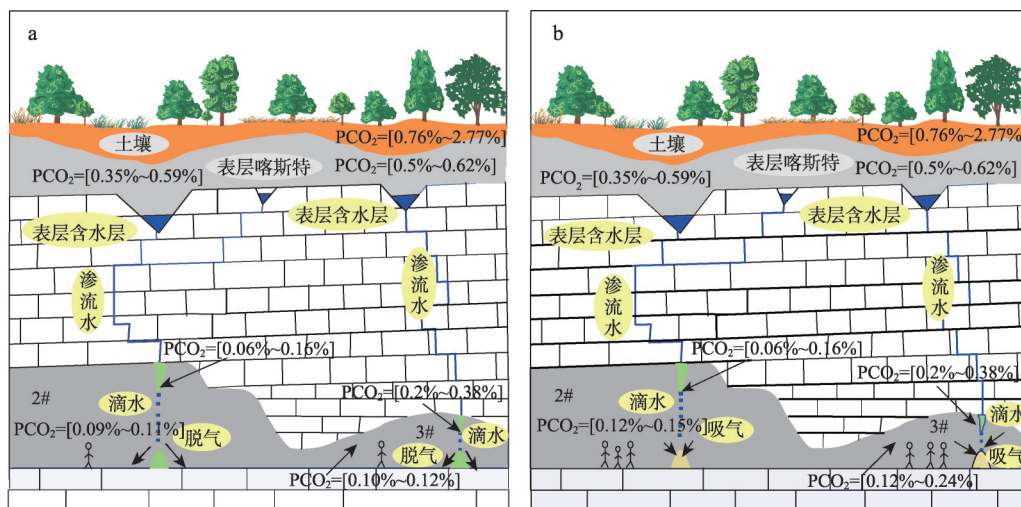
短时间尺度内, 由于人为 CO_2 的贡献量不同, 洞穴滴水水化学也必然存在差异。如图 9 所示, 洞穴 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 和滴水水文地球化学之间的关系。当 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 较高时, $\log\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 pH 、 SIc 和水温变化趋势较缓, 但随着 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 减少, $\log\text{PCO}_{2(\text{W})}$ 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和水温下降的趋势明显, pH 和 SIc 则呈现明显的上升趋势, 主要是在晴天的夜间和雨天, 洞内外气流交换增强, 使洞内高浓度的 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 被稀释, 导致水气之间的 ΔPCO_2 增

图9 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 与洞穴滴水水文地球化学指标的关系Fig. 9 Relationship between $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ and hydrogeochemical indicators of the cave dripping water

加, 促进滴水中 CO_2 脱气和方解石的沉积, 从而消耗水中的 HCO_3^- , 使洞穴滴水 pH 升高 [9, 19, 56]。以 $\text{PCO}_{2(\text{A})}=1400 \text{ mg/L}$ 为拐点, 当 $\text{PCO}_{2(\text{A})} < 1400 \text{ mg/L}$ 时, 两处滴水点的 $\log\text{PCO}_{2(\text{w})}$ 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、pH、 SIc 和水温随 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 的变化存在明显差异, 表明洞穴渗流水一旦遇到低的 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 就会发生瞬时脱气, 这意味着洞穴上覆基岩内含有的水化学信号比洞穴滴水所含有的信号更精确。然而在降水期间, $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 均小于 1100 mg/L , 两处滴水点的 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 出现异常偏低, 更加速了洞穴沉积过程, 表明极端低的 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 能够导致洞穴滴水 CO_2 脱气达到极致。因此在短时间尺度内, 监测数据首次在洞穴发现了滴水水化学的异常趋势, 这可能是大风洞低浓度的 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 条件下的水文地球化学的一般趋势。例如当游客数量较少时 (10月8日和9日), 洞穴空气 CO_2 仅比背景值略高, 分别为 1244 mg/L 和 1177 mg/L , 而 pH 则上升基本稳定至 7.85 左右, EC、 $\log\text{PCO}_{2(\text{w})}$ 和 HCO_3^- 及水温变化均较小。这说明当洞内人为活动强度在合理的范围内, 洞穴环境的变化仍然相对稳定且趋于平衡, 基本与自然环境相当; 但高强度人为活动贡献的 CO_2 对洞穴滴水水文地球化学洞穴沉积物的沉积有着显著的影响。

通过对比图 10a 和图 10b 中的概念模型表明, 当大量游客进入洞穴, 瞬时的 CO_2 对洞内贡献增加, 使 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 增高, 水气之间的分压差减小, 相应的 $\text{PCO}_{2(\text{w})}$ 增加, 水溶液中 H^+ 和 HCO_3^- 含量升高, pH 值降低, 滴水呈现侵蚀状态, 碳酸钙不断溶解, 最终不利于洞穴沉积景观的沉积。但当游客数量逐渐减少或几乎无游客时, 洞穴空气中 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 大幅降低, 水气之间的分压差增大, 洞穴滴水脱气作用明显, 使方解石水溶液呈现过饱和状态, 进一步使洞穴沉积物的沉积趋势加强。

此外, 由于滴水点所在洞腔结构、大小、通风程度等因素的不同, 使 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 的扩散速度和洞穴通风存在差异, 进而影响 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 与洞穴滴水水化学之间的关系。如图 10 所示, 2#点相对于 3#点洞腔较大且封闭性较差 (表 1), 因而在 2#点 CO_2 的扩散速度和通风程度均较 3#点强, 因此当其他条件不变时, 洞腔愈小且愈封闭, 游客产生的 CO_2 在短时间尺度内升高就愈明显, 洞穴滴水水文地球化学变化也越明显, 反之亦然。

图 10 洞穴 CO₂ 对洞内环境影响的概念模型Fig. 10 Conceptual model of the influences of CO₂ on the internal cave environment

6 结论

通过对大风洞洞穴空气环境和水化学指标连续 10 d 的监测, 运用系统分析方法对各要素进行综合分析, 主要得出以下结论:

(1) 监测期间, $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 在时间变化上呈现明显的昼夜变化和日际变化, 主要受游客数量和短时间尺度的洞穴通风效应等因素的影响。在空间变化上, 由于洞腔体积和通风程度不同, 不同监测点 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 浓度存在明显差异, 由洞内深处至洞口分别为 $3\# > 1\# > 2\#$ 。

(2) 通过对 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 和洞穴滴水水温对溶解 CO₂ 的影响的比较, 发现大风洞 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 变化幅度为 1500 mg/L, 洞穴水温变化幅度基本在 0.5 °C 以内, 表明 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 浓度变化对 CO₂ 溶解度影响比温度变化更为显著, 也证明了 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 是洞穴沉积物沉积过程的最重要驱动因素之一。

(3) 洞穴滴水水温和 $\text{PCO}_{2(\text{w})}$ 变化趋势基本相似, 表现为白昼高而夜间低, pH、SIc 和 HCO_3^- 变化大体上呈现出白昼低而夜间高的特征, EC 和 Ca^{2+} 则无明显的昼夜变化。随着旅游活动强度的增大, $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 迅速增加, 滴水水化学变化幅度也逐渐增大, 但当 CO₂ 浓度达到一定阈值时, 水化学变化幅度逐渐变小。 $\text{PCO}_{2(\text{A})}$ 的扩散和通风程度的差异, 会进一步影响洞穴滴水水化学的变化, 表现为洞穴通风程度好, 洞穴滴水水化学变化相对平稳; 但洞穴通风程度差, 使洞穴积聚大量 CO₂, 对洞穴滴水水化学变化影响显著, 也可能在一定程度上抑制洞穴沉积物的沉积。

(4) 短时间尺度洞穴人为 CO₂ 变化对洞穴水化学影响的研究, 有利于洞穴环境管理和保护, 为旅游洞穴碳循环的深入研究提供了一定的理论依据。但由于洞穴是一个极其复杂的系统, 现有的监测数据并不能完全揭示相关规律。因此洞穴环境监测研究需要分辨率更高的数据, 才可能更加逼近实际的规律。

参考文献(References)

- [1] Fairchild I J, Baker A. Speleothem Science: From Process to Past Environments. Chichester: John Wiley & Sons, 2012:

- 416.
- [2] James E W, Banner J L, Hardt B. A global model for cave ventilation and seasonal bias in speleothem paleoclimate records. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2015, 16(4): 1-12.
- [3] Peyraube N, Lastennet R, Villanueva J D, et al. Effect of diurnal and seasonal temperature variation on Cussac cave ventilation using CO₂ assessment. *Theoretical and Applied Climatology*, 2017, 129(3/4): 1045-1058.
- [4] Song L H, Wang J, Liang F Y, et al. Effect of human and natural factors on the environment of show caves. *Carsologica Sinica*, 2004, 23(2): 91-99.
- [5] Lang M, Faimon J, Pracný P, et al. A show cave management: Anthropogenic CO₂ in atmosphere of Výpustek Cave (Moravian Karst, Czech Republic). *Journal for Nature Conservation*, 2017, 35: 40-52.
- [6] Lario J, Soler V. Microclimate monitoring of Pozalagua Cave (Vizcaya, Spain): Application to management and protection of show caves. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2010, 72(3): 169-180.
- [7] Calaforra J M, Fernández-Cortés A, Sánchez-Martos F, et al. Environmental control for determining human impact and permanent visitor capacity in a potential show cave before tourist use. *Environmental Conservation*, 2003, 30(2): 160-167.
- [8] Cigna A A. An analytical study of air circulation in caves. *International Journal of Speleology*, 1968, 3(1): 41-54.
- [9] Banner J L, Guilfoyle A, James E W, et al. Seasonal variations in modern speleothem calcite growth in Central Texas USA. *Journal of Sedimentary Research*, 2007, 77: 615-622.
- [10] Wang Aoyu, Pu Junbing, Shen Licheng, et al. Natural and human factors of CO₂ concentration variations in Xueyu Cave, Chongqing. *Tropical Geography*, 2010, 30(3): 272-277. [王翱宇, 蒲俊兵, 沈立成, 等. 重庆雪玉洞 CO₂ 浓度变化的自然与人为因素探讨. *热带地理*, 2010, 30(3): 272-277.]
- [11] Faimon J, Ličbinská M, Zajíček P. Relationship between carbon dioxide in Balcarka Cave and adjacent soils in the Moravian Karst region of the Czech Republic. *International Journal of Speleology*, 2012, 41(1): 17-28.
- [12] Faimon J, Ličbinská M. Carbon dioxide in the soils and adjacent caves of the Moravian Karst. *Acta Carsologica*, 2010, 39(3): 463-475.
- [13] Faimon J, Ličbinská M, Zajíček P, et al. Partial pressures of CO₂ in epikarstic zone deduced from hydrogeochemistry of permanent drips, the Moravian Karst Czech Republic. *Acta Carsologica*, 2012, 41(1): 47-57.
- [14] Holland H D, Kirsipu T V, Huebner J S, et al. On some aspects of the chemical evolution of cave water. *Journal of Geology*, 1964, 72(1): 36-67.
- [15] Lang M, Faimon J, Ek C. A case study of anthropogenic impact on the CO₂ levels in low-volume profile of the Balcarka Cave (Moravian Karst, Czech Republic). *Acta Carsologica*, 2015, 44(1): 71-80.
- [16] Faimon J, Štelcl J, Sas D. Anthropogenic CO₂-flux into cave atmosphere and its environmental impact: A case study in the Císarská Cave (Moravian Karst, Czech Republic). *Science of the Total Environment*, 2006, 369(1-3): 231-245.
- [17] Lang M, Faimon J, Godissart J, et al. Carbon dioxide seasonality in dynamic caves: The roles of ventilation modes and advective fluxes. *Theoretical and Applied Climatology*, 2017, 129(3/4): 1355-1372.
- [18] Fernández-Cortés A, Sanchez-Moral S, Cuezva S, et al. Annual and transient signatures of gas exchange and transport in the Castañar de Ibor Cave (Spain). *International Journal of Speleology*, 2009, 38(2): 153-162.
- [19] Spötl C, Fairchild I J, Tooth A F. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(10): 2451-2468.
- [20] Faimon J, Troppová D, Baldík V, et al. Air circulation and its impact on microclimatic variables in the Císarská Cave (Moravian Karst, Czech Republic). *International Journal of Climatology*, 2012, 32(4): 599-623.
- [21] Ban Fengmei, Cai Binggui. Research on seasonal variations of the air's main environmental factors in the Shihua Cave, Beijing. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(2): 132-137. [班凤梅, 蔡炳贵. 北京石花洞空气环境主要因子季节性变化特征研究. *中国岩溶*, 2011, 30(2): 132-137.]
- [22] Cai Binggui, Shen Linmei, Zheng Wei, et al. Spatial distribution and diurnal variation in CO₂ concentration, temperature and relative humidity of the cave air: A case study from Water Cave, Benxi, Liaoning, China. *Carsologica Sinica*, 2009, 28(4): 348-354. [蔡炳贵, 沈凛梅, 郑伟, 等. 本溪水洞洞穴空气 CO₂ 浓度与温、湿度的空间分布和昼夜变化特征. *中国岩溶*, 2009, 28(4): 348-354.]
- [23] Zhang Ping, Yang Yan, Sun Zhe, et al. Comparisons between seasonal and diurnal patterns of cave air CO₂ and control factors in Jiguan Cave, Henan Province, China. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 60-69. [张萍, 杨琰, 孙喆, 等. 河南鸡冠洞 CO₂ 季节和昼夜变化特征及影响因素比较. *环境科学*, 2017, 38(1): 60-69.]

- [24] He Haibo, Tang Jing, Liu Shuhua, et al. Spatial and temporal variation of environments and influencing factors in Loufang Cave, northeast of Sichuan Province. *Tropical Geography*, 2014, 34(5): 696-703. [贺海波, 汤静, 刘淑华, 等. 川东北楼房洞洞穴环境时空变化与影响因素. *热带地理*, 2014, 34(5): 696-703.]
- [25] Tong Xiaoning, Zhou Houyun, Huang Ying, et al. Spatio-temporal variation of air CO₂ concentration in Baojinggong Cave, Guangdong, China. *Tropical Geography*, 2013, 33(4): 439-443. [童晓宁, 周厚云, 黄颖, 等. 广东英德宝晶宫 CO₂ 浓度的时空变化特征. *热带地理*, 2013, 33(4): 439-443.]
- [26] Pan Yanxi, Zhou Zhongfa, Li Po, et al. Characteristics of spatial temporal variation of air environment in tourism cave and its cause analysis: A case study of the Dafeng Cave in Suiyang County, Guizhou Province. *Carsologica Sinica*, 2016, 35(4): 425-431. [潘艳喜, 周忠发, 李坡, 等. 旅游洞穴空气环境时空变化特征及其影响因素: 以贵州省绥阳大风洞为例. *中国岩溶*, 2016, 35(4): 425-431.]
- [27] Zhou Changchun, Wang Xiaoqing, Sun Xiaoyin, et al. A test analysis of environmental changes of tourism karst caves and study on influencing factors: A case of Jiutian Cave in Yiyuan County, Shandong Province. *Tourism Tribune*, 2009, 24(2): 81-86. [周长春, 王晓青, 孙小银, 等. 旅游洞穴环境变化监测分析及其影响因素研究: 以山东沂源九天洞为例. *旅游学刊*, 2009, 24(2): 81-86.]
- [28] Song Linhua, Wei Xiaoning, Liang Fuyuan. Effect of speleo-tourism on the CO₂ content and temperature in Baiyun Cave, Lincheng, Hebei. *Carsologica Sinica*, 2003, 22(3): 230-235. [宋林华, 韦小宁, 梁福源. 河北临城白云洞洞穴旅游对洞穴 CO₂ 浓度及温度的影响. *中国岩溶*, 2003, 22(3): 230-235.]
- [29] Song Linhua, Yang Jingrong, Lin Junshu, et al. Dynamically of absorbing CO₂ in the recovering experiment of weathered speleothem in Yaolin Cave, Zhejiang, China. *Carsologica Sinica*, 1999, 18(4): 297-307. [宋林华, 杨京蓉, 林钧枢, 等. 浙江瑶琳洞风化碳酸钙景观复生试验中 CO₂ 吸收动力学研究. *中国岩溶*, 1999, 18(4): 297-307.]
- [30] Pu J B, Wang A Y, Yin J J, et al. PCO₂ variations of cave air and cave water in a subtropical cave, SW China. *Carbonates Evaporites*, 2017: 1-11.
- [31] Pracný P, Faimon J, Kabelka L, et al. Variations of carbon dioxide in the air and dripwaters of Punkva Caves (Moravian Karst, Czech Republic). *Carbonates Evaporites*, 2016, 31(4): 375-386.
- [32] Cao Mingda, Zhou Zhongfa, Zhang Jie, et al. Effects of partial pressure of CO₂ of water/gas on hydrochemical process of cave water: a case study indolomite cave system of shuanghe cave in Guizhou province. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(3): 54-60. [曹明达, 周忠发, 张结, 等. 白云岩洞穴系统中水—气 CO₂ 分压对洞穴水文化学过程的影响: 以贵州双河洞为例. *环境科学与技术*, 2017, 40(3): 54-60.]
- [33] Wang X X, Wu Y H, Shen L C. Influences of air CO₂ on hydrochemistry of drip water and implications for paleoclimate study in a stream-developed cave, SW China. *Acta Geochimica*, 2016, 35(2): 172-183.
- [34] Pu J B, Yuan D X, Zhao H P, et al. Hydrochemical and PCO₂ variations of a cave stream in a subtropical karst area, Chongqing, SW China: Piston effects, dilution effects, soil CO₂ and buffer effects. *Environmental Earth Science*, 2014, 71(9): 4039-4049.
- [35] Wong C I, Banner J L, Musgrove M. Seasonal dripwater Mg/Ca and Sr/Ca variations driven by cave ventilation: Implications for and modeling of speleothem paleoclimate records. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(12): 3514-3529.
- [36] Baldini J U L, Mc Dermot F, Hoffmann D L, et al. Very high-frequency and seasonal cave atmosphere PCO₂ variability: Implications for stalagmite growth and oxygen isotope-based paleoclimaterecords. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 272(1/2): 118-129.
- [37] Deininger M, Fohlmeister J, Scholz D, et al. Isotope disequilibrium effects: The influence of evaporation and ventilation effects on the carbon and oxygen isotope composition of speleothems: A model approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 96(11): 57-79.
- [38] White W B. *Geomorphology and Hydrology of Karst Terrains*. New York: Oxford University Press, 1988.
- [39] Milanolo S, Gabrovšek F. Analysis of carbon dioxide variations in the atmosphere of Srednja Bijamarska Cave: Bosna and Herzegovina. *Boundary-Layer Meteorology*, 2009, 131(3): 479-493.
- [40] Liñán C, Vadillo I, Carrasco F. Carbon dioxide concentration in air within the Nerja Cave (Malaga, andalusia, Spain). *International Journal of Speleology*, 2008, 37(2): 99-106.
- [41] Chen Jiangeng, Zhang Yingjun. Formation and development of Shuanghe Cave System, Suiyang, Guizhou. *Carsologica Sinica*, 1994, 13(3): 247-255. [陈建庚, 张英骏. 贵州绥阳双河洞系的发育与成因探讨. *中国岩溶*, 1994, 13(3): 247-255.]

- [42] Li Po, He Wei, Qian Zhi, et al. Shuanghe Cave Geopark Research. Guiyang: Guizhou People's Publishing House, 2008: 58-101. [李坡, 贺卫, 钱治, 等. 双河洞地质公园研究. 贵阳: 贵州人民出版社, 2008: 58-101.]
- [43] Sánchez-Cañete E P, Serrano-Ortiz P, Domingo F, et al. Cave ventilation is influenced by variations in the CO₂-dependent virtual temperature. *International Journal of Speleology*, 2013, 42(1): 1-8.
- [44] Milanolo S, Gabrovšek F. Estimation of carbon dioxide flux degassing from percolating waters in a karst cave: Case study from Bijambare Cave, Bosnia and Herzegovina. *Chemie der Erde*, 2015, 75(4): 465-474.
- [45] Chen Lin, Huang Jiayi, Liu Shuhua, et al. Spatial and temporal variation of environments of Baojinggong Cave, Guangdong Province, China and its influencing factors. *Earth and Environment*, 2017, 45(2): 164-170. [陈琳, 黄嘉仪, 刘淑华, 等. 广东英德宝晶宫洞穴微环境时空变化特征及其主要影响因素探究. *地球与环境*, 2017, 45(2): 164-170.]
- [46] Benavente J, Vadillo I, Liñan C, et al. Ventilation effects in a karstic show cave and in its vadose environment, Nerja, southern Spain. *Carbonates Evaporites*, 2011, 26(1): 11-17.
- [47] 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. *Chemical Geology*, 2015, 402: 111-124.
- [48] Ridley H E, Pruffer K M, Walczak I W, et al. High-resolution monitoring of Yok Balum Cave, Belize: An investigation of seasonal ventilation regimes and the atmospheric and drip-flow response to a local earthquake. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2015, 77(3): 183-199.
- [49] Cowan B D, Osborne M C, Banner J L, et al. Temporal variability of cave-air CO₂ in central Texas. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2013, 75(1): 38-50.
- [50] Matthey D P, Atkinson T C, Barker J A, et al. Carbon dioxide, ground air and carbon cycling in Gibraltar karst. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 184: 88-113.
- [51] Baldini J U L, Baldini L M, McDermott F, et al. Carbon dioxide sources, sinks, and spatial variability in shallow temperate zone caves: Evidence from Ballynamintra Cave, Ireland. *Journal of Cave and Karst Studies*, 2006, 68(1): 4-11.
- [52] Vieten R, Winter A, Warken S F, et al. Seasonal temperature variations controlling cave ventilation processes in Cueva Larga, Puerto Rico. *International Journal of Speleology*, 2016, 45(3): 259-273.
- [53] Wang Jing, Song Linhua, Xiang Changguo, et al. The impact of the soil CO₂ concentration under different types of vegetation on landscape in caves. *Geographical Research*, 2004, 23(1): 71-77. [王静, 宋林华, 向昌国, 等. 不同植被类型覆盖下土壤 CO₂ 浓度对洞穴景观的影响. *地理研究*, 2004, 23(1): 71-77.]
- [54] Wang Jing. The effect of tourist activities on the speleothems and conservation strategy in the show caves. *Resources Science*, 2006, 28(5): 140-144. [王静. 旅游活动对溶洞碳酸钙沉积景观影响及保护性研究. *资源科学*, 2006, 28(5): 140-144.]
- [55] Ford D, Williams P. *Karst Geomorphology and Hydrology*. London: Unwin Hyman, 1989: 50-95.
- [56] Boch R, Spötl C, Risia S. Origin and palaeoenvironmental significance of lamination in stalagmites from Katerloch Cave, Austria. *Sedimentology*, 2011, 58(2): 508-531.

Variation of CO₂ and its response to the drip hydrogeochemistry in caves under the short-time high-strength tourism activities

ZHANG Jie^{1,2}, ZHOU Zhongfa^{1,2}, WANG Yanlin^{1,3}, PAN Yanxi^{1,3},

XUE Bingqing^{1,3}, ZHANG Haotian^{1,2}, TIAN Zhonghui^{1,2}

(1. School of Karst Science/College of Geography and Environmental Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. The State Key Laboratory Incubation Base for Karst Mountain Ecology Environment of Guizhou Province, Guiyang 550001, China; 3. State Engineering Technology Center of Karst Rock Desertification Rehabilitation, Guiyang 550001, China)

Abstract: The presence of CO₂ in the caves affected by intense tourism activities has a significant impact on the drip hydrogeochemistry and sedimentation. In this investigation, a continuous monitoring on the indexes such as CO₂, temperature, relative humidity, tourist number and drip hydrochemistry was conducted in Guizhou Suiyang Dafeng Cave from 30 September 2017 to 9 October 2017. Following the collection of data, different methods were applied systematically to analyze a number of elements comprehensively. The observed results show that, under the influence of factors such as tourist number and ventilation effect of cave, the partial pressure of CO₂ in the cave (PCO_{2(A)}) presented obvious diurnal and interdiurnal variations in the time sequence, and showed a higher value in daytime whereas a lower value at nighttime, and also a higher value on days with many tourists and a lower value on days with few tourists. In space variation, due to different ventilation degrees and cavity volumes, the PCO_{2(A)} of different monitoring points had obvious differences, from the deep cave to the entrance of cave as 3# (Magical Spring and Dewdrop) > 1# (Time Tunnel) > 2# (Legendary Luminous Pearl). Through the comparison of PCO_{2(A)} and drip temperature, the former had more significant influence on the solubility of CO₂ than the latter did. Moreover, the drip temperature and drip partial pressure of CO₂ (PCO_{2(W)}) of cave generally had the same trend of variation with that of PCO_{2(A)}, and also presented obvious diurnal and interdiurnal variations. The pH, SI_c, and HCO₃⁻ generally had a trend of variation in the opposite way to that of PCO_{2(A)}, EC and Ca²⁺ had no obvious diurnal variation but certain interdiurnal variation. With an increase in the strength of tourism activities, the variation amplitude of drip hydrochemistry gradually increased. Furthermore, the differences in the factors such as cavity structure, size and closeness caused differences in the diffusion speed of PCO_{2(A)} and cave ventilation degree, and further influenced the hydrochemistry of the constituents of cave drip and sedimentation conditions of cave. Overall, this study will have a significant impact on the research on protection and management of cave environment as well as its karst cave carbon cycle.

Keywords: anthropogenic CO₂; short-time scale; high intensity tourism activity; cave drip water; hydrogeochemistry; Dafeng Cave