

# 岩溶关键带微量元素运移的时空变化:以豫西鸡冠洞为例

梁沙<sup>1,2</sup>, 杨琰<sup>1,2\*</sup>, 张娜<sup>1,2</sup>, 孙喆<sup>1,2</sup>, 张萍<sup>1,2</sup>, 田宁<sup>1,2</sup>, 凌新有<sup>3</sup>, 任小敏<sup>3</sup>

(1. 西南大学地理科学学院, 岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆 400715; 2. 国土资源部岩溶生态环境-重庆南川野外基地, 重庆 408435; 3. 河南省鸡冠洞风景名胜区管理处, 栾川 471500)

**摘要:**为探索岩溶关键带元素运移时空变化特征及过程,自2009年10月至2015年5月对我国北方典型岩溶关键带——河南西部鸡冠洞相互作用带中各组分(大气降水、土壤、基岩、洞穴滴水、洞穴现代沉积物)进行了连续定点监测及取样分析,共获得650个实验数据。对比了Ca、Mg、Ba、Sr、 $\delta^{13}\text{C}$ 及元素比值在不同组分中的变化情况及运移规律。结果表明:①土壤与基岩是滴水的主要物质来源,Mg、Ba、Sr符合“土壤-基岩”二元物源模型,但各自所占比例并不相同。②在空间上,洞穴系统相互作用带中各元素迁移相互联系。滴水继承了土壤及基岩的信号,现代沉积物又能延续滴水各元素的信息。元素在土壤纵剖面中表现出了明显的淋溶和淀积作用,最下层土壤较好地继承了基岩中微量元素的信息。③在时间上,洞穴系统相互作用带中各元素迁移复杂多变。土壤及滴水受降水淋滤作用影响皆表现明显的季节差异,然在岩溶水运移路径、PCP作用、极端干旱和年降水雨型的影响下,滴水元素浓度早、雨季差异明显较土壤小。而PCP作用及元素选择性淋滤等因素又改变了沉积物中元素对滴水元素的延续特性。

**关键词:**岩溶关键带;微量元素;物质来源;时空变化;鸡冠洞

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4130-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201703140

## Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan

LIANG Sha<sup>1,2</sup>, YANG Yan<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Na<sup>1,2</sup>, SUN Zhe<sup>1,2</sup>, ZHANG Ping<sup>1,2</sup>, TIAN Ning<sup>1,2</sup>, LING Xin-you<sup>3</sup>, REN Xiao-min<sup>3</sup>

(1. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing, 400715, China; 2. Field Scientific Observation & Research Base of Karst Eco-environments at Nanchuan in Chongqing, Ministry of Land and Resources of China, Chongqing 408435, China; 3. Administrative Office of Luoyang Jiguan Cave, Luanchuan 471500, China)

**Abstract:** To explore the temporal and spatial variations and the process of trace element migration in the karst critical zone, continuous fixed-point monitoring and sampling analysis was applied to measure each cave system component, which includes rainfall, soils, bedrock, drip waters, and their aerial sediment. Approximately 650 experimental data were obtained from October 2009 to May 2015 in a typical karst critical zone in north China—an interactive zone of the Jiguan Cave in the west Henan Province. The variations in and the migration rules of Ca, Mg, Ba, Sr, and  $\delta^{13}\text{C}$  as well as their ratios to different components were studied. The results show that: ① Soil and bedrock are the main sources of drip water. The values of Mg, Ba, and Sr are consistent with the “soil-bedrock” two end-members model and their respective proportions are 43.6:56.4, 1.01:98.09, and 47.2:52.8. ② From the spatial perspective, element migration of each component in the cave system interactive zone is interrelated. Drip water inherits the signals of the soil and bedrock and the modern sediment can continue the element information of the drip water. Elements in the soil profile cause the leaching and deposition effect and the subsoil better inherits the information of trace elements in the bedrock. ③ From the temporal perspective, the migration of elements in the cave system interactive zone is complex. Because of the leaching effect, soil and drip water show obvious seasonal discrepancies. However, under the influence of karst water migration path, the prior calcite precipitation (PCP), and extreme arid and annual precipitation type, the seasonal discrepancy in the element concentrations in drip water is smaller than in soil. The PCP effect, selective leaching, and other factors change the continuity of elements released from sediment to drip water. ④ In order to systematically and comprehensively ascertain the trace element migration in the karst critical zone and energy transformation rules, the study of cave system should be based on the research of the cave’s critical zone and should consider comprehensive information ranging from the atmospheric origins to secondary sediments.

**Key words:** karst critical zone; trace element; sources in drip water; spatial-temporal variations; Jiguan Cave

收稿日期: 2017-03-16; 修订日期: 2017-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(41672160,41372177,40902053); 国家重点研发计划项目(2016YFC050230205)

作者简介: 梁沙(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为全球变化, E-mail: liangsha0625@163.com

\* 通信作者, E-mail: yy2954@gmail.com

地球关键带是指异质的近地表环境, 岩石-土壤-水-生物-大气在其中发生着复杂的相互作用, 也是与人类联系最为密切的地球圈层, 决定着社会发展所需的资源供应<sup>[1,2]</sup>. 当前地球系统科学在岩溶学领域的应用最重要的表现就是对关键带的研究. 包括研究岩溶区关键带的特点和过程(地质、物理、化学、生物过程及其耦合关系), 岩溶关键带的物质循环、能量流动及服务价值等<sup>[3]</sup>. 岩溶洞穴作为岩溶系统重要组成部分, 研究洞穴微量元素运移的时空变化特征有利于全面系统地了解岩溶关键带的物质循环、物理化学过程.

在洞穴岩溶系统中, 微量元素常用于研究水的物质来源和示踪岩溶作用过程, Fairchild 等<sup>[4]</sup>指出法国 Clamouse 洞和意大利 Ernesto 洞岩溶水中的 Sr/Ca 和 Mg/Ca 变化反映当时水文学特征的改变及元素来源不同. Tatár 等<sup>[5]</sup>通过对匈牙利 Béke 洞渗流水和洞穴滴水中 Mg 含量的研究, 发现 Mg 可能主要来自土壤. Musgrove 等<sup>[6]</sup>通过对比美国德州 Natural 洞与 Inner space 洞地下水及滴水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、Mg/Ca、Sr/Ca 指标, 认为其元素差异与洞穴上覆土壤元素成分差异一致, 土壤成分的差异是下伏基岩差异所致; 岩溶水来源、岩溶水的运移路径、水-岩反应时间及碳酸盐先期沉积(PCP)作用共同影响着洞穴滴水的地球化学性质. Tadros 等<sup>[7]</sup>对澳大利亚西南部 Harrie Wood 洞的上覆土壤、基岩的微量元素及 S 同位素测试发现风化程度较高的基岩存在高 Si、Sr, 低 Ca 的特征, 土壤与基岩的元素分布模式相似. Rutledge 等<sup>[8]</sup>对澳大利亚 Cathedral 洞监测, 运用主成分分析法发现滴水中 Si、Ca、Sr 主要来源于基岩, Ba、Ni、Cu 主要来源于土壤, Mg 则来源于高镁黏土风化和石灰岩溶解, 水岩接触时间较长时, 滴水 Mg、Sr 主要受到 PCP 作用的影响. Hu 等<sup>[9]</sup>认为和尚洞土壤水和围岩的  $n(\text{Si})/n(\text{Ca})$  反映出可溶硅来自土壤硅酸盐矿物的化学风化. 王明达等<sup>[10]</sup>发现和尚洞滴水中  $n(\text{Mg})/n(\text{Ca})$ 、 $n(\text{Ba})/n(\text{Ca})$ 、 $n(\text{Sr})/n(\text{Ca})$  及  $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$  物质组成来自土壤和围岩的混合, 而滴水的  $n(\text{S})/n(\text{Ca})$  有第三端元的混入, 可能是大气硫沉降的结果. 向晓晶等<sup>[11]</sup>发现芙蓉洞的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  在表层岩溶系统的基岩、土壤、水三大载体的运移过程中发生了明显分异, 认为基岩的元素含量主导了土壤各层位、土壤渗透水及滴水中元素含量. 李俊云等<sup>[12]</sup>认为芙蓉洞植被对元素的选择性吸收能力及 Mg、Sr 的溶蚀能力对温度的响应差异

导致 Mg/Ca 与 Sr/Ca 之间呈现反相关关系. 朱小龙等<sup>[13]</sup>认为七星洞洞穴系统各组分的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  主要反映了上覆土壤系统与基岩溶解相对贡献的变化. 洞穴次生化学沉积物  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  指标可表征上覆土壤风化强度及其变化. 周运超等<sup>[14]</sup>认为贵州将军洞上覆土壤是滴水化学组成的主要来源, 土壤中微量元素的特点决定和控制了洞穴滴水的水化学特点. 目前, 上述研究主要集中在土壤、基岩、滴水中微量元素及比值的变化特征上, 未能对洞穴岩溶关键带(大气降水-土壤-基岩-滴水-现代沉积物)元素运移的时空变化展开系统地研究. 且国内对洞穴微量元素的研究集中在南方, 对北方洞穴涉及很少. 鸡冠洞是我国北方几大著名的旅游洞穴之一, 对于此洞的已有研究主要集中在洞穴水化学<sup>[15,16]</sup>、二氧化碳监测<sup>[17]</sup>及氧同位素研究<sup>[18]</sup>上, 对完整的洞穴相互作用带元素运移状况尚缺乏整体性的认识.

本文通过自 2009 年 12 月 ~ 2015 年 5 月对鸡冠洞大气降水、上覆土壤、基岩、滴水、现代沉积物中主要微量元素含量、比值及  $\delta^{13}\text{C}$  值进行研究, 进一步明确鸡冠洞洞穴相互作用带中元素运移的时空变化特征, 从整体上了解洞穴岩溶关键带物质循环、物理化学过程, 同时探讨鸡冠洞元素运移与南方洞穴的差异及其原因.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

鸡冠洞(111°34'E, 33°46'N)位于河南省栾川县城西 4 km 处的鸡冠山上(图 1), 已开发洞长 1 800 m, 落差约 135 m. 洞内实测均温 16.4℃. 所在区域历年年均温约 13.09℃, 年降水量 844.85 mm, 7~9 月为降水集中期, 约占全年降水的 52%. 其上覆土壤层为棕壤, 厚度为 10~60 cm<sup>[19]</sup>; 上覆基岩较薄, 约 30~40 m. 植被主要是次生壳斗科、松柏科乔木和低矮灌木. 研究区属华北及昆仑秦岭地层区, 主要出露岩层为蓟县系大理岩、青白系硅质白云石大理岩、震旦系大理岩、二叠系变质大理岩, 鸡冠洞岩性为震旦系绿泥大理岩. 构造以三川-栾川复向斜为主体, 次级褶皱发育<sup>[20]</sup>.

### 1.2 样品的采集

在鸡冠洞洞顶海拔 900~920 m 处选取 5 个土壤剖面(图 1), 土壤样品按每 5 cm 间隔自下而上采集. 上层土壤多呈棕褐色, 多植物根系; 下层颜色稍浅, 含基岩碎屑物. 在各土壤样品 2 m 范围内

采集 5 个基岩样品。

自 2012 年 4 月~2015 年 5 月, 每 2 月在 3 号土壤剖面近基岩处采集一次土壤样品, 其中 2014 年 11 月缺失, 用保鲜袋封装带回实验室自然风干, 研磨过 200 目筛。

自 2015 年 3 月~10 月, 共收集栾川大气降水样品 30 个。自 2009 年 12 月, 在鸡冠洞内设立两处滴水 (LYXS、TGBD) 监测点, 每 2 月采集一次样品。

水样封存于 50 mL 的聚四氟乙烯瓶中。其中 LYXS 为常年滴水点, 雨季时滴水呈流水态, 旱季滴速缓慢。TGBD 则雨季有滴水, 旱季断流<sup>[21]</sup>。

同时在滴水处放置洁净的直径 90 mm、厚度约 1 mm 上凸形玻璃蒸发皿接收现生碳酸盐沉积物。收集到的沉积物带回实验室晾干后称重。

各样品在 2010 年 2 月~2014 年 6 月为双数月采样, 2014 年 7 月之后改为单数月采样。

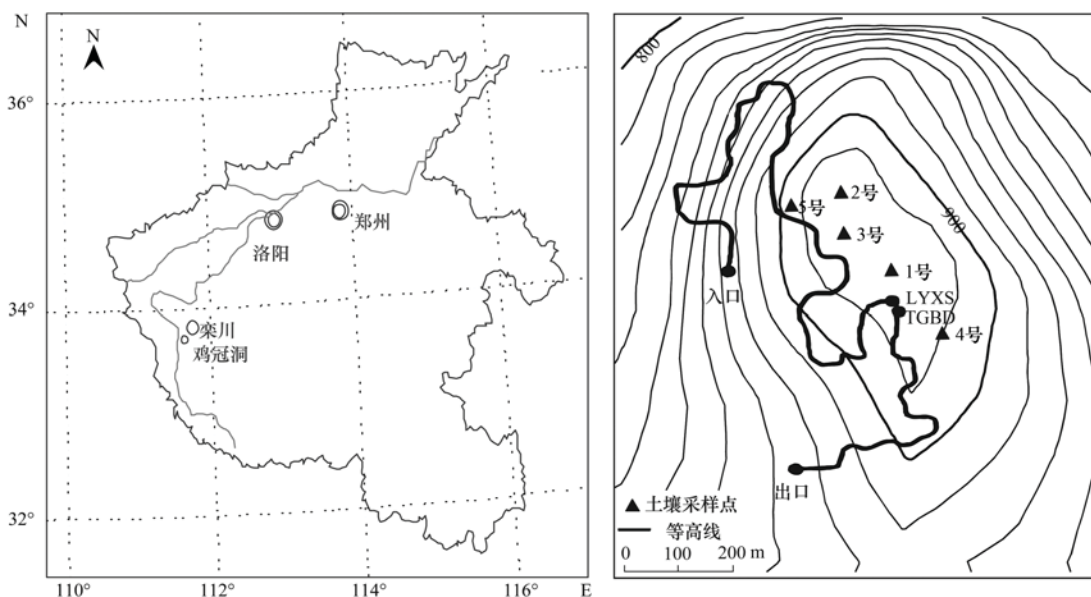


图 1 鸡冠洞洞穴位置及采样点位置

Fig. 1 Jiguan Cave and sampling locations

### 1.3 样品的处理

土壤、基岩稀酸可溶性  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  测定: 称取 0.5 g 左右的土样, 加入 10 mL  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶解, 振摇 2 h, 直至样品中碳酸盐完全反应, 溶液的 pH 值小于 3。离心分离样品, 所得清液转入 50 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至 50 mL 刻度定容<sup>[22]</sup>。

阳离子水样加入 1~2 滴 1:1 纯  $\text{HNO}_3^-$  以保持活性。DIC 水样加入 1~2 滴  $\text{HgCl}_2$ , 防止水中微生物影响测试结果。称取约 300  $\mu\text{g}$  现代沉积物研磨的碳酸盐粉末溶于 15 mL, 3% 高纯  $\text{HNO}_3^-$  溶液中。

元素分析在西南大学岩溶环境实验室进行, 微量元素利用美国 Perkin Elmer 的 Optima 2100 DV 型电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-OES) 测定, 检测限为  $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 误差小于 2%; 现代沉积物 Ba、Sr 元素利用 Finnigan Element XR 型单接收电感耦合等离子体质谱 (SC-ICP-MS) 测定, 检测限为  $1 \sim 10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; DIC- $\delta^{13}\text{C}$  采用 Delta-V-Plus 气体稳定同位素质谱仪与 Gas Bench II 联机测试, 精度优于

0.2 ‰ ( $1\sigma$ ); 研究区平均温度和日降水量数据取自栾川县城国家气象基站。

## 2 结果与分析

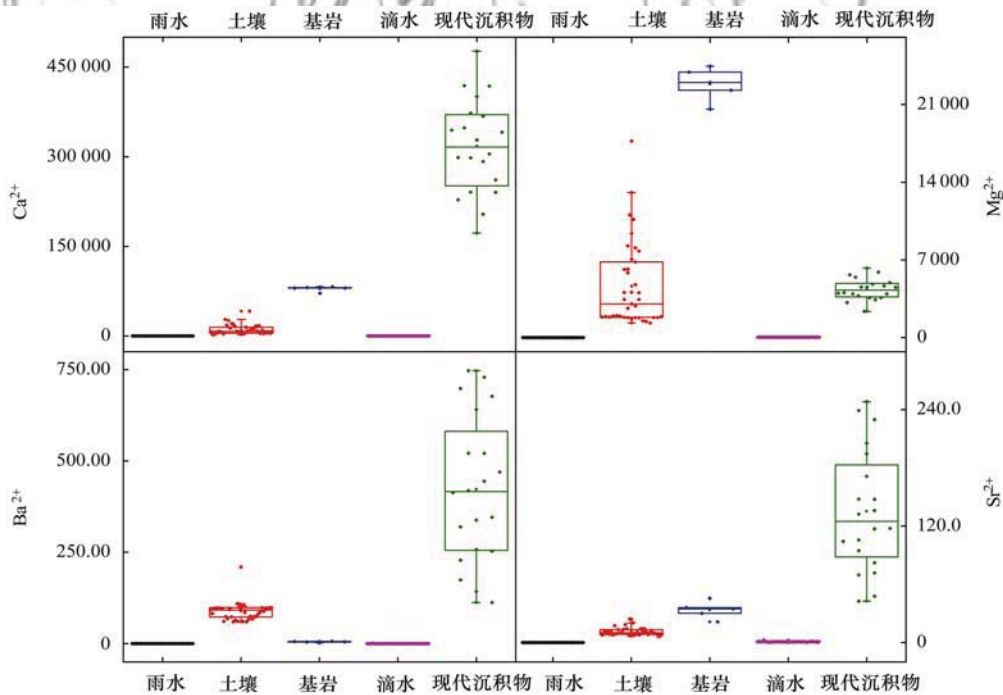
截止 2015 年 5 月, 获得各类实验数据共 650 个。各元素分析结果显示 (表 1 和图 2), 大气降水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  变化范围分别为  $0.61 \sim 21.78$ 、 $0.29 \sim 5.17$ 、 $0.003 \sim 0.036$ 、 $0.002 \sim 0.094 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其浓度在洞穴系统各组分中最低。土壤中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  变化较大, 其变化范围分别为  $2297 \sim 41748 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1303 \sim 17703 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  变化较小, 分别为  $59.85 \sim 209.79 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $6.51 \sim 24.36 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。基岩中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  变化较小, 分别为  $71484 \sim 82068$ 、 $20580 \sim 24465$ 、 $2.52 \sim 6.51$ 、 $21.21 \sim 45.57 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。滴水中各离子浓度范围分别为  $62 \sim 116$ 、 $20 \sim 40$ 、 $0.009 \sim 0.663$ 、 $0.062 \sim 2.616 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。现代沉积物延续了滴水中较大的差异, 各离子浓度范围分别为  $127400 \sim 476600$ 、 $2350 \sim 6250$ 、 $113.12 \sim 746.94$ 、 $44.55 \sim 247.96 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 1 鸡冠洞降水、土壤、基岩、滴水 and 现代沉积物地球化学组成<sup>1)</sup>

Table 1 Geochemical composition of rainfall, soil, bedrock, drip water and modern speleothemin Jiguan Cave

项目	样品编号	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg/Ca	Ba/Ca	Sr/Ca
大气降水	均值	4.23	1.02	0.009	0.013	241.13	2.13	3.07
	标准差	0.08	0.02	0.000 2	0.000 3	4.82	0.04	0.06
土壤	1 号	18 072.81	8 552.25	69.99	14.55	482.28	4.88	0.86
	2 号	5 658.28	2 211.56	96.73	9.81	409.35	19.54	1.87
	3 号	14 906.40	6 702.96	71.46	13.50	457.42	6.81	1.12
	4 号	5 703.30	1 801.87	119.70	9.63	328.34	22.65	1.71
	5 号	5 245.28	2 648.99	93.14	7.93	541.56	21.65	1.75
	均值	9 917.21	4 383.53	90.20	11.09	443.79	15.11	1.46
	标准差	198.34	87.67	1.81	0.23	8.88	0.30	0.03
	基岩	岩 1	81 102.04	22 995.41	4.41	30.03	283.53	0.054
岩 2		79 905.12	23 919.25	5.88	35.91	299.34	0.074	0.45
岩 3		82 068.32	24 465.16	6.51	34.65	298.11	0.079	0.42
岩 4		71 484.56	20 580.75	2.52	21.21	287.90	0.035	0.30
岩 5		80 136.13	22 281.54	5.46	45.57	278.04	0.068	0.57
均值		78 939.23	22 848.42	4.96	33.47	289.38	0.062	0.42
标准差		1 578.78	456.96	0.10	0.67	5.79	0.001	0.01
滴水		LYXS 均值	96.35	31.74	0.018	0.076	330.14	0.184
	TGBD 均值	87.05	33.34	0.021	0.089	387.20	0.243	1.03
	均值	91.70	32.54	0.019	0.083	358.67	0.214	0.91
	标准差	1.83	0.65	0.001	0.002	7.17	0.004	0.02
现代沉积物	LYXS 均值	340 993.23	4 520.14	413.26	132.18	13.91	1.173	0.44
	TGBD 均值	368 836.46	4 085.61	172.81	66.16	11.11	0.407	0.14
	均值	354 914.85	4 303.88	293.03	99.17	12.15	0.790	0.29
	标准差	7 098.29	86.06	5.86	1.98	0.24	0.016	0.01

1) 土壤、基岩、现代沉积物样品元素单位为  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 雨水、滴水样品元素单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Mg}/\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}/\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}/\text{Ca}$  比值均  $\times 10^{-3}$



土壤、基岩、现代沉积物样品元素单位为  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 雨水、滴水样品元素单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图 2 不同元素质量分数 Box-plot 图

Fig. 2 Box-plot diagram of Ca, Mg, Ba, Sr concentrations in the rainfall, soil, bedrock, drip water, and modern sediment

### 3 讨论

#### 3.1 土壤、基岩-洞穴滴水的物质来源

长时间尺度下,鸡冠洞滴水对大气降水存在约2月的滞后,对于极端干旱年份(2013年),滴水元素极端值出现在2014年<sup>[21]</sup>.说明降水在上覆土壤及基岩中运移了较长时间,同时降水中各离子含量极低(表1).因此,大气降水不是鸡冠洞洞穴系统微量元素的主要来源.

在暴雨尺度下,滴水对降水的反应时间大约为3 h<sup>[18]</sup>,滴水能快速响应暴雨.这说明在暴雨过程中,滴水离子含量来自于一个快速释放的源.而长时间尺度上滴水滞后于降水2个月<sup>[21]</sup>,此时滴水离子含量来自于一个缓慢释放的源.研究表明,岩溶系统中Ca<sup>2+</sup>淋失表现为二段性,快速衰减期淋失的Ca<sup>2+</sup>总量相当于土壤中水溶性Ca<sup>2+</sup>总量,而第2阶段衰减期则为交换态Ca<sup>2+</sup>、碳酸盐结合态Ca<sup>2+</sup>及弱有机结合态Ca<sup>2+</sup>.因此,土壤条件下岩溶作用首先表现为土壤易移动性Ca<sup>2+</sup>的快速淋失过程与可交换态Ca<sup>2+</sup>的缓慢交换释放过程<sup>[23]</sup>.而Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>在土壤中的高度相关,表明暴雨条件下,滴水离子主要响应暴雨对土壤的快速淋失、稀释作用.而长时间尺度下,交换态Ca<sup>2+</sup>的缓慢释放过程及滴水在基岩中的运移路径与时间对滴水的元素含量有重要影响.因此可推断出,土壤和基岩为滴水的主要物质来源.

鸡冠洞上覆土壤Mg/Ca、Ba/Ca、Sr/Ca均值分别为 $443 \times 10^{-3}$ 、 $15.11 \times 10^{-3}$ 、 $1.46 \times 10^{-3}$ .基岩的Mg/Ca、Ba/Ca、Sr/Ca均值分别为 $289 \times 10^{-3}$ 、 $0.06 \times 10^{-3}$ 、 $0.42 \times 10^{-3}$ .滴水的Mg/Ca、Ba/Ca、Sr/Ca均值分别为 $465 \times 10^{-3}$ 、 $0.22 \times 10^{-3}$ 、 $0.91 \times 10^{-3}$ .滴水的Mg/Ca、Ba/Ca、Sr/Ca皆介于土壤及基岩之间.表明滴水中Mg、Ba、Sr是土壤及基岩的混合,其具有二元结构特征,通过计算,土壤和基岩对滴水中Mg、Ba、Sr元素的贡献率分别为43.60:56.40; 1.01:98.09; 47.20:52.80.

#### 3.2 鸡冠洞相互作用带元素运移空间变化特征

鸡冠洞相互作用带各组分元素比值特征差别巨大,总体趋势为现代沉积物最小,滴水、基岩、雨水次之,土壤最大(图3).降水的Sr/Ca比值明显偏高,因雨水中Sr<sup>2+</sup>含量较高(表1).土壤0~30 cm处,各元素比值大体表现出随深度增加而减小的趋势,之后则逐渐增加,近基岩处达到最大值(图3).滴水各元素比值皆在土壤和基岩之间.现代沉

积物的Mg/Ca值明显小于其对应滴水、Sr/Ca也有少量差距、Ba/Ca比值较为接近(图3).说明滴水在滴落沉淀成碳酸盐沉积物的过程中,Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>沉淀较多,而Ba<sup>2+</sup>较为稳定.鸡冠洞洞顶植被以橡树为主,土壤以棕壤为主.植物平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $(-25.96 \pm 1.1)\text{‰}$ ,极差为 $-4.85\text{‰}$ ,相对较为平均,为C3类型植被.土壤平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-16.65\text{‰}$ .两处滴水点LYXS与TGBD,水中 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 $-11.90\text{‰}$ 、 $-11.12\text{‰}$ ,滴水点对应的现代沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 $-8.97\text{‰}$ 、 $-10.64\text{‰}$ ,两者之间的差值大致接近于洞穴平均气温 $13.5\text{°C}$ 条件下固-液( $\text{CaCO}_3\text{-HCO}_3^-$ )之间的平衡分馏值 $2.1\text{‰}$ .

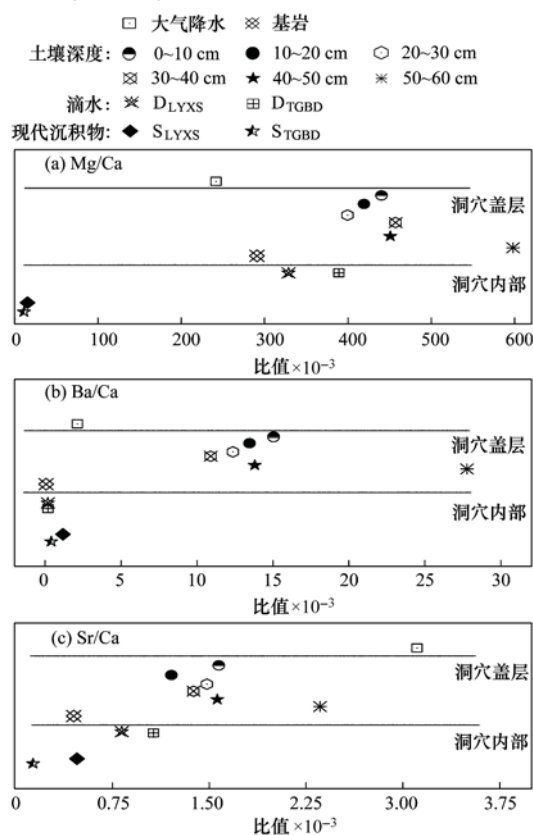


图3 鸡冠洞相互作用带各组分比值空间分布特征

Fig. 3 Spatial distribution characteristics of Mg/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca variations in the interaction zone of the Jiguan Cave

鸡冠洞土壤纵剖面中,离子含量在10 cm以上的残落物层普遍较低,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>平均值分别为 $8\ 608.32$ 、 $3\ 820.61$ 、 $80.07$ 、 $10.58 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,在淋溶层和淀积层含量升高,各离子平均值分别为 $9\ 709.50$ 、 $4\ 271.42$ 、 $52.94$ 、 $10.37 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .母质层处达到最大,各离子平均值分别为 $13\ 131.72$ 、 $5\ 815.32$ 、 $93.79$ 、 $15.46 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .研究区岩性主要为绿泥大理岩,富含白云石成分,故其土壤剖面离子浓度变化与白云岩地区<sup>[24]</sup>具有一定

相似性。同时，1、2、3号土样在15~25 cm的深度各离子出现一个明显峰值(图4)，是由于降水淋溶上层土壤使元素向下运移，在此处发生淀积造成。在接近母质层元素含量的上升，是基岩碎屑物质较多所致。

5个剖面中，Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>表现为高度的相关关系(图5)，Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的相关系数达0.96，说明成土过程中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的淋失率接近。Ca<sup>2+</sup>与Sr<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>与Sr<sup>2+</sup>的相关系数分别为0.68、0.64，说明Sr<sup>2+</sup>与Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>具有一定的相关性。但Sr元素易受到黏土影响，使其变化与Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>产生差异。

Ba<sup>2+</sup>含量较低，其很容易被土壤中高价阳离子选择性地吸附<sup>[25]</sup>，使得与其他元素无明显相关性。

### 3.3 鸡冠洞相互作用带元素运移时间变化特征

#### 3.3.1 δ<sup>13</sup>C值

鸡冠洞植物为C3类型植被，植被平均δ<sup>13</sup>C值雨、旱季分别为-25.76‰、-26.15‰。旱季时，为减少水分蒸发，植物会关闭气孔，减小气孔导通系数，引起植物叶内CO<sub>2</sub>浓度下降，低CO<sub>2</sub>浓度会造成光合作用产物的δ<sup>13</sup>C值升高<sup>[26]</sup>，使得δ<sup>13</sup>C值高于雨季。上覆土壤平均δ<sup>13</sup>C值为-16.65‰，相对植物δ<sup>13</sup>C的平均值偏重约9‰。微生物分解有机质过

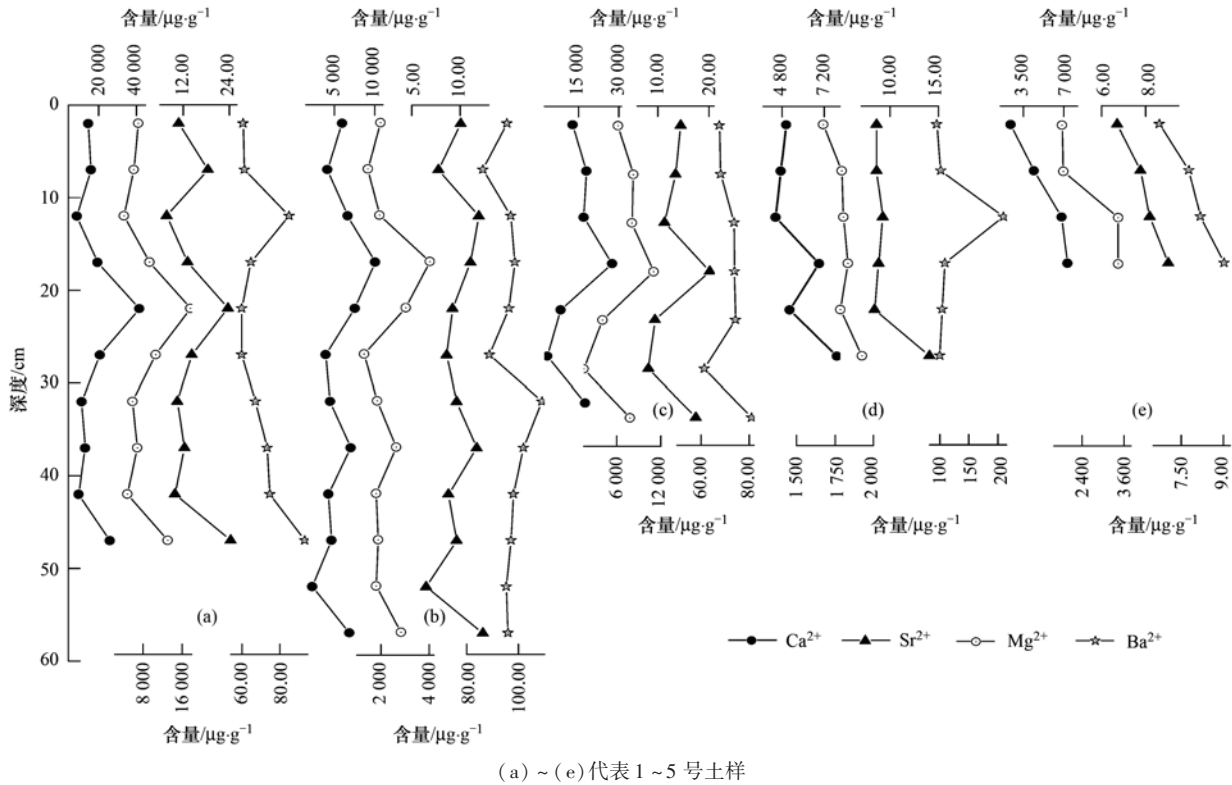


图4 鸡冠洞上覆土壤剖面Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>含量随深度变化

Fig. 4 Variations in Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Sr<sup>2+</sup> content with the depth of soil profiles above the Jiguan Cave

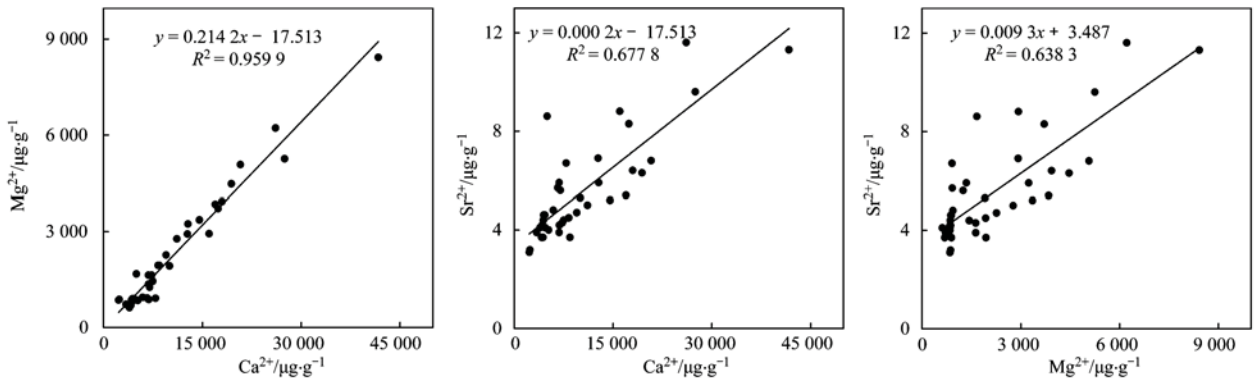


图5 鸡冠洞上覆土壤剖面Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>之间相关性

Fig. 5 Correlations among Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Sr<sup>2+</sup> in soil profiles above the Jiguan Cave

程中的同位素分馏使相对较多的  $\delta^{12}\text{C}$  进入释放出  $\text{CO}_2$  中, 而  $\delta^{13}\text{C}$  则更多地进入到微生物生物量碳中, 最终返回到土壤有机质<sup>[27]</sup>. 雨季, 湿热的土壤环境有利于微生物分解作用的进行, 导致土壤中有机的  $\delta^{13}\text{C}$  相对偏重(表 2). 滴水及现代沉积物中

$\delta^{13}\text{C}$  明显表现出雨季偏轻, 旱季偏重的趋势(图 6 和表 2), 雨季土壤中植物及微生物活度加剧, 使更多偏负的  $\delta^{13}\text{C}$  的  $\text{CO}_2$  气体溶解至土壤水, 进而带入滴水及沉积物中, 使得  $\delta^{13}\text{C}$  偏轻. 旱季时, 滴水滴速变慢, PCP 作用增强,  $\text{CO}_2$  脱气增加而导致  $\delta^{13}\text{C}$  偏重.

表 2 鸡冠洞相互作用带各组分水化学特征季节变化<sup>1)</sup>

Table 2 Hydrochemical characteristics of each component in the wet and dry season in the interaction zone of the Jiguan Cave system

项目	均值	降水量	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	Mg/Ca	Ba/Ca	Sr/Ca	DIC- $\delta^{13}\text{C}$
降水	雨季	588.00	3.30	0.83	0.009	0.010	250.66	2.65	2.88	—
	旱季	194.00	7.94	1.78	0.015	0.030	224.28	1.85	3.72	—
土壤	雨季	588.00	14 910.69	6 508.97	72.26	11.61	436.53	4.85	0.78	-15.87
	旱季	194.00	10 108.19	4 938.90	51.52	8.73	488.60	5.10	0.86	-17.43
滴水	雨季	588.00	96.76	31.73	0.018	0.077	327.97	0.19	0.79	-12.17
	旱季	194.00	95.03	31.45	0.017	0.074	330.90	0.18	0.78	-11.67
现代沉积物	雨季	588.00	322 338.89	3 994.44	131.49	393.09	12.39	0.41	1.22	-10.18
	旱季	194.00	310 801.09	4 586.36	132.75	429.76	14.76	0.43	1.38	-7.73

1) 土壤、现代沉积物样品元素单位为  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 降水、滴水样品元素单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Ma/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 比值均  $\times 10^{-3}$

### 3.3.2 大气降水、土壤中微量元素及比值

大气降水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  皆表现出雨季低、旱季高的趋势. 鸡冠洞位于河南西部黄土高原东南缘, 冬季受黄土高原粉尘影响而使大气降水中各离子含量相对增高. 降水中 Sr/Ca 旱季高于雨季, 也表明研究区旱季受到大气粉尘的影响.

鸡冠洞土壤中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  呈现出雨季高、旱季低的趋势(图 6 和表 2). 雨季降水多, 土壤水增多且运行较快, 将上层土壤元素淋溶迁移至母质层, 使母质层土壤中离子浓度偏高; 而冬季降水少, 土壤水运移缓慢, 母质层土壤各离子浓度偏低. 土壤中 Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 比值皆出现与元素浓度值相反的变化, 雨季低而旱季高. 反映了雨季时强降水对上覆土壤  $\text{Ca}^{2+}$  的淋溶相对  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  更强.

### 3.3.3 滴水中微量元素及比值

大气降水-土壤水-岩溶管道水/裂隙水-滴水是一个缓慢的过程, 滴水中元素浓度与母质层土壤元素浓度并没有同步升高, 滴水存在一定滞后现象. 与南方洞穴雨季易受稀释作用影响而使得各离子浓度降低相比, 滴水中各离子含量雨季高、旱季低, 主要受雨季淋滤作用强弱影响. 滴水中旱雨两季各离子浓度差距并不显著(表 2), 除降水淋滤及稀释作用外, 滴水元素还受到水-岩相互作用的影响, 包括岩溶水在岩石中的运移过程(路径和滞留时间)、先期碳酸盐岩沉积作用、Mg 和 Sr 相对于 Ca 的优先淋滤等<sup>[28,29]</sup>. 此外, 栾川 2013 年的大旱(降水量

比常年减少 48.5%) 对 2014 年滴水元素浓度产生了重大影响. 2010~2013 年滴水  $\text{Ca}^{2+}$  浓度雨、旱两季分别为  $100.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $96.23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  分别为  $32.95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $31.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 其季节差明显大于 2010~2015 年(表 2). 2014~2015 年由于之前大旱的持续影响及此两年降水雨型的变化(春季降水较以往增加)使  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的浓度在旱季 ( $92.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $31.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 反而大于雨季 ( $89.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $29.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 从而抵消了 2010~2013 年时较大的旱雨季差异.

2013 年极端干旱后, 洞穴滴水各离子浓度出现近一年下降趋势, 这在其余洞穴是少见的.  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  在 2014 年 2 月出现大幅度下降(降幅达 34.8%、28.1%)是长期干旱后 PCP 作用加强的结果, 各离子在 9 月的“断崖式”下降是因 7 月以后降水稀释作用所致. 滴水的 Mg/Ca 为旱季高、雨季低, Mg/Ca 比值受到温度主控的 Mg 在水-岩中的分配系数以及降水主控的渗透水滞留时间和 PCP 作用的影响. 旱季较高的 Mg/Ca 主要是水-岩作用时间延长和 PCP 作用加强所致. Ba/Ca 和 Sr/Ca 的变化趋势与  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  基本一致, Sr/Ca、Ba/Ca 与  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  可能受控于同样的影响因素.

### 3.3.4 现代沉积物中微量元素及比值

平衡条件下沉积的碳酸盐岩的微量元素浓度, 主要受到固体碳酸盐和溶液之间的分配系数和形成碳酸盐沉积溶液中的元素浓度两个因素的影响<sup>[30]</sup>. 鸡冠洞现代沉积物中除  $\text{Ca}^{2+}$  浓度雨季高于旱季外,

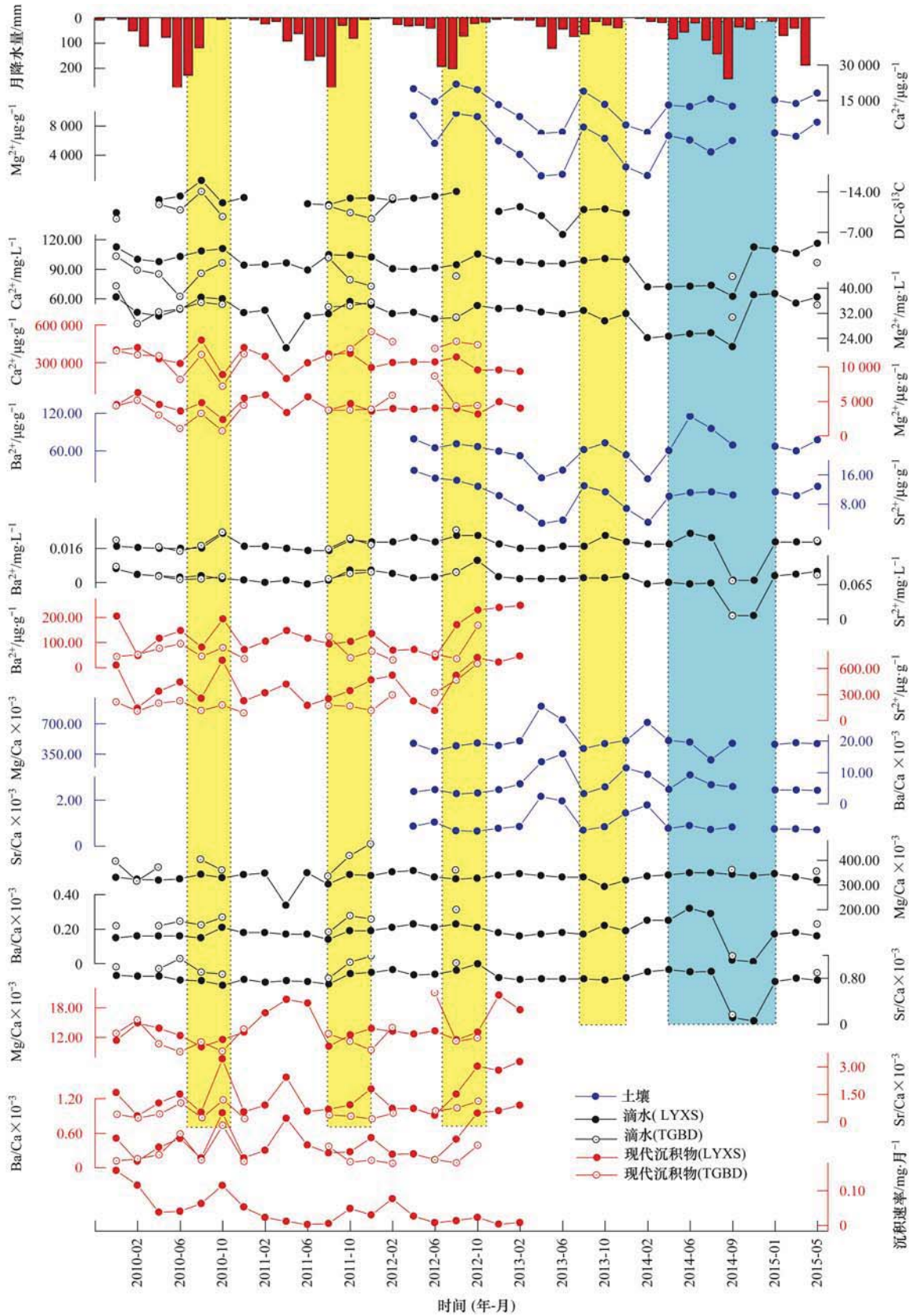


图 6 鸡冠洞相互作用带各组分离子浓度及比值时间变化特征

Fig. 6 Temporal variations in ion concentrations and elemental ratios in the interaction zone of the Jiguan Cave

Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>皆为旱季高而雨季低(表 2)。旱季时岩溶水在管道中滞留时间长且滴水滴速缓慢,

CO<sub>2</sub> 的脱气作用导致方解石发生先期沉积,使现代沉积物 Ca<sup>2+</sup> 浓度降低。



有研究表明 Mg 的分配系数 ( $K_{Mg}$ ) 受到温度<sup>[31]</sup>、方解石沉积速率<sup>[32]</sup>、碳酸盐沉积时环境溶液的  $CO_2$  分压 ( $pCO_2$ ) 的影响<sup>[33]</sup>。Sr<sup>2+</sup> 的分配系数 ( $K_{Sr}$ ) 在稳定 pH 情况下随着方解石沉积速率的增加而增加<sup>[34]</sup>。鸡冠洞现代沉积物  $K_{Sr}$  值在 0.02 ~ 0.18 之间,  $K_{Mg}$  值在 0.012 ~ 0.13 之间<sup>[16]</sup>, 滴水处温度变化范围为 16.7 ~ 20.4℃, 差异很小, 使得  $K_{Mg}$  值比较稳定。而  $K_{Sr}$  值与现代沉积物沉积速率并无明显相关性。加之鸡冠洞沉积物为纯方解石结晶, 并未发生文石向方解石矿物转化的现象, 因此, 鸡冠洞中温度、沉积速率和矿物相的变化等因素均不会通过影响分配系数来影响现代沉积物中的 Mg 和 Sr 的含量。

滴水中  $pCO_2$  雨、旱季多年平均值分别为: 0.40% 和 0.63%, 旱季较高的  $pCO_2$  可能使现代沉积物中  $Mg^{2+}$  含量降低, 但鸡冠洞现代沉积物 Mg 浓度旱季高于雨季, 说明  $pCO_2$  亦不是主要影响因素。 $Mg^{2+}$  在方解石和溶液之间的分配系数远小于 1, 受 PCP 影响较小, 加之  $Mg^{2+}$  相对于  $Ca^{2+}$  优先淋滤, 可使现代沉积物中  $Mg^{2+}$  含量旱季高于雨季。沉积物中  $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  相关性达 90.4%, 其浓度变化基本一致。2012 年 8 月后沉积物中的  $Sr^{2+}$  浓度却呈现出与  $Mg^{2+}$  相反趋势, 这可能与植被对元素的吸收存在差异有关<sup>[35]</sup>。 $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  被植物强烈吸收和积累<sup>[36]</sup>, 而  $Sr^{2+}$  不易被植物吸收<sup>[37]</sup>。雨季时, 植被生长旺盛, 将加大植被对元素吸收的差异性, 使土壤中  $Mg^{2+}$  浓度降低而  $Sr^{2+}$  浓度相对增多, 然后通过洞穴滴水在洞穴沉积物中表现出来。因母质层土壤受植被影响小, 故母质层土壤中并没有反映出 Mg 值降低而 Sr 值升高的情况。但滴水及沉积物中  $Sr^{2+}$  有明显的上升。

现代沉积物的 Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 皆为旱季高于雨季, 前文分析短时间内鸡冠洞 Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca 受温度、沉积速率影响较小, 故其旱季的升高亦是 PCP 作用进一步加强所致, 此在现代沉积物  $\delta^{13}C$  值中也能体现。同时旱季大气粉尘活动的加强将导致现代沉积物中 Sr 含量的上升, 而使得 Sr/Ca 比值高于雨季<sup>[28]</sup>。

#### 4 结论

(1) 鸡冠洞上覆土壤与基岩微量元素组成是洞穴滴水的主要物质来源, 滴水中不同微量元素的物质来源及其所占比例并不相同。Mg、Ba、Sr 符合“土壤-基岩”二元物源模型。因土壤层较薄, 基岩

对滴水水化学组成贡献稍大, 但上覆土壤仍是滴水化学组成的主要来源。

(2) 鸡冠洞相互作用带中元素迁移空间上具有差异性, 但各组分之间又相互联系。滴水继承了土壤及基岩的信号, 现代沉积物又能延续滴水各元素的信息。土壤稀酸可溶性元素在土壤纵剖面中表现出了明显的淋溶和淀积过程, 最下层土壤较好地继承了基岩中微量元素的信息。

(3) 鸡冠洞相互作用带中元素迁移时间上复杂多变。土壤及滴水受降水淋滤作用影响皆表现雨季高旱季低的趋势, 然而在岩溶水运移路径、PCP 作用、极端干旱和降水雨型的影响下, 滴水元素浓度旱雨季差异明显较土壤小。而 PCP 作用及元素选择性淋滤等因素又改变了沉积物中元素对滴水元素的延续特性。

致谢: 感谢河南省栾川县鸡冠洞景区管理处工作人员在采样中的帮助。

#### 参考文献:

- [1] Richter D D, Billings S A. 'One physical system': Tansley's ecosystem as Earth's critical zone[J]. *New Phytologist*, 2015, **206**(3): 900-912.
- [2] 杨建锋, 张翠光. 地球关键带: 地质环境研究的新框架[J]. *水文地质工程地质*, 2014, **41**(3): 98-104, 110.  
Yang J F, Zhang C G. Earth's critical zone: a holistic framework for geo-environmental researches [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2014, **41**(3): 98-104, 110.
- [3] 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 D X. Scientific innovation in karst resources and environment research field of China [J]. *Carsologica Sinica*, 2015, **34**(2): 98-100.
- [4] 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.
- [5] Tatár E, Mihucz V G, Zúmbó 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**(11): 1727-1733.
- [6] Musgrove M, Banner J L. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards aquifer, central Texas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, **68**(5): 1007-1020.
- [7] Tadros C V, Treble P C, Baker A, *et al.* ENSO-cave drip water hydrochemical relationship: a 7-year dataset from south-eastern Australia[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2016, **20**(11): 4625-4640.
- [8] Rutledge 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**: 217-230.

- [9] Hu C Y, Huang J H, Fang N Q, *et al.* Adsorbed silica in stalagmite carbonate and its relationship to past rainfall [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69** (9): 2285-2292.
- [10] 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 M D, Hu C Y, Zhou L, *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.
- [11] 向晓晶, 李廷勇, 王建力, 等. 重庆芙蓉洞上覆基岩、土壤元素分布特征及其对洞穴滴水水化学影响[J]. *中国岩溶*, 2011, **30**(2): 193-199.  
Xiang X J, Li T Y, Wang J L, *et al.* Geochemical characteristics of the overlying bedrock and soil, and its impact on hydrochemistry of the drip waters in the Furong Cave, Chongqing [J]. *Carsologica Sinica*, 2011, **30**(2): 193-199.
- [12] 李俊云, 李廷勇, 王建力, 等. 重庆芙蓉洞土壤带 Mg 和 Sr 元素特征及其环境意义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, **43** (10): 1667-1676.  
Li J Y, Li T Y, Wang J L, *et al.* Characteristics and environmental significance of Ca, Mg, and Sr in the soil infiltrating water overlying the Furong Cave, Chongqing, China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, **56** (12): 2126-2134.
- [13] 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.  
Zhu X L, Wang S J, Luo W J. Characteristics of strontium isotopes and their implications in the Qixing Cave of Guizhou, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56**(7): 670-675.
- [14] 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 Y C, Wang S J. Effects of soil cover on drips hydrochemical characteristics in Jiangjun Cave, Guizhou [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(10): 1986-1991.
- [15] 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 X, Yang Y, Peng T, *et al.* Response and control factors of groundwater to extreme weather, Jiguan Cave, Henan Province, China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(5): 1582-1589.
- [16] 任小凤, 杨琰, 彭涛, 等. 豫西鸡冠洞洞穴水及现代沉积物 Mg, Sr 和 Ba 记录及其意义[J]. *中国岩溶*, 2014, **33**(1): 57-63.  
Ren X F, Yang Y, Peng T, *et al.* The records and implications of Mg, Sr and Ba in cave water and active speleothems in Jiguan Cave, western Henan Province [J]. *Carsologica Sinica*, 2014, **33**(1): 57-63.
- [17] 张萍, 杨琰, 孙喆, 等. 河南鸡冠洞 CO<sub>2</sub> 季节和昼夜变化特征及影响因子比较[J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 60-69.  
Zhang P, Yang Y, Sun Z, *et al.* Comparisons between seasonal and diurnal patterns of cave air CO<sub>2</sub> and control factors in Jiguan Cave, Henan Province, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 60-69.
- [18] 孙喆, 杨琰, 张萍, 等. 高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例[J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2093-2100.  
Sun Z, Yang Y, Zhang P, *et al.* High-resolution variations of oxygen and hydrogen isotopes of precipitation and feedback from cave water: an example of Jiguan Cave, Henan [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2093-2100.
- [19] 周亮. 河南省栾川县生态林业可持续发展研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.  
Zhou L. Studies on eco-forestry sustainable development of Luanchuan County in Henan Province [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2012.
- [20] 中华人民共和国区域水文地质普查报告(1:200 000) 栾川幅 I-49-(22) [M]. 河南省地质局水文地质管理处, 1981.  
The regional hydrogeological survey report in the People's Republic of China (1:200 000) Luanchuan Width I-49-(22) [M]. The Hydrogeological Management Department of Geological Bureau in Henan Province, 1981.
- [21] 梁沙, 杨琰, 张娜, 等. 豫西鸡冠洞不同尺度滴水水化学分析及对区域极端干旱的响应[J]. *自然资源学报*, doi: 10.11849/zrzyxb.20160963.  
Liang S, Yang Y, Zhang N, *et al.* Different scales variation of hydrogeochemical and respond of regional extreme drought event of dripwater in Jiguan Cave, Henan Province, China [J]. *Journal of Natural Resources*, doi: 10.11849/zrzyxb.20160963.
- [22] 李红春, 朱照宇. 美国西部 Owens 湖地球化学记录及其古气候意义[J]. *第四纪研究*, 2002, **22**(6): 578-588.  
Li H C, Zhu Z Y. Geochemical records and their paleoclimate significance in Owens lake, western USA [J]. *Quaternary Sciences*, 2002, **22**(6): 578-588.
- [23] 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 G X, Cao J H. 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.
- [24] 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): 304-312.  
Jiang Z C. Element migration in karst geochemical processes of the dolomite in nongla, Guangxi [J]. *Carsologica Sinica*, 1997, **16**(4): 304-312.
- [25] McBride M B. *Environmental chemistry of soils* [M]. New York: Oxford University Press, 1994.
- [26] Morecroft M D, Woodward F I. Experimental investigations on the environmental determination of  $\delta^{13}\text{C}$  at different altitudes [J]. *Journal of Experimental Botany*, 1990, **41**(10): 1303-1308.
- [27] Luo W J, Wang S J. Transmission of  $\delta^{13}\text{C}$  signals and its paleoclimatic implications in Liangfeng Cave system of Guizhou Province, SW China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2009, **59**(3): 655-661.
- [28] Zhou H Y, Feng Y X, Zhao J X, *et al.* Deglacial variations of Sr and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio recorded by a stalagmite from Central China and their association with past climate and environment [J]. *Chemical Geology*, 2009, **268**(3-4): 233-247.
- [29] Oster J L, Montañez I P, Guilderson T P, *et al.* Modeling speleothem  $\delta^{13}\text{C}$  variability in a central Sierra Nevada cave using  $^{14}\text{C}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010,

- 74(18): 5228-5242.
- [30] 周厚云, 王悦, 黄柳苑, 等. 氧同位素阶段 5c ~ d 时期川东北石笋 Mg, Sr 和 Ba 记录及其意义[J]. 科学通报, 2011, 56(33): 2791-2796.
- Zhou 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(32): 3445-3450.
- [31] Katz A. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90°C and one atmosphere [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 37(6): 1563-1578.
- [32] Mucci A, Morse J W. The incorporation of  $Mg^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(2): 217-233.
- [33] Burton E A, Walter L M. The effects of and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and  $Mg Cl_2$ - $CaCl_2$  solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(3): 777-785.
- [34] Lorens R B. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45(4): 553-561.
- [35] 王云, 魏复盛, 杨国治, 等. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 371-379.
- [36] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 183-185.
- [37] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 360-366.

环 境 科 学

## CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China .....	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3987)
Application of Satellite Remote Sensing in NO <sub>x</sub> Emission Control .....	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (3998)
Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration .....	WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, <i>et al.</i> (4005)
Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing .....	WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, <i>et al.</i> (4015)
Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter .....	SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, <i>et al.</i> (4024)
Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu .....	TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4034)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> in Quanzhou City .....	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4044)
Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012 .....	ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, <i>et al.</i> (4054)
Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in PM <sub>2.5</sub> in Haicang District, Xiamen City, China .....	ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, <i>et al.</i> (4061)
Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in PM <sub>2.5</sub> Fraction of Road Dust .....	ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4071)
Seasonal Variations in PM <sub>10</sub> and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province .....	WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qing-hua, <i>et al.</i> (4077)
Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area .....	LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, <i>et al.</i> (4084)
Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016 .....	SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, <i>et al.</i> (4092)
Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer .....	LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, <i>et al.</i> (4100)
Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River .....	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (4108)
Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province .....	LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, <i>et al.</i> (4120)
Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan .....	LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, <i>et al.</i> (4130)
Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir .....	GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, <i>et al.</i> (4141)
Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir .....	LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, <i>et al.</i> (4151)
Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China .....	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4160)
Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake .....	YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (4169)
Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions .....	ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, <i>et al.</i> (4178)
Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir .....	YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (4187)
Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River .....	WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, <i>et al.</i> (4194)
Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area .....	DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, <i>et al.</i> (4212)
Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City .....	LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, <i>et al.</i> (4220)
Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities .....	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (4228)
Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation .....	LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, <i>et al.</i> (4236)
Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance .....	ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)
Effect of <i>Eichhornia crassipes</i> on Ammonification and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters .....	LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, <i>et al.</i> (4253)
Utilization of Copper (II) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium (VI) Wastewater in Microbial Fuel Cells .....	XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, <i>et al.</i> (4262)
Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater .....	SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivated in Municipal Wastewater .....	TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, <i>et al.</i> (4279)
Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies .....	LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, <i>et al.</i> (4286)
Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A <sup>2</sup> -MBR Processes .....	ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Li-jun (4293)
Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies .....	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (4302)
Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler .....	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (4309)
Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow .....	ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, <i>et al.</i> (4316)
Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types .....	LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (4324)
Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge .....	WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (4332)
Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue .....	ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (4340)
Comparison of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province .....	WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, <i>et al.</i> (4348)
Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter .....	CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4360)
Characteristics and Influencing Factors of CH <sub>4</sub> Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir .....	CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (4370)
Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field .....	FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, <i>et al.</i> (4380)
Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process .....	XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4390)
Removal of Cd from Soil by <i>Aspergillus fumigatus</i> in a Semi-solid Culture .....	CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4398)
Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process .....	WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)
Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique .....	WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, <i>et al.</i> (4412)
Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization .....	AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4420)
Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field; Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways .....	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (4427)
Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China .....	ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, <i>et al.</i> (4438)