

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: ① 3 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. ③ 3 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.hjxx.2016.05.025

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

HUANG Jia-yi¹, CHEN Lin¹, CHEN Qiong¹, LIU Shu-hua¹, YANG Liang¹, TONG Xiao-ning², HE Hai-bo³, MI Xiao-jian¹, DENG Xiao-min¹, PENG Xiao-tao¹, LI Han-jie¹, YANG Yan⁴, 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 Baojingong 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; ② The low element contents of Drip1 and Drip2 during the heavy rainfall month showed that heavy rainfall could dilute the concentrations of elements; ③ Mg/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; Baojingong 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 CO₂ 脱气作用加强, 使滴水中 δ¹³C、Mg/Ca 与 Sr/Ca 增大. Baldini 等^[11]对爱尔兰南部的 Ballynamindra 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: hzyzhou@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.

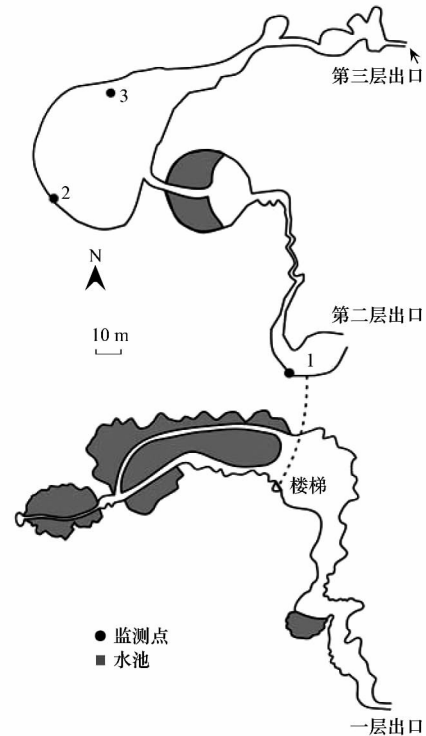


图 1 宝晶宫洞穴滴水监测点分布示意

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 $RSD \leq 1\%$; 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 $RSD \leq 5\%$.

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 $7.7 \sim 11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Sr 元素浓度变化范围是 $62.5 \sim 90.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca 元素浓度变化范围是 $55 \sim 113 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Mg 元素浓度变化范围是 $1.17 \sim 1.62 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

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 $5.36 \sim 8.76 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Sr 元素浓度变化范围是 $59.1 \sim 76.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca 元素浓度变化范围是 $46 \sim 70 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Mg 元素浓度变化范围是 $1.69 \sim 2.00 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

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 $4.69 \sim 6.91 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Sr 元素浓度变化范围是 $44.9 \sim 72.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Ca 元素浓度变化范围是 $44 \sim 69 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Mg 元素浓度变化范围是 $1.13 \sim 1.98 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 个滴水点各元素的相关关系见表 1 所示.

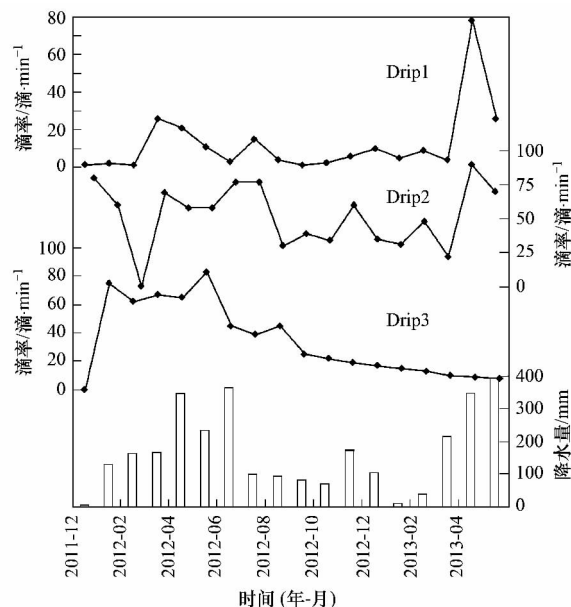
表 1 Drip1、Drip2、Drip3 各元素相关系数¹⁾
Table 1 Correlation coefficients of different elements
at Drip1, Drip2, Drip3

	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 个滴水点中的 Ca 元素浓度总体上表现出春夏季高于秋冬季的特点(图 3) . 滴水点中的 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 个滴水点中的 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



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

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.

3 个滴水点中的 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 个滴水点的 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 , 使滴水点中的 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 个滴水点中的

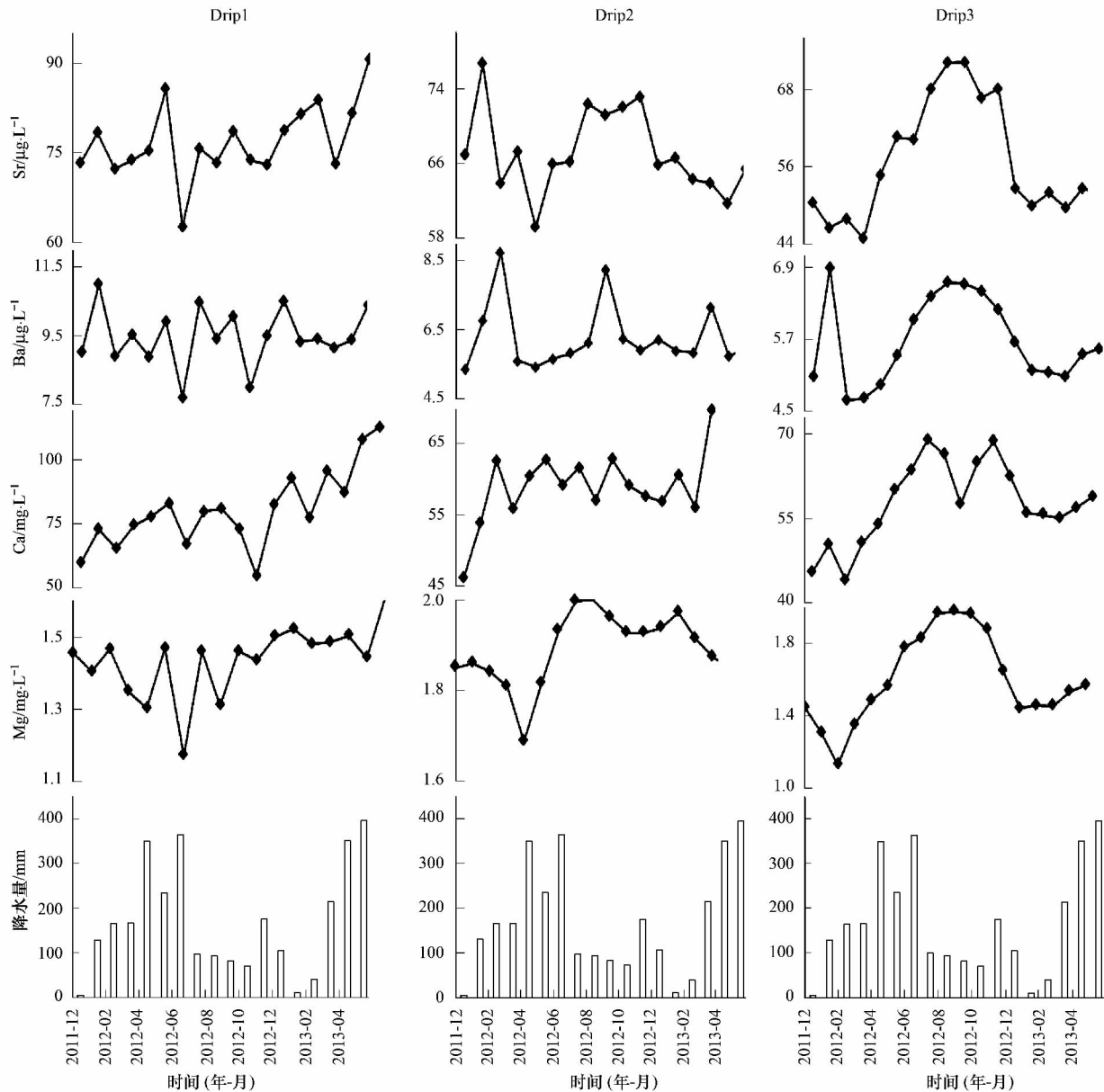


图3 Drip1、Drip2 和 Drip3 处各元素浓度季节变化

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 一样受强降雨的稀释作用影响. 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

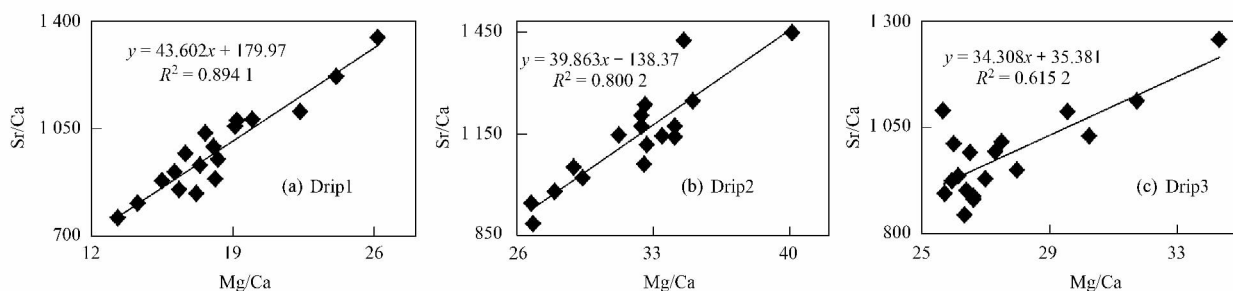


图 4 Drip1、Drip2 和 Drip3 处 Sr/Ca 与 Mg/Ca 相关性

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

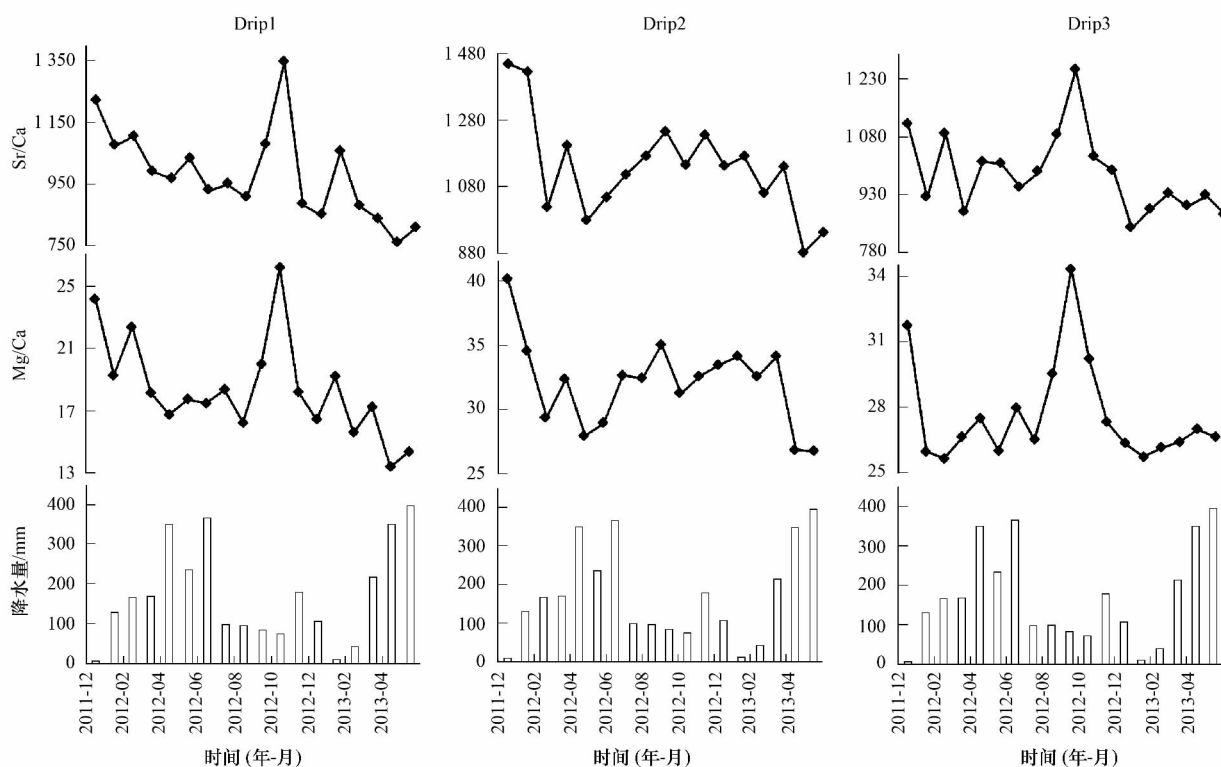


图 5 Drip1、Drip2 和 Drip3 处 Sr/Ca 和 Mg/Ca 比值的季节变化

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雨的月份滞后 2~3 个月,都表明 3 个滴水点的元素浓度都受到强降雨的稀释作用影响.

(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] Serefidin 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, ZámboL, *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.