

# 桂西北峰丛洼地泉水和溪流在降雨过程中的水化学动态变化特征

丁 虎<sup>1,2</sup>, 郎赞超<sup>1\*</sup>, 刘文景<sup>1,2</sup>, 刘丛强<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:**通过对中国科学院环江喀斯特农业生态系统观测研究站所在区域的泉水和溪流在降雨时的连续采集,发现二者的水化学特征对降雨的响应较快,但变化却不同。降雨时泉水的 pH 值在降雨时降低,电导率和主要离子浓度升高,SI 降低, $p\text{CO}_2$  升高,而溪流的电导率和主要离子浓度降低,碳酸盐矿物饱和度(SI)降低,水中二氧化碳分压( $p\text{CO}_2$ )降低。降雨时泉水和溪流的溶质输移速率明显增加,但没有表现出在连续降雨中因为降雨强度大输移速率就高的现象,从而推断,除了雨水的稀释作用和“土壤  $\text{CO}_2$  效应”外,土壤包气带的“前水”以及土壤中可交换态离子也影响了降雨时峰丛洼地水体中溶质的运移。

**关键词:**喀斯特;峰丛洼地;水化学;降雨;水-岩-气作用

**中图分类号:**P641.3   **文献标识码:**A   **文章编号:**1672-9250(2011)01-0048-08

岩溶动力系统是一个以“ $\text{CO}_2$ -水-岩石”三相相互作用但多数情况下不平衡的开放系统<sup>[1]</sup>,系统中的碳、钙及其它生命元素循环的物质和能量传输过程与喀斯特地区一系列生态环境问题有着紧密联系<sup>[2]</sup>。喀斯特地区岩溶泉水发育,是研究喀斯特水文过程的理想或重要对象<sup>[3]</sup>,加之降雨期是了解岩溶动力系统的重要时段<sup>[4, 5]</sup>,因此,国内外学者对喀斯特岩溶泉在降雨过程中的水化学变化开展了很多工作,他们根据连续在线水质参数仪所记录的电导率与水体中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  之间的正相关关系探讨了岩溶泉在降雨时的水化学动态变化,并指出在降雨过程中雨水的稀释效应或者“土壤  $\text{CO}_2$ ”效应控制了不同类型泉水的水化学变化<sup>[4, 6, 7]</sup>。喀斯特水文循环是一个复杂过程,除了上述两个效应外,可能还存在其它因素控制降雨期间岩溶区水体的水化学组成。因此有必要对降雨期间水化学的动态变化进行更细致的研究。

峰丛洼地是广西典型的地貌之一,面积达  $4.96 \times 10^4 \text{ km}^2$ ,70%分布于桂西北,是石山地区重要的耕作区之一,也是生态环境最为脆弱、人类生存条件

最为恶劣、生态治理难度最大的地区<sup>[8]</sup>。作为长江、珠江的重要源头区,峰丛洼地地区的农业生产以及由此产生的侵蚀、磷、氮等富营养元素的非点源污染等环境问题不但威胁着本地区的农业生产的可持续性,还维系着大江大河下游地区的生态安全<sup>[9]</sup>。因此,本项研究对位于桂西北的典型峰丛洼地(中国科学院环江喀斯特农业生态系统观测研究站)的溪流和泉水在降雨过程中水化学变化进行了对比研究,目的是为了解典型峰丛洼地水分和养分循环特征及控制因素,以期为喀斯特生态系统管理和土地利用提供科学理论支持。

## 1 研究区概况

研究地点位于中国科学院环江喀斯特农业生态系统观测研究站(北纬  $24^\circ 44'$ ,东经  $108^\circ 19'$ ),所在区域见图 1. A 所示。研究区汇水面积为  $1.14 \text{ km}^2$ ,最低海拔 272 m,最高点海拔 647 m,坡度  $\leq 5^\circ$  的土地面积占 20%, $5 \sim 25^\circ$  的占 18%, $25^\circ$  以上的占 62%,为典型的峰丛洼地地貌(图 1. B)。区内土壤为白云岩母质发育的棕色石灰土、黑色石灰土及石灰性水

收稿日期:2010-05-11; 改回日期:2010-10-16

基金项目:中国科学院西部行动计划项目(KZCX2-XB2-08)和国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2006CB403200)。

第一作者简介:丁虎(1982-),男,博士研究生,主要从事地表物质循环和水文地球化学过程研究。E-mail:dinghu@vip.skleg.cn.

\* 通讯作者:E-mail: langyc822@163.com.

稻土。区内有大面积基岩出露,其中洼地基岩裸露率约为 15%,除东侧少量的砂页岩外,其它岩石均为石炭系下统大塘阶(C<sub>1</sub>d)白云岩<sup>[10]</sup>,土层厚度 20

~160 cm,坡地基岩裸露率超过 30%,土层较薄,一般为 10~50 cm;土壤 pH 值为中性至微碱性。

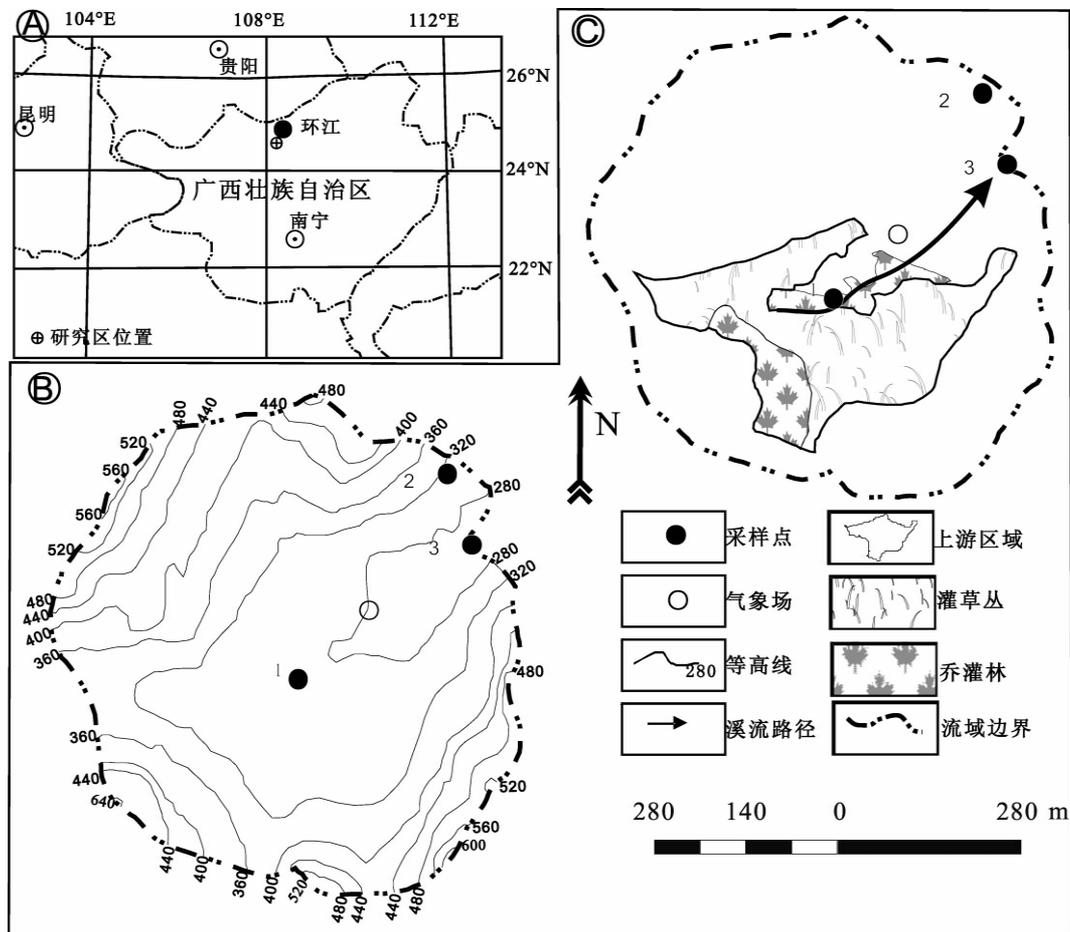


图 1 集水区位置及采样点示意图

(A. 研究区位置; B. 等高线及样点位置示意图; C. 溪流路径及溪流上游主要植被类型示意图。B、C 中 1、2 和 3 分别表示溪流上游、泉水和溪流下游出口采样点)

Fig. 1 Sketch map of the catchment and sampling sites

生态试验站所在的环江县地处贵州高原和广西丘陵过渡带,属于亚热带季风气候,年平均温度 19.9℃,平均降雨量为 1389 mm,5~9 月降雨量占全年降雨量的 75%左右。研究区地带植被类型为常绿阔叶林,由于上世纪 60~80 年代大规模的伐木炼钢和刀耕火种等人类活动,生态系统退化较为严重。生态站于 1985 年开始撂荒至今,经过二十多年的恢复,植被得到了不同程度的自然更新<sup>[11]</sup>。

由于该集水区岩溶裂隙发育,加之土壤渗水率较大<sup>[12]</sup>,使得在降雨时很难有坡面径流甚至是地表径流产生,即时在强降雨过程中,大量的雨水也通过入渗方式进入岩石裂隙或地下。生态站降雨产流的观测结果表明降雨入渗率较高<sup>[13]</sup>,很难形成坡面径流,只有集水区上游植被覆盖地带以及集水区中下

游洼区域地较容易形成地表径流。

本项工作主要研究的水体类型为溪流和泉水。其中溪流沿着西南—北东方向流动(图 1. C),溪流采样点有两个,分别位于溪流上游和溪流下游出口处(图 1. B 和图 1. C 中样点 1 和 3)。溪流上游区域被茂密的灌乔木林和灌草丛覆盖,下游区域修建有气象场和农业试验田等(图 1. B),由于中下游区域势较低,土层较厚,因此在雨季时有少量土壤渗透水流入溪流。由于溪流上游和下游采样点样品的水化学对降雨的响应趋势基本一致,故本文主要讨论溪流下游水体水化学变化。在站区的北侧山坡上有一个季节性泉,其位于图 1. B 和图 1. C 中采样点 2,研究期间(2007 年)泉水于 5 月开始出水,12 月中旬断流,属于典型的由雨水补给的季节性泉水,其最终汇

入流下游出口(采样点4)。

## 2 采样与分析

### 2.1 样品采集与保存

于8月21日开始采集降雨前的溪流(溪流上游和溪流下游出口均采集)和泉水样品(采样点见图1),到8月23日降雨发生时,分别采集三个样点的水样各三个。降雨从8月23日上午开始,可以根据降雨强度分为两次降雨事件,第一次降雨事件在23日15时左右结束,降雨比较分散,7小时累计降雨量为46.2 mm,其中9时~13时较多,达41.8 mm;第二次降雨于24日凌晨发生,4时结束,4小时累计降雨量为52.6 mm,其中24日1时(0:00~1:00)的小时降雨量达39.0 mm(图2)。降雨期间不同类型水体的采样工作于8月23日11:30开始,采样点见图1中所示,分别采集了溪流上游和下游出口水体、泉水以及溪流上游区域的地表径流样品,根据溪流下游出口处水量的变化调整采样频次,时间间隔从1小时至几小时不等,分别采集三类水样各10个。采样时利用悬浮法测定溪流下游出口处流速。样品在采集时用水质参数仪现场测定水温、pH值和电导率(electricity conductivity, EC)。采集的水样用0.45 m醋酸纤维滤膜过滤,阳离子样品立即加入超纯HCl酸化至 $\text{pH} < 2$ ,并用封口膜(Parafilm)密封;阴离子样品直接在过滤后密封保存。所有样品均放入冰柜冷藏保存。

### 2.2 实验室分析

样品的阳离子用Vista MPX型ICP-OES(电感耦合等离子体发射光谱仪)测定,阴离子用ICS-90型离子色谱仪测,碱度采用盐酸-混合指示剂法滴定,阴阳离子的测试误差控制在5%以内。样品处理和测试工作均在环境地球化学国家重点实验室完成。

### 2.3 数据分析

泉水和溪流下游出口采样点样品的主要水化学分析结果见表1。由于采集样品的pH值在7~8之间,其中的碱度则应该以 $\text{HCO}_3^-$ 为主<sup>[14]</sup>,故水样的 $\text{HCO}_3^-$ 浓度近似等于碱度值。根据野外测定的温度、pH值,以及室内分析结果( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 等),再利用MINRTEQ2.53程序<sup>[15]</sup>计算

出水样的方解石饱和度(SI方解石)、白云石饱和指数( $\text{SI}_{\text{白云石}}$ )以及水体 $\text{CO}_2$ 分压( $p\text{CO}_2$ )(见表1)。溪流下游出口处的流量用水深和流速计算,具体方法为:利用过水断面宽度与实测水深计算过水断面面积,过水断面面积与流速的乘积为估算的流量。

## 3 结果和讨论

### 3.1 流量随降雨量的变化特征

图2是研究期间降雨量和溪流下游出口处水流量的关系。由图2可以看出,溪流流量对降雨的响应较快,强降雨时流量迅速增加,并随降雨的停止逐渐减少,大约6 h内恢复到正常水平。同时,从第二次降雨事件后流量的变化可以看出,降雨强度越大,流量增加的速度也越快。泉水也具有同样的特征。上述结果表明,研究区溪流和泉水对降雨的响应较快,雨水-地表水-泉水转换活跃。

### 3.2 水化学特征

研究区地表和地下水中 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 是主要的阴离子,其中 $\text{HCO}_3^-$ 占阴离子总量的80%以上; $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 是阳离子的主要成分,共占阳离子的95%以上。该区水体水化学类型为 $\text{HCO}_3^- \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型,反映了研究区白云岩对水化学特征的控制作用,和前人对西南喀斯特地区河流、地下水的研究结果一致<sup>[16-18]</sup>。另外,与溪流相比,泉水的pH值较低, $p\text{CO}_2$ 较高(表1),这是由于土壤带的 $p\text{CO}_2$ 较高,水体中 $p\text{CO}_2$ 也随之升高的缘故。

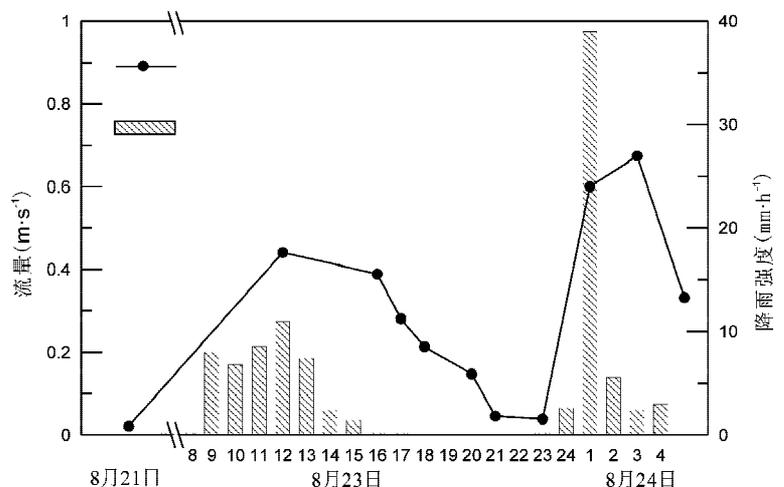


图2 2007年8月23~24日小时降雨量和溪流下游出口处水体流量关系图

(横坐标表示某个时段,比如8表示7:00~8:00,以此类推)

Fig. 2 Relationship between rainfall and the discharge of stream outlet flow

表 1 集水区泉水和溪流的水化学分析结果  
Table 1 Hydrochemistry of the study catchment

编号	温度 /°C	pH	EC /( $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Ca <sup>2+</sup> /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Mg <sup>2+</sup> /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	SI <sub>方解石</sub>	SI <sub>白云石</sub>	pCO <sub>2</sub> /Pa
Q-1	22.1	7.53	401	51.21	30.93	15.02	266	0.154	0.404	734
Q-11:30	23.3	7.40	400	51.62	31.01	17.61	269	0.049	0.106	950
Q-15:30	22.7	7.48	403	51.79	31.01	15.18	269	0.122	0.344	841
Q-16:30	22.4	7.47	407	52.24	31.18	16.25	273	0.116	0.328	870
Q-17:30	22.7	7.48	407	51.75	30.98	16.03	267	0.118	0.336	835
Q-19:30	22.7	7.47	407	51.55	30.70	16.35	271	0.112	0.323	867
Q-20:30	22.6	7.42	408	52.05	31.23	16.00	269	0.062	0.225	965
Q-22:30	22.9	7.49	402	51.68	30.85	15.60	271	0.136	0.375	830
Q-00:30	23.1	7.26	437	56.24	32.50	21.50	287	-0.037	0.018	1497
Q-02:30	22.9	7.15	465	59.66	33.40	22.42	295	-0.116	-0.157	1974
Q-04:30	22.8	7.17	436	56.15	32.41	19.69	287	-0.130	-0.174	1836
S-1	25.9	7.78	472	62.76	34.11	14.66	312	0.591	1.282	502
S-11:20	24.8	7.82	285	55.59	23.63	16.04	162	0.315	0.609	237
S-15:20	22.9	7.90	327	44.78	25.71	17.43	194	0.348	0.780	230
S-16:20	24.9	7.86	353	47.64	27.31	13.90	210	0.396	0.903	281
S-17:20	25.1	7.89	372	50.52	28.42	18.88	226	0.476	1.059	281
S-19:20	24.8	7.83	398	54.18	29.79	19.58	246	0.474	1.040	350
S-20:20	24.8	7.70	423	57.48	31.38	19.22	268	0.404	0.896	515
S-22:20	24.6	7.84	435	59.29	32.08	20.27	284	0.571	1.225	391
S-00:20	24.7	7.77	165	32.97	14.17	8.92	88	-0.180	-0.370	149
S-02:20	24.5	7.86	249	47.83	20.33	7.40	144	0.253	0.479	193
S-04:20	24.6	7.85	287	55.15	23.05	15.23	164	0.345	0.659	224
R	n. a.	5.30	12.9	0.66	0.05	2.54	—	—	—	—

注:1. 编号中 Q 和 S 分别表示泉水(采样点 3)和溪流下游出口样点(采样点 4)水体和雨水;Q-1 和 S-1 分别表示 2007 年 8 月 21 日泉水和溪流下游采样点样品(三次取样平均值,代表无降雨时的情况);其它编号之后的数字表示时间,其中 00:00 以前表示 8 月 23 日样品,00:00 之后为 8 月 24 日样品。如 Q-11:30 表示 8 月 23 日 11:30 所采泉水样,S-02:20 表示 8 月 24 日 02:20 的溪流下游出口采样点的样品;

2. n. a. 表示未测;—表示未计算。

### 3.3 降雨时水化学的动态变化

#### 3.3.1 降雨时溪流和泉水化学组成变化

在 8 月 23 日降雨中,泉水(图 3. a)的电导率(EC)和主要离子浓度变幅不大,直到 8 月 24 日降雨发生前,各项参数的变化才逐渐明显。8 月 24 日暴雨发生 1 小时内,泉水 pH 值迅速降低至 7.15,EC 迅速升高,达到 465  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。本次降雨停止 4 小时后泉水 pH 值回升,EC 和主要离子浓度有所降低。可见受降雨的影响,泉水的 pH 值降低,EC 和各主要离子浓度增高。同时,泉水对分散性降雨的响应迟缓而对暴雨的响应则较为迅速,也可能是由于受前期降雨的短时滞后效应的影响。

溪流的水化学参数随降雨的变化与泉水有所不同(图 3. b),其 pH 值在降雨时有小幅变化,EC 及各主要阴阳离子浓度迅速降低,并且在降雨强度最大时(24 日凌晨)达到极低值,同时这些参数变化的幅度也较大,以 EC 为例,溪流下游出口处水体中的 EC 与降雨前相比,变幅高达 307  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,是泉水 EC 变幅的几十倍。

#### 3.3.2 矿物饱和指数和 CO<sub>2</sub> 分压的变化

天然水体中,碳酸盐的溶解平衡对水化学起着关键的控制作用。通常当溶液中碳酸盐处于未饱和状态时,水具有侵蚀性,反之则水具有沉积性;而当碳酸盐处于平衡状态时,则水具有稳定性。通常用饱和指数(SI)作为水体水化学稳定性的指标:当 SI > 0 时,水体中对应矿物有沉淀性;当 SI < 0 时,对应矿物有溶解性;当 SI = 0 时,对应矿物处于平衡状态<sup>[19]</sup>。水体 CO<sub>2</sub> 分压(pCO<sub>2</sub>)也是一个重要的参数,对于碳酸盐体系来说,同等条件下(pH 值、温度等),pCO<sub>2</sub> 越高,则水体对碳酸盐矿物的侵蚀性越大<sup>[2]</sup>。

无降雨时,泉水的 SI<sub>方解石</sub> 和 SI<sub>白云石</sub> 依次为 0.154 和 0.404,pCO<sub>2</sub> 为 734 Pa;溪流下游出口样点样品的 SI<sub>方解石</sub> 和 SI<sub>白云石</sub> 则较高,而 pCO<sub>2</sub> 较低,三者依次分别为 0.591、1.282 和 502 Pa(见表 1),可以看出,溪流和泉水的碳酸盐矿物饱和指数均大于 0,方解石和白云石均处于饱和状态。

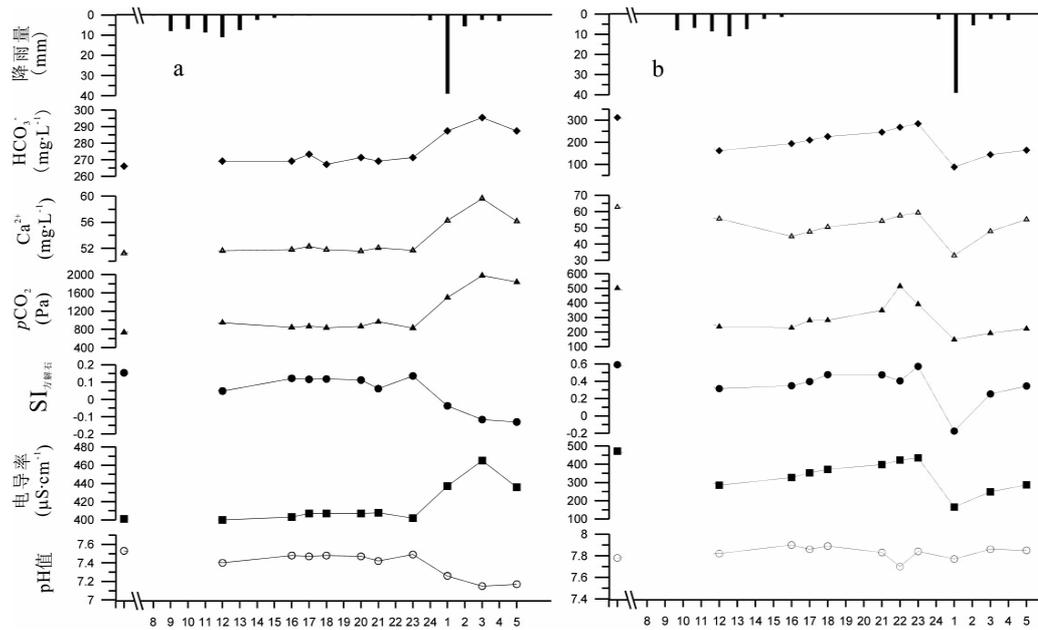


图3 降雨过程中泉水和溪流下游出口水体水化学变化

(a. 泉水; b. 溪流总下游出口水体。横坐标同图2)

Fig. 3 Hydrochemical variation of the catchment water during two rainfalls

降雨时, 泉水  $SI_{\text{方解石}}$ 、 $SI_{\text{白云石}}$  降低, 尤其在 8 月 24 日暴雨期间变化比较明显。而泉水的  $pCO_2$  升高, 其中在 8 月 24 日降雨中,  $pCO_2$  最高达到了 1974 Pa (图 3. a)。溪流下游出口水体在降雨时  $SI_{\text{白云石}}$ 、 $SI_{\text{方解石}}$  和  $pCO_2$  均有所降低, 如在第二次暴雨时(24日凌晨0时), 其  $SI_{\text{方解石}}$  和  $SI_{\text{白云石}}$  分别低至 -0.180 和 -0.370,  $pCO_2$  则低至 149 Pa (图 3. b)。可以看出, 受降雨的影响, 泉水碳酸盐矿物饱和指数降低,  $pCO_2$  升高, 泉水方解石和白云石由饱和状态向不饱和状态变化, 泉水对碳酸盐岩的侵蚀性增强; 集水区溪流下游出口处水体的情况有所不同, 虽然其  $pCO_2$  降低, 但其碳酸盐矿物饱和指数在降雨时降低(最低时在 0 以下), 表明水体对碳酸盐岩的侵蚀性升高。

### 3.3.3 水化学变化的控制因素

在降雨期至少有两个重要过程控制岩溶泉水化学动态变化, 一是雨水的稀释过程, 另一个是水-岩-气相互作用过程。根据刘再华等<sup>[2]</sup>对桂林试验场管道水和裂隙介质中的水化学研究结果, 可以看出桂林试验场管道水与本研究中的溪流在降雨期间的水化学动态变化相似, 而裂隙水与泉水水化学变化类似, 说明其控制因素类似, 即溪流主要受雨水的“稀释效应”控制, 而泉水则主要受到“土壤  $CO_2$ ”效应影响, 这是由于溪流和泉水在不同的水文循环结构不同: 前者处于相对开放的系统中, 降雨时受降雨

的直接影响更加明显, 而后者处于相对封闭的体系内, 受降雨的直接影响作用较弱。另外, 在两场降雨期间, 溪流和泉水的  $pCO_2$  变幅明显不同, 这是由于第二次降雨的降雨强度大于前次, 导致雨水对溪流和泉水的稀释作用以及“土壤  $CO_2$ ”效应强于第一次。当然, 由于两场降雨发生分别发生于白天和夜间, 土壤温度、土壤的  $CO_2$  呼吸作用强度等所不同, 势必会引起溪流和泉水  $pCO_2$  值发生改变, 因而不能明确是降雨强度造成不同的“土壤  $CO_2$ ”效应。为了明确溪流和泉水  $pCO_2$  变化的昼夜差异, 我们采集了研究区同期白天温度最高时和夜间温度最低时溪流和泉水样品, 通过水化学分析后计算  $pCO_2$  发现, 由于昼夜造成的溪流和泉水中的  $pCO_2$  变化相对于本次研究的两次降雨中  $pCO_2$  的变化可以忽略不计, 因而可以进一步肯定降雨强度对研究区溪流和泉水中  $pCO_2$  的影响作用。  $CO_2$  在岩溶体系中具有十分重要的地位, 其分压升高或者降低, 都将引起水-岩-气之间的反应的变化, 进而造成水体中溶质的运移发生改变。因此降雨对岩溶区溶质循环有不可忽视的作用。

为了进一步明确降雨期水体中溶质在降雨时的运移规律和控制因素, 作者根据溪流下游的流量和溶质的含量计算了研究区下游出口样点水体中各种溶质的输移速率(溶质输移速率=溶质浓度×流量), 发现降雨时溶质的运移速率明显加快, 远大于

降雨前。以溪流下游出口为例,在无降雨时  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 62.76 mg/L,而在 8 月 24 日 00:20 时仅有 32.97 mg/L(降雨时),前者是后者的 2 倍,而此时的流量却不到降雨时流量的 1/18,可知无降雨时水体的  $\text{Ca}^{2+}$  的输移率不到降雨时的 1/9,这是由于碳酸盐矿物在降雨时的溶解速率加快(与碳酸盐矿物饱和指数在降雨时均降低指示的情况一致)。图 4 是溪流下游出口采样点水体中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  在所研究的两次降雨过程中的输移速率的动态变化图,可以看出降雨时二者的数速率明显增加,而且前后两次降雨过程中的变幅有所不同:虽然后次降雨强度远大于前次降雨,但是期间两种离子的输移速率增幅小于前次降雨,可能的原因是连续降雨条件下,土壤包气带的“前水”(Pre-event water)比例和土壤可交换态离子越来越少,迁移到溪流的溶质的量就相应的减少。溪流和泉水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的浓度变化更加清楚地说明了这一点。

$\text{NO}_3^-$  是一种良好的指示喀斯特水文过程的示踪剂<sup>[21]</sup>,可以用于降雨时喀斯特地区水文和物质循环的研究<sup>[21-27]</sup>。图 5 描述了本次研究中泉水和溪流下游出口处水体中  $\text{NO}_3^-$ -N 的变化情况。溪流的  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度在第一次降雨时迅速增加,并在雨后一段时间保持不变,但在随后的强降雨中急剧下降。通常认为, $\text{NO}_3^-$  浓度升高是由于受到了土壤表层氮的影响,而降低是由于受到了稀释作用的影响。但是不论是哪种情况,氮源所处的位置(地表或者蓄水层中)是  $\text{NO}_3^-$  变化的控制因素<sup>[28]</sup>。在本研究中,降水中的  $\text{NO}_3^-$ -N 含量远低于所研究的溪流中的含量,同时溪流上游区域地表径流以及位于研究区中心的农田内流出的水体中的  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度也很低(未发表数据),说明大气输入的氮源和地表的氮源是有限的,因此,雨水对“前水”的挤压作用和雨水对包气带土壤中氮的洗脱作用导致了第一次降雨时  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度的升高。而第二次强降雨时使  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度迅速降低,一方面是由于强降雨雨水的稀释作用较强,另一方面也是由土壤库中的“前水”(Pre-event water)比例和土壤可交换

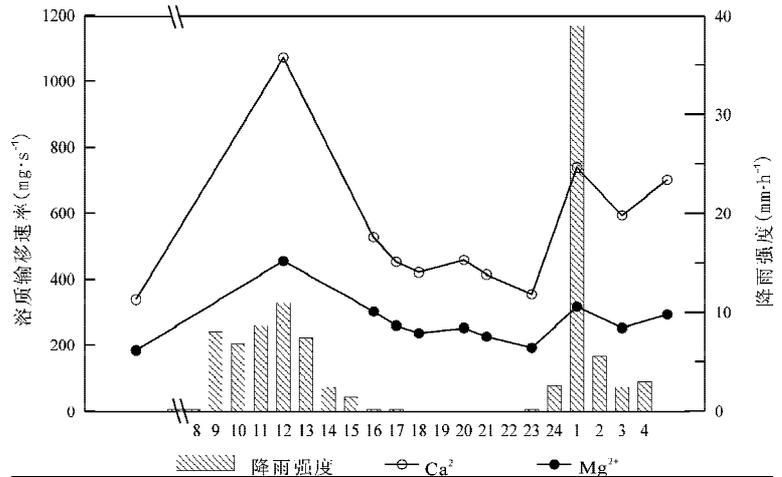


图 4 降雨过程中溪流中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的输移速率变化(横坐标同图 2)

Fig. 4 Variation of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  during two rainfalls

态离子越来越少导致的。

泉水的  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度在降雨时  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度也有所升高,证明降雨时泉水中的  $\text{NO}_3^-$ -N 可能同样受到了土壤包气带水体和土壤可交换态氮的影响。但是由于泉水与溪流的水文循环结构不同,表现出与溪流  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度变化的也不尽相同的特征,由于没有进一步采集更多的样品,无法对其进行更深入的讨论。但是,可以肯定的是,降雨时集水区包气带中大量的氮被溪流带出系统,造成了多种元素的流失。

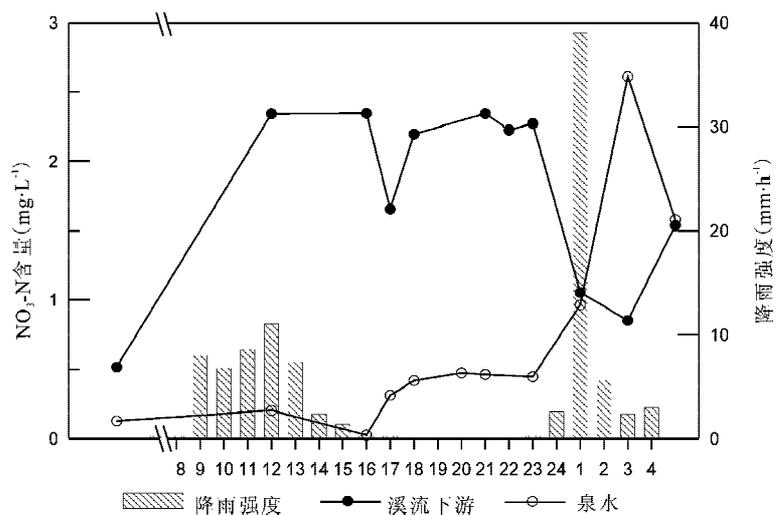


图 5 降雨过程中溪流和泉水中硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)的变化(横坐标同图 2)

Fig. 5 Variation of dissolved nitrate nitrogen during two rainfalls

## 4 结 论

研究区水体属于  $\text{HCO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  型,水化学主要受白云岩风化的控制。研究区不同水体的水化学特征对降雨的响应较快,降雨强度小时溪流的主要溶解质浓度有所降低,在强降雨后则显著降低。而泉水则不同,强降雨后各溶解质浓度很快增加。降雨时溪流和泉水的溶质输移速率是显著增大,说明降雨时岩溶系统的物质循环加快。在两次连续降雨中,溪流溶质的输移速率并没有因为降雨强度的增大而加快,说明除了前人所提出的雨水稀释效应和土壤  $\text{CO}_2$  效应的控制外,土壤包气带的“前水”以

及土壤中可交换态离子也影响了降雨时峰丛洼地水体中溶质的运移。

从影响喀斯特生态系统运行的水分和养分循环考虑,降雨加速了系统内物质的循环速率,进而导致瘠薄而又往往养分贫瘠的土壤中的养分大量流失,这是我们理解喀斯特生态系统运行特征和对其进行管理的重要理论依据。

致 谢:感谢在站采样期间中国科学院亚热带农业生态研究所的曾馥平研究员、易爱军工程师、林海飞工程师、张伟博士和傅伟博士的大力支持与帮助!

## 参 考 文 献

- [1] 袁道先. 中国岩溶动力系统[M]. 北京:地质出版社,2002.
- [2] 刘再华, Wolfgang Dreybrodt. 岩溶作用动力学与环境[M]. 北京:地质出版社,2007.
- [3] Quinlan J F, Ewers R O. Groundwater flow in limestone terranes: Strategy rationale and procedure for reliable, efficient monitoring of ground water quality in karst areas[C]: Proceedings of Fifth National symposium and exposition on aquifer restoration and ground water monitoring, Columbus, 2002.
- [4] Liu Z, Groves C, Yuan D, *et al.* Hydrochemical variations during flood pulses in the south-west China peak cluster karst: impacts of  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  interactions[J]. Hydrological Processes, 2004,18(13): 2423-2437.
- [5] 李强,孙海龙,韩军,等. 降水对广西马山兰电堂泉水化学动态变化观测研究[J]. 水科学进展,2006,(05): 733-737.
- [6] Birk S, Liedl R, Sauter M. Karst spring responses examined by process-based modeling[J]. Ground Water, 2006,44(6): 832-836.
- [7] Liu Z, Li Q, Sun H, *et al.* Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil  $\text{CO}_2$  and dilution effects[J]. Journal of Hydrology, 2007,337(1-2): 207-223.
- [8] 陈洪松,傅伟,王克林,等. 桂西北岩溶山区峰丛洼地土壤水分动态变化初探[J]. 水土保持学报,2006,20(4): 136-139.
- [9] 张伟,陈洪松,王克林,等. 桂西北喀斯特洼地土壤有机碳和速效磷的空间变异[J]. 生态学报,2007,27(12): 5169-5197.
- [10] 李豪,张信宝,王克林,等. 桂西北倒石堆型岩溶坡地土壤的 $^{137}\text{Cs}$ 分布特点[J]. 水土保持学报,2009,(03): 42-47.
- [11] 曾馥平,彭晚霞,宋同清,等. 桂西北喀斯特人为干扰区植被自然恢复22年后群落特征[J]. 生态学报,2007,(12): 5110-5119.
- [12] 刘建伟,陈洪松,张伟史,等. 盘式入渗仪法测定喀斯特洼地土壤透水性研究[J]. 水土保持学报,2008,22(06): 202-206.
- [13] 陈洪松,王克林. 西南喀斯特山区土壤水分研究[J]. 农业现代化研究,2008,11(6): 734-738.
- [14] Clark I D, Fritz P. Environmental Isotopes in Hydrology[M]. New York: LEWIS Publishers, 1997: 328.
- [15] Gustafsson J P. Visual MINTEQ. KTH Department of Land and Water Resources Engineering, 2007.
- [16] 郎赞超,刘丛强,赵志琦,等. 贵阳市地表水地下水化学组成:喀斯特水文系统水-岩反应及污染特征[J]. 水科学进展,2005,(06): 826-832.
- [17] 韩贵琳,刘丛强. 贵州喀斯特地区河流的研究——碳酸盐岩溶解控制的水文地球化学特征 [J]. 地球科学进展,2005,20(4): 394-406.
- [18] 李思亮,刘丛强,陶发祥,等. 碳同位素和水化学在示踪贵阳地下水碳的生物地球化学循环及污染中的应用[J]. 地球化学,2004,33(2): 165-170.
- [19] 袁道先. 岩溶学词典 [M]. 北京:地质出版社. 1988: 55.

- [20] Mahler B J, Garner B D. Using Nitrate to Quantify Quick Flow in a Karst Aquifer[J]. *Ground Water*, 2009,47(3): 350—360.
- [21] Martin J, Gordon S. Surface and ground water mixing, flow paths, and temporal variations in chemical compositions of karst springs. In Sasowsky I and Wicks C (eds.) [M]. *Groundwater flow and contaminant transport in carbonate aquifers*; Rotterdam, Netherlands, A. A. Balkema, 2000; 65—92.
- [22] Underwood K L. Evaluation of pesticide and nitrate mobility in a conduit—flow dominated karst basin[D]; Pennsylvania State University, 1994.
- [23] Mahler B J, Valdes D, Musgrove M, *et al.* Nutrient dynamics as indicators of karst processes; Comparison of the Chalk aquifer (Normandy, France) and the Edwards aquifer (Texas, U. S. A. ) [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2008,98(1—2): 36—49.
- [24] Hallberg, G R, Libra, R D and Hoyer, B E. Nonpoint source contamination of ground water in karst carbonate aquifers in Iowa; in *Perspectives on Nonpoint Source Pollution Proceedings*; Environmental Protection Agency (EPA) Office of Water Regulations and Standards, EPA/440/5—85—001;109—114.
- [25] Peterson E W, Davis R K, Brahana J V, *et al.* Movement of nitrate through regolith covered karst terrane, northwest Arkansas[J]. *Journal of Hydrology*, 2002,256(1—2): 35—47.
- [26] Peterson E. The use of regression analysis to predict nitrate—nitrogen concentrations in springs of northwest Arkansas [J]. *Groundwater flow and contaminant transport in carbonate aquifers*, 2000; 43.
- [27] Kastrinos J, White W. Seasonal, hydrogeologic, and land—use controls on nitrate contamination of carbonate ground waters[C]: *Proceedings of the Environmental Problems in Karst Terranes and Their Solutions Conference*. National Water Well Association, Dublin OH. 1986; 84—114.
- [28] Vesper D J, White W B. Comparative storm response of contaminants in a carbonate aquifer, Fort Campbell, Kentucky —Tennessee[J]. *Geological Society of America Special Papers*, 2006,404: 267—274.

## Variations in Chemical Composition of Spring and Stream Water during Rain Events in a Karst Peak Cluster—Depression Catchment, Northwest Guangxi, China

DING Hu<sup>1,2</sup>, LANG Yun-chao<sup>1\*</sup>, LIU Wen-jing<sup>1,2</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>

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

**Abstract:** A study was conducted on variations in chemical composition of surface and spring water in a typical karst peak cluster—depression catchment, Northwest Guangxi, during two rainfall events on Aug. 23 and Aug. 24, 2007. Both spring and surface waters displayed a quick response to the rainfall in terms of water chemistry. During the rainfall events, electronic conductivity (EC) and concentrations of both dominant cations and anions, carbonate saturation index (SI) and carbon dioxide pressure ( $p\text{CO}_2$ ) decreased in the surface water soon after rainfall, while those factors in the spring water generally showed opposite variation trends. The solutes transportation rates of spring and stream flows increased during the rainfall period, but didn't show a positive relationship with rainfall intensity during continuous rainfall, revealing that besides the rain dilution effect and soil  $\text{CO}_2$  effect, the pre—event water stored in the soil vadose zone, as well as the amounts of exchangeable ions may affect the transportation of ions of both spring and stream flows in the karst peak cluster—depression catchment during rainfall.

**Key words:** karst; Peak Cluster—Depression catchment; water chemistry; precipitation; water—rock—gas interaction