

洞穴次生沉积物环境替代指标形成的 地球化学动力学

项目基本信息说明

项目负责人:王世杰

项目依托单位:中国科学院地球化学研究所

说明:对后附数据格式或内容的解释由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罗维均负责.

联系方式:

电话:0851-5895328

传真 0851-5895328

Email: luoweijun@mails.gyig.ac.cn

研究工作主要进展和所取得的成果

本项目自开题以来对西南喀斯特地区的岩溶洞穴开展了大规模的野外踏勘工作,涉及贵州省贵阳、安顺、毕节、六盘水、黔西南、黔南地区以及云南东部石林、罗平地区的近 100 个岩溶洞穴。在此基础上挑选了荔波县洞塘乡尧所村的凉风洞、都匀市凯口镇凯西村的七星洞、镇宁县城关镇治安村的犀牛洞、安顺市七眼桥镇的将军洞 4 个洞穴系统分别作为原始森林、草坡灌木林、草坡及石漠化等生态环境的典型代表进行长期观测研究。七星洞基岩为二叠系的泥晶灰岩,凉风洞为石炭系灰岩,而犀牛洞和将军洞为三叠系白云岩。其中凉风洞选择了 5 个滴水点、1 个塘中水和 1 个地表泉水,七星洞选择了 9 个滴水点、1 个塘中水和 1 个地表泉水,犀牛洞选择了 3 个滴水点、1 个塘中水、1 个地下水,将军洞选择了 4 个滴水点和 1 个塘中水。此外,各个洞穴所在地区的降雨通过自制装置进行收集。

完成了对上述洞穴系统水样、气样、植物样、土壤样、基岩样以及洞穴沉积物样品的 9 次采样工作;对一些野外易变参数(水样的 pH 值、温度电导率、溶解氧以及 HCO_3^- 浓度、滴水的滴率;洞穴内温度、湿度及土壤气温度等)进行了现场测试;室内完成数千个数据的测试和分析工作:包括水样的阴阳离子、DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值、气体样品 CO_2 的浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值、部分土壤样品有机碳和植物样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值、基岩和沉积物碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值、基岩的化学全分析、水样的 DOC 以及有机质的荧光强度;水样的氢、氧同位素以及基岩和洞穴现代沉积物的氧同位素的分析。综合对比和总结,取得的主要认识有:

(1) 洞穴顶板土壤基本情况判断（自然和人为作用）

森林点土壤中有机碳含量明显高于农田点，森林点有机碳百分含量随深度的变化呈指数关系下降，而农田点则呈线性关系下；农田是在原有森林基础上开垦的，土壤有机质既有源于C3植物的组分，又有源于C4植物的组分，所以测得的总土壤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值受两者的共同影响，数值的大小则反映了源于C3植物的土壤有机质（SOC3）和源于C4植物的土壤有机质（SOC4）的比例关系。

4个洞穴顶板的各植物-土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值对比分别为：凉风洞（原生喀斯特森林），-29.86‰—-24.75‰；七星洞（灌丛草被），-27.65‰—-20.92‰；将军洞（灌草丛），-25.86‰—-23.92‰；犀牛洞（刺丛草被），-26.31‰—-17.10‰。从碳同位素值的情况来看，洞穴顶部生态植被均为C3植物；凉风洞、七星洞、将军洞的土壤有机质也是由主要C3植物转变而来的，说明人为作用的干扰较小，而犀牛洞土壤有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值落入C4植物的范围内，指示有一定量的农作物的混入，体现出人为活动的痕迹，这与该洞穴位于镇宁县城边上居民较密集有关，现在该洞穴及其周边区域均封山育林、无农作物耕种。

(2) 洞穴滴水的水动力特征分析

洞穴系统水动力特征分析主要判断大气降雨是否能进入系统、形成滴水及降雨-滴水之间的响应情况，这是利用滴水来获取降雨及其途径各子系统所携带或捕获的气候、环境信号的基本前提。

通过人工NaCl示踪，获得了各洞穴滴水对大气降雨响应时间的基本情况：将军洞滴水的响应时间最快，为0-9天；凉风洞，为0-36天；犀牛洞为28天；七星洞为27-40天。

根据各滴水点滴率变化及其与降雨、pH值、电导率、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等相关关系，按主要水流类型、水流路径连通性、水头压力、对降雨的响应时间等，将四个洞穴21个滴水点进行了归类，共划分为5种类型。

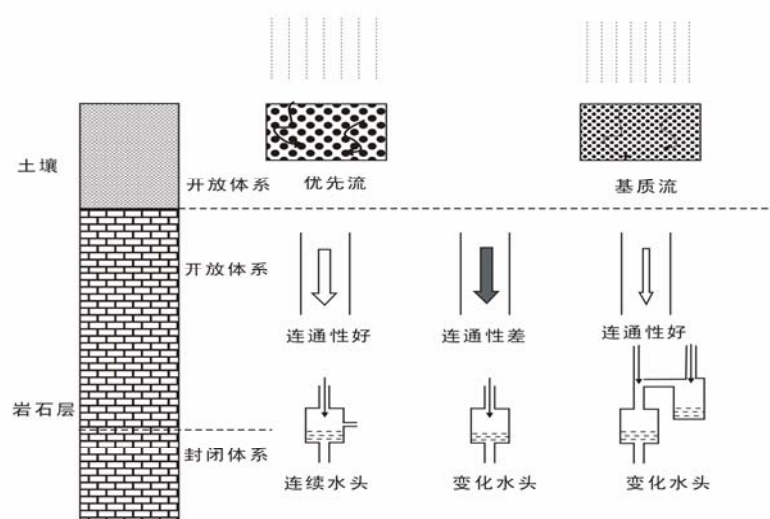


图1 滴水的水文地球化学简单模型

（3）水文、水文地球化学过程

单纯水文过程显示，滴水对降雨的响应可以分为：快速响应，延迟响应，间断响应，无响应等。滴水的滴率变化和最大滴率情况显示，本项目研究所选滴水点均处于目前学术界公认的石笋形成的基本水文特征范畴内，只有个别点具有较弱的季节性变化特征。说明所选滴水点均能满足项目设计要求。

水文和水文地球化学的月变化情况及与降雨量、土壤水等对比，显示：各滴水点基本存在着稀释、活塞、方解石溶解/沉淀单个作用或多个作用的综合；水文特征与水文地球化学特征并不一致，滴率小的滴水点水化学特征变化程度大于高滴水点；部分滴水点水头稳定，水文路径单一，易受到环境改变的影响，而部分滴水点水头变化、水文路径复杂，体现出混合作用。

结合水动力特征建立了简单模型（图 1），为后续的气候、环境信息传递及其受控因素分析研究奠定重要的基础。

（4）滴水的 DOC-荧光强度及意义

土壤水中 DOC 含量的高低指示有机质含量、温度和湿度等，一般情况下，每年 3-7 月，随着气温升高、降雨量增加，土壤生物活性和新陈代谢能力极大提高，土壤 DOC 呈升高趋势；此外，植被覆盖率高的地区，同样条件下 DOC 含量要高。

四个洞穴滴水的 DOC 在我们的监测 4、6、7 月含量高于 8、9、10 月，即夏季高于秋冬季节，这种结果与土壤 DOC 的变化性一致，说明滴水响应了土壤 DOC 的变化情况。在夏季，尤其是 4 或 6 月份滴水的 DOC 含量最高，远高于秋冬季节，说明这两个月的温度和湿度使土壤生物活性达最强，具体的情况因不同洞穴而有所差别。同时，滴水 DOC 含量从高到低依次为凉风洞、七星洞、将军洞、犀牛洞，这一顺序正好与植被变化顺序一致，说明了滴水不但能响应季节变化对 DOC 的影响，而且能反映由于植被覆盖的不同所造成的 DOC 的差异性。至于洞穴内滴水点之间的差异性，主要由于水文路径的不同所致。

与此同时，洞穴滴水的荧光强度与 DOC 具有相似的变化规律，说明荧光强度指标可以替代 DOC，为直接利用石笋荧光强度来判断洞穴顶板土壤 DOC 含量变化的可行性和可靠性提供了实证。

（5）氢、氧同位素信号传递过程及其受控因素

近年来，国内外利用石笋氧同位素反演区域降雨的氧同位素变化，继而推断季风强度的研究已成为热点，也取得很多成果。随着应用研究的不断深入，雨水的氧同位素所携带的信息能否传递进入石笋、在传递过程中会不会受到干扰、受到什么干扰等问题越来越引起关注。通过四个洞穴及各区域降雨情况一年度的监测，得到以下几个方面的结果：

①雨水氢、氧同位素值与降雨量呈现负相关性，随降雨量的增加，雨水的氢、氧同位素值偏轻；雨水的氢、氧同位素变化具有季节性，在湿热季节偏轻，在干冷季节偏重，体现出形成雨水的蒸汽云团的来源和温度对降雨氢氧同位素的影响作用。

②洞穴滴水能响应降雨的氢、氧同位素信息，具体表现为滴水年平均值与降雨质量平均值十分接近，且滴水氢、氧同位素的季节性变化与降雨一致。但是，雨水的氢、氧同位素季节性变化大于土壤水和滴水，说明洞穴系统对降雨的氢、氧同位素信号起着混合缓冲作用-不同雨量的降雨在洞穴系统内的复杂混合。

③同一洞穴不同滴水点氢、氧同位素的年平均值非常接近，显示与各滴水点水文路径无明显相关性，即说明只要符合 Seepage flow 特征的滴水点都能响应降雨的年质量平均值。月监测结果表明各滴水点间氢、氧同位素值有一定的差异，说明短时间尺度内（月、季）不同路径的滴水对降雨氢、氧同位素信号的响应是有所差别的，但各滴水点间的月、季氢、氧同位素的变化趋势是一致的。

④根据氢、氧同位素相关性以及与雨水线的对比，显示土壤水、滴水氢氧同位素线斜率与雨水线一致，说明降雨进入土壤、以及转化成滴水的过程中的蒸发作用受多孔介质影响而处于平衡蒸发条件；但是，洞穴塘中水的氢、氧同位素线偏离雨水线，体现了塘中水的蒸发作用由于其开阔水面及洞内气体与外界的交换等因素控制出现非平衡过程。现代洞穴沉积物与洞内环境氧同位素平衡的计算温度与平均实测温度相近，说明沉积物与滴水基本上达到同位素平衡。这也显示了滴水-沉积物过程中蒸发作用不明显，与塘中水不同，体现了沉积物沉淀时滴水的不断更新抑制了蒸发作用对氧同位素的影响。

（6）碳同位素信号传递过程及其受控因素

相对而言，石笋碳同位素的应用研究（地表植被状况以及气候条件等）的程度相对较低，主要原因是在地表条件下碳同位素受控因素复杂，很多研究仍处在探索阶段。因此，洞穴滴水能否直接响应顶板碳同位素变化是目前较为关注的问题。通过对四个洞穴的多子系统的监测研究，获得如下几个方面的认识：

①洞穴滴水能响应顶板碳同位素信号，具体表现为滴水的碳同位素值具有季节性的变化，湿热季节偏轻、干冷季节偏重，与土壤水监测结果一致，与土壤生物活性的季节性变化而导致土壤CO₂同位素值改变的情况吻合。

②土壤水-滴水的对比，土壤水碳同位素值轻于滴水，且其变化性也大于滴水，说明碳同位素信号在传递过程中受不同因素干扰：碳酸盐岩的溶解、CO₂的逃逸、方解石的沉淀等，这些过程都不同程度的滴水的碳同位素组成，前两者使碳同位素值偏重，也是主导机制，后者使碳同位素值偏轻。

③同一洞穴不同滴水点的碳同位素月监测值有着不同程度的差异性，最大可达 9%，说明不同水文过程对滴水点的碳同位素组成影响很大。但是，各滴水点的变化趋势却是一致的，而且年均值也非常接近，体现出各滴水点都能响应地表环境变化，年时间尺度上响应程度也是一致的。当然，若获取季、月信息，不同滴水点的对地表环境变化的响应程度有一定的差异。

④洞内环境监测显示，洞穴内CO₂的浓度及同位素值有一定的季节性变化，反映出洞内、外存在空气交换的现象。这种空气交换情况对滴水的碳同位素组成影响相对较小，但对长期暴露于空气中的塘中水碳同位素组成的影响相对较大，

表现出季节性变化明显大于各滴水。因此，可以推测洞内外空气的交换对于缓慢沉淀形成的石笋的碳同位素组成的影响是不容忽视的，LFD洞内现代沉积物由洞口-洞内碳同位素组成由逐渐变轻的趋势就是很好的证明。由此可以判断，洞内外空气的交换情况值得重视，因为这种交换直接影响到洞内CO₂分压，从而控制滴水CO₂的逸出及其程度，继而制约CaCO₃的沉淀及其碳同位素组成。

（7）不同生态系统的碳氧同位素对比

①由于雨水进入洞穴系统后，氧同位素组成主要受蒸发作用和混合作用的控制，而这两种因素直接与洞穴顶板盖层的土壤厚度、植被覆盖密度有着密切的联系。从凉风洞（原生喀斯特森林）-七星洞（灌丛草被）-犀牛洞（刺丛草被）-将军洞（灌草丛），雨水与滴水的氧同位素差值逐渐变大，说明蒸发作用对不同植被覆盖洞穴顶板的影响不一致，体现了顶板生态状况好的洞穴对降雨氧同位素信号的响应程度高；同时，顶板生态状况好的洞穴对雨水氧同位素信号的混合缓冲作用充分，体现为各滴水点间的氧同位素差异性小，反之，差异性就大。

②各洞穴之间滴水碳同位素的变化趋势与上覆植被之间的关系并没有像氧同位素一样出现规律性。由于C在滴水中是微量组分，C同位素信号在地表-滴水-沉积传递过程中主要受方解石溶解/沉淀、CO₂逃逸过程的控制，但这些过程受水动力条件、洞内环境改变等的因素的影响。但是仍可以看出，生态条件最好的LFD的无论土壤水还是滴水的碳同位素值均远低于其它三个生态条件较差的洞穴，从一定程度上说洞穴滴水反映出了顶板生态状况的不同。

土壤有机质碳同位素值显示有C₄植物混入现象的XND，出现了与其它三个洞穴不同的情况：土壤水-滴水-现代洞穴沉积物的碳同位素值非常接近，说明土壤水的SIC等指标已达饱和状态，导致在向下渗透过程中基本不受各种因素的影响。从土壤CO₂的同位素及浓度与其他三个洞穴并无明显差异，说明顶板植被类型及覆盖密度等不是XND这种情况出现的根本因素。而从XND顶板土壤富含白云石碎块情况，可以推断白云石碎块的大量存在致使土壤水进入岩石层之前已达SIC等饱和，因而再向下渗透已无溶蚀能力，以致各滴水点间的碳同位素差别非常小（与LFD接近）。由此，可以说明除顶板植被类型和覆盖程度外，土壤性质也是影响滴水同位素的重要因素。

LFD、QXD的土壤水-滴水-现代沉积物的碳同位素有着明显的变重趋势，XND虽然各同位素值接近，但变化趋势仍与LFD和QXD一致，只有JJD的情况不同：滴水的碳同位素值大于洞穴现代沉积物。如果沉积物是每月均匀沉积的，那么JJD出现的现象无法用碳同位素的分馏理论进行解释，所以只能推断JJD的现代沉积物并不是每月均匀沉积，其同位素值可以指示在湿热季节沉积的量远大于干冷季节，这种情况与中国南方石笋微层所揭示的夏季沉淀厚度大于冬季的现象是比较吻合的。但反过来说，其它三个洞穴的情况与JJD不同，是否指示它们的现代沉积物的沉积情况与JJD相反-夏季沉淀厚度小于冬季呢？根据监测数据，可以洞内空气季节性交换规律和土壤CO₂分压的季节变化是控制滴水碳酸盐沉淀的主导机制。但是，这些因素如何控制碳酸盐沉淀及其碳同位素组成的详细机理，还需要深入研究。

(8) 本项目研究人员的合作与分工情况

项目执行期间，课题组各成员通力协作、集思广益，分工明确且又相互弥补，较好地完成了项目设计内容。总体上，各成员在三年当中合作愉快、共同提高，为项目的完成各自贡献了力量，不管是主要成员，还是协作成员，都能协调各自的其他任务，全力配合项目负责人实施各项研究内容并能提出很多建设性的建议。

附表 1、基金项目研究成果目录

序号	成果类型	成果或论文名称	主要完成者	成果说明	标注状况
1	期刊论文	Significance and dynamics of drip water responding to rainfall in four caves of Guizhou, China	Zhou Yunchao, Wang Shijie*, Xie Xingneng, Luo Weijun and Li Tingyu	<i>Chinese Science Bulletin</i> , 2005, 50 (2) :154-161	标注 资助 SCI收 录
2		The changes in soil organic matter in a forest-cultivation sequence traced by stable carbon isotopes	Liu Qiming, Wang Shijie, Piao Hechun, and Ouyang Ziyuan	<i>Australian Journal of Soil Research</i> , 2003, 41: 1317-1327	标注 资助 SCI收 录
3		Karst Rocky Desertification in southwestern China: Geomorphology, landuse, impact and rehabilitation	S.-J. Wang, Q.-M. Liu and D.-F. Zhang	<i>Land Degradation & Development</i> , 2004, 15:115-121	标注 资助 SCI收 录
4		How types of carbonate Rock Assemblages constrain the distribution of Karst Rocky Desertified land in Guizhou Province, PR China: Phenomena and Mechanisms	S.-J. Wang, R.-L. Li, C.-X. Sun, D.-F. Zhang, F.-Q. Li, D.-Q. Zhou, K.-N. Xiong and Z.-F. Zhou	<i>Land Degradation & Development</i> , 2004, 15:123-131	标注 资助 SCI收 录
5		Factors controlling tufa deposition in natural waters at waterfall sites	Jingan Chen, David Dian Zhang, Shijie Wang et al.	<i>Sedimentary Geology</i> , 2005, 166:353-366	标注 资助 SCI收 录
6		Water self-softening processes at waterfall sites	CHEN Jing' an, David Dian ZHANG, WANG Shijie et al.	<i>Acta Geologica Sinica</i> , 2004, 78(5) :1154-1161	标注 资助 SCI收 录
7		贵州4个洞穴滴水对大气降雨响应的动力学及其意义	周运超, 王世杰, 谢兴能, 罗维均, 黎廷宇	<i>科学通报</i> , 2004, 49 (21): 2220-2227	标注 资助
8		石笋的荧光特征及其分辨率气候环境记录	刘启明, 王世杰, 欧阳自远, 黎廷宇, 谢兴能	<i>矿物岩石地球化学通报</i> , 2003, 22(4) :361-364	标注 资助
9		贵州凉风洞洞穴滴水水文水化学过程分析	周运超, 王世杰*	<i>第四纪研究</i> , 2005, 25(2) :208-215	标注 资助

10		The dynamics of organic matter in soil size and density fractions traced by stable carbon isotopes	Liu Qiming, Wang Shijie, Piao Hechuang, and Ouyang Ziyuan	<i>Chinese Journal of Geochemistry</i> , 2003, 22(2):179-184	标注 资助
11		The variation of soil organic matter in a forest-cultivation sequence traced by stable carbon isotopes	Liu Qiming, Wang Shijie, Piao Hechuang, and Ouyang Ziyuan	<i>Chinese Journal of Geochemistry</i> , 2003, 22(1):83-88	标注 资助
12		喀斯特石漠化的形成背景、演化与治理	王世杰, 李阳兵, 李瑞玲	<i>第四纪研究</i> , 2003, 23(6): 657-666	标注 资助
13		喀斯特石漠化土壤质量变化及生态环境影响评价	刘方, 王世杰, 刘元生, 何腾兵, 罗海波, 龙健	<i>生态学报</i> , 2005, 25(3): 639-644	标注 资助
14		洞穴体系对外界气候与生态环境的响应	刘启明, 王世杰	<i>生态学杂志</i> , 2005, 24(10): 1172-1176	标注 资助
15		石笋形成的水文地球化学过程: 贵州犀牛洞的研究	周运超, 王世杰*	<i>地球与环境</i> , 2005, 33(2): 23-30	标注 资助
16		不同石漠化程度岩溶峰丛洼地系统景观多样性的比较	李阳兵, 王世杰, 容丽	<i>土壤</i> , 2005, 37(1):74-79	标注 资助
17		中国南方红土古环境重建中存在的几个问题	冯志刚, 王世杰	<i>山地学报</i> , 2003, 21(6): 641-646	标注 资助
18		岩溶生态系统的土壤	李阳兵, 王世杰, 李瑞玲	<i>生态环境</i> , 2004, 13(3):434-438	标注 资助
19		不同地质背景下岩溶生态系统的自然特征差异——以茂兰和花江为例	李阳兵, 王世杰, 李瑞玲	<i>地球与环境</i> , 2004, 32(1):9-16	标注 资助
20		生态建设中的喀斯特石漠化分级问题	王世杰, 李阳兵	<i>中国岩溶</i> , 2005, 21(2): 192-195	标注 资助
21		洞穴现代沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 的生物量效应及机理探讨: 以贵州4个洞穴为例	罗维均, 王世杰*, 刘秀明	<i>地球化学</i> , 2007, 36(4): 344-350	标注 资助
22		洞穴滴水溶解有机碳三维荧光光谱特征及其对环境的响应: 以贵州4个洞穴系统为例	谢兴能, 王世杰*, 周运超, 罗维均	<i>科学通报</i> , 52(23): 2781-2784	标注 资助
23		Three dimensional fluorescence	XIE Xingneng, WANG Shijie*	<i>Chinese Science Bulletin</i> , in press	标注 资助

		spectral characteristics of dissolved organic carbon in cave drip waters and their responses to environment changes: Four cave systems in Guizhou Province, China	ZHOU Yunchao, LUO Weijun.		SCI收录
1	会议论文	Hydrogeochemical process and its environmental indication of drip water: Study on four caves of Guizhou, China	Yunchao Zhou and Shijie Wang*	<i>Geochim. et Cosmochim. Acta.</i> , 2005, Special Supplement, A842	标注资助 SCI收录
2		岩溶洞穴滴水的元素地球化学与碳同位素特征及其指示意义	王世杰	<i>矿物岩石地球化学通报</i> , 2005, 24 (suppl.):325	标注资助

注1、“成果类型”栏，分为“专著 / 期刊论文 / 会议论文 / 专利 / 获奖 / 其他”六类，请归类集中填写并单独编号；

注2、“成果说明”栏，用于填写如刊物名、获奖类别、级别等必要的说明和便于其他人查询的信息，具体要求见撰写提纲；

注3、“标注状态”栏，用于说明有无标注“自然科学基金资助”及项目批准号等，具体要求见撰写提纲。