

典型表层岩溶泉水化学对暴雨响应特征研究——以广西马山弄拉兰电堂泉为例

李 强^{1,2,3}, 孙海龙¹, 汪进良¹

(1. 国土资源部岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004; 2. 国土资源部岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 华中科技大学生命科学与技术学院, 湖北 武汉 430074)

摘要 利用多参数自动记录仪对广西马山弄拉兰电堂泉的降雨量、水位、水温、pH 值、电导率、 K^+ 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度进行了自动监测。结果发现, 泉水在降雨期间 pH 值呈降低趋势的同时还伴随着电导率和 Ca^{2+} 浓度的急剧降低。此外, 利用 WATSPAC 软件计算泉水饱和指数 (SI_C 、 SI_D) 和二氧化碳分压 ($\log PCO_2$), 发现暴雨期间的 SI_C 、 SI_D 和 $\log PCO_2$ 均比正常情况下的低。由此可以推断泉水的水化学动态规律是由雨水的稀释作用造成的。进一步分析 K^+ 和 NO_3^- 的动态变化(暴雨时 K^+ 和 NO_3^- 出现富集的异常现象), 推断石山地区植被的生长受限可能不但与土壤中必需元素的有效背景值低有关, 而且还与表层岩溶带具有较高的裂隙易造成大量有益元素流失有关。此外, 农业活动中施用的化肥等也将随着降雨进入水体造成表层岩溶泉和地下河的污染并产生一系列的环境问题。

关键词 表层岩溶带; 水化学; 自动化监测; 元素流失; 地下水污染; 暴雨效应; 广西省

中图分类号: P641.134; P641.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2008)02-0014-04

Hydrochemical response of typical epikarst spring to rainfall: A case study of Landiantang Spring in Nongla, Mashan County in Guangxi Province

LI Qiang^{1,2,3}, SUN Hai-long¹, WANG Jin-liang¹

(1. Institute of Karst Geology, Ministry of Water Resources, Guilin 541004, China; 2. Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Water Resources, Guilin 541004, China; 3. School of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The rainfall, water level, water temperature, pH, conductivity, K^+ , NO_3^- and Ca^{2+} of the Landiantang epikarst spring in Nongla, Mashan County in Guangxi Province, were measured by a multi-parameter automatic data logger. It was learned that, during rainfall, conductivity and Ca^{2+} decreased rapidly along with a decrease in pH. WATSPAC calculations of the saturation index (SI_C , SI_D) and CO_2 partial pressure ($\log PCO_2$) of the spring showed that the SI_C , SI_D and $\log PCO_2$ were lower during rainfall than at other times, which indicated that the dilution caused by precipitation controlled the hydrochemical variation of the spring. Based on the abnormal enrichment of K^+ and NO_3^- , it was concluded that restricted plant growth was probably caused not only by the low effective background value of liable elements in soil but also by the loss of these elements in the cracked epikarst zone. Moreover, fertilizers used in agriculture came into the water bodies with rainfall, which could cause contamination of epikarst springs and groundwater and other environmental problems.

Key words: epikarst zone; hydrochemistry; automatic measurement; loss of elements; groundwater pollution; storm effect; Guangxi Province

基金项目: 国家自然科学基金(40572107, A0231008, A0672165); 科技部国家科研院所社会公益研究专项项目(2005DIB3J067); 重庆市科技项目(2005AB7006)

作者简介: 李强(1978—), 男, 山东菏泽人, 博士研究生, 研究方向为环境生态学。E-mail: glqiangli@163.com

表层岩溶带(epikarst zone)首先由 Mangin 于 20 世纪 70 年代提出,80 年代 Williams 对表层岩溶带的特点和作用进行了简要阐明,并由此推动了岩溶地貌和表层岩溶水分类的研究^[1-2]。而 80 年代后期以袁道先为首的中国岩溶学者将地球系统科学方法引入表层岩溶带,推动了“地质、气候、水文与岩溶形成”、“岩溶作用与碳循环”和“全球岩溶生态系统对比”项目的开展,促进了岩溶动力学理论的形成和发展,并对表层岩溶带的水文调蓄功能有了深刻的认识^[3-6]。

通过对表层岩溶带的研究,深入揭示了表层岩溶水的水化学动态变化规律。尤其近年来,通过利用自动化仪器对我国南方表层岩溶水进行连续监测,获得大量高精度和高分辨率数据,基本掌握了表层岩溶动力系统运行规律,充分认识到洪水期是了解岩溶系统对降雨反映和水化学变化规律及其主要控制过程的重要阶段^[7-9]。

然而,过去由于缺少相应的仪器而无法掌握降雨期间泉水中 K^+ 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 等离子的动态变化规律,不能充分认识自然和人为因素对这些离子动态的影响。近年来,通过多离子参数仪的使用,对表层岩溶带水土流失、地下河污染问题以及石漠化成因产生新的认识,揭示了我国西南岩溶区某些环境问题发生的机理。

1 研究区概况

广西马山弄拉为典型的岩溶峰丛山区,主要岩石为泥盆系东岗岭组泥硅质白云岩,局部地段有钙质页岩夹层和红色角砾条带。岩石中富含 Ca、Mg 碳酸盐成分,同时 Al、Fe、Si、P、K 等常量元素的背景值也较高^[10-11]。研究区内年平均气温 20°C ,年降雨量为 1756.6mm 。该区土壤层最大厚度为 2m ,一般为 0.5m ,土下 20cm 内的二氧化碳质量浓度为 $4.5 \sim 2.8 \times 10^{-3}\text{mg/l}$ (图 1)^[12]。

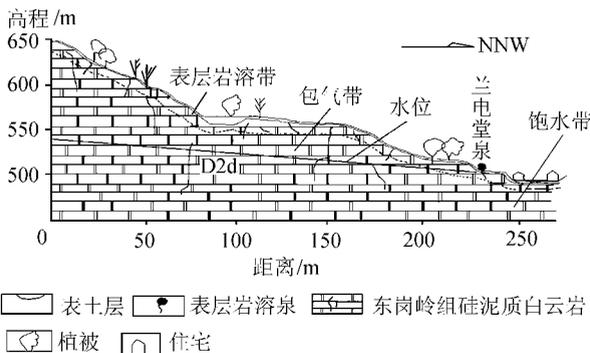


图 1 兰电堂泉水文地质剖面图

当地植被由人工经济林和天然植被组成,处于演替中期,生物多样性较高,其物种丰富度与海南六连岭热带雨林相当^[13]。该区良好的生态环境使兰电堂泉长年不干,泉水流量为 $0.01 \sim 4.71\text{L/s}$ 。因

而,监测兰电堂泉不但有助于认识土壤 CO_2 上升趋势与植被恢复的生态效应,而且还能为进一步揭示表层岩溶带短时间尺度变化规律提供基础。

2 研究方法

主要采用仪器自动记录、现场滴定和样品室内测试相结合的研究方法。

自动记录使用澳大利亚 Greenspan 公司生产的 CDTP300 多参数仪和日本 Horbia 公司生产的 U-20 多离子参数仪。澳大利亚 Greenspan 公司生产的 CDTP300 多参数仪自动记录泉水的温度、pH 值、电导率,泉水的 K^+ 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 的浓度测定使用日本 Horbia 公司生产的 U-20 多离子参数仪,它们的分辨率分别达到 0.01°C 、 0.01pH 单位、 $0.01\mu\text{S/cm}$ 、 0.1mg/L 、 0.1mg/L 和 1mg/L 。降雨量和泉水水位用 CDTP300 多参数仪进行自动记录。参数记录间隔设定为 15min 。

使用德国 Merck 公司生产的碱度计和硬度计测定泉水的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 质量浓度,分辨率分别为 6mg/L 和 1mg/L 。

水样每月定期取回实验室进行化学成分分析。 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 用 EDTA 标准试剂滴定分析; K^+ 和 Na^+ 利用原子吸收法测定; Cl^- 和 SO_4^{2-} 用 Mohr 标准试剂进行滴定。

利用 WATSPAC 软件进行方解石饱和指数 (SI_C)、白云岩饱和指数 (SI_D) 和二氧化碳分压 ($\log\text{PCO}_2$) 的计算,需要 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、pH 值、温度、 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 这 9 个参数^[14]。考虑到兰电堂泉水化学类型为 HCO_3^- -Ca-Mg 型,因此只有知道 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度连续变化才能得到 SI_C 、 SI_D 和 $\log\text{PCO}_2$ 时空演变情况。 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 和电导率 C 之间的线性关系可以利用多次现场滴定结果得到,而 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 与电导率之间的线性关系则利用室内分析结果得到(图 2)。在进行

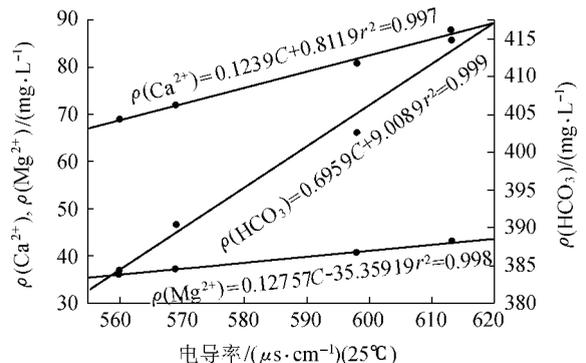


图 2 兰电堂泉 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 质量浓度与电导率的关系

表 1 兰电堂泉水化学分析结果

取样日期	温度/℃	pH	电导率 μs/cm	$\rho(K^+)$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(Na^+)$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(Ca^{2+})$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(Mg^{2+})$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(Cl^-)$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(SO_4^{2-})$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(HCO_3^-)$ (mg·L ⁻¹)	SI _C	SI _D	logPCO ₂
2003-06-24	20.00	7.38	624	0.21	0.44	79.13	44.63	1.44	3.26	425.05	0.31	0.62	-3.06
2003-08-07	20.80	7.32	598	0.50	0.50	78.22	36.08	1.48	9.04	406.96	0.27	0.45	-2.61
2003-10-12	20.40	7.49	624	0.07	0.65	87.83	43.06	1.53	11.30	425.05	0.49	0.91	-2.48
2004-01-03(M)	14.30	7.80	565	0.06	0.33	69.79	40.29	1.27	2.79	379.83	0.58	1.08	-3.14
2004-01-03(A)	14.50	7.68	563	0.07	0.35	71.90	39.02	1.25	3.36	382.61	0.48	0.86	-3.05
2004-01-03(E)	14.90	7.70	559	0.06	0.28	68.95	40.04	1.28	2.18	384.01	0.49	0.91	-3.25
2004-05-01	19.33	7.48	464	0.02	0.28	70.92	24.62	5.06	6.14	313.90	0.27	0.32	-2.04

注:取样日期中 M:早晨;A:中午;E:晚上;其他月份水样采用离子色谱法,由于结果误差较大,故舍去不用。

SI_C、SI_D 和 logPCO₂ 计算时,由于 K⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 浓度较低(表 1),可以忽略它们在时间上的变化[15]。HCO₃⁻ 和 Ca²⁺、Mg²⁺ 的连续变化值则通过公式(1)(2)(3)得出。

$$\rho(HCO_3^-) = 0.6956C - 9.0089 \quad r^2 = 0.999 \quad (1)$$

$$\rho(Ca^{2+}) = 0.1239C + 0.8119 \quad r^2 = 0.997 \quad (2)$$

$$\rho(Mg^{2+}) = 0.1276C - 35.359 \quad r^2 = 0.998 \quad (3)$$

SI_C 或 SI_D < 0 时,泉水中对应矿物具溶解性;当 SI_C 或 SI_D > 0 时,泉水中对应矿物具沉淀性;当 SI_C 或 SI_D = 0 时,泉水中对应矿物处于平衡状态。从而可以通过 SI_C 和 SI_D 的变化来了解泉水中对应矿物所处状态。

3 结果与讨论

3.1 水化学特征及其动态变化

通过对兰电堂泉自动化监测数据分析,可以看出 2003 年 8 月 5 日到 7 日 2 次降雨期间泉水的水化学动态变化规律:每次降雨之后均出现电导率和 pH 值降低而温度升高的现象(图 3)。在 8 月 5 日 4 h 内降水量达 34.5 mm 的强降雨过程中,水温从 20℃ 迅速升高到 20.9℃;pH 值从 7.24 降到 7.15;电导

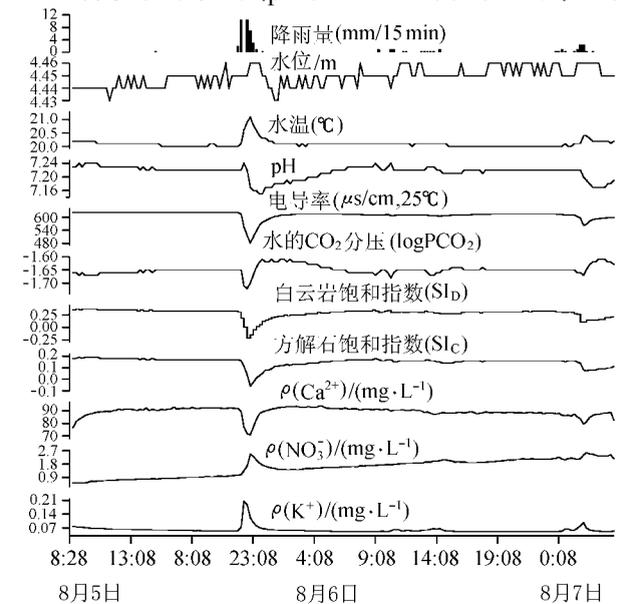


图 3 水化学动态变化与降雨的关系

率降幅为 135 μs/cm 并形成一个小低谷。通过进一步计算泉水 SI_C、SI_D 和 logPCO₂,发现降雨过程中 logPCO₂ 从 -1.65 降低到 -1.72,降幅达 0.07 个单位,并伴随 SI_C 和 SI_D 的急剧降低。降雨过程中,雨水由于具有高的温度和低 pH 值、电导率,通过其稀释作用可使泉水的 pH 值和电导率降低及温度升高[8-9,16]。稀释作用还对泉水的 SI_C、SI_D 和 logPCO₂ 均有影响,并使三者降雨期间产生低谷,造成泉水具有一定的侵蚀性。根据 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 与电导率的线性关系(图 2),可以进一步揭示雨水的稀释作用可造成 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度的降低,并在图 3 上形成相应的波谷。虽然仪器记录结果与利用式(2)得到的结果不一致,但二者却具有相同的变化趋势(图 4)。虽然 8 月 7 日降雨仅有 10 mm,泉水的变化趋势不如 8 月 5 日明显,但也从整体上反映了雨水稀释作用对表层岩溶泉的影响。

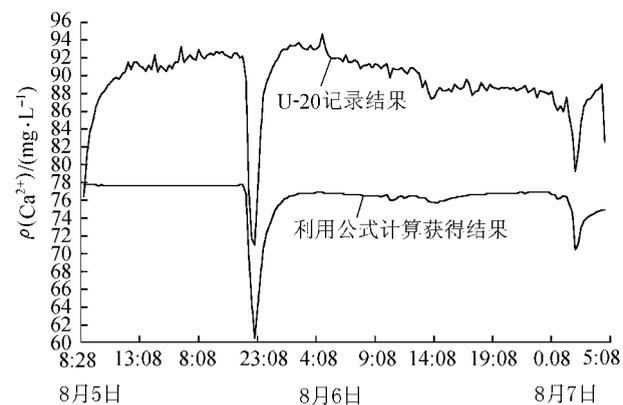


图 4 U-20 实测结果与利用 Ca²⁺ 与电导率关系计算结果对比

3.2 岩溶动力系统对元素迁移和农业污染的影响

氮、磷、钾是植物生命活动必需的矿质元素,土壤 70% 的氮以硝酸盐的形式存在并被植物利用。土壤中氮、磷、钾以及其他微量元素含量的多寡对植物的生长和发育有着重要的影响。

仪器自动记录表明在 2 次降雨期间,兰电堂泉水体中的 NO₃⁻ 和 K⁺ 分别出现 2 次波峰,NO₃⁻ 呈现持续升高的现象,并且 NO₃⁻ 和 K⁺ 流失的多寡与降雨强度密切相关(图 3)。由此可以推断:土壤中其

他水溶性元素也将被雨水带走造成土壤相对贫瘠并使石山地区的植物生长不良;若在表层带补给区进行耕作,使用的农药、化肥等也将进入水体造成泉水及地下河污染。

3.3 土壤 CO₂ 对岩溶系统的驱动作用

袁道先^[3]提出了岩溶作用的三相 CaCO₃(固)-CO₂(气)-H₂O(液)不平衡系统理论,并指出 CO₂ 是岩溶作用发生的重要驱动力:土壤中的 CO₂ 进入水体使碳酸盐发生溶解,并表现为水体中 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度的增加^[17]。因而在降雨之后通过水-岩-气过程,土壤中 CO₂ 进入水体溶解白云岩,使雨水稀释作用所流失的 Ca²⁺ 及时得到补充,并迅速恢复到正常值(图 3)。

另一方面,土壤中 CO₂ 浓度与当地植被状况及季节变化密切相关。弄拉兰电堂良好的生态背景使其土壤 CO₂ 浓度较高,并随当地生境的改善而呈增加的趋势^[18](图 5)。因而可以预测:随着当地生境的改善,水体将会出现电导率增加以及 pH 值降低的现象。

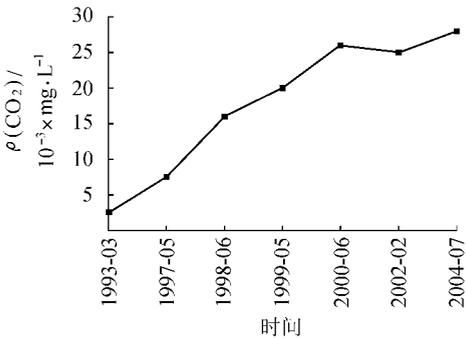


图 5 土下 20 cm 处土壤 CO₂ 质量浓度的年季变化

4 结 语

通过对兰电堂表层岩溶泉水文水化学的连续监测以及对当地土壤 CO₂ 的多年监测,基本弄清了泉水的水化学变化动态及其制约因素:

a. 兰电堂表层岩溶泉在雨季的水化学变化动态主要是由雨水的稀释作用造成的。

b. 在岩溶环境中,不仅土壤元素的有效背景值较低,而且降雨过程中雨水的淋溶作用造成植物生长必需元素大量流失,使得植物的生长与发育受到限制,并加速石漠化进程。

c. 表层岩溶带所具有的高裂隙渗透性还使农业生产中施用的化肥等在降雨过程中快速、大量进入水体,从而造成水体的污染,影响人类的生活和健康,因此如何防止表层岩溶泉和地下水污染将是“全球岩溶水资源研究”关注的焦点。

参考文献:

- [1] MANGIN A. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères Karstiques [J]. Annales de Spéléologie, 1975, 29 (3) 283-332.
- [2] WILLIAMS P W. Subcutaneous hydrology and the development of doline and cockpit Karst [J]. Z Geomorph N F, 1985, 29 (4) 463-482.
- [3] 袁道先. 中国岩溶学 [M]. 北京: 地质出版社, 1993: 20-70.
- [4] YUAN Dao-xian, LI Bin, LIU Zai-hua. Karst in China [J]. Episodes, 1995, 18 (1-2) 62-65.
- [5] YUAN Dao-xian. Contribution of IGCP 379 " Karst process and carbon cycle " to global change [J]. Episodes, 1998, 21 (3) : 198.
- [6] YUAN Dao-xian. IGCP 448: World correlation of Karst ecosystem (2000-2004) [J]. Episodes, 2000, 23 (4) 285-286.
- [7] BROOK G A, FORD D C. The origin of labyrinth and tower Karst and the conditions necessary for their development [J]. Nature, 1978, 275: 493-496.
- [8] LIU Zai-hua, CHRIS G, YUAN Dao-xian, et al. South China aquifer storm-scale hydrochemistry [J]. Ground Water, 2004, 42 (4) 491-499.
- [9] LIU Zai-hua, CHRIS G, YUAN Dao-xian, et al. Hydrochemical variations during flood pulses in the southwest China peak cluster Karst: Impacts of CaCO₃-H₂O-CO₂ interactions [J]. Hydrological Process, 2004, 18: 1-15.
- [10] 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 (4) 304-312.
- [11] 蒋忠诚. 论南方岩溶山区生态环境的元素有效态 [J]. 中国岩溶, 2000 (2) : 123-128.
- [12] 章程, 曹建华. 不同植被条件下表层岩溶泉动态变化特征对比研究: 以广西马山县弄拉兰电堂泉和东旺泉为例 [J]. 中国岩溶, 2003 (3) : 1-5.
- [13] 广东植物研究所. 广东省植物 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 13-18.
- [14] WIGLEY T M L. WATSPEC: a computer program for determining equilibrium speciation of aqueous solutions [J]. British Geomorphological Research Group Technical Bulletin, 1977, 20: 48.
- [15] STUMM W, MORGAN J J. Aquatic Chemistry [M]. 2nd edition. New York: John Wiley and Sons, 1981.
- [16] 刘再华, CHRIS G, 袁道先, 等. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究: 以桂林岩溶试验场为例 [J]. 水文地质工程地质, 2003 (4) : 13-18.
- [17] 刘再华, 何师意, 袁道先, 等. 土壤中的 CO₂ 及其对岩溶作用的驱动 [J]. 水文地质工程地质, 1998 (4) 42-45.
- [18] 何师意, 冉景承, 袁道先, 等. 不同岩溶环境系统的水文和生态效应研究 [J]. 地球学报, 2001 (3) 265-270.

(收稿日期 2006-11-19 编辑: 高渭文)