

文章编号: 1008 - 2786 - (2017)6 - 799 - 09

DOI: 10. 16089/j. cnki. 1008 - 2786. 000280

贵州石漠化地区降雨期间洞穴滴水的元素变化特征 ——以石将军洞为例

李 渊, 刘子琦, 吕小溪, 曹 洋

(贵州师范大学喀斯特研究院 国家喀斯特石漠化防治工程技术研究中心, 贵阳 550001)

摘 要: 探明洞穴岩溶水的运移机制与滴水元素的成分来源, 是利用沉积物元素反演古环境研究的前提。本研究对贵州安顺地区的石将军洞上覆土壤、基岩样品中的 Ca、Mg、Sr、Ba 元素进行分析, 以及对洞穴中 3 个滴水点的元素进行了降雨响应监测, 分析了洞穴滴水的降雨响应特征及其元素的成分来源。结果表明: 受地表石漠化发育影响, 石将军洞滴水对大气降雨响应时间较快, 且各离子浓度随降雨响应相应升高; 3 个滴水点在降雨响应中的水动力作用类型与元素的时空变化差异较大, 体现出每个滴水点的元素来源差异; 滴水在降雨响应中的 Ba、Sr 元素主要来源于基岩, Ca、Mg 元素来源受制于滴水点上覆土壤的发育程度, 土壤层越厚, 滴水 Ca、Mg 元素受到土壤的贡献越多, 土壤层越薄, 滴水 Ca、Mg 元素受到基岩的贡献越多。洞穴滴水的降雨响应研究为利用沉积物反演石漠化环境演变过程提供了重要的科学依据。

关键词: 滴水; 元素; 降雨响应; 石漠化

中图分类号: P595

文献标志码: A

中国南方喀斯特地区因脆弱的生态环境和复杂的人地系统矛盾, 造成一系列严重的生态环境和社会经济问题, 其中, 最突出的是石漠化问题^[1-2]。近年来, 石漠化治理工作已成为西南地区可持续发展与生态文明建设中的战略重点。“十三五”期间国家对“典型脆弱生态修复与保护研究”重点专项课题给予了支持, 新一轮的石漠化治理工作已拉开帷幕。

环境监测是评价石漠化治理成效的重要依据。现有文献仅在石漠化地表环境监测方面的关注较多^[3-5], 而地下环境监测的报道相对鲜见。喀斯特石漠化地区具有独特的二元水文结构, 地下洞穴滴水携带了丰富的气候与生态环境信息, 在指示地表

生态环境变迁方面, 有其独到的优势^[6-9]。以往, 学者利用洞穴滴水中的元素指标旨在反映环境气候信息, 以辅助利用沉积物反演古气候环境研究^[10-14], 而利用滴水元素探寻地表环境信息与其成分来源的研究少见报道。洞穴沉积物具有沉积因素复杂、时间尺度长等特征, 致使其环境替代指标的记录信息会存较大的误差, 从而在反映环境变化过程中存在多解性^[9]; 因此, 探明岩溶水的运移机制与滴水元素的成分来源, 是提高沉积物元素指示气候环境信息准确性的前提。石漠化地区洞穴上覆地表土壤层薄且岩石裂隙发育, 导致降水在洞穴上覆顶板中的滞留与运移时间短, 给予洞穴滴水短时间尺度降雨响应研究的可行性, 便于从水文动力和地球化学特

收稿日期 (Received date): 2016 - 02 - 27; **改回日期** (Accepted date): 2016 - 09 - 07

基金项目 (Foundation item): 国家自然科学基金项目 (41761104); 贵州省科技计划课题 (黔科合社 G 字[2012]4008); 贵州省研究生教育创新计划项目 (黔教研合 GZS 字[2016]04 号) [National Natural Science Foundation of China (41761104), Science and Technology Planning Project of Guizhou Province (Grant No. 2012 - 4008) and Innovation Program for Postgraduate Education of Guizhou Province (No. 2016 - 04).]

作者简介 (Biography): 李渊 (1990 -), 男, 博士研究生, 研究方向为喀斯特洞穴及石漠化环境监测 [Li Yuan (1990 -), male, Ph. D candidate, research on karst cave and environmental monitoring of rocky desertification.] E-mail: liyuan7pro@163. com

* **通信作者** (Corresponding author): 刘子琦 (1979 -), 女, 博士, 副教授, 主要从事石漠化治理及古环境重建研究 [Liu Ziqi (1979 -), female, Ph. D, associate professor, mian field; Rocky desertification treatment and paleoenvironmental reconstruction.] E-mail: 124294329@qq. com

征中探寻地表环境信息。基于以上认识,本文通过分析石漠化地区降雨、土壤、基岩的元素特征,对3个洞穴滴水点进行降雨响应监测,探讨每个滴水点元素指标的降雨响应变化规律以及元素成分来源,为石漠化地下监测以及解释石漠化演化机理提供科学依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

石将军洞(106°03'54" E、26°17'03" N)位于贵州省安顺市西秀区七眼桥镇,发育于三叠系中上统中厚层灰质白云岩。该地区处于亚热带季风性气候区,平均气温 15℃,雨季为 5—10 月,年均降雨量 1350 mm。洞穴长度约 500 m。洞口海拔 1360 m,洞内湿度年平均为 85%。由于洞穴发育早期受到地下水侵蚀的影响,形成较多的水平方向洞道。洞穴上覆土壤贫瘠,土被覆盖率仅约 30%,多数土壤从岩石裂隙渗入洞穴内部;上覆植被主要以灌木、荒草为主,岩石裸露约为 50%,现属于中度石漠化等级^[15]。

1.2 样品监测与采样

本次降雨响应监测选于 2015-05-08 至 2015-05-10。为准确研究石将军洞降雨期间洞穴滴水的元素响应特征,分别对洞穴上覆土壤与基岩进行采样分析(由于石漠化地表土壤层较薄,故无法收集土壤水),以及对降雨与滴水进行现场监测与采样。雨水:将定制的集雨筒用纯水清洗干净,加入 2 cm 高度的液体石蜡并在颈部加盖漏斗(防止雨水蒸发),在降雨前放置研究区附近采集雨水样品;洞穴滴水:基于前期石将军洞滴水点滴率的监测基础^[15],根据滴率的季节性降雨响应变化特征对滴水点进行筛选,选取 3 个滴水点(图 1),每隔 6 小时进行一次监测与采样(据水化学分析测试所需量)。现场采集后的水样品用量筒测量其液体量,其精度为 1 mL;同时使用美国 HACH 公司生产的 HQ40d 多参数水质分析仪测试水样品的电导率(EC),其测量精度分别为 $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。用事先润洗好的 50 ml 聚乙烯瓶采集雨水与洞穴滴水样品,并加入 1:1 HNO_3 酸化至 $\text{pH} < 2$ 。土壤:对洞内滴水监测点准确定位后,将洞穴平面图与洞穴上覆地表遥感影像叠加,分析其滴水监测点所对应的上覆地表土壤点范围,选择土壤采样点 3 处(S1~S3),以 0~5 cm、5~10 cm、10~20 cm 采集土壤剖面样品;基岩:采集

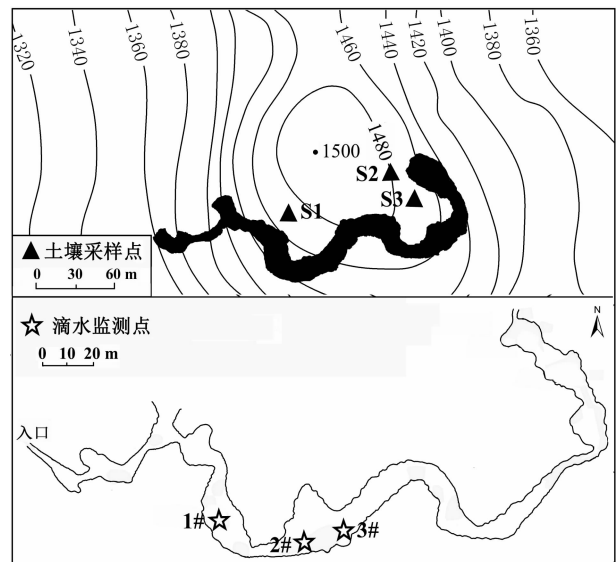


图 1 洞穴采样点示意图

Fig. 1 Sample sites of the Shijiangjun cave

滴水监测点上方岩石样品 2 个。

1.3 样品测试分析

土壤、基岩样品前处理:样品带回实验室自然风干后研磨,过 100 目筛。称取 0.5 g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,用蒸馏水润湿,加入 10 mL 氯化氢,置于防腐电热板上面加热;蒸发至约剩 5 mL 时加入 15 mL 硝酸,过后继续加热蒸至近粘稠状;然后加入 10 mL 氢氟酸并继续加热消解,并轻摇坩埚;最后加入 5 mL 高氯酸,加热至白烟冒尽,直至呈白色或淡黄色的粘稠物;冷却后,稀释定容至 50 mL 的容量瓶中。处理方法参考鲁如坤编制的《土壤农业化学分析方法》^[16]。

样品前处理完备后,送至西南大学地球化学与同位素实验室分析样品中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 浓度,使用美国 Perkin—Elmer 公司生产的 Optima—2100DV (ICP—OES) 测试,检测精度为 1 ppb,相对标准偏差 $< 2\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 洞穴上覆土壤、基岩元素分布特征

石将军洞上覆的 3 个土壤剖面土壤剖面 Ca 元素分布范围介于 $6317 \sim 10\,332 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;Mg 元素分布范围介于 $9555 \sim 10\,942 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;Ba 元素分布范围介于 $229 \sim 275 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;Sr 元素分布范围介于 $66 \sim 73 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (表 1)。土壤剖面 Ca、Mg、Sr、Ba 元素呈现出较为明显的分布差异:Ca 元素分布表现出

在淋溶层(A层)随深度的增加而减少,Mg的分布则不均匀,Ba、Sr的分布较均匀。一方面是因为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在土壤中的吸附能力较弱,而 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 在土壤中的吸附性较强^[17];另一方面由于石漠化土壤层薄会受到母岩风化的影响,含有一定的碳酸盐碎屑矿物,这些矿物中Ca、Mg含量较高,Ba、Sr含量较低(表1),从而会影响土壤中Ca、Mg的含量分布。

由表1可知,石将军洞上覆土壤Mg/Ca均值(1.25)>基岩Mg/Ca均值(0.48),由此推测,在风化成壤过程中淋溶层(A层)易风化的方解石被大气降水所淋溶流失,致使土壤中残留过多的白云石,导致土壤中的Ca含量低、Mg含量高^[11],且在沉积层(B层)接触基岩的地方较为明显;基岩的Ba/Ca均值(0.1)远小于土壤的Ba/Ca均值(30.48),原因是 Ba^{2+} 的离子半径大很难与碳酸盐矿物中的 Ca^{2+} 发生类质同象作用,在基岩中含量较低,同时 Ba^{2+} 受到土壤中有机的强烈吸附^[17],致使土壤中赋存较多的 Ba^{2+} ;土壤Sr/Ca均值(8.37)>基岩Sr/Ca均值(0.62),一方面是因为Ca的离子电位比Sr大,易迁移,在土壤中含量较少,另一方面是因为黏土矿物对 Sr^{2+} 的吸附性较强^[17];土壤Mg/Sr均值(150)<基岩Mg/Sr均值(824),主要因为Mg元素在土壤中易受到降水的淋溶流失^[18-19],同时白云岩中Mg

元素含量较高。

从整体上讨论,由于石漠化地表土壤发育的特殊性,石将军洞上覆土壤剖面缺少母质层(C层),且沉积层(B层)会受到淋溶作用的影响,因而土壤剖面上元素分布的渐变性与沉积作用不明显。这与蒋忠诚^[20]对广西石漠化地区土壤的研究结论一致。

2.2 降雨期间滴水元素的变化特征

2.2.1 降雨响应变化特征

监测期间共有两次降雨:第一场降雨从2015年5月8日04:27开始至05:36结束,持续69 min,降雨量为28.5 mm;第二场降雨从5月9日17:32开始至18:56结束,持续84 min,降雨量为5 mm。之前有学者对石将军洞洞穴滴水进行过示踪研究^[21],结果表明石将军洞滴水对大气降雨的响应时间较快,且降水在洞穴上覆顶板内的运移速度较快。从本次监测结果中看出(图2):1#滴水点的滴量在第一场降雨后出现升高现象,并在12 h后出现峰值,电导率呈现出逐渐升高的趋势,直到5月10日12:00之后回落;2#滴水点的滴量在两次降雨后均明显表现出短时间内升高,之后便迅速回落的现象,且电导率也表现出这种规律;3#滴水点的滴量变化在第一场降雨有明显的升高现象,电导率变化表现的较为平稳。

表1 石将军洞上覆土壤与基岩元素组成

Table 1 Elemental concentrations of cave overlying soil and bedrock in the Shijiangjun cave

类型	样品编号	Ca/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Mg/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ba/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Sr/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Mg/Ca	Sr/Ca	Ba/Ca	Mg/Sr
土壤	S1(0~5cm)	8542	9835	239	66	1.15	7.73	27.99	149
	S1(5~10cm)	7125	9555	230	67	1.34	9.40	32.28	142
	S1(10~20cm)	6317	9749	229	66	1.54	10.45	36.26	147
	S2(0~5cm)	8886	10295	276	73	1.16	8.22	31.06	141
	S2(5~10cm)	7433	10859	245	68	1.46	9.15	32.95	160
	S2(10~20cm)	7483	10942	259	71	1.46	9.49	34.61	154
	S3(0~5cm)	10332	10686	266	68	1.03	6.78	25.74	157
	S3(5~10cm)	10214	10030	260	70	1.00	7.00	26.00	143
	S3(10~20cm)	9651	10825	265	69	1.12	7.15	27.46	157
	均值	8843	10308	252	69	1.25	8.37	30.48	150
基岩	B1	206943	99303	32	162	0.47	0.78	0.15	613
	B2	183307	87904	10	85	0.48	0.46	0.05	1034
	均值	195125	93604	21	124	0.48	0.62	0.10	824

注:Sr/Ca与Ba/Ca的比值均 $\times 10^3$ 。

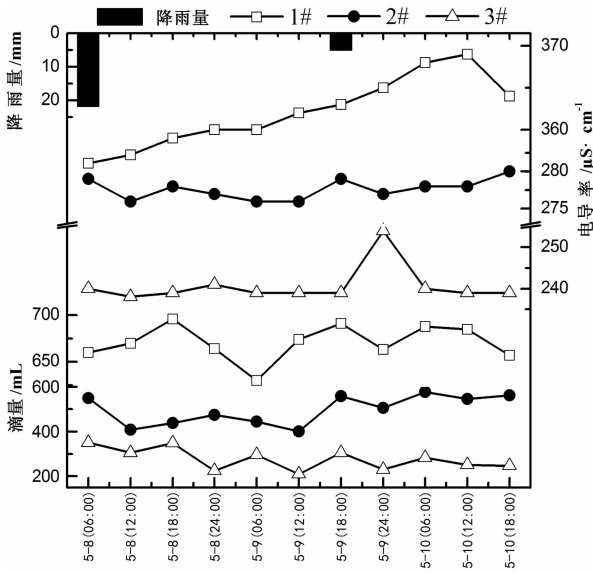


图2 石将军洞滴水降雨响应变化

Fig. 2 Variation of rainfall response of dripwaters in the Shijiangjun cave

1#、2#、3#滴水点的滴量与电导率的均值差异较大,滴量均值分别为670.73、497.27和277.47 mL,电导率均值分别为362.09、277.64和240.64 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;从滴量与电导率变化范围显示(图3),滴量

2#>3#>1#;电导率1#>2#>3#。另外,滴水点Mg/Ca与Sr/Ca比值的相关性均呈负相关关系(图4),Robert等^[22]认为这种负相关反映了岩溶水在非饱和带中的滞留时间较短,由此看出从滴水的滞留时间比较1#>3#>2#,这印证了2#滴水点的连通性最好,3#的连通性较好,1#的连通性较差。综上推测,1#上覆顶板较厚,滴水受到“活塞作用”影响导致溶解的元素离子逐渐增多,且降雨响应的滞后性较强,属滞后响应型滴水点;2#的降雨响应较快,降雨在洞顶溶解的元素离子较少,滴水点的连通性较好,属快速响应型滴水点;3#上覆顶板较薄,降雨在洞顶溶解的元素离子较少,降雨响应较快,属快速响应型滴水点。

2.2.2 滴水元素变化特征

滴水中的元素主要来源于降雨对洞顶上覆土壤与基岩的淋溶溶解作用而产生的。降雨促使喀斯特作用增强,进而滴水中溶解的元素离子浓度相应升高^[23]。据潘根兴^[24]研究指出,土壤中 Ca^{2+} 迁移过程包括两个阶段:第一阶段为快速淋滤阶段,第二阶段为缓慢交换释放阶段。因石将军洞上覆土壤较薄,降水通过土壤对 Ca^{2+} 的淋溶作用只进行到第一阶段,便进入基岩继续进行水岩作用。Tatar等^[25]

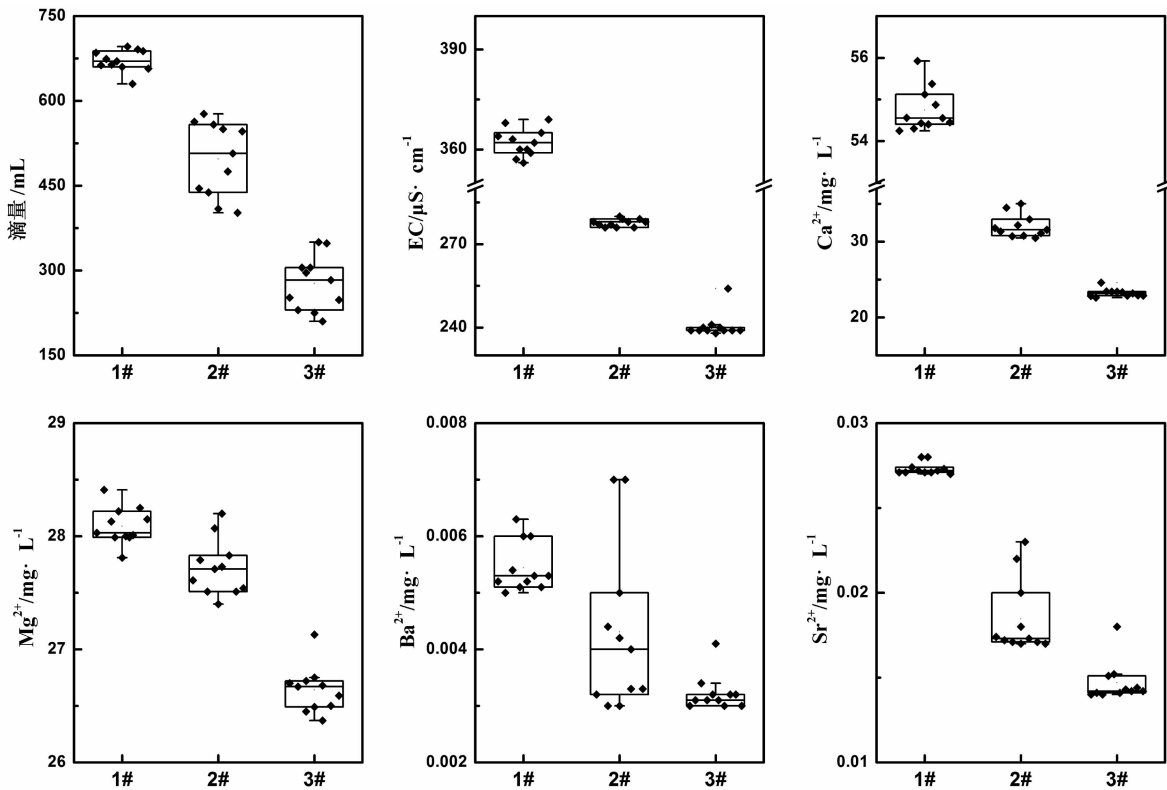


图3 石将军洞滴水指标变化范围

Fig. 3 Variation ranges of drip indicators in the Shijiangjun cave

的研究发现,土壤中的 Mg^{2+} 在雨季初期以优先流方式入渗,导致滴水中的 Mg^{2+} 浓度升高。前文提到,土壤对 Ba、Sr 元素的的吸附性较强,王明达等^[26]通过地球化学二元计算模型,探讨了灰质白云岩地区土壤与基岩对洞穴滴水元素组成的贡献,认为滴水中 Ba 元素的土壤、围岩来源之比为 15:85, Sr 元素的土壤、围岩来源之比为 24:76;因而在地表土壤较为贫瘠的石漠化条件下,滴水中的 Ba、Sr 元素主要来源于基岩。

由表 2 得知,滴水点 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度均值分别为 1#(54.75、28.09、0.0053 和 0.0272 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);2#(32.03、27.72、0.0042 和 0.0184 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);3#(23.22、26.64、0.0033、0.0146 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),各元素浓度均值都表现为 1#>2#>3#。滴水点 Ca^{2+} 的变化范围(图 3)对比为 1#>2#>3#, Mg^{2+} 为 2#>3#>1#, Ba^{2+} 为 2#>1#>3#, Sr^{2+} 为 2#>3#>1#。

图 5 所示:1#滴水点的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度在第一场降雨 12 h 后以及第二场降雨 12 h 后有升高现象,但不明显, Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度在第一场降雨 30 h 后出现增长趋势,并且持续了 12 h 后回落;初步推测,1#滴水点中主要 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的贡献最突出, Ba^{2+} 与 Sr^{2+} 的贡献相对较少;同时1#滴水点的电导率与

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 之间的相关较好(表 3),证明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对滴水化学组成的贡献率较大。综上分析推测,1#滴水点上覆顶板较厚,元素的主要来源可能为上覆土壤,保水性较强,对降雨响应较慢;降雨在土壤层中淋溶的 Ca、Mg 离子较多,受到“活塞作用”影响元素浓度表现为滞后升高,使滴水受到的水—岩作用表现相对较弱。

2#滴水点 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 浓度都在每场降雨后均出现迅速突增的现象,6 h 后便回落平稳,尤其是 Ba^{2+} 表现的最明显(图 5);从图 3 中 2#滴水点各元素的变化范围分析 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 的贡献较为明显;同时从表 3 中得知,2#滴水点 Ca、Ba、Sr 之间的相关系数(R)均达到 0.945 以上,说明这 3 种元素在降雨响应下有着共同的来源,并且 Ba、Sr 的贡献最显著;上文提到,滴水中的 Ba、Sr 元素主要来源于基岩,因而推测 2#滴水元素受到水—岩作用较为明显。综上分析,2#滴水点在洞顶溶解的元素离子较少且降雨响应较快,滴水点的连通性较好,推测上覆地表土壤层极度贫瘠;另外,2#滴水点 Mg/Ca 与 Ca 之间的相关系数($R = -0.98$)表现的极为显著(图 6),说明滴水的 Mg/Ca 比值均随 Ca^{2+} 含量的下降而增大,即水在基岩裂隙的运移过程中随着 CO_2 的

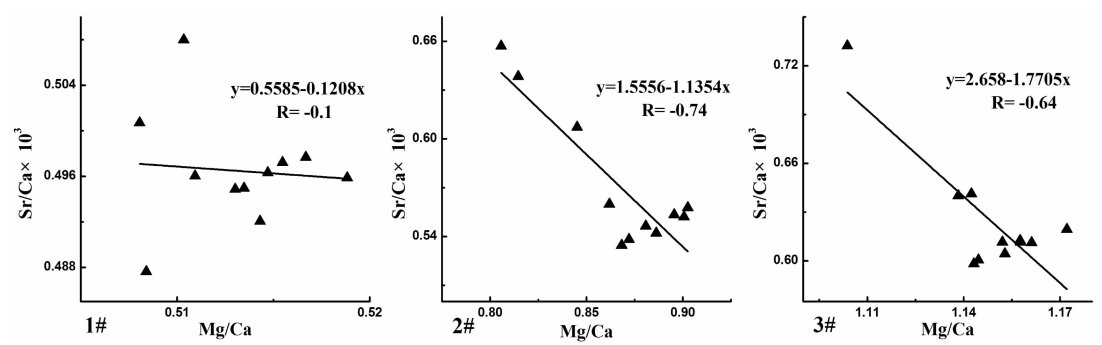


图 4 石将军洞滴水 Mg/Ca 与 Sr/Ca 的相关性
Fig. 4 Correlation of Mg/Ca and Sr/Ca in dripwaters in the Shijiangjun cave

表 2 石将军洞滴水离子浓度									
Table 2 Ionic concentrations of cavedrips in the Shijiangjun cave									
类型	样品编号	$\text{Ca}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Mg}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Ba}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Sr}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Mg/Ca	Sr/Ca	Ba/Ca	Mg/Sr
降水	R1	8.52	0.83	0.0372	0.0285	0.10	3.52	4.70	28
	1#	54.75	28.09	0.0053	0.0272	0.51	0.50	0.10	1033
滴水	2#	32.03	27.72	0.0042	0.0184	0.86	0.57	0.13	1507
	3#	23.22	26.64	0.0033	0.0146	1.14	0.63	0.14	1825
	均值	36.67	27.48	0.0043	0.0201	0.84	0.57	0.12	1455

注: Sr/Ca 与 Ba/Ca 的比值均 $\times 10^3$ 。

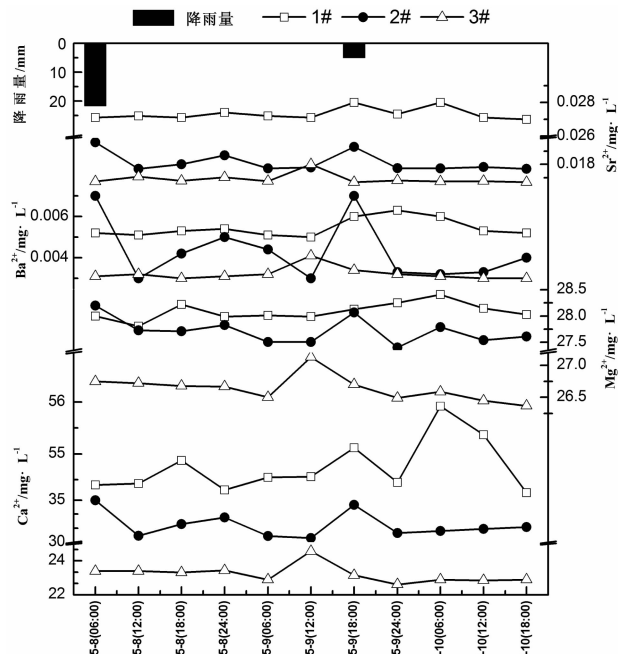


图5 石将军洞滴水元素的降雨响应变化
Fig.5 Elemental Variation of rainfall response
on dripwaters in the Shijiangjun cave

溢出中发生了方解石沉淀作用,使 Ca^{2+} 浓度降低,这与周运超等人^[27-28]的研究结果一致;再次证明滴水在基岩裂隙中受到的水-岩作用较为明显,滴水元素主要继承了基岩的元素特性。

3#滴水点 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 浓度同时在这场降雨 24 h 后出现过一次峰值,之后逐渐回落(图5)。3#滴水点 Mg^{2+} 的贡献最明显(图3、表2),但 Ca^{2+} 浓度较低;滴水中 Ca 与 Mg 之间的相关性较为显著($R=0.942$)(表3),推测滴水受到了上覆土壤的淋浴作用。另外,3#滴水 Mg/Ca 与 Ca 之间相关系数($R=-0.97$)极为显著(图6),说明滴水在基岩裂隙中发生了方解石沉淀作用;同时发现滴水中 Ba 与 Sr 之间的相关性较好($R=0.873$)(表3),

表3 滴水元素的相关性

Table.3 Correlation of dripwater elements

滴水点	电导率	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}
1#	电导率	1.000			
	Ca^{2+}	0.656 *	1.000		
	Mg^{2+}	0.677 *	0.730 *	1.000	
	Ba^{2+}	0.495	0.510	0.682 *	1
	Sr^{2+}	0.401	0.729 *	0.545	0.770 ** 1.000
2#	电导率	1.000			
	Ca^{2+}	0.641 *	1.000		
	Mg^{2+}	0.487	0.894 **	1.000	
	Ba^{2+}	0.512	0.945 **	0.855 **	1.000
	Sr^{2+}	0.439	0.965 **	0.900 **	0.963 ** 1.000
3#	电导率	1.000			
	Ca^{2+}	-0.384	1.000		
	Mg^{2+}	-0.242	0.942 **	1.000	
	Ba^{2+}	-0.051	0.794 **	0.818 **	1.000
	Sr^{2+}	-0.099	0.887 **	0.823 **	0.873 ** 1000

注: * 和 ** 分别表示变量在 0.05 和 0.01 水平(双侧)上的相关性。

说明滴水受到水-岩石作用影响较为显著。因而推测 3#滴水元素相继受到水-土-一岩作用的影响,而水-岩作用相对显著。

2.3 石漠化环境效应对洞穴滴水元素的影响

Zhou 等^[21]利用 NaCl 对贵州 4 个洞穴的滴水进行了示踪实验,发现洞穴上覆环境(土壤发育、植被覆盖)与基岩裂隙程度是影响滴水对大气降雨响应的主要因素。石将军洞上覆地表石漠化较为严重,岩石裸露率高、地表植被覆盖率低且土壤贫瘠。长期受到地表风化作用与降雨水蚀作用的双重影响,致使地表土壤与裸露基岩直接受到降雨的冲蚀与溅蚀,导致土壤结构遭到破坏(吸水膨胀瓦解、孔隙度增大),溶沟、裂隙不断发育,基岩节理与岩溶裂隙管道扩大蔓延。这种地表条件加强了雨水入渗基岩

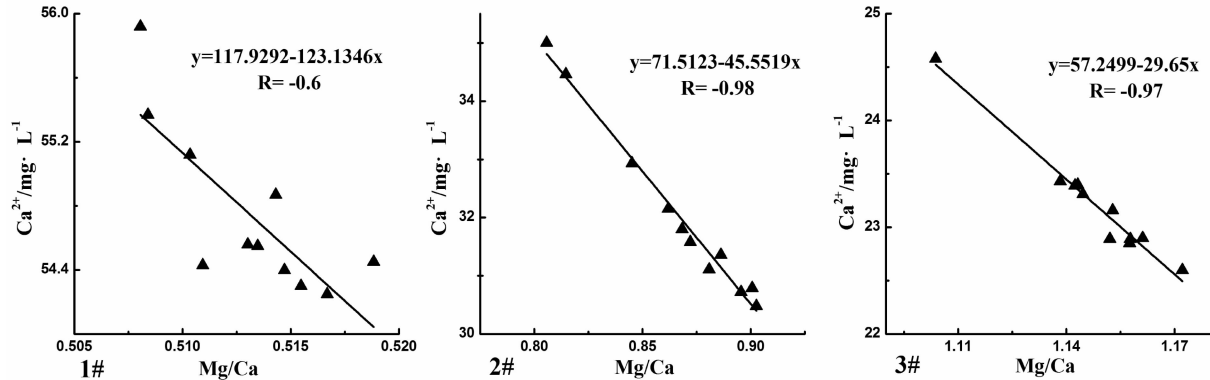


图6 石将军洞滴水 Mg/Ca 与 Ca 的相关性
Fig.6 Correlation of Mg/Ca and Ca in dripwaters in the Shijiangjun cave

裂隙的能力,降水在入渗过程中优先选择裂隙管道部位进行渗流,滴水的水流类型主要为优先流、基质流,造成岩溶水在洞穴顶板的运移时间较短,水流路径的连通性强,对大气降雨的响应较快。本研究所监测的3个滴水点均表现出此特征。

李渊等认为地表石漠化程度越严重,洞穴滴水对大气降雨的响应越敏感,滴水元素受到上覆基岩的贡献比例越大^[29-30]。本次研究表明,由于石将军洞上覆土壤贫瘠,导致降雨在土壤层滞留时间短,而在基岩中的运移时间相对更长,水—岩作用显著,岩溶水中CO₂在基岩裂隙中易脱气产生方解石沉淀作用,导致滴水的地球化学特征受到洞顶基岩的贡献程度较大。但由于降雨在洞顶中运移的路径、滞留时间、水—土—岩作用与水动力过程存在一定差异,导致水运移过程中发生的水化学作用类型以及各滴水点的元素对降雨响应的时空变化差异显著。

3 结论

(1) 石将军洞洞穴滴水受地表石漠化发育的影响,表现出对大气降雨响应时间快,滴水点的连通性强。降雨致使石将军洞滴水点上覆的水—土—岩作用增强,导致滴水中溶解的元素离子浓度随降雨响应相应升高。洞穴滴水中Ba、Sr元素主要来源于基岩;Ca、Mg元素来源受制于滴水点上覆土壤的发育程度,土壤层越厚,滴水Ca、Mg元素受到土壤的贡献越多,土壤层越薄,滴水Ca、Mg元素受到基岩的贡献越多。

(2) 因石将军洞各滴水点上覆的土壤发育程度、基岩裂隙管道、渗流路径、溶蚀速率、水—土—岩作用的差异,导致各滴水点在降雨响应中的水动力作用类型与滴水元素的时空变化差异较大,进而体现出每个滴水点的元素来源具有明显差异。

参考文献 (References)

[1] 袁道先. 我国岩溶资源环境领域的创新问题[J]. 中国岩溶, 2015, **34**(2): 98–100 [YUAN Daoxian. Scientific innovation in karst resources and environment research field of China [J]. Carsologica Sinica, 2015, **34**(2): 98–100]

[2] 熊康宁, 池永宽. 中国南方喀斯特生态系统面临的问题及对策[J]. 生态经济, 2015, **31**(1): 23–30 [XIONG Kangning, CHI Yongkuan. The problems in southern China karst ecosystem in southern of China and its countermeasures [J]. Ecological Economy, 2015, **31**(1): 23–30]

[3] 张磊, 王嘉学, 刘保强, 等. 喀斯特山原红壤退化过程中土壤表层团聚体变化规律[J]. 山地学报, 2015, **33**(1): 8–15

[ZHANG Lei, WANG Jiaxue, LIU Baoqiang, et al. The variation of surface soil aggregates in the degradation process of the mountain red earth zone karst [J]. Mountain Research, 2015, **33**(1): 8–15]

[4] 高翔, 蔡雄飞, 王济, 等. 喀斯特小流域分布式土壤侵蚀估算模型[J]. 山地学报, 2013, **31**(5): 542–547 [GAO Xiang, CAI Xiongfei, WANG Ji, et al. Distributed soil erosion estimation model for small watershed in karst area [J]. Mountain Research, 2013, **31**(5): 542–547]

[5] 范文娟, 容丽, 张振球. 喀斯特峡谷型流域主要生态系统的碳分布——以晴隆孟寨流域为例[J]. 山地学报, 2015, **33**(4): 457–464 [FAN Wenjuan, RONG Li, ZHANG Zhenqiu. Carbon distribution of main vegetation types of Mengzhai watershed in south china karst canyon area [J]. Mountain Research, 2015, **33**(4): 457–464]

[6] WONG C I, BANNER J L, MUSGROVE M L. Seasonal dripwater Mg/Ca and Sr/Ca variations driven by cave ventilation: Implications for and modeling of speleothem paleoclimate records [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, **75**(12): 3514–3529

[7] 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]

[8] 沈蔚, 王健力, 王家录, 等. 贵州纳朵洞洞穴水水文地球化学变化特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2015, **36**(12): 4455–4463 [SHEN Wei, WANG Jianli, WANG Jialu, et al. Variation characteristics of cave water hydrogeochemistry in Nado cave of Guizhou and its implications for environment research [J]. Environmental Science, 2015, **36**(12): 4455–4463]

[9] 李渊, 刘子琦, 吕小溪. 喀斯特洞穴体系元素迁移及环境指示研究进展[J]. 中国岩溶, 2016, **35**(3): 322–331 [LI Yuan, LIU Ziqi, LV Xiaoxi. Review of research on element migration and environmental indicators in karst cave systems [J]. Carsologica Sinica, 2016, **35**(3): 322–331]

[10] FAIRCHILD I J, TREBLE P C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change [J]. Quaternary Science Reviews, 2009, **28**(5–6): 449–468

[11] RUTLIDGE H, BAKER A, MARJO C E, et al. Dripwater organic matter and trace element geochemistry in a semi-arid karst environment: Implications for speleothem paleoclimatology [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, **135**(7): 217–230

[12] 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

[13] BALDINI J U, MCDERMOTT F, BALDINI L M, et al. Identifying short-term and seasonal trends in cave drip water trace element concentrations based on a daily-scale automatically collected drip water dataset [J]. Chemical Geology, 2012, **330**–331: 1–16

[14] TAN L C, SHEN C C, CAI Y J, et al. Trace – element variations

- in an annually layered stalagmite as recorders of climatic changes and anthropogenic pollution in Central China [J]. *Quaternary Research*, 2014, **81**(2): 181–188
- [15] 吕小溪. 洞穴滴水的水文地球化学过程及其石漠化环境响应 [D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2016: 18–30 [LV Xiaoxi. Hydrogeochemical process of cave drip water and its response to karst desertification [D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2016: 18–30]
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 147–211 [LU Rukun. Analytical methods of soil agricultural chemistry [M]. Beijing: China Agriculture Sciencetech Press, 2000: 147–211]
- [17] 陈俊, 王鹤年. 地球化学 [M]. 科学出版社, 2004: 89–95 [CHEN Jun, WANG Henian. Geochemistry [M]. Science Press, 2004: 89–95]
- [18] 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——以北京石花洞为例子 [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]
- [19] LI J Y, LI T Y, WANG J L, et al. Characteristics and environmental significance of Ca, Mg, Sr in the soil infiltrating water overlying the Furong Cave, chongqing, China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, **56**(12): 2126–2134
- [20] 蒋忠诚. 广西弄拉白云岩环境元素的岩溶地球化学迁移 [J]. 中国岩溶, 1997, **16**(4): 305–312 [JIANG Zhongcheng. Element migration in karst geochemical processes of the dolomite in Nongla, Guangxi [J]. *Carsologica Sinica*, 1997, **16**(4): 305–312]
- [21] ZHOU Y C, WANG S J, XIE X N, et al. Significance and dynamics of drip water responding to rainfall in four caves of Guizhou, China [J]. *Science Bulletin*, 2005, **50**(2): 155–162.
- [22] ROBERT M S, SMART P L, BAKER A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, **154**(1–4): 237–246
- [23] 周文亮, 姜光辉, 陈国富, 等. 桂林硝盐洞滴水水文和水化学动态变化特征 [J]. 中国岩溶, 2013, **32**(1): 51–56 [ZHOU Wenliang, JIANG Guanghui, CHEN Guofu, et al. Characteristics of hydrologic and hydrochemical regime of the dripping water in the Xiaoyan cave, Guilin [J]. *Carsologica Sinica*, 2013, **32**(1): 51–56]
- [24] 潘根兴, 曹建华. 表层带岩溶作用: 以土壤为媒介的地球表层生态系统过程——以桂林峰丛洼地岩溶系统为例 [J]. 中国岩溶, 1999, **18**(4): 287–296 [PAN Genxing, CAO Jianhua. Karstification in epikarst zone: the earth surface ecosystem processes taking soil as a medium—Case of the Yaji karst experiment site, Guilin [J]. *Carsologica Sinica*, 1999, **18**(4): 287–296]
- [25] TATAR E, MIHUCZ V G, ZAMBO L, et al. Seasonal changes of fulvic acid, Ca and Mg concentrations of water samples collected above and in the Beke Cave of the Aggtelek karst system (Hungary) [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, **19**(11): 1727–1733
- [26] 王明达, 胡超涌, 周炼, 等. 土壤和围岩地球化学组成及气候对洞穴滴水水化学的影响——以湖北清江和尚洞为例 [J]. 地质科技情报, 2010, **29**(3): 97–103 [WANG Mingda, HU Chaoyong, ZHOU Lian, et al. Impact of soil, bedrock geochemical composition and climate on hydrochemistry of cave drip water: A case study of Heshang cave, Qingjiang, Hubei [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2010, **29**(3): 97–103]
- [27] 周运超, 王世杰. 贵州将军洞上覆土层对滴水水化学特征的影响 [J]. 环境科学, 2006, **27**(10): 1986–1991 [ZHOU Yunchao, WANG Shijie. Effects of soil cover on drips hydrochemical characteristics in Jiangjun cave, Guizhou [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(10): 1986–1991]
- [28] 周运超, 王世杰. 贵州七星洞滴水的水文水化学特征及其意义 [J]. 水文地质工程地质, 2006, **33**(1): 52–57 [ZHOU Yunchao, WANG Shijie. Drips hydrogeochemical characteristics of Qixing cave and its implications [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2006, **33**(1): 52–57]
- [29] 李渊, 刘子琦, 吕小溪, 等. 贵州毕节石漠化地区洞穴上覆土壤与基岩对滴水元素特征的影响 [J]. 环境化学, 2016, **35**(9): 1894–1902 [LI Yuan, LIU Ziqi, LV Xiaoxi, et al. Effect of cave overlying soil and bedrock on drip water elements in rocky desertification area in Bijie, Guizhou [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(9): 1894–1902]
- [30] 李渊, 刘子琦, 吕小溪, 等. 贵州石漠化地区地下漏失水土理化性质特征 [J]. 水土保持学报, 2016, **30**(6): 111–117 [LI Yuan, LIU Ziqi, LV Xiaoxi, et al. Physicochemical properties of underground leakage water and soil in rocky desertification area of Guizhou, China [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, **30**(6): 111–117]

Elemental Variation of Cave Drips during Rainfall in Rocky Desertification Areas ——A Case Study of Shijiangjun Cave

LI Yuan, LIU Ziqi^{*}, LV Xiaoxi, CAO Yang

(School of Karst Science, Guizhou Normal University, State Engineering
Technology Institute for Karst Desertification Control, Guiyang 550001, China)

Abstract: Understanding the migration mechanism of karst water and the source of elements in the cave drips are the prerequisites for the retrieval of paleoenvironment by speleothem. In order to investigate the characteristics of cave drip in response to rainfall and the composition source of element in drip, in this study Ca, Mg, Sr and Ba elements in the overlying soil and bedrock of Shijiangjun Cave in Anshun region of Guizhou Province was analyzed and observation on the rainfall response of three drip points in the cave was carefully conducted. Results showed that due to the development of rocky desertification, the reaction of drips to rainfall in Shijiangjun Cave got faster, and ion concentration increased correspondingly with rainfall response. The existence of fracture, vadose, corrosion, water-rock interaction in overlying soil or bedrock contributed to the irregular variation of drip composition after rainfall. The reaction of Ca^{2+} and Mg^{2+} to rainfall was 12 h respectively. At drip point A, Ba^{2+} and Sr^{2+} had response time 30 h. At drip point B, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} were within 3 h but 24 h at drip point C. In response to rainfall, the hydrodynamic action types of the three drip points and those of elements exhibited distinct temporal and spatial variation, suggesting a noticeable difference of elemental origin at each drip point. Ba and Sr in drips during rainfall were mainly derived from bedrock, and the sources of Ca and Mg were controlled by the development degree of the overburden soil above the drip points. With the thicker the soil layer, Ca, Mg elements in drips received more supply from soil above whereas Ca, Mg were attributed more to bedrock as soil layer grow thinner. The response of cave drips to rainfall would provide an important scientific insight for using speleothem to retrieve the evolution of rocky desertification environment.

Key words: cave drips; element; rainfall response; rocky desertification