

# 现代环境监测研究中的一种新示踪指示剂(SO<sub>4</sub>)

杨涛<sup>1,2</sup>, 王世杰<sup>1\*</sup>, 罗维均<sup>1</sup>, 谢兴能<sup>1</sup>, 肖德安<sup>1</sup>, 黎廷宇<sup>1</sup>, 周运超<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

**摘要:** 拥有一种理想的示踪剂是研究地球化学过程必不可少的手段, 尤其是在现代环境监测研究中, 如洞穴滴水对大气降水的响应时间以及地表环境的监测。而在目前的研究中, 通常使用的示踪剂(天然的和人造的)有其优点的同时, 都不可避免地存在许多不足, 因此需要根据具体情况选择最佳示踪剂。本文通过分析荔波 5 个不同地上植被生物量大小的样地土壤水硫酸根离子(SO<sub>4</sub>)浓度, 以及贵州 4 个洞穴系统中土壤水和滴水等的 SO<sub>4</sub>, 分别从理论和试验检验两方面对其作为一种可能的示踪指示剂进行论述。结果首次表明, 其具有其他示踪剂不具备的一些优点, 在一定条件下完全可作为一种示踪剂示踪指示某一区域地表植被生物量的大小以及滴水对大气降水的响应时间。最后通过实测数据(5 个样地的地上生物量和土壤水 SO<sub>4</sub> 离子浓度, 以及滴水的 SO<sub>4</sub> 离子浓度和 NaCl 示踪所得的滴水对大气降水响应时间)的 Freundlich 拟合, 分别得到了研究区的经验公式:  $[SO_4] = 3.34\ln(b) + 5.20$  和  $[SO_4] = -9.17\ln(t) + 31.61$ 。

**关键词:** 硫酸根; 生物量; 洞穴滴水响应时间; 示踪指示剂; 吸附解吸

**中图分类号:** X142; X83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2012)01-0001-08

在现代环境监测研究中, 常常需要使用某种示踪剂来示踪系统中某些物质、离子或元素的运移过程, 从而达到各种监测研究的目的。如对洞穴现代环境的监测, 探寻在对洞穴次生化学沉积物记录的高分辨率、短时间尺度研究中滴水的来源、水在洞穴顶板运移时间和方式等, 为进一步准确解译洞穴次生化学沉积物中各种指标提供依据。

然而, 在对现代环境监测的研究中, 通常使用天然示踪剂(如<sup>2</sup>H 和<sup>18</sup>O)和人造示踪剂(如氯化物和溴化物等各种卤化物以及某种染料)两种示踪剂对环境进行示踪。这两种示踪剂各有优劣: 天然示踪剂作为环境的一部分, 随季节变化, 不需施加, 但无法控制它的输入; 而人造示踪剂需人工施加, 浓度可以足够高, 易检测, 但是可能造成某些环境问题, 且仅能在特定时间和场地进行<sup>[1]</sup>, 如我们在对洞穴不同滴水点示踪研究中, 尽管选择了多个点进行投放 NaCl<sup>[2]</sup>, 但也无法使其均匀分布于地表, 导致洞穴内不同滴水点难以接收到同样条件下的 NaCl 信号。因此, 若在监测研究中能找到一种比较理想的

天然示踪剂, 自然就不会有人再去利用人造示踪剂。而研究发现, 氢氧同位素可以作为理想示踪剂, 其具有许多与众不同的特征, 如同位素值不易被离子交换等过程改变以及易于建立不同同位素值的水混合的端元模型<sup>[3]</sup>, 且不同场次, 甚至同一场不同时间段降雨的大气降水稳定氢氧同位素组成都或许发生变化, 因此对比大气降水和各种渗流水之间的同位素组成, 可以分析系统中水的混合和滞留时间等信息<sup>[4-6]</sup>。然而, 在这些同位素的信号传递过程中, 由于土壤水库等的影响, 使得随着同位素信号向系统末端的传递, 其信号快速减弱<sup>[7]</sup>, 甚至消失<sup>[8]</sup>, 因此很难达到示踪的目的。

我们在对贵州 4 个洞穴系统中各种水的硫酸根离子(SO<sub>4</sub>)浓度进行进一步分析后发现, 其有潜力作为上述研究的更为理想的示踪剂, 这主要是基于以下几点: (1) 土壤中 SO<sub>4</sub> 离子的输入主要以酸雨等形式进行, 而这在区域尺度上变化不大(后述); (2) 洞穴上覆介质(土壤和基岩等), 其对 SO<sub>4</sub> 离子都具有一定程度的吸附或解吸作用<sup>[9-14]</sup>; (3) 最重

收稿日期: 2011-09-15; 改回日期: 2011-11-06

基金项目: 中科院知识创新重要方向项目(kzcx2-yw-306)、国家自然科学基金(41003054 和 90202003)和中国科学院“西部之光”人才培养计划

第一作者简介: 杨涛(1976-), 男, 博士研究生, 主要从事表生地球化学过程研究。E-mail: yt95121@163.com。

\* 通讯作者: 王世杰, 男, 研究员。E-mail: wangshijie@vip.skleg.cn。

要的是,在一定温度和溶液浓度条件下,各种介质对 $\text{SO}_4$ 离子的吸附或解吸率与其所经历的时间(即滞留时间)之间关系密切<sup>[13]</sup>。事实上,在一些洞穴滴水的监测研究中,尽管没有专门讨论到上述问题,但是其中的研究结果都体现出了类似的现象<sup>[15, 16]</sup>,即滴水的 $\text{SO}_4$ 离子浓度与其对大气降水的响应时间对应。因此,本文拟通过理论和试验验证两个方面来论述 $\text{SO}_4$ 离子作为一种滴水对大气降水响应时间的新示踪剂的可能性。

## 1 研究区域概况

本研究的拉桥4个样地均位于凉风洞(LFD)西北方向约10 km的拉桥村约1 km<sup>2</sup>的范围内(图1),其气候和地质地貌特征与LFD没有明显差异,4个样地分别是灌丛草坡(LQ1)、灌木林(LQ2)、次生乔灌混合林(LQ3)和原生乔木林(LQ4)。

研究的4个洞穴系统分别位于中国两大主要水系长江和珠江的分水岭附近(图1)。他们分别是凉风洞(LFD)、七星洞(QXD)、将军洞(JJD)和犀牛洞(XND)。各洞穴系统之间的地质地貌概括以及区域气候特征等详见表1所示。

## 2 研究方法

本研究的拉桥4个植被类型样地的地上植被生物量测定,采用该区乔、灌木生物量相对生长模型估算木本植物地上生物量<sup>[17]</sup>,用收割法测定草本植物地上生物量。土壤水的采样深度均为岩-土界面上(在40 cm以下)。其他指标的测试方法同下。

对4个洞穴系统,采集了大气降水、土壤水、洞穴滴水等样品,分析了他们的各种化学成分,并现场测试水样的pH值等指标,其中Ca和Mg浓度通过原子吸收光谱仪测定,误差分别为 $5 \times 10^{-6}$ 和 $2 \times 10^{-6}$ ; $\text{SO}_4$ 等阴离子浓度用高效液相色谱仪测试,测试精度均在5%以内,pH值等的分析误差为0.02。具体的采样的分析测试信息详见文献<sup>[18]</sup>。

## 3 结果

### 3.1 研究样地的生物量和土壤水等特征

拉桥4个样地地上生物量等指标的测量统计结果显示,灌丛草坡样地(LQ1)的地表生物量均值为7.3 t/ha,灌木林样地(LQ2)为17.9 t/ha,次生乔灌混合林样地(LQ3)为41.1 t/ha,原生乔木林样地

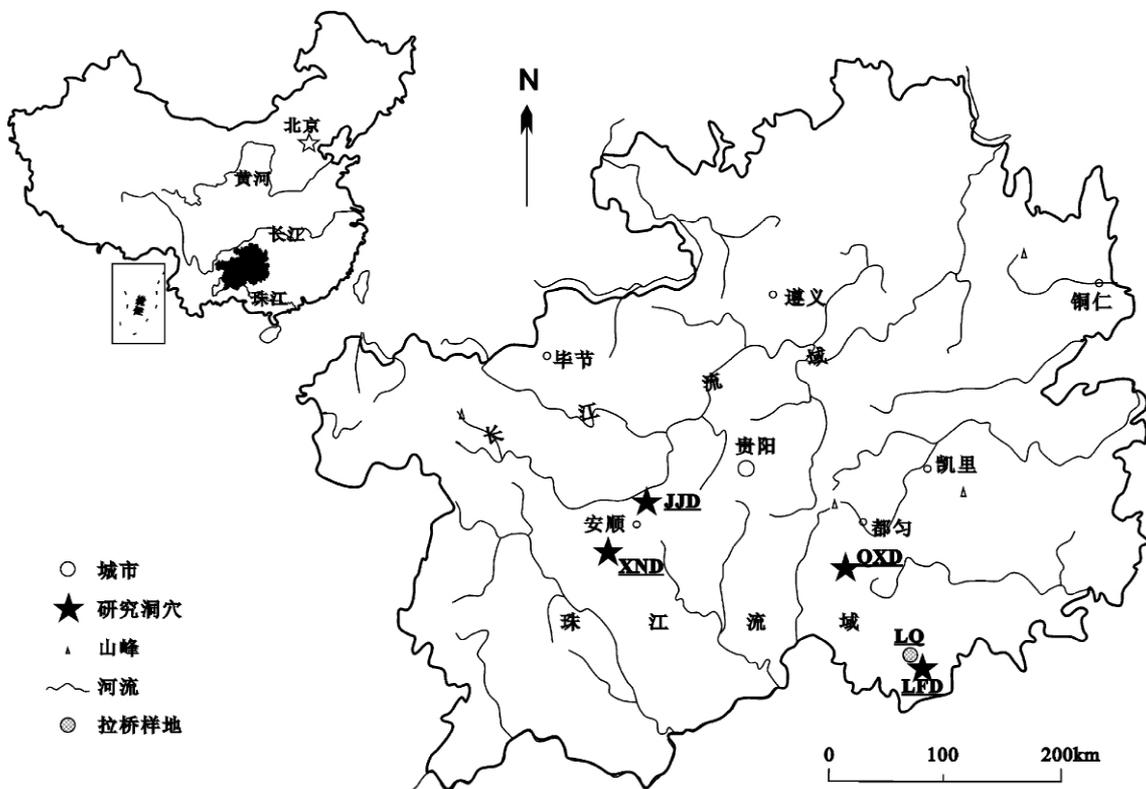


图1 研究区域位置示意图

Fig.1 Sketch map of the studied caves

表 1 研究洞穴的基本概况

Table 1 Basic situation of the studied caves

洞穴	LFD	QXD	JJD	XND
地理位置	荔波	都匀	安顺	镇宁
经度	108°03'E	107°16'E	106°04'E	105°47'E
纬度	25°16'N	25°59'N	26°17'N	26°04'N
洞口海拔/m	620	1020	1360	1300
基岩类型	石灰岩	白云质石灰岩	白云岩	白云岩
植被类型	喀斯特原始森林	灌丛草坡	灌草丛	刺丛草坡
土壤厚度/cm	27 (0~135)	33 (6~180)	26 (0~130)	21 (0~55)
土壤密实性	疏松	紧实	非常疏松	非常紧实
土壤质地	壤质	粘重	壤质	粘重
土壤孔隙度	中等	小	中等	小
洞穴顶板厚度/m	80~140	50~90	50~60	20~60
基岩裂隙	大	小	大	小
年均气温/°C	18.6	16.6	14.0	15.4
年降雨量/mm	1118.7	1185.1	936.9	932.6
洞穴气温/°C	15.1±1.3	13.5±1.7	14.5±1.1	17.0±1.2
洞穴空气相对湿度/%	98±2	98±2	98±2	99±1

(LQ4)为 135.4 t/ha; 4 个样地地上凋落物分别为 530 kg/(m<sup>2</sup>·a)、2362 kg/(m<sup>2</sup>·a)、2986 kg/(m<sup>2</sup>·a)和 3845 kg/(m<sup>2</sup>·a)<sup>[19]</sup>; 土壤活性有机碳平均含量分别为 13.4 g/kg、13.6 g/kg、13.7 g/kg 和 16.0 g/kg; 土壤有效氮平均含量分别为 260.6 mg/kg、338.1 mg/kg、362.3 mg/kg 和 418.8 mg/kg<sup>[20]</sup>。由此可见,这些指标均随植被的退化而逐渐降低。另外,LFD 上覆植被地上生物量为 98.1 t/ha<sup>[21]</sup>,而土壤有机碳主要受气候(气温和降水量)和植被类型控制<sup>[22]</sup>,因此 LFD 上覆土壤有机碳可能处于 LQ3 和 LQ4 之间。

拉桥 4 个样地中土壤水的化学特征见表 2,显示,不同样地土壤水中的 SO<sub>4</sub> 离子浓度差异明显,但是随时间的变化都很小,与上述洞穴滴水相似。同一样地(LQ4-1 和 LQ4-2)不同点的差异也很小。

### 3.2 洞穴系统中滴水等的水文地球化学特征

表 3 所示,从当地大气降水到土壤水,再到洞穴滴水中,以及各个洞穴附近出露的泉水和洞内池塘水等的 SO<sub>4</sub> 离子浓度,具有以下一些明显的特点:

(1) 研究的 4 个洞穴所在地大气降水 SO<sub>4</sub> 离子浓度相互之间比较接近,且浓度值均较低;

(2) LFD 和 QXD 系统中土壤水 SO<sub>4</sub> 离子浓度随着土壤深度的增加而增加,其他两个洞穴数据较少,没显示出如此特征;

表 2 拉桥 4 个样地土壤水的地球化学特征

Table 2 Geochemical characteristics of four

soil water samples from Laqiao		mg·L <sup>-1</sup>		
采样时间	样地名称	Ca	Mg	SO <sub>4</sub>
2007-3-28	LQ1	64.6	1.9	13.5
	LQ2	66.9	12.5	15.6
	LQ3	61.8	21.8	17.2
	LQ4-1	66.4	12.9	20.9
2007-4-30	LQ4-2	67.9	14.2	22.0
	LQ1	71.0	2.2	13.2
	LQ2	65.5	11.2	15.5
	LQ3	70.1	22.5	20.2
2007-5-29	LQ4-2	70.4	16.1	22.2
	LQ1	85.2	2.7	10.8
	LQ2	75.8	14.3	18.5
	LQ3	70.5	23.0	18.4
2007-6-28	LQ4-2	71.7	16.3	24.1
	LQ2	88.3	15.1	15.4
	LQ3	76.8	22.9	15.6
	LQ4-1	72.6	16.4	23.4
2007-7-31	LQ4-2	78.6	16.3	21.4
	LQ1	82.0	2.5	9.9
	LQ2	93.8	16.3	15.6
	LQ3	75.2	23.9	17.7
2007-8-30	LQ4-1	79.5	16.3	22.7
	LQ4-2	81.9	16.6	23.5
	LQ1	76.6	2.3	9.6
	LQ2	86.5	14.0	16.2
2007-9-30	LQ3	74.5	23.8	18.4
	LQ4-1	76.3	14.5	21.6
	LQ4-2	71.3	15.7	21.1
	LQ1	72.8	2.4	8.9
2007-9-30	LQ3	75.9	28.6	16.0
	LQ4-1	71.3	14.7	19.3
	LQ4-2	73.4	14.9	18.2

注:LQ4-1 和 LQ4-2 分别是 4 号样地的两个采样点。

(3) 洞穴滴水 SO<sub>4</sub> 离子浓度除了 XND 明显高于土壤水外,其他三个洞穴内滴水均介于对应大气降水和土壤水之间;

(4) 同一洞穴内,不同滴水 SO<sub>4</sub> 离子浓度之间表现出显著差异,但都与滴率大小和变幅无关,这与前人的研究结果<sup>[15, 24]</sup>类似,也与滴水的其他化学参数没有明显的对应关系<sup>[23]</sup>;

(5) 各种类型的水 SO<sub>4</sub> 离子浓度随时间的变化均比较小,尤其是洞穴滴水,几乎没有波动,这也与前人的研究结果<sup>[15, 24]</sup>非常类似。

## 4 讨 论

### 4.1 理论分析

已有研究表明,土壤中的硫主要以有机硫的形

表3 洞穴系统中大气降水、土壤水和滴水等的水文地球化学特征

Table 3 Hydrogeochemical characteristics of precipitation, soil water and drip water in cave systems

洞穴	样品名称	滴率/d · s <sup>-1</sup>	pH 值	Ca/mg · L <sup>-1</sup>	Mg/mg · L <sup>-1</sup>	NaCl 示踪/月 <sup>f</sup>	SO <sub>4</sub> /mg · L <sup>-1</sup>	n
LFD	RW <sup>a</sup>	— <sup>b</sup>	6.34±0.51 <sup>c</sup>	3.5±3.6	0.5±1.1	—	3.2±2.0	22
	SW50 <sup>d</sup>	—	7.04±0.42	33.5±11.7	23.6±5.3	—	16.8±5.2	7
	SW100	—	7.04±0.35	45.0±21.7	35.6±7.2	—	19.7±4.4	5
	1# <sup>e</sup>	0.119±0.044	8.12±0.36	52.9±11.4	23.6±1.8	2	6.4±0.5	9
	2#	0.031±0.007	8.03±0.48	55.8±12.8	25.4±1.6	3	16.4±0.8	9
	3#	0.235±0.100	8.11±0.40	50.6±10.7	22.5±1.2	2~3	11.1±2.2	9
	4#	0.066±0.035	8.03±0.41	53.3±30.2	24.9±1.7	2	14.5±1.2	9
	5#	0.440±0.286	8.10±0.34	51.8±5.6	24.1±0.9	2	12.5±1.0	9
	QXD	RW	—	6.30±0.74	2.6±1.4	0.2±0.1	—	3.0±2.4
SW50		—	7.55±0.27	28.7±4.3	14.5±3.3	—	13.3±8.7	7
SW100		—	7.64±0.60	45.2±18.5	17.7±3.6	—	18.3±7.7	6
1#		0.208±0.015	8.32±0.42	23.8±15.2	26.5±1.5	3	9.3±0.7	9
2#		0.187±0.049	8.41±0.43	25.6±7.9	28.8±2.3	2~3	6.8±0.3	9
3#		0.179±0.027	8.36±0.33	33.7±9.5	28.3±1.1	4	5.0±0.4	9
4#		0.498±0.264	8.38±0.31	41.1±16.0	28.0±2.5	2	6.0±1.1	9
5#		0.404±0.042	8.29±0.29	50.5±21.8	29.7±3.1	3	7.6±0.7	9
6#		0.276±0.113	8.45±0.28	19.6±8.8	29.0±1.0	2	8.0±0.4	9
7#		0.151±0.053	8.33±0.34	31.7±21.5	29.4±3.5	1	8.1±0.5	9
8#		0.328±0.039	8.40±0.33	28.6±10.6	28.6±0.8	3	7.8±0.6	9
9#		0.130±0.060	8.36±0.27	43.6±19.0	24.9±1.5	2	11.8±0.7	9
JJJ		RW	—	5.51±0.11	1.5±0.8	0.1±0.1	—	3.1±1.2
	SW50	—	7.36±0.24	39.5±9.9	17.8±3.5	—	37.0±4.9	8
	SW100	—	8.04	54.3	18.5	—	32.1	1
	1#	0.546±0.288	8.32±0.47	39.1±2.8	21.5±1.8	1	29.7±5.5	9
	2#	0.136±0.061	8.35±0.53	18.7±2.0	20.3±1.4	3	4.9±0.5	9
	3#	0.164±0.010	8.40±0.58	21.1±3.5	20.0±1.3	2	4.4±0.4	9
	4#	0.141±0.010	8.33±0.52	40.1±9.1	19.4±1.1	2	4.0±0.3	9
	XND	RW	—	6.01±0.88	2.5±1.4	0.6±0.6	—	3.4±2.2
SW50		—	7.09±0.10	36.4±14.6	21.3±8.0	—	12.9±3.7	3
1#		0.503±0.704	8.29±0.40	67.8±29.2	50.2±2.7	1	33.5±1.9	9
2#		0.040±0.018	8.40±0.26	50.2±27.1	54.6±5.5	3	30.5±1.1	9
3#		2.083±0.724	8.38±0.42	44.7±8.5	27.2±1.0	2	18.2±0.4	9

<sup>a</sup>大气降水;<sup>b</sup>没有数据;<sup>c</sup>标准差;<sup>d</sup>50 cm 深的土壤水,其他类推;<sup>e</sup>第 1 号滴水,其他类推;<sup>f</sup>通过投放食盐(NaCl)并对其进行详细监测,得到滴水对大气降水的响应时间,详见我们的其他文章[2, 23]。

式存在<sup>[25, 26]</sup>,尤其是在贵州省<sup>[27]</sup>,且土壤中的硫常与碳、氮结合,主要受温度、降雨和有机质含量等因素影响<sup>[28]</sup>,因此,土壤有机质含量(主要含碳、氮等)可能是影响(吸附)土壤中有效硫(可溶性硫和吸附性硫)的主要因素。而影响土壤有机质含量的主要因素就是地上生物量的大小。

类似地,大气降水从地表向下运移至洞穴内的过程中,通常要经过土壤层和岩石层,而这些介质层对 SO<sub>4</sub> 有一定程度的吸附或解吸作用<sup>[13, 14]</sup>。对于

发育于碳酸盐岩中的洞穴,其上覆土壤大多为石灰土,即含有非常丰富 Ca 和 Mg 离子,Fe 和 Mn 活性较高,土壤的原始 pH 值较高,这种环境有利于 SO<sub>4</sub> 离子与这些金属离子结合形成硫酸盐,表现出较强的吸附性而解吸能力很弱<sup>[11]</sup>。

而介质对 SO<sub>4</sub> 离子的吸附或解吸量与时间或浓度有很好的相关关系(图 2)<sup>[10, 11, 13]</sup>。这是因为吸附或解吸过程通常用 Freundlich 等温式来描述, Freundlich 等温式可表示为<sup>[29, 30]</sup>:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (1)$$

或

$$\log q_e = (1/n)\log C_e + \log K \quad (2)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附或解吸量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_e$  为平衡浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $n$  和  $K$  分别为与吸附或解吸强度和吸附或解吸能力有关的两个特征常数。

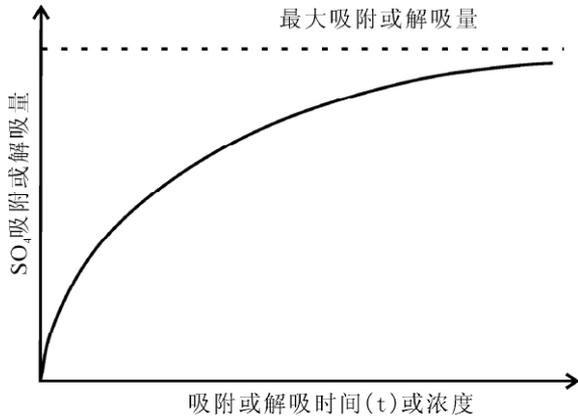


图 2 Freundlich 吸附或解吸过程随时间或浓度的等温示意图

Fig. 2 Freundlich sorption isotherm

#### 4.2 生物量对土壤水 SO<sub>4</sub> 离子浓度响应的检验

在研究区 5 个样地 (加上 LFD) 相似的环境条件下 (如土壤、气温和降水量), 土壤有机质含量 (主要含碳、氮等) 可能是影响 (吸附) 土壤中有效硫 (可溶性硫和吸附性硫) 的主要因素。而前面的结果显示, 荔波拉桥 4 个样地土壤活性有机碳和有效氮的含量均随生物量大小的增加而显著增加, 也就是说, 在某一区域, 样地的地上生物量越大, 其土壤有机质 (碳、氮) 就越高, 吸附着的有效硫就可能越多, 从而导致土壤水中的 SO<sub>4</sub> 离子浓度升高。

在 5 个样地中, 地上生物量与土壤水 SO<sub>4</sub> 离子浓度之间呈极其显著 ( $P < 0.001$ ) 的相关关系 (图 3), 显示出了 SO<sub>4</sub> 离子在某一区域作为指示地表植被生物量大小的潜力。同样地, 通过拟合, 得到研究区的 Freundlich 动力学方程<sup>[31]</sup> 为:

$$[\text{SO}_4] = 3.34\ln(b) + 5.20 \quad (3)$$

式中  $[\text{SO}_4]$  表示滴水中的 SO<sub>4</sub> 离子浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $b$  为地上生物量大小 ( $\text{t}/\text{ha}$ )。由此可见, 在某一区域内, 土壤 SO<sub>4</sub> 离子浓度也可作为地表生物量变化的指示剂。

#### 4.3 洞穴滴水对大气降水响应时间的检

#### 验

尽管研究区土壤均为石灰土, 但是由于受强烈的酸性降雨 (表 3) 以及大量土壤 CO<sub>2</sub><sup>[32]</sup> 溶于土壤水的共同影响, 致使土壤水 (尤其是表层土壤水) 仅轻微的偏碱性, 有的甚至偏酸性 (表 3), 从而对土壤 SO<sub>4</sub> 离子等起淋溶作用<sup>[12]</sup> 而大大降低了土壤吸附 SO<sub>4</sub> 离子的能力, 进而显示出解吸作用, 即随着土壤深度的增加, SO<sub>4</sub> 离子浓度升高 (表 3)。然而, 随着渗流水的下移而进入岩层 (主要为碳酸盐岩) 后, 由于基岩的溶解或 CO<sub>2</sub> 的逃逸, 形成了较高的 Ca、Mg 离子和 pH 值的环境 (表 3), 有利于 SO<sub>4</sub> 离子与这些金属离子结合形成硫酸盐, 因此表现出较强的吸附性而解吸能力很弱<sup>[11]</sup>。但是 XND 例外, 因为其洞穴上覆基岩层含有膏盐溶塌角砾岩 (含有石膏 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)<sup>[33]</sup>, 表现出了相反的现象, 即随着基岩的溶解, 由于 CaSO<sub>4</sub> 的溶度积常数远高于 CaCO<sub>3</sub> (分别为  $3.16 \times 10^{-7}$  和  $2.8 \times 10^{-9}$ ), 因此该类基岩对 SO<sub>4</sub> 的解吸作用明显强于吸附作用, 继而导致滴水 SO<sub>4</sub> 离子浓度显著高于对应的土壤水 (表 3)。

但是, 不管洞穴上覆介质是吸附还是解吸作用, 他们的吸附或解吸量都随交换时间, 即滞留时间的变化而变化 (图 2), 这就为利用洞穴滴水中的 SO<sub>4</sub> 离子浓度来示踪该滴水对应的渗流水在洞穴上覆介质中滞留的时间提供了理论依据。也就是说, 如果介质总体上表现为对 SO<sub>4</sub> 离子的吸附作用, 那么随着滞留时间的增加, 滴水中 SO<sub>4</sub> 离子浓度将会逐渐降低, 如 LFD、QXD 和 JJD; 相反, 如果主要表现为

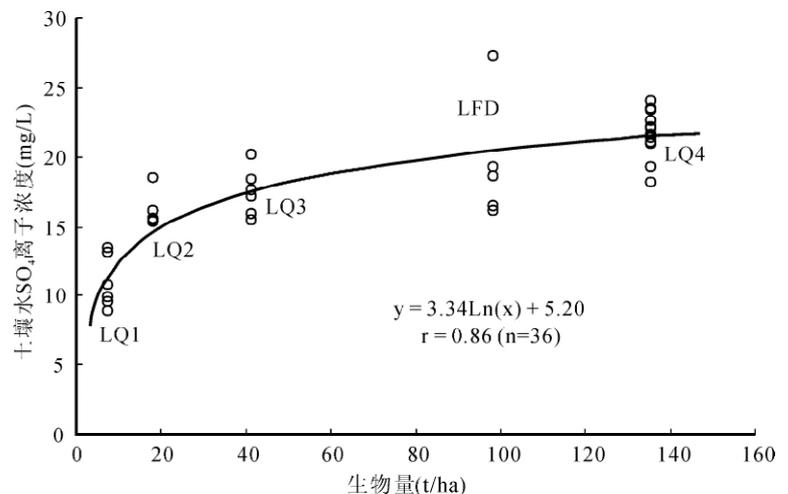


图 3 地上生物量与土壤水 SO<sub>4</sub> 离子浓度之间的关系  
Fig. 3 Relationship between above-ground biomass and SO<sub>4</sub> concentrations of soil water

解吸作用,则随着滞留时间的增加,滴水中  $\text{SO}_4$  离子浓度将会逐渐降低,如 XND(表 3)。事实上,对爱尔兰 Crag 洞<sup>[15]</sup>以及北京石花洞<sup>[16]</sup>等的监测研究也显示出了类似的现象。

由上节(4.2节)的研究分析发现,生物量的大小与土壤水中  $\text{SO}_4$  离子浓度之间表现出非常好的相关关系(图 3),因此,要作为一个整体分析四个上覆地表植被生物量大小有很大差异<sup>[21]</sup>的洞穴中的滴水  $\text{SO}_4$  离子浓度对大气降水响应时间关系,需要把生物量因素导致的差异排除,以便尽可能将所有滴水放在同一条件下进行分析。于是,把四个洞穴的上覆地上生物量都进行归一化处理,即把四个洞穴的生物量都假设为某一值来进行拟合,假设四个洞穴上覆地上生物量都为 98.07 t/ha (LFD 的实测值),然后根据公式(3)和原始滴水  $\text{SO}_4$  离子浓度的计算结果,最后得到 LFD、QXD 和 JJD 中通过 NaCl 示踪所得的滴水对大气降水响应的时间与归一化后的滴水  $\text{SO}_4$  离子浓度值的 Freundlich 动力学方程<sup>[31]</sup>为:

$$[\text{SO}_4] = -9.17\ln(t) + 31.61 \quad (4)$$

式中  $[\text{SO}_4]$  表示滴水中的  $\text{SO}_4$  离子浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $t$  为滞留时间(月)。XND 由于滴水点太少(3个)而无法拟合 Freundlich 动力学方程。上述拟合公式(4)相关性不是很好(图 4),可能有以下一些原因:一方面,NaCl 示踪试验的分辨率不够(基本上都为月的时间尺度);另外,由于 NaCl 施放量有限而导致较低的滴水信号强度,从而可能会引起误判;最

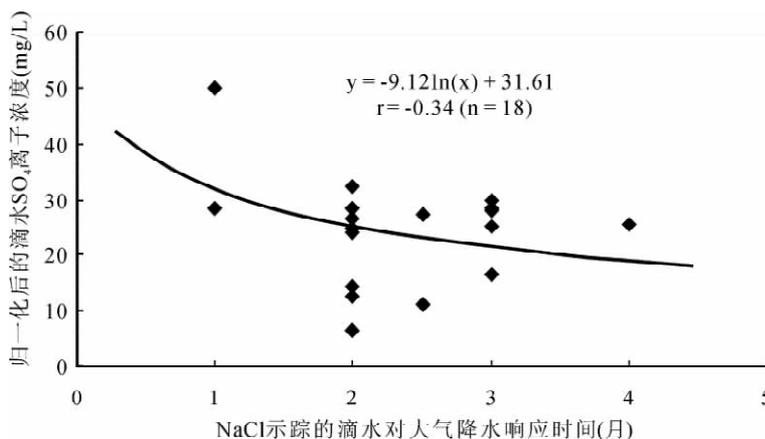


图 4 归一化后的洞穴滴水  $\text{SO}_4$  离子浓度与其对大气降水响应时间(NaCl)之间的关系

Fig. 4 Relationship between normalized  $\text{SO}_4$  concentrations of drip waters and residence time

(因 XND 中滴水受上覆介质的影响主要表现为解析作用,因此不能与其他三个主要受吸附作用影响的洞穴滴水一起拟合)

后,尽管在施放 NaCl 时选择了多个点,但是不可能完全均匀分布于地表,在这种条件下就不可能使得洞穴内不同滴水点接收到同样条件下的 NaCl 信号;当然,不同洞穴所在地气温等之间的差异也可能导致一些拟合误差。

也正因为 NaCl 等示踪有如此多的局限性,以及其他一些示踪剂的不足之处(详见介绍部分),恰好是  $\text{SO}_4$  离子浓度特征所能克服的,因此,我们认为,  $\text{SO}_4$  离子可在一定条件下作为一种相对理想的天然示踪剂进行使用,如示踪某一区域地表植被生物量大小,以及同一洞穴中不同滴水点滴水对大气降水响应的相对快慢等。

## 5 结 论

本文通过理论分析和试验检验研究,首次发现  $\text{SO}_4$  离子在现代环境监测研究中可作为一种相对理想的示踪剂对系统中的一些过程进行示踪,如指示地表生物量的大小;示踪洞穴现代环境监测中滴水对大气降水的响应时间。这主要是因为,一方面,各种介质对  $\text{SO}_4$  离子的吸附或解吸量都与时间或浓度呈显著的相关关系;另外,与其他天然示踪剂相比,自然环境中  $\text{SO}_4$  离子浓度值较高,易检测,即具有人造示踪剂的主要优点,而且还没有人造示踪剂的很多不足,如加重环境污染,以及使用条件的限制等。最后通过实测数据(5个样地土壤水的  $\text{SO}_4$  离子浓度与地上生物量,以及滴水的  $\text{SO}_4$  离子浓度和 NaCl 示踪所得的滴水对大气降水响应时间)的 Freundlich 拟合,分别得到,在荔波喀斯特地区,土壤水硫酸根离子浓度与地表植被生物量的关系式为:  $[\text{SO}_4] = 3.34\ln(b) + 5.20$ ,以及4个洞穴滴水对大气降水响应时间的拟合公式:  $[\text{SO}_4] = -9.17\ln(t) + 31.61$ 。当然,更加精确的拟合公式还有待于进一步的研究和拟合,尤其是后者,如硫同位素<sup>[34]</sup>等。

致 谢:感谢贵州荔波茂兰国家级自然保护区管理局冉景丞教授在野外采样中提供的帮助,感谢容丽博士提供的生物量数据。特别要感谢两位匿名审稿人提出的建设性建议和意见。

## 参 考 文 献

- [1] Bengtsson L, Saxena R K, Dressie Z. Soil water movement estimated from isotope tracers[J]. *Hydrological Sciences Journal*, 1987, 32(4): 497-520.
- [2] 周运超, 王世杰, 谢兴能, 等. 贵州 4 个洞穴滴水对大气降雨响应的动力学及其意义[J]. *科学通报* 2004, 49(21): 2220-2227.
- [3] Williams A E. Stable isotope tracers: natural and anthropogenic recharge, Orange County, California[J]. *Journal of Hydrology*, 1997, 201(1-4): 230-248.
- [4] Tang K, Feng X. The effect of soil hydrology on the oxygen and hydrogen isotopic compositions of plants' source water [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 185(3-4): 355-367.
- [5] Robertson J A, Gazis C A. An oxygen isotope study of seasonal trends in soil water fluxes at two sites along a climate gradient in Washington state (USA)[J]. *Journal of Hydrology*, 2006, 328(1-2): 375-387.
- [6] Allison G B, Hughes M W. The use of natural tracers as indicators of soil-water movement in a temperate semi-arid region[J]. *Journal of Hydrology*, 1983, 60(1-4): 157-173.
- [7] 罗维均, 王世杰. 贵州凉风洞大气降水-土壤水-滴水的  $\delta^{18}\text{O}$  信号传递及其意义[J]. *科学通报*, 2008, 53(17): 2071-2076.
- [8] Luo W J, Wang S J. A comparative study on the stable isotopes from precipitation to speleothem in four caves of Guizhou, China[J]. *Chemie der Erde -Geochemistry*, Under Reviewing.
- [9] Dail D B, Fitzgerald J W. S cycling in soil and stream sediment: influence of season and in situ concentrations of carbon, nitrogen and sulfur[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, 31(10): 1395-1404.
- [10] 仇荣亮, 吴菁, 尧文元. 南方土壤硫酸根吸附解吸影响因子研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2001, 40(4): 88-92.
- [11] 仇荣亮, 尧文元, 潘蓉. 南方酸沉降区土壤硫酸根吸附解吸特性及其数值拟合[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2001, 40(6): 86-90.
- [12] 梁伟, 张纪伍, 顾建宁, 等. 五种南方土壤的硫酸根吸附特性[J]. *农村生态环境*, 1991, (1): 49-53.
- [13] 章钢娅. 红壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  解吸动力学研究[J]. *土壤学报*, 2001, 38(2): 235-240.
- [14] 况琪军, 李建秋, 夏宜琤. 不同类型土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附特性的研究[J]. *环境科学*, 1995, 16(4): 13-15.
- [15] 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.
- [16] 班凤梅, 潘根兴, 蔡炳贵, 等. 北京石花洞洞穴滴水中硫酸根浓度的时空变化及其意义[J]. *中国岩溶*, 2009, 28(3): 243-248.
- [17] 喻理飞, 叶镜中. 人为干扰与喀斯特森林退落退化及评价研究[J]. *应用生态学报*, 2002, 13(5): 529-532.
- [18] 罗维均. 喀斯特洞穴系统中稳定同位素地球化学特征及其环境意义[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.
- [19] 肖德安, 王世杰, 容丽, 等. 喀斯特地区土壤水中溶解有机碳浓度对植被退化的响应[J]. *长江流域资源与环境*, 2010, 19(7): 797-801.
- [20] 肖德安. 土壤水与表层岩溶泉水地球化学特征及其对植被-土壤关联退化的响应研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2009.
- [21] 罗维均, 王世杰, 刘秀明. 洞穴现代沉积物  $\delta^{13}\text{C}$  值的生物量效应及机理探讨: 以贵州 4 个洞穴为例[J]. *地球化学*, 2007, 36(4): 344-350.
- [22] Jobbágy E G, Jackson R B. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation[J]. *Ecological Applications*, 2000, 10(2): 423-436.
- [23] Wang S J, Luo W J, Liu X M, *et al.* Temporal and spatial variations in cave percolation water hydro-geochemistry and theirs implications in four caves of Guizhou, China[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, In press.
- [24] 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[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(10): 2451-2468.
- [25] Li S T, Lin B, Zhou W. Soil organic sulfur mineralization in the presence of growing plants under aerobic or water-logged conditions[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33(6): 721-727.

- [26] Spratt J H G. Microbial sulfur transformations in A-horizon soils of a Missouri Ozark forest managed for timber production by clear-cutting[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1997, 29(11-12): 1639-1646.
- [27] 尹迪信, 阎献芳, 肖厚军, 等. 贵州省耕地土壤素状况及影响因素调查[J]. *贵州农业科学*, 1995, 23(1): 5-9.
- [28] 鲍士旦. 土壤农化分析(第二版)[M]. 1988: 中国农业出版社.
- [29] Freundlich H. *Colloid and capillary chemistry*, Methuen[M]. 1926, London.
- [30] Shah B A, Shah A V, Singh R R. Sorption isotherms and kinetics of chromium uptake from wastewater using natural sorbent material[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2009, 6(1): 77-90.
- [31] 张增强, 孟昭福, 张一平. Freundlich 动力学方程及其参数的物理意义探析[J]. *西北农林科技大学学报*, 2003, 31(5): 202-204.
- [32] 黎廷宇, 王世杰, 郑乐平. 黔中碳酸盐岩和非碳酸盐岩上覆土壤 CO<sub>2</sub> 来源的对比研究[J]. *中国科学 D 辑*, 2001, 31(9): 777-782.
- [33] 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志[M]. 1987, 北京: 地质出版社. 294(698).
- [34] Onac B P, Wynn J G, Sumrall J B. Tracing the sources of cave sulfates: A unique case from Cerna Valley, Romania [J]. *Chemical Geology*. In Press, Accepted Manuscript.

## A New Tracer (SO<sub>4</sub>) in Modern Environmental Monitoring Study

YANG Tao<sup>1, 2</sup>, WANG Shi-jie<sup>1</sup>, LUO Wei-jun<sup>1</sup>, XIE Xing-neng<sup>1</sup>,  
XIAO De-an<sup>1</sup>, LI Ting-yu<sup>1</sup>, ZHOU Yun-chao<sup>1</sup>

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** It is an essential means of studying geochemical processes to use an ideal tracer, especially in the modern environmental monitoring studies, such as the response time of cave drip on precipitation, and environmental monitoring on the surface. However, in the present study, those tracers used widely (natural and man-made) have their advantages. At the same time, they also have inevitably many deficiencies. Therefore, it must be based on the specific needs when we choose an ideal tracer. Here, five sites were chosen to study soil water in Libo, Guizhou, where there are different biomasses in different sites. On the other hand, four caves also were chosen to monitor drip water, etc. in Guizhou. SO<sub>4</sub> concentrations were measured in all water samples. Feasibility of SO<sub>4</sub> as a new tracer was discussed from both theoretical test and experimental test, respectively. Results have shown for the first time that the SO<sub>4</sub> as a tracer has some advantages that other tracers do not have. Under certain conditions, it can be used to trace or indicate the vegetation biomass in a region, and the response time of drip water on precipitation. Finally, on the basis of the measured data including the above-ground biomasses and SO<sub>4</sub> concentrations of soil water from five sites, and the SO<sub>4</sub> concentrations of drip water and response time of drip water on precipitations (using NaCl) from four caves, two empirical formulae were fitted (Freundlich) in the study areas, respectively:  $[SO_4] = 3.34\ln(b) + 5.20$  and  $[SO_4] = -9.17\ln(t) + 31.61$ .

**Key words:** sulfate; biomass; response time of drip water; tracer; adsorption-desorption