ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第5期

Vol.37 No.5

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第37卷 第5期
2016年5月15日

目 次

2015年12月北京市空气重污染过程分析及污染源排放变化 …… 薛亦峰,周震,聂滕,潘涛,齐珺,聂磊,王占山,李云婷,李雪峰,田贺忠(1593)
北京APEC期间大气颗粒物中类腐殖酸的污染特征及来源 …… 周雪明,亓雪娇,项萍,谭吉华,段菁春,何晓朗,贺克斌,马永亮(1602)
利用SPAMS分析北京市硫酸盐、硝酸盐和铵盐季节变化特征及潜在源区分布 …… 刘浪,张文杰,杜世勇,侯鲁健,韩斌,杨文,陈敏东,白志鹏(1609)
兰州城区大气$PM_{2.5}$污染特征及来源解析 …… 王新,聂燕,陈红,王博,黄韬,夏敦胜(1619)
成都市西南郊区春季大气$PM_{2.5}$的污染水平及来源解析 …… 林瑜,叶芝祥,杨怀金,张菊,殷蔚雯,李晓芬(1629)
中亚热带背景区重庆四面山大气气态总汞含量变化特征 …… 刘伟明,马明,王定勇,孙涛,魏世强(1639)
固定源排放污染物健康风险评价方法的建立 …… 陈强,吴焕波(1646)
北京市典型燃烧源颗粒物排放水平与特征测试 …… 胡月琪,邬晓东,王琛,梁云平,马召辉(1653)
南京公园降尘中重金属污染水平及风险评价 …… 王呈,钱新,李慧明,孙一轩,王金花(1662)
$CoCuMnO_x$光催化氧化多组分VOCs特性及其动力学 …… 孟海龙,卜龙利,刘嘉栋,高波,冯奇奇,谭娜,谢帅(1670)
大辽河感潮河段及近岸河口氮、磷的分布及潜在性富营养化 …… 张雷,曹伟,马迎群,韩超南,秦延文,赵艳民,刘志超,杨晨晨(1677)
典型温冰川区湖泊的稳定同位素空间分布特征 …… 史晓宜,蒲焘,何元庆,陆浩,牛贺文,夏敦胜(1685)
利用$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$和$\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$示踪北京城区河流硝酸盐来源 …… 赵庆良,马慧雅,任玉芬,王效科,彭剑锋,贺成武,武俊良,刘梦贞,闫苗苗(1692)
柳江盆地浅层地下水硝酸盐分布特征及影响因素分析 …… 王贺,谷洪彪,迟宝明,李海君,姜海宁(1699)
三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响 …… 陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华(1707)
亚热带农区生态沟渠对农业径流中氮素迁移拦截效应研究 … 王迪,李红芳,刘锋,王毅,钟元春,何洋,肖润林,吴金水(1717)
平原河网典型污染物生物降解系数的研究 …… 冯帅,李叙勇,邓建才(1724)
沉水植物对沉积物微生物群落结构影响:以洪泽湖湿地为例 …… 张丁予,章婷曦,董丹萍,李德芳,王国祥(1734)
苏南水库硅藻群落结构特征及其控制因素 …… 任杰,周涛,朱广伟,金颖薇,崔扬,许海,朱梦圆,夏明芳,陈伟民(1742)
河北衡水湖湿地汞污染现状及生态风险评价 …… 王乃姗,张曼胤,崔丽娟,马牧源,颜亮,穆泳林,秦鹏(1754)
顺德水道土壤及沉积物中重金属分布及潜在生态风险评价 …… 蔡怡敏,陈卫平,彭驰,王铁宇,肖荣波(1763)
台州电子垃圾拆解区水和沉积物中多溴联苯醚污染特征与生态风险 …… 陈香平,彭宝琦,吕素平,陈强,张勇,黄长江,董巧香(1771)
乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素 …… 黄奇波,覃小群,刘朋雨,蓝芙宁,张连凯,苏春田(1779)
岩溶流域地下水TOC输出及影响因素分析:以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例 …… 王巧莲,蒋勇军,陈宇(1788)
广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素 …… 黄嘉仪,陈琳,陈琼,刘淑华,杨亮,童晓宁,贺海波,米小建,邓肖敏,彭小桃,李汉杰,杨琰,周厚云(1798)
基于PCR-DGGE和拟杆菌(*Bacteroides*)16S rRNA的岩溶地下水粪便污染来源示踪研究:以重庆南山老龙洞地下河系统为例 …… 张弘,蒋勇军,张远瞩,段逸凡,吕现福,贺秋芳(1805)
典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征 …… 梁作兵,孙玉川,李建鸿,王尊波,谢正兰,张媚,廖昱,江泽利(1814)
钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成 …… 刘阔,金浩,董为,季跃飞,陆隽鹤(1823)
天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究 …… 丁春生,李乃军,张涛,章梦青(1831)
臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素 …… 董秉直,张佳丽,何畅(1837)
污水管网典型混流制区域水量水质波动特征解析 …… 程珣,张明凯,刘艳臣,施汉昌(1845)
HDTMA改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学 …… 郭俊元,王彬(1852)
放射性废水处理中吸附铀的优势藻种筛选 …… 李鑫,胡洪菅,余骏一,赵文玉(1858)
微米Fe_3O_4磁粉调理-压力电场污泥脱水工艺过程研究 …… 钱旭,王毅力,赵丽(1864)
间歇曝气SBR处理养猪沼液的短程脱氮性能 …… 宋小燕,刘锐,税勇,川岸朋树,占新民,陈吕军(1873)
不同灌溉方式对华北平原冬小麦田土壤CO_2和N_2O排放通量的影响 …… 郭树芳,齐玉春,尹飞虎,彭琴,董云社,贺云龙,闫钟清(1880)
卫河新乡市区段春季溶解CH_4与N_2O浓度特征 …… 侯翠翠,张芳,李英臣,王奇博,刘赛(1891)
模拟氮沉降对内蒙古克氏针茅草原N_2O排放的影响 …… 杨涵越,张婷,黄永梅,段雷(1900)
土壤呼吸与土壤有机碳对不同秸秆还田的响应及其机制 …… 曹湛波,王磊,李凡,付小花,乐毅全,吴纪华,陆兵,徐殿胜(1908)
黑土丘陵区小流域土壤有机质空间变异及分布格局 … 高凤杰,马泉来,韩文文,单培明,周军,张少良,张志民,王宏燕(1915)
耕作方式对紫色水稻土团聚体中有机质及重金属的分布特征影响 …… 史琼彬,赵秀兰,常同举,卢吉文(1923)
北京东南郊典型地层重金属分布特征与潜在生态风险 …… 赵倩,马琳,刘翼飞,何江涛,李广贺(1931)
淮东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析 …… 刘巍,杨建军,汪君,王果,曹月娥(1938)
纳米TiO_2对土壤重金属释放及形态变化的影响 …… 张金洋,王定勇,梁丽,李楚娴,张成,周雄,刘娟(1946)
纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中Cr(Ⅵ)的还原动力学 …… 马少云,祝方,商执峰(1953)
低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属脱除的影响 …… 宋永伟,王鹤茹,曹艳晓,李飞,崔春红,周立祥(1960)
粒径和包裹物对纳米银在海洋微藻中的毒性影响 …… 黄俊,衣俊,强丽媛,程金平(1968)
萱草修复石油烃污染土壤的根际机制和根系代谢组学分析 …… 王亚男,程立娟,周启星(1978)
高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响 …… 郑宁国,黄南,王卫卫,喻曼,陈晓旸,姚燕来,王卫平,洪春来(1986)
磺胺抗性消长与堆肥进程的交互特征 …… 林辉,汪建妹,孙万春,符建荣,陈红金,马军伟(1993)
《环境科学》征订启事(1830) 《环境科学》征稿简则(1977) 信息(1698,1851,1992)

广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素

黄嘉仪[1],陈琳[1],陈琼[1],刘淑华[1],杨亮[1],童晓宁[2],贺海波[3],米小建[1],邓肖敏[1],彭小桃[1],李汉杰[1],杨琰[4],周厚云[1*]

(1. 华南师范大学地理科学学院,广州 510631; 2. 中国科学院广州地球化学研究所,广州 510631; 3. 中国科学院地球化学研究所,贵阳 550081; 4. 西南大学地理科学学院,重庆 400175)

摘要: 为揭示洞穴滴水元素的季节变化特征及其影响因素,从 2011 年 12 月至 2013 年 5 月对广东英德宝晶宫洞穴内的 3 个滴水点滴水中的 Ba、Sr、Ca、Mg 元素进行为期一年半的监测,结果发现:①3 个滴水点滴水中的元素浓度基本上都表现出明显的季节变化特征,但不同的元素之间和不同的滴水点之间的季节变化趋势存在差异,表明不同的滴水点其不同的元素浓度变化的影响机制各有不同. ②强降水对洞穴滴水的元素浓度具有稀释作用,Drip1 和 Drip2 各元素浓度在有强降雨的 5、6 月都呈现低值. ③3 个滴水点的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值都具有较强的正相关关系,且都表现出旱季高,雨季低的特点. 表明宝晶宫 3 个滴水点的 Mg/Ca、Sr/Ca 很可能受到降水量、岩溶水来源、上覆土壤的淋滤作用以及碳酸盐先期沉积作用等因素共同影响,并能较好地反映该地区的干湿变化.

关键词:广东; 宝晶宫; 洞穴滴水; 元素; Mg/Ca; Sr/Ca

中图分类号: X142 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2016)05-1798-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2016.05.025

Seasonal Variations and Controlling Factors of the Element Contents in Drip Waters Collected from the Baojinggong Cave in Guangdong Province

HUANG Jia-yi[1], CHEN Lin[1], CHEN Qiong[1], LIU Shu-hua[1], YANG Liang[1], TONG Xiao-ning[2], HE Hai-bo[3], MI Xiao-jian[1], DENG Xiao-min[1], PENG Xiao-tao[1], LI Han-jie[1], YANG Yan[4], ZHOU Hou-yun[1*]

(1. School of Geography Sciences, South China Normal University, Guangzhou 510631, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510631, China; 3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 4. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Geochemical dynamics of cave water were monitored to unveil its seasonal variation and controlling factors from December 2011 to May 2013 in Baojinggong cave, north of Guangdong Province. Concentrations of elements such as Ba, Sr, Ca and Mg of three drips in the cave were analyzed. The results showed that: ① All these elements of three drips displayed significant seasonal variations, but the trends of seasonal variation of different elements or different drips were not the same, which reflected that each element in different drips might be controlled by different effects; ②The low element contents of Drip1 and Drip2 during the heavy rainfall month showed that heavy rainfall could dilute the concentrations of elements; ③Mg/Ca had a positive relationship with Sr/Ca ratio in three drips, and was higher in dry season and lower in rainy season. It implied that the two proxies might be mainly controlled by precipitation, karst water source, leaching effect and prior calcite precipitation (PCP), and reflected the climate change.

Key words: Guangdong Province; Baojinggong cave; drip waters; element; Mg/Ca; Sr/Ca

洞穴次生沉积物是研究古气候和环境演变极其重要的材料[1],特别是石笋稳定同位素广泛用于古气候重建研究,已经成为当前古气候和环境演变研究的重要基石之一[2~4]. 但是,对一些石笋气候代用指标的解释仍存在一定的争议[5,6],因此有必要对岩溶水动力过程影响次生碳酸盐沉积进行观测和分析研究,充分理解岩溶洞穴的水文化学性质[7,8]. 在国外,Baker 等[9]通过对法国 Crotte de Villars 洞穴 5 个滴水点中滴率、pH、电导率、无机离子的变化等参数来研究滴水的水文特征,结果表明 4 个滴水点滴水的变化趋势一致,均反映其洞穴环境、岩溶发育状况. Spötl 等[10]对英国西南的 Brown's 采石场矿坑滴水作了长期的研究发现季节性干旱会导致 CO_2 脱气作用加强,使滴水中 $\delta^{13}C$,Mg/Ca 与 Sr/Ca 增大. Baldini 等[11]对爱尔兰南部的 Ballynamintra 洞滴水中的 Ca、Sr、Mg、Na、Ba、P、Zn 等元素进行了 13 个月的监测,发现滴水中的元素浓度具有明显的季节变化,并普遍在夏季末期(秋季初期)出现峰值. 在国内,谭明等[12]通过土壤淋溶模拟实验指

收稿日期: 2015-11-15; **修订日期**: 2015-12-30
基金项目: 国家自然科学基金项目(41271212, 41473093, 40973009); 教育部博士点基金项目(20120101110050); 广东省自然科学基金重点项目(9251064004000001)
作者简介: 黄嘉仪(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为全球变化,E-mail:820468662@qq.com
* 通讯联系人,E-mail:hyzhou@gig.ac.cn

出，干湿交替明显的气候条件下，土壤中的碳酸盐结合态 Mg 浓度较高，雨季初期会形成 Mg^{2+} 的“再生峰”，而随着降雨减少，不同滴水点 Mg^{2+} 信号则会表现出不同的持续时间. 王新中等[13]对北京石花洞滴水的 Ca^{2+}，Mg^{2+} 离子浓度的季节变化进行了研究并阐述了 Mg/Ca 比值的季节变化机制. 贺海波等[14]对川东北地区楼房洞洞穴系统水体化学元素浓度进行了为期一年的监测，结果表明这些元素浓度基本上都表现了明显的季节变化特征，Ca 浓度的季节变化可能更多与气候变化引起的对石灰岩围岩的化学溶蚀作用强弱变化有关，并表现出夏秋高，冬春低的特点. 近年来，随着对滴水 Sr 同位素的研究的深入，有学者发现滴水中 Sr 元素有不同来源，土壤层的 Sr 元素可以反映地表生态环境状况，而土壤下覆岩层中的 Sr 元素则反映成岩过程[15]. 如朱小龙等[16]对贵州七星洞洞穴系统中 Sr 同位素也进行了系统研究，指出滴水及其对应沉积物的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值变化与土壤及基岩物质相对贡献的变化密切相关，证明滴水 Sr 同位素受到多种地表环境因素的影响. 但目前在华南地区开展的洞穴次生沉积物的研究工作并不多，田立军等[17]曾对广东英德宝晶宫的洞穴滴水的氧同位素进行了 15 个月的监测，发现“蒸发效应”会对洞穴滴水的氧同位素信号传递造成一定影响，但并未对洞穴滴水的化学元素浓度及其影响因素进行研究. 因此，有必要在华南地区加强开展洞穴次生沉积物的研究工作，以此探究不同区域的岩溶水动力过程影响次生碳酸盐沉积是否存在较大差异.

自 2011 年 12 月开始本研究团队对广东英德宝晶宫洞穴滴水的化学元素进行了一年半的观测，希望相关结果可以为洞穴次生碳酸盐沉积的古气候环境意义解读提供证据，并借此探究华南地区洞穴滴水的水化学过程特点. 本文着重对该洞穴滴水中的 Sr、Ba、Ca、Mg 等元素的季节变化规律及其影响因素进行探讨.

1　研究区概况

英德宝晶宫(24°07′43.32″N，113°21′30.16″E)位于广东省英德市西南部，洞穴发育在中泥盆统棋子桥组燕子岩石灰岩岩体中[18]，为三层水平溶洞(图 1). 第一层溶洞入口海拔 60 m[18]，入口为人工开凿，顶板厚约 70 ~ 120 m；第二层溶洞海拔 90 m，顶板厚约 40 m；第三层溶洞出口海拔 130 m，洞高 12 ~ 15 m，顶板厚约 5 ~ 10 m. 洞内底部为红褐色黏土，间夹数层钙华，由于旅游开发，现已铺上水泥石板路.

英德市属于亚热带季风气候，年平均气温为 20.9℃，年平均降雨量为1 857.6 mm，降雨主要集中在 4 ~ 8 月，年平均相对湿度为 77%[19]；该地植被类型为南岭山地亚热带常绿阔叶林，作物以水稻、甘蔗、玉米为主.

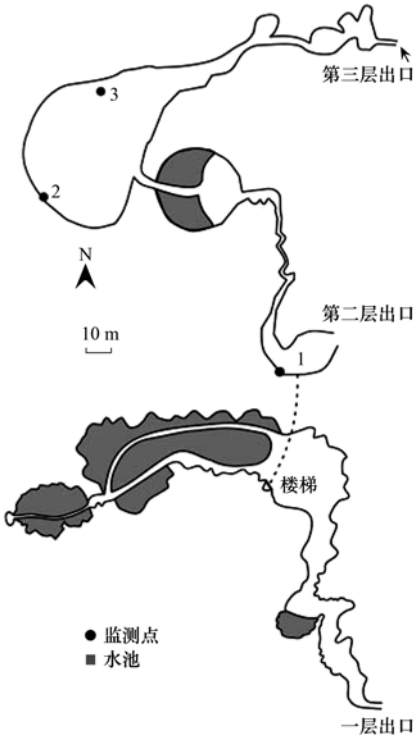


图 1　宝晶宫洞穴滴水监测点分布示意

Fig. 1　Distribution of monitoring sites of drip water in Baojinggong cave

2　材料与方法

2.1　滴水点介绍

为对比洞穴不同位置的滴水点对环境变化的响应，分别在宝晶宫溶洞的第二层选取了 1 个滴水点(Drip1)，第三层溶洞选取了 2 个滴水点(Drip2、Drip3). Drip1 位于洞穴中层，顶部基岩层较厚；Drip2 位于洞穴顶层，为山体内部，顶部基岩最薄；Drip3 距 Drip2 约为 40 m，但地势低于 Drip2，顶部基岩略比 Drip2 厚.

2.2　水样采集及实验室分析

从 2011 年 12 月至 2012 年 5 月，于每月中旬用预先清洗干净的 30 mL 的 Nalgene 聚丙烯广口瓶在 3 个滴水点分别取约 30 mL 水样，用封口膜密封瓶口后带回实验室低温(5℃)保存.

水样的 Ba、Sr、Ca、Mg 等元素浓度的分析测试

在西南大学地球化学与同位素实验室进行. 其中: Mg、Ca 分析采用 ICP-OES(Optima 2100 DV, Perkin Elmer Ltd.)进行,仪器检测限为 1×10^{-9},分析精度 RSD≤1%; Sr、Ba 分析应用 Finnigan™ ELEMENT XR 型 ICP-MS 进行,仪器检测限优于 10×10^{-12},分析精度 RSD≤5%.

3 结果与分析

3.1 3 个滴水点的水文特征及元素浓度

Drip1 为常年滴水点,滴率在旱季较低,基本保持在 1~10 滴,雨季有所加快,但变化幅度不大(图 2). Drip1 的 Ba 元素浓度变化范围是 7.7~11 μg·L^{-1},Sr 元素浓度变化范围是 62.5~90.8 μg·L^{-1},Ca 元素浓度变化范围是 55~113 mg·L^{-1},Mg 元素浓度变化范围是 1.17~1.62 mg·L^{-1}.

Drip2 也为常年性滴水点,滴率最高,在旱季也基本保持在 20~45 滴,由图 2 可看出该滴水点对降雨响应敏感,降水量大的月份均对应一个明显的峰值. Drip2 的 Ba 元素浓度变化范围是 5.36~8.76 μg·L^{-1},Sr 元素浓度变化范围是 59.1~76.6 μg·L^{-1},Ca 元素浓度变化范围是 46~70 mg·L^{-1},Mg 元素浓度变化范围是 1.69~2.00 mg·L^{-1}.

Drip3 在 2012 年 5 月前滴率较高,但之后该滴水点滴率日益降低,逐渐趋近于无水滴出(图 2). Drip3 的 Ba 元素浓度变化范围是 4.69~6.91 μg·L^{-1},Sr 元素浓度变化范围是 44.9~72.3 μg·L^{-1},Ca 元素浓度变化范围是 44~69 mg·L^{-1},Mg 元素浓度变化范围是 1.13~1.98 mg·L^{-1}.

3 个滴水点各元素的相关关系见表 1 所示.

表 1 Drip1、Drip2、Drip3 各元素相关系数[1)]

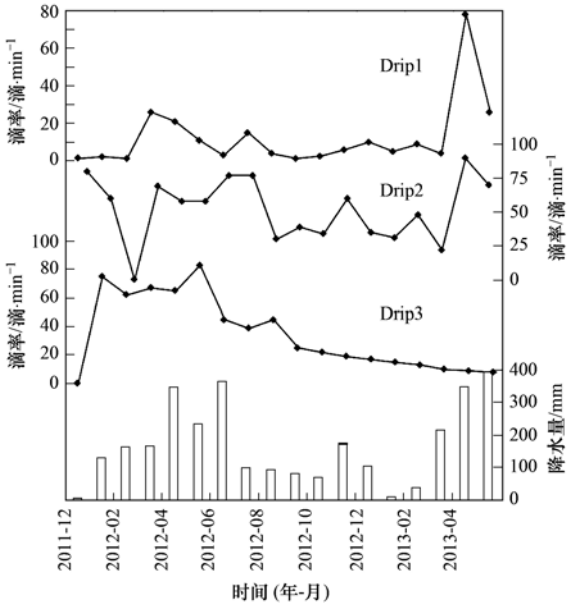
Table 1 Correlation coefficients of different elements at Drip1, Drip2, Drip3

	Ba	Sr	Ca	Mg
Ba	1			
Sr	0.61/0.17/0.69*	1		
Ca	0.47/0.03/0.61*	0.67/−0.29/0.78*	1	
Mg	0.52/0.26/0.72*	0.70/0.50/0.93*	0.46/−0.02/0.85*	1

1) * 数据依次表示 Drip1、Drip2 和 Drip3 点的相关系数

3.2 滴水中化学元素浓度的季节变化

英德宝晶宫 3 个滴水中的 Ca 元素浓度总体上表现出春夏季高于秋冬季的特点(图 3). 滴水中的 Ca 主要来源于上覆土壤的淋溶和碳酸盐岩的溶解,雨季初期,3 个滴水中的 Ca 元素浓度呈上升趋势,这很可能是受到“活塞效应”的影响,即在水动力过程中由于洞穴顶板内存在较老的水源,在大气降水进入的过程中以活塞作用的方式将贮存在顶板的老水(饱和且离子浓度较高的水)推入滴水的运移路径,从而影响到滴水的化学特性[13]. 雨季后期,Ca 元素浓度呈波动下降趋势,这主要是因为随着降水量的减少,洞穴内岩溶水流速变慢,导致更强的 CO_2 脱气作用和先期碳酸盐沉积(PCP)[7,20],最终导致滴水中 Ca 元素浓度出现下降.



降水量数据来自中国气象科学数据共享服务网

图 2 2011 年 12 月到 2013 年 5 月英德宝晶宫降雨量与滴水滴率季节变化

Fig. 2 Seasonal variation of rainfall and drip rate in Baojinggong cave from December 2011 to May 2013

3 个滴水中的 Sr 和 Mg 浓度均具有较强的正相关性(表 1),整体变化趋势大致相同(图 3). 表明 3 个滴水的 Mg、Sr 浓度季节变化可能具有类似影响机制[21]. 进入雨季后,降水增多会稀释基岩裂隙中的水,使水中微量元素浓度降低,并且缩短水-岩反应的时间,使滴水中的 Mg、Sr 浓度出现下降. 在强降雨的月份 Drip1、Drip2 的 Mg、Sr 浓度突然出现低值(图 3),表明 Mg 和 Sr 还可能受到稀释作用影响. 整体上 Mg 和 Sr 与 Ca 具有相似的季节变化趋势,尤其是在 Drip1 和 Drip3 点,反映这些元素的季节变化可能具有共同的影响机制.

Ba 元素主要来自土壤,且活性较小[22,23]. Ba 的活性主要受土壤有机酸变化的影响,而土壤有机酸浓度受到地表植被类型和生长环境影响. 在气候暖湿时期,植被发育较好,产生大量有机酸,有利于增加 Ba 的活性且易被流水携带. 但 3 个滴水中的

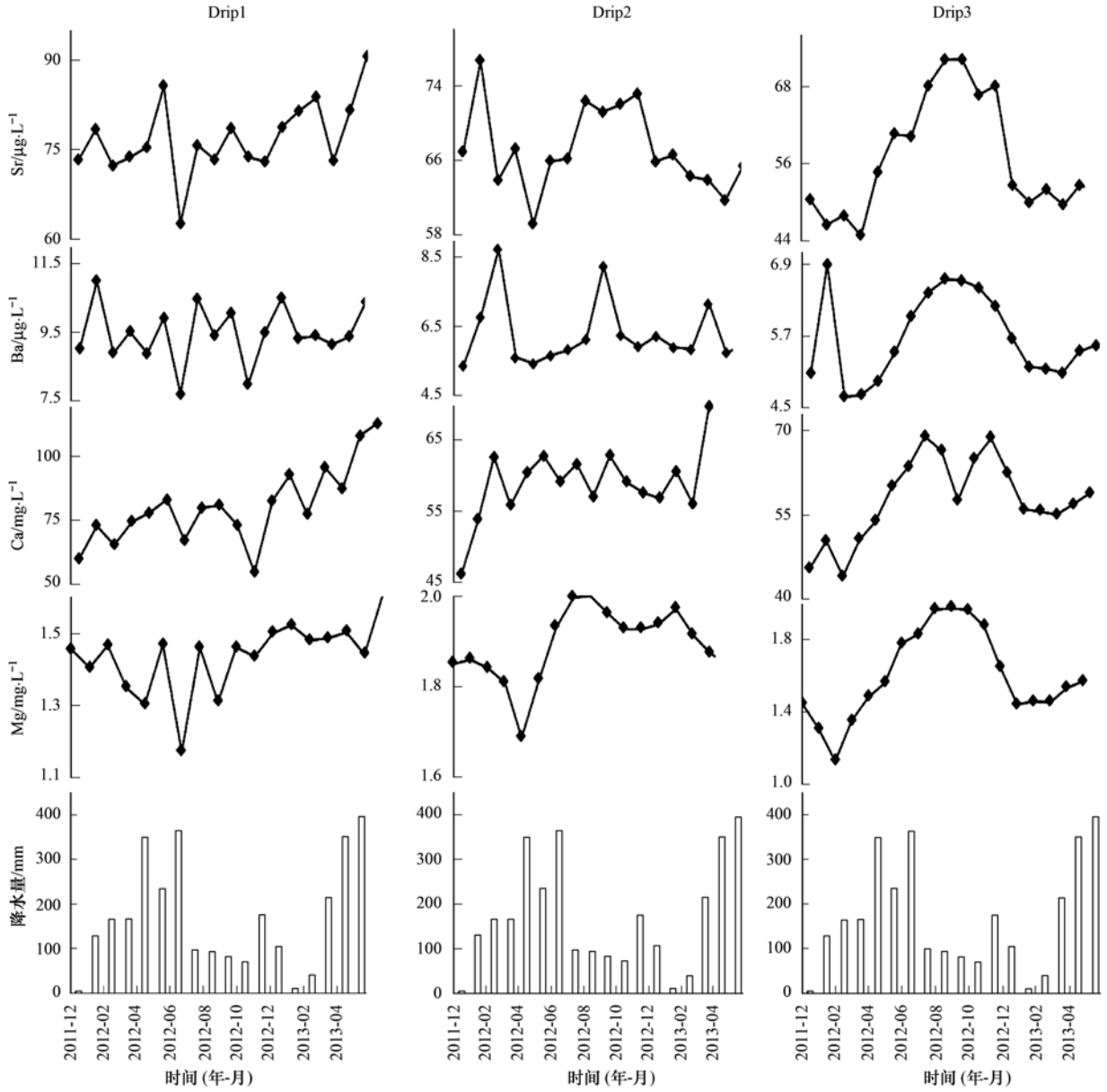


图 3　Drip1、Drip2 和 Drip3 处各元素浓度季节变化

Fig. 3　Seasonal variations of element contents at Drip1, Drip2 and Drip3

Ba 浓度并没有在强降雨的月份出现峰值,反而是在雨季后期出现峰值,表明 Ba 和 Sr、Mg 一样受强降水的稀释作用影响. 3 个滴水的 Ba 浓度在温度较低的 2012 年 1 月也出现高值,很可能是因为宝晶宫地处亚热带地区,植被受温度影响较少. 但降水量太少的冬季不但不利于植被发育且不利于 Ba 被流水携带,因此 3 个滴水中的 Ba 浓度在降水量明显很少的 2012 年 12 月至 2013 年 2 月均为低值.

3.3　滴水中化学元素浓度的空间变化

3 个滴水点的微量元素浓度在时间变化上表现出一定的共性,但不同滴水点其滴水的微量元素浓度变化存在一定差异. 因此,滴水中的元素浓度除了受季节变化影响外,还主要受滴水点所在的位置影响,因为不同的顶板厚度,滴水中微量元素对降水的响应就不同,滴水点的所在位置不同,其滴水中的微量元素来源也可能不同.

除 Mg 外,Drip1 中的元素浓度均高于 Drip2 和 Drip3,这主要是受顶板厚度的影响,顶板厚度大,不但能增加降水与基岩的反应时间,且更利于滞留水的存储. Drip1 的 Sr、Ba、Ca、Mg 浓度在降水稀少的冬季仍保持增加趋势,这很可能是因为 Drip1 的顶板较厚,受到“老水”作用的影响更大,在每个水文年雨季前期,岩层中微孔隙滞留水(“老水”)在“活塞效应”作用下被推入洞穴[13,24],滴水很可能是

快速运移导管水和“老水”的混合水[25,26]. “老水”的作用不但使 Drip1 的元素浓度在降水量较少的冬季仍保持增加趋势,还使其元素浓度高于 Drip2 和 Drip3. 但 Mg 的浓度与顶板厚度呈反相关关系,表明 Mg 的来源可能受其它因素影响,如顶部基岩的性质差异,会造成 3 个滴水中的 Mg 浓度存在差异,而 3 个滴水点的上覆土壤中的 Mg 浓度也可能因为植被不同而存在差异,具体原因有待今后进一步研究.

Drip2、Drip3 顶板虽然较薄,但滴率峰值及元素浓度峰值的出现都较强降水月份滞后 1 ~3 个月,且在旱季并未出现断流,表明在 Drip2、Drip3 顶部基岩的裂隙可能都存在一个蓄水空间,起到缓冲区的作用. 这两个点都位于溶洞第三层,相距较近,但 2 个滴水的元素浓度季节变化存在较大差异. Drip3 的滴率(图 2)反映该点流路在 2012 年 4 月后很可能发生了改变,使 Drip3 滴率对降水的响应越来越弱.

3.4 滴水中的 Mg/Ca 和 Sr/Ca

由于 Mg 和 Sr 是岩溶洞穴沉积中最常见的微量元素,也在古气候环境研究中应用最多,且 3 个滴水的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 具有很强的正相关关系(图 4),因此将对 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值的变化及其影响因素进行讨论(图 5).

Fairchild 等[20]在法国南部 Clamouse 洞和意大利东北部Ernesto洞进行滴水中微量元素的研究,认

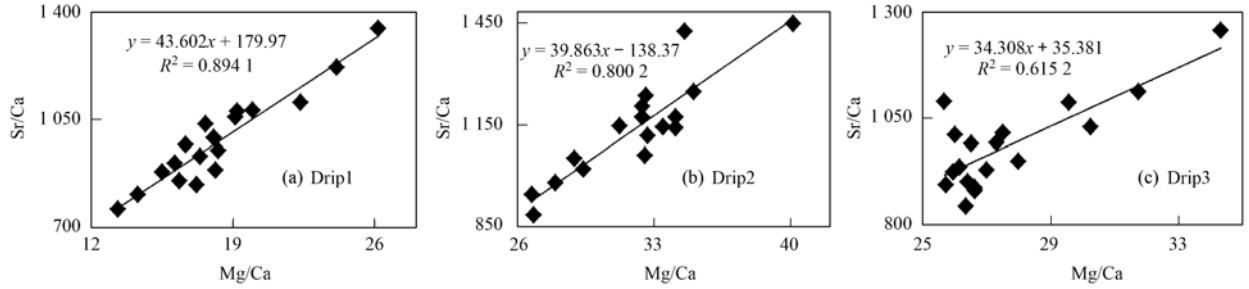


图 4 Drip1、Drip2 和 Drip3 处 Sr/Ca 与 Mg/Ca 相关性

Fig. 4 The Sr/Ca-Mg/Ca correlation at Drip1, Drip2 and Drip3

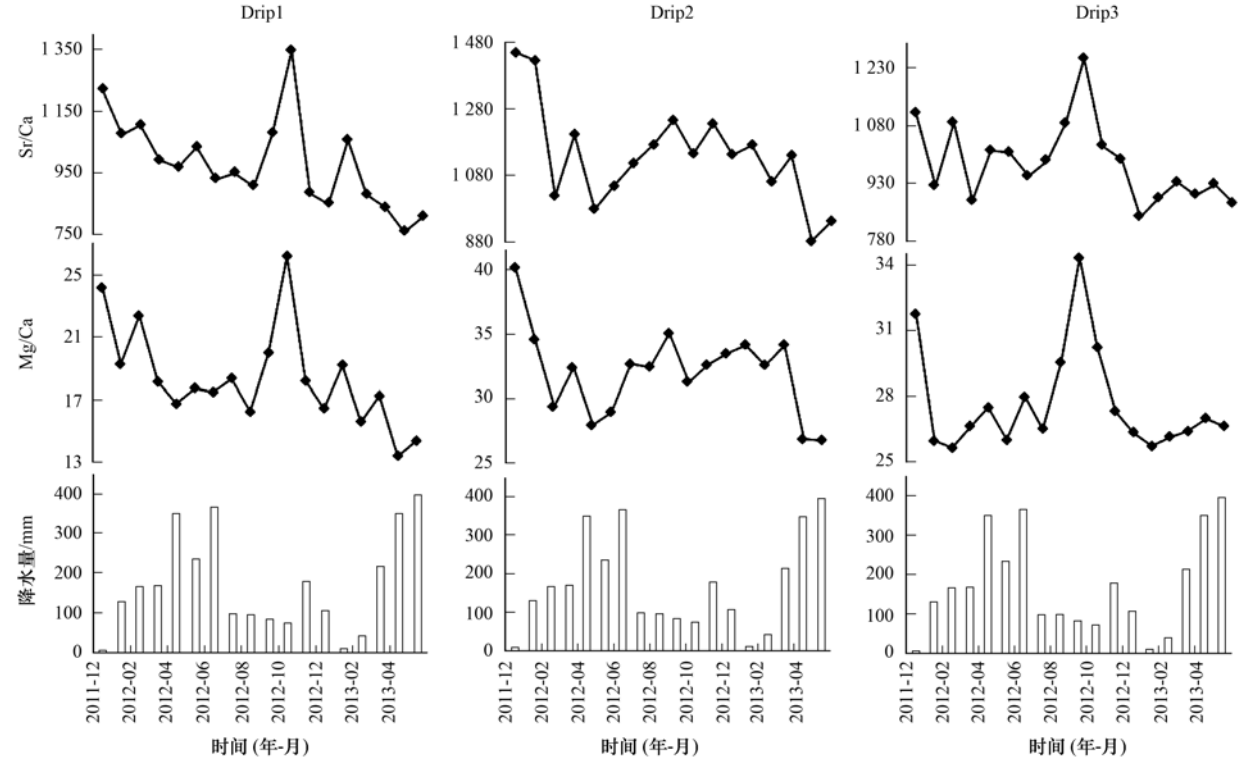


图 5 Drip1、Drip2 和 Drip3 处 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值的季节变化

Fig. 5 Seasonal variations of Mg/Ca and Sr/Ca ratios at Drip1, Drip2 and Drip3

为洞穴滴水中 Mg/Ca 比值变化主要受到水岩接触时间长短的影响，干旱季节水分滞留时间长，$CaCO_3$ 在水流到达洞穴前优先沉积，导致滴水中的 Mg/Ca 比值升高. McDonald 等[27]通过监测 Wombeyan 洞滴水速率与滴水 Mg/Ca、Sr/Ca 的变化，发现滴水 Mg/Ca、Sr/Ca 的增大与 2002～2003 年的厄尔尼诺带来的干旱使 PCP 作用增强有关. Tooth 等[28]对 Crag 洞大气降水、土壤水、岩溶水进行观测，认为洞穴水 Mg/Ca、Sr/Ca 受到降水量、岩溶水来源、上覆土壤的淋滤作用以及发生在流经路径上的稀释作用和碳酸盐先期沉积作用等因素共同影响，指出 Mg/Ca 与 Sr/Ca 的变化反映干湿变化.

宝晶宫 3 个滴水中的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值都表现出旱季高、雨季低的特点(图 5)，表明 3 个滴水的 Mg 与 Sr 来源、水岩相互作用时间和 PCP 等机制影响具有一致性. 尤其是水岩相互作用时间和 PCP 的贡献可能产生了主要影响[20,27]. 雨季后期降水减少，水岩作用时间长，更多的 Mg、Sr 相对于 Ca 优先被淋滤进入到滴水中，而干旱也增强了 PCP 作用，最终导致 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值在旱季初期达到峰值，但由于旱季后期水分太少，不利于 Mg、Sr 的淋滤，因此 Mg/Ca 和 Sr/Ca 出现明显下降.

4　结论

(1)3 个滴水点的滴水元素浓度基本上都表现出明显的季节变化特征，但不同的元素之间和不同的滴水点之间的季节变化趋势存在差异. 这表明不同滴水点其滴水中的元素浓度变化都受气候环境变化影响，但不同的滴水点，针对不同的元素其影响机制也不尽相同. 如 3 个滴水点的 Ca 浓度总体上表现出春夏季较高、秋冬季较低的特点，但 Drip1 的各元素浓度在冬季依然保持高值，这很可能与其顶板厚度最厚，受“老水”作用影响最明显有关.

(2)强降水对洞穴滴水的元素浓度具有稀释作用. Drip1 和 Drip2 各元素浓度在强降雨的 5、6 月都出现低值，而 Drip3 的各元素浓度峰值比强降水的月份滞后 2～3 个月，都表明 3 个滴水点的元素浓度都受到强降水的稀释作用影响.

(3)3 个滴水的 Mg/Ca 和 Sr/Ca 比值都具有较强的正相关关系，且都表现出旱季高、雨季低的特点. 表明 3 个滴水的 Mg/Ca、Sr/Ca 很可能受到降水量、岩溶水来源、上覆土壤的淋滤作用和碳酸盐先期沉积作用等因素共同影响，并能较好地反映该地区的干湿变化.

致谢：样品分析得到了西南大学地球化学与同位素实验室杨平恒副教授、张银环和任小凤同学的帮助，在此表示衷心感谢.

参考文献：

[1] Henderson G M. Climate: Caving in to new chronologies[J]. Science, 2006, **313**(5787): 620-622.

[2] 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.

[3] Yuan D X, Cheng H, Edwards R L, *et al*. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon[J]. Science, 2004, **304**(5670): 575-578.

[4] Cheng H, Edwards R L, Broecker W S, *et al*. Ice age terminations[J]. Science, 2009, **326**(5950): 248-252.

[5] Baker A, Ito E, Smart P L, *et al*. Elevated and variable values of ^{13}C in speleothems in a British cave system[J]. Chemical Geology, 1997, **136**(3-4): 263-270.

[6] Serefiddin F, Schwarcz H P, Ford D C, *et al*. Late Pleistocene paleoclimate in the Black Hills of South Dakota from isotope records in speleothems[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2004, **203**(1-2): 1-17.

[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.

[8] 杨平恒，卢丙清，贺秋芳，等. 重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究[J]. 环境科学，2014，**35**(4)：1290-1296.

[9] Baker A, Genty D, Fairchild I J. Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2000, **4**(3): 439-449.

[10] Spötl C, Fairchild I J, Tooth A F. Cave air control on drip water geochemistry, Obir Caves (Austria): implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69**(10): 2451-2468.

[11] Baldini J U L, 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.

[12] 谭明，潘根兴，王先锋，等. 石笋与环境：石笋纹层形成的环境机理初探[J]. 中国岩溶，1999，**18**(3)：197-205.

[13] 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.

[14] 贺海波，刘淑华，杨亮，等. 川东北楼房洞洞穴系统水体元素含量季节变化与影响因素[J]. 地球化学，2015，**44**(2)：205-212.

[15] 刘子琦，熊康宁，吕小溪，等. 喀斯特洞穴滴水信息对地表环境响应研究进展[J]. 中国岩溶，2015，**34**(1)：43-51.

[16] 朱小龙，王世杰，罗维均. 贵州七星洞洞穴系统中锶同位素特征及其意义[J]. 科学通报，2011，**56**(3)：254-260.

[17] 田立军，周厚云，段武辉. “蒸发效应”对洞穴滴水氧同位素

信号传递的影响——以广东宝晶宫现代观测为例[J]. 第四纪研究, 2013, **33**(3): 618-620.

[18] 刘尚仁. 广东省英德宝晶宫的科学价值与美景——为提升宝晶宫的文化品位与发展旅游的思考[J]. 热带地理, 2006, **26**(2): 173-176.

[19] 刘尚仁. 北江水系的形成和发育[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1987, (2): 8-14.

[20] 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.

[21] 周福莉, 李廷勇, 陈虹利, 等. 重庆芙蓉洞洞穴水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.

[22] McBride M B. Environmental chemistry of soils[M]. Oxford: Oxford University Press, 1994. 406.

[23] 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.

[24] Tatára E, Mihucz V G, ZámbóL, *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**(11): 1727-1733.

[25] 谭明, 刘东生, 秦小光, 等. 北京石花洞全新世石笋微生长层与稳定同位素气候意义初步研究[J]. 中国岩溶, 1997, **16**(1): 1-10.

[26] 王先锋, 刘东生, 梁汉东, 等. 石笋微层物质组成的二次离子质谱初步分析及其气候意义[J]. 第四纪研究, 1999, **19**(1): 59-66.

[27] McDonald J, Drysdale R, Hill D, *et al*. The hydrochemical response of cave drip waters to sub-annual and inter-annual climate variability, Wombeyan caves, SE Australia[J]. Chemical Geology, 2007, **244**(3-4): 605-623.

[28] 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**(1-4): 51-68.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 37 No. 5

May 15, 2016

CONTENTS

Exploring the Severe Haze in Beijing During December, 2015: Pollution Process and Emissions Variation ····· XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, NIE Teng, *et al.* (1593)

Pollution Characteristics and Source of HULIS in the Fine Particle During the Beijing APEC ····· ZHOU Xue-ming, QI Xue-jiao, XIANG Ping, *et al.* (1602)

Seasonal Variation Characteristics and Potential Source Contribution of Sulfate, Nitrate and Ammonium in Beijing by Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry ····· LIU Lang, ZHANG Wen-jie, DU Shi-yong, *et al.* (1609)

Pollution Characteristics and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Lanzhou City ····· WANG Xin, NIE Yan, CHEN Hong, *et al.* (1619)

Pollution Level and Source Apportionment of Atmospheric Particles $PM_{2.5}$ in Southwest Suburb of Chengdu in Spring ····· LIN Yu, YE Zhi-xiang, YANG Huai-jin, *et al.* (1629)

Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Simian Mountain Background Station in Mid-subtropical Region ····· LIU Wei-ming, MA Ming, WANG Ding-yong, *et al.* (1639)

Establishment of Method for Health Risk Assessment of Pollutants from Fixed Sources ····· CHEN Qiang, WU Huan-bo (1646)

Testing of Concentration and Characteristics of Particulate Matters Emitted from Stationary Combustion Sources in Beijing ····· HU Yue-qi, WU Xiao-dong, WANG Chen, *et al.* (1653)

Pollution Evaluation and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in the Parks of Nanjing ····· WANG Cheng, QIAN Xin, LI Hui-ming, *et al.* (1662)

$CoCuMnO_x$ Photocatalyzed Oxidation of Multi-component VOCs and Kinetic Analysis ····· MENG Hai-long, BO Long-li, LIU Jia-dong, *et al.* (1670)

Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Tidal Reach and Estuary of the Daliao River and Analysis of Potential Eutrophication ····· ZHANG Lei, CAO Wei, MA Ying-qun, *et al.* (1677)

Spatial Distribution of Stable Isotope from the Lakes in Typical Temperate Glacier Region ····· SHI Xiao-yi, PU Tao, HE Yuan-qing, *et al.* (1685)

$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ and $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ Tracing of Nitrate Sources in Beijing Urban Rivers ····· ZHAO Qing-liang, MA Hui-ya, REN Yu-fen, *et al.* (1692)

Distribution Characteristics and Influencing Factors of Nitrate Pollution in Shallow Groundwater of Liujiang Basin ····· WANG He, GU Hong-biao, CHI Bao-ming, *et al.* (1699)

Nitrogen Losses Under the Action of Different Land Use Types of Small Catchment in Three Gorges Region ····· CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, *et al.* (1707)

Interception Effect of Ecological Ditch on Nitrogen Transport in Agricultural Runoff in Subtropical China ····· WANG Di, LI Hong-fang, LIU Feng, *et al.* (1717)

Biodegradation Coefficients of Typical Pollutants in the Plain Rivers Network ····· FENG Shuai, LI Xu-yong, DENG Jian-cai (1724)

Influence of Submerged Plants on Microbial Community Structure in Sediment of Hongze Lake ····· ZHANG Ding-yu, ZHANG Ting-xi, DONG Dan-ping, *et al.* (1734)

Community Structure Characteristics of Diatom in Reservoirs Located in the South of Jiangsu Province, China and Its Control Factors ····· REN Jie, ZHOU Tao, ZHU Guang-wei, *et al.* (1742)

Contamination and Ecological Risk Assessment of Mercury in Hengshuihu Wetland, Hebei Province ····· WANG Nai-shan, ZHANG Man-yin, CUI Li-juan, *et al.* (1754)

Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments in Shunde Waterway, Southern China ····· CAI Yi-min, CHEN Wei-ping, PENG Chi, *et al.* (1763)

Pollution Characteristics and Ecological Risk of PBDEs in Water and Sediment from an Electronic Waste Dismantling Area in Taizhou ····· CHEN Xiang-ping, PENG Bao-qi, LÜ Su-ping, *et al.* (1771)

Major Ionic Features and Their Controlling Factors in the Upper-Middle Reaches of Wujiang River ····· HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, *et al.* (1779)

Export of Total Organic Carbon (TOC) from Karst Watershed and Its Influencing Factors: An Example from Xueyudong Underground River System, Chongqing ····· WANG Qiao-lian, JIANG Yong-jun, CHEN Yu (1788)

Seasonal Variations and Controlling Factors of the Element Contents in Drip Waters Collected from the Baojinggong Cave in Guangdong Province ····· HUANG Jia-yi, CHEN Lin, CHEN Qiong, *et al.* (1798)

Tracing the Fecal Contamination Sources Based on *Bacteroides* 16S rRNA PCR-DGGE in Karst Groundwater: Taking Laolongdong Underground River System, Nanshan, Chongqing as an Example ····· ZHANG Hong, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, *et al.* (1805)

Sources and Variation Characteristics of Dissolved Lipid Biomarkers in a Typical Karst Underground River ····· LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, LI Jian-hong, *et al.* (1814)

Formation of Halogenated By-products in Co^{2+} Activated Peroxymonosulfate Oxidation Process ····· LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, *et al.* (1823)

Aspartic Acid Generated in the Process of Chlorination Disinfection By-product Dichloroacetonitrile ····· DING Chun-sheng, LI Nai-jun, ZHANG Tao, *et al.* (1831)

Influencing Factors of Assimilable Organic Carbon (AOC) Formation in Drinking Water During Ozonation Process ····· DONG Bing-zhi, ZHANG Jia-li, HE Chang (1837)

Wastewater Quantity and Quality Fluctuation Characteristics of Typical Area of Hybrid Sewage System ····· CHENG Xun, ZHANG Ming-kai, LIU Yan-chen, *et al.* (1845)

Preparation of HDTMA-modified Zeolite and Its Performance in Nitro-phenol Adsorption from Wastewaters ····· GUO Jun-yuan, WANG Bin (1852)

Selection of Suitable Microalgal Species for Sorption of Uranium in Radioactive Wastewater Treatment ····· LI Xin, HU Hong-ying, YU Jun-yi, *et al.* (1858)

Magnetic Fe_3O_4 Microparticles Conditioning-Pressure Electro-osmotic Dewatering (MPEOD) of Sewage Sludge ····· QIAN Xu, WANG Yi-li, ZHAO Li (1864)

Stability of Short-cut Nitrification Nitrogen Removal in Digested Piggery Wastewater with an Intermittently Aerated Sequencing Batch Reactor ····· SONG Xiao-yan, LIU Rui, SHUI Yong, *et al.* (1873)

Effect of Irrigation Patterns on Soil CO_2 and N_2O Emissions from Winter Wheat Field in North China Plain ····· GUO Shu-fang, QI Yu-chun, YIN Fei-hu, *et al.* (1880)

Characteristics of Dissolved CH_4 and N_2O Concentrations of Weihe River in Xinxiang Section in Spring ····· HOU Cui-cui, ZHANG Fang, LI Ying-chen, *et al.* (1891)

Effect of Stimulated N Deposition on N_2O Emission from a *Stipa krylovii* Steppe in Inner Mongolia, China ····· YANG Han-yue, ZHANG Ting, HUANG Yong-mei, *et al.* (1900)

Response of Soil Respiration and Organic Carbon to Returning of Different Agricultural Straws and Its Mechanism ····· CAO Zhan-bo, WANG Lei, LI Fan, *et al.* (1908)

Spatial Variability and Distribution Pattern of Soil Organic Matter in a Mollisol Watershed of China ····· GAO Feng-jie, MA Quan-lai, HAN Wen-wen, *et al.* (1915)

Effects of Tillage on Distribution of Heavy Metals and Organic Matter Within Purple Paddy Soil Aggregates ····· SHI Qiong-bin, ZHAO Xiu-lan, CHANG Tong-ju, *et al.* (1923)

Distribution Characteristics and Potential Ecological Hazards Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing ····· ZHAO Qian, MA Lin, LIU Yi-fei, *et al.* (1931)

Contamination Assessment and Sources Analysis of Soil Heavy Metals in Opencast Mine of East Junggar Basin in Xinjiang ····· LIU Wei, YANG Jian-jun, WANG Jun, *et al.* (1938)

Effect of Nano-TiO_2on Release and Speciation Changes of Heavy Metals in Soil ····· ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, LIANG Li, *et al.* (1946)

Reduction Kinetics of Cr(Ⅵ) in Chromium Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron-copper Bimetallic ····· MA Shao-yun, ZHU Fang, SHANG Zhi-feng (1953)

Inhibition of Low Molecular Organic Acids on the Activity of *Acidithiobacillus* Species and Its Effect on the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil ····· SONG Yong-wei, WANG He-ru, CAO Yan-xiao, *et al.* (1960)

Contribution of Particle Size and Surface Coating of Silver Nanoparticles to Its Toxicity in Marine Diatom *Skeletonema costatum* ····· HUANG Jun, YI Jun, QIANG Li-yuan, *et al.* (1968)

Rhizospheric Mechanisms of *Hemerocallis middendorfii* Trautv. et Mey. Remediating Petroleum-contaminated Soil and Metabonomic Analyses of the Root Systems ····· WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1978)

Effects of Thermophilic Composting on Antibiotic Resistance Genes (ARGs) of Swine Manure Source ····· ZHENG Ning-guo, HUANG Nan, WANG Wei-wei, *et al.* (1986)

Interaction Between Sulfonamide Antibiotics Fates and Chicken Manure Composting ····· LIN Hui, WANG Jian-mei, SUN Wan-chun, *et al.* (1993)

《环境科学》第6届编辑委员会

主　编：欧阳自远

副主编：赵景柱　郝吉明　田　刚

编　委：（按姓氏笔画排序）

万国江　王华聪　王凯军　王绪绪　田　刚　田　静　史培军

朱永官　刘志培　刘　毅　汤鸿霄　孟　伟　周宗灿　林金明

欧阳自远　赵景柱　姜　林　郝郑平　郝吉明　聂永丰　黄　霞

黄　耀　鲍　强　潘　纲　潘　涛　魏复盛

环境科学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976年8月创刊）

2016年5月15日　第37卷　第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 37　No. 5　May 15, 2016

主　　管	中国科学院	**Superintended**	by Chinese Academy of Sciences
主　　办	中国科学院生态环境研究中心	**Sponsored**	by Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协　　办	（以参加先后为序） 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	**Co-Sponsored**	by Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主　　编	欧阳自远	**Editor-in -Chief**	OUYANG Zi-yuan
编　　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱（海淀区双清路18号，邮政编码：100085） 电话：010-62941102，010-62849343 传真：010-62849343 E-mail：hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn	**Edited**	by The Editorial Board of Environmental Science（HUANJING KEXUE） P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel：010-62941102, 010-62849343; Fax：010-62849343 E-mail：hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出　　版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717	**Published**	by Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	**Printed**	by Beijing Bei Lin Printing House
发　　行	科学出版社 电话：010-64017032 E-mail：journal@mail.sciencep.com	**Distributed**	by Science Press Tel：010-64017032 E-mail：journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮电局	**Domestic**	All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 （北京399信箱）	**Foreign**	China International Book Trading Corporation（Guoji Shudian）, P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN 0250-3301 / CN 11-1895/X　　国内邮发代号：2-821

国 内 定 价：120.00元　　国外发行代号：M 205

国内外公开发行