

贵州将军洞上覆土层对滴水水化学特征的影响

周运超, 王世杰*

(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)

摘要:对贵州安顺将军洞4个滴水点进行为期1a的动态监测. 将军洞滴水对大气降雨的响应极快(0~9d). 滴水的物质来源于土壤. 由于滴水点上覆土壤厚度的差异, 极大地影响到滴水水化学特点. 水通过的土壤较薄时, 溶解的物质量少, 降低了滴水点发生稀释作用的可能, 也使得岩石对滴水化学组成的贡献增大. 样点JJD-1、JJD-4滴水在一定程度上受到稀释作用的影响, 而JJD-1滴水运移过程中还受到不同源来水的影响产生了“活塞效应”, JJD-2滴水也受到不同源来水的影响而产生滴率的跳跃式变化, 这些作用只在次一级作用强度上对滴水水化学产生影响. 岩石的溶解作用以及方解石的沉淀作用控制了洞穴4个滴水点水运移过程中所发生的地球化学作用. 因此, 土壤作为一个重要的岩溶环境因素决定和控制了洞穴滴水的水化学特点, 应该给予必要的重视.

关键词:贵州将军洞; 洞穴滴水; 上覆土壤; 水文地球化学过程; 作用特点

中图分类号:X832 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)10-1986-06

Effects of Soil Cover on Drips Hydrochemical Characteristics in Jiangjun Cave, Guizhou

ZHOU Yun-chao, WANG Shi-jie

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Four drip points was monitored for a year in Jiangjun cave, Anshun county of Guizhou province, China. The result shows that drip water responding to rainfall is very quick (0~9 days). Drip water chemical components are directly originated from soil and greatly affected by the soil thickness. The thinner soil is, the less substances water dissolves. Water passes more quickly, which decreases the possibility of dilution happening in drip water, simultaneously, increases the contribution of rock to drip compositions. In some cases, JJD-1 and JJD-4 are affected by dilution, however, different sources of water affect drip water dynamic process, which leads to piston flow for JJD-1, and increase drip ratio and water head pressure for JJD-2 as well while water is of much quantity. All of these processes affect drip compositions in second effect intensity. Element variations of 4 drip waters are mainly controlled by the process of rock dissolution and calcite precipitation while water transports in the route and acts with soil and rock. Consequently, as an important karst environmental factor, soil decides and controls drip compositions of cave drip waters, which means more attentions must be paid to soil in future study.

Key words: Jiangjun cave of Guizhou Province; cave drip water; soil cover; hydrogeochemical process; action characters

岩溶洞穴次生沉积物记录指标中的 Mg、Mg/Ca 等与温度变化^[1,2]、水在洞穴顶板内的驻留时间长短等有关^[1~6], 即洞穴次生沉积物形成前的环境过程影响到这些指标. 已有研究表明, 发生在岩溶洞穴顶板内的水文地球化学过程对岩溶滴水水化学特点产生很大的影响^[7,8], 然而, 所有这些研究均忽视了一个重要的部分和内容, 即土壤. 岩溶系统中碳转移动力学研究结果已经表明石笋碳有 60%~90% 源自于土壤碳, 即土壤碳对洞穴石笋的形成贡献巨大^[9~11]. 同样在岩溶系统中裂隙水和管道水对大气降雨的响应存在极大的差异^[12]. 室内模拟试验证明, 土壤条件下岩溶作用首先表现为土壤易移动性 Ca²⁺ 的快速淋失过程与可交换 Ca²⁺ 的缓慢交换释放过程^[13]. 对贵州几个洞穴顶板水文地球化学过

程的研究表明, 土壤对洞穴滴水水化学的贡献很大^[14,15]. 为了进一步弄清岩溶系统中土壤覆盖的作用及影响, 选择对大气降雨响应极快的贵州将军洞^[16]为研究对象, 采用地球化学研究方法, 研究土壤覆盖对洞穴滴水水化学特点的影响.

1 研究点概况及研究方法

1.1 研究点概况

将军洞位于贵州安顺市七眼桥镇夏官屯村燕子

收稿日期: 2005-11-15; 修订日期: 2005-12-25

基金项目: 国家自然科学基金委西部生态环境研究计划项目(90202003); 中国科学院地球化学研究所知识创新工程前沿领域项目(IG2004-01)

作者简介: 周运超(1964~), 男, 博士后, 教授, 主要研究方向为土壤及地球化学, E-mail: fc.yczhou@gzu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: sjwang@ms.gyig.ac.cn

窝村民组西北方向约 100m 处,东经 $106^{\circ}03'54''E$,北纬 $26^{\circ}17'03''N$,发育在三叠系安顺组(T_1a)灰色、灰白色中厚层白云岩内.洞口海拔 1360m,几个滴水点的盖板层厚度为 50~60m.该洞穴顶板岩石的垂直裂隙极为发育.洞内淤泥很多.该区年均温度 $14\sim 16^{\circ}C$,年均降雨量 1360mm,70% 左右降雨量主要集中在每年的 5~10 月.由于人为破坏,目前植被类型为灌草丛,地表岩石裸露,土被不连续,以后山岩石裸露率尤甚(当地居民在前几年曾将山上的土壤出售作为花卉用土).根据洞顶来水的差异、洞底沉积物类型的差异、滴水落距大小等,在洞内选取了 4 个滴水点进行定位观测.由洞口向内编号分别为 JJD-1、JJD-2、JJD-3 和 JJD-4.

1.2 研究方法

1.2.1 样品采集

对已经选择好的 4 个滴水点每月采样 1 次.土壤水样的采集为在洞穴滴水点上部土下 50cm 处埋设土壤水收集器(3 次重复),定期每月进行 1 次采样.监测时间自 2003-04~2004-05.

1.2.2 分析

在洞穴环境下,现场测定滴水点滴率、pH、 HCO_3^- 等项目, HCO_3^- 采用标准酸混合指示剂滴定法.样品采集好后,在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内进行阴阳离子和溶解有机碳的测定, SO_4^{2-} 、 Cl^- 采用 HP1100 型高效液相色谱仪测定, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 采用 PE5100PC 型原子吸收光谱仪测定,阴阳离子间的测定误差控

制在 $\pm 5\%$ 以内.溶解有机碳采用 Elemental TOC 分析仪测定.

1.2.3 降雨量测定

采用简易的测定器皿和测定方法测定大气降雨量.将已知直径的塑料圆桶洗净后,置于屋顶(无树枝遮拦)承接大气降雨,并记录起止降雨时间,降雨结束时,测量桶内水量 mL 数,换算成 mm 雨量.

2 结果与分析

2.1 洞穴系统大气降雨、土壤水和滴水主要元素动态

将军洞系统中的元素动态见图 1, Ca^{2+} 的动态表现出其独特性,大气降雨中的 Ca^{2+} 波动较小,含量也较低;而土壤水中的 Ca^{2+} 则存在较大的升降;洞穴 4 个滴水点 Ca^{2+} 的动态则表现不一.JJD-1、JJD-4 在 7 月份时 Ca^{2+} 含量最低,JJD-4 最高值出现在 6 月份,除了这几个时间段的特殊外,其余时间段这 2 个滴水点 Ca^{2+} 的含量变化不大;JJD-2 Ca^{2+} 的含量几乎不变,JJD-3 则在 7 月份时反而升高,其他时间段大致维持不变. Mg^{2+} 的动态变化较小,大气降雨中 Mg^{2+} 的含量很低,土壤水和滴水点中较高,而土壤水中 Mg^{2+} 的含量变化大,滴水点中只有 JJD-1 的变化幅度略大.大气降雨中 SO_4^{2-} 含量雨季较低而旱季较高;土壤水 SO_4^{2-} 的含量变化也较大;滴水中只有 JJD-1 滴水点 SO_4^{2-} 的变化大,另 3 个点基本保持稳定,且含量维持在较低的水平.表明 JJD-2、JJD-3 滴水水化学对土壤水化学的继承性,

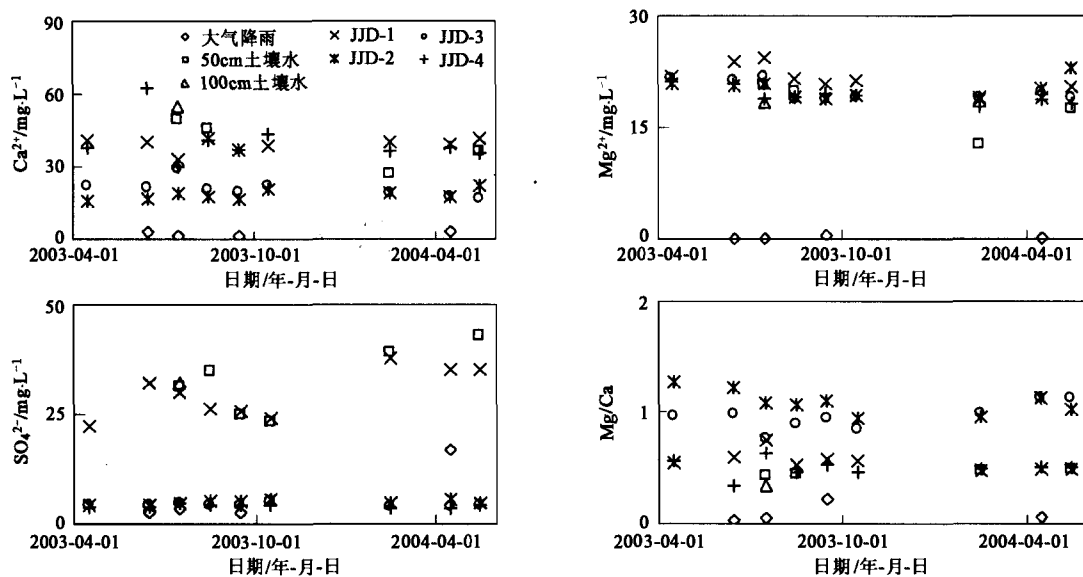


图 1 大气降雨、土壤水和滴水的主要元素动态

Fig. 1 Kinetics of main elements in rainfall, soil water and drips

JJD-1、JJD-4 滴水水化学在一定程度受到大气降雨的影响。

众多研究结果均表明, 洞穴石笋微量元素的 Mg/Ca 指示了岩溶洞穴环境的过去变化, 如温度变化^[1,2], 尤其对于水动力过程及水土、水-岩作用时间长短等指示^[3-6,17-19], 因此, Mg/Ca 是值得关注的较为重要的指标之一。从将军洞系统中水的 Mg/Ca 比变化可以看出, 大气降雨的 Mg/Ca 最小, 其次为土壤水, 而滴水 Mg/Ca 最高, 同时, 根据将军洞 4 个滴水点的 Mg/Ca 动态可以划分为 2 类, 即 JJD-2、JJD-3 以雨季较低而旱季略高为特点, JJD-1、JJD-4 则相反, 雨季高而旱季低。

2.2 滴水滴率与元素间的相互关系

图 2 表示了将军洞 4 个滴水点滴率与滴水元素之间的相互关系。这 4 个滴水点的滴率存在 3 种类型, 即 JJD-1 的快速变化, JJD-2 的跳跃式和 JJD-3、JJD-4 的稳定型。元素与滴率间的相互关系也显示出 3 种类型, 即 JJD-1 的较大且无规则变化, JJD-2 的滴率发生跳跃, 元素含量产生变化, JJD-3、JJD-4 的滴率不变但元素含量在变, 尤其表现在 Ca^{2+} 的变化上, Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 的变化较小, 即将军洞 4 个滴水点滴率与滴水元素间未表现出明显的关系。这种相互关系指示了由于水在洞穴顶板内的快速运移, 水动力过程受控于水头容量及水压, 从而形成将军洞

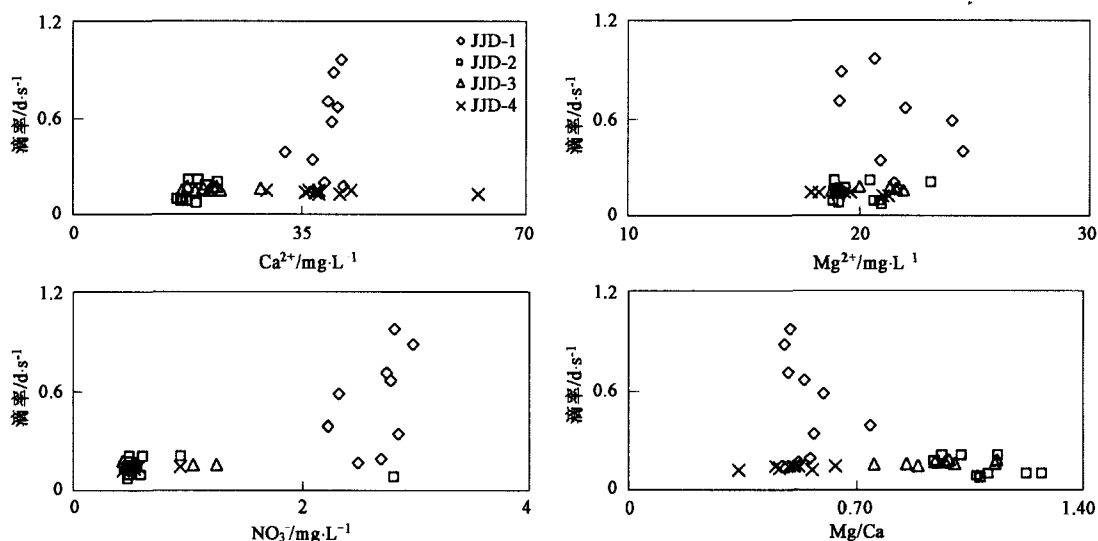


图 2 将军洞滴率与滴水元素间的关系

Fig. 2 Correlation of drip rate with element contents in Jiangjun cave

4 个滴水点水运移的水文地球化学过程的特殊性。

3 讨论

3.1 土壤-洞穴滴水的物质来源

对将军洞滴水进行的示踪研究表明, 滴水对大气降雨的响应时间为 0~9d, 滴水中示踪剂含量高^[16], 滴水中的物质直接源自于洞穴环境, 而且水在洞穴顶板内的运移过程较快。这种对大气降雨的快速响应与将军洞地表植被较少、岩石裸露、土壤疏松多孔、通透性强、岩石节理发育有着明显的关系。岩溶洞穴滴水物质来源的差异, 势必影响到洞穴次生沉积物记录指标, 对于过去环境变化研究具有相当的意义。将军洞系统中, 大气降雨输入的元素极低, 尤其是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 而 SO_4^{2-} 也只在干旱季节输入量略高, 雨季时也极低 (见图 1)。因此, 大气降雨的输入不是将军洞系统的主要物质来源。

土壤水中的元素含量较高, 无论是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 还是 SO_4^{2-} 的含量均接近或高于滴水中的含量。将军洞 4 个滴水点都极快地响应大气降雨 (0~9d)^[16], 表明洞穴滴水中的元素含量源自于 1 个能快速释放的源。根据潘根兴等在野外调查和室内模拟的研究结果, 岩溶系统中 Ca 淋失表现为二段性, 快速衰减期淋失的 Ca^{2+} 总量相当于土壤中水溶性 Ca^{2+} 总量, 而第 2 阶段衰减期则为交换态 Ca^{2+} 、碳酸盐结合态 Ca 及弱有机结合态 Ca。因此, 土壤条件下岩溶作用首先表现为土壤易移动性 Ca 的快速淋失过程与可交换态的缓慢交换释放过程^[13]。尽管大气降雨在干旱季节 SO_4^{2-} 的输入量较高, 但大气降雨输入的 SO_4^{2-} 在极短的时间内就被固定在土壤中成为土壤硫^[20], 因此, 可以认为土壤即是这样一个能够快速释放的源。将军洞滴水的物质来源受控于土壤物理、土壤化学、土壤生物过程。

3.2 上覆土壤的差异对滴水水化学的影响

将军洞的滴水可以分成 2 类(图 1), JJD-2、JJD-3 这 1 类, 一方面滴水 SO_4^{2-} 的含量极低, 仅略高于大气降雨 SO_4^{2-} 的量; 另一方面, 滴水中的 Ca^{2+} 含量也较低, 表明作为这 2 个滴水点物质来源的上部土壤覆盖层较薄, 土壤厚度的差异, 表现在土壤水中 Ca^{2+} 的含量上存在差异, 从图 1 可以知道 100cm 土

壤水中 Ca^{2+} 含量高于 50cm 土壤水, 同时, 由于覆盖土壤较薄, 土壤水中能够溶解的离子量少, 土壤水的方解石饱和指数(SIC)就低(见表 1). 这一现象也正好与滴水点上部石漠化较严重相关联, 因此, JJD-2、JJD-3 滴水点滴水由于通过的土壤较薄, 滴水的化学组成受到岩石的影响相对多些, 但主要仍是源自于土壤. 作为另 1 组的 2 个滴水点(JJD-1、JJD-4)则

表 1 土壤水、滴水方解石饱和指数¹⁾

Table 1 Saturation index of calcite of drip water and soil water

时间	土壤水			滴水			
	JJT-(50)1	JJT-(50)3	JJT-(100)	JJD-1	JJD-2	JJD-3	JJD-4
2003-07	0.09		0.65	-0.17	-0.58	-0.39	-0.40
2003-08	-0.21			0.62	0.18	0.27	0.68
2003-09				1.33	1.05	1.28	1.52
2003-10				0.15	-0.16	0.20	0.61
2004-02	-0.72	0.23		0.73	0.48	0.43	0.77
2004-04				0.46	0.27	0.27	0.64
2004-05	-0.67	-1.03		0.15	-0.06	-0.25	0.20

1)JIT 为土壤水, JJD 为洞中滴水, 括号中数字表示土壤深度 cm 数

通过的土壤较厚, 滴水的化学组成、方解石饱和度等也较高, 岩石对滴水化学组成的影响相对较弱.

同样滴水有机碳(见表 2), 4 月份时, 由于秋冬季干旱低温使土壤中积累了大量溶解有机碳, 降雨将其运移并表现在滴水的高有机碳含量上, 而到 6 月份时, 滴水有机碳含量发生分异, 滴水点水经过的土壤薄时, 由于土壤缓冲能力较弱, 显示出 6 月份滴水中的有机碳含量显著下降, 而土厚的滴水点具有较强的缓冲能力, 且更能够释放出更多的溶解有机碳. 其余时间段的差异表现不甚明显.

表 2 滴水点间有机碳含量比较/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Comparison of dissolved organic carbon in four drips/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

滴水点	薄土层		厚土层	
	JJD-2	JJD-3	JJD-1	JJD-4
4 月	1.32	2.00	1.12	1.19
6 月	0.97	0.79	1.33	1.33
差值 ¹⁾	0.35	1.21	-0.21	-0.14

1)为 4 月值与 6 月值之差

3.3 洞穴滴水的水文地球化学过程

岩溶系统中的水化学组成及特点可以用来分析发生在水运移路径上的水动力及水化学过程的特点^[7,8,12,21], 而在岩溶系统中极可能容易发生的是“稀释作用”^[12,21], Tooth 等采用 SO_4^{2-} 来指示稀释作用, 但他们没有考虑到土壤的作用结果^[8], 由于将军洞滴水对大气降雨的响应时间很快^[16], 滴水中

的物质主要源自土壤, 土壤物理、土壤化学、土壤生物学过程均会对滴水的物质组成产生影响. 因此, 将军洞滴水点中 SO_4^{2-} 的变化不能(也没有)指示出稀释作用的发生. 同样地, 多源自于土壤且极易产生溶解作用的 NO_3^- 也没能够指示出这样的效果(见图 2). 刘再华等采用 Ca^{2+} 、 Cl^- 的变化来指示稀释作用^[21], 将军洞 4 个滴水点中的 JJD-1 和 JJD-4 滴水的 Ca^{2+} 在 7 月份时的下降可能显示出一定程度的稀释作用现象, 但由于岩溶系统中 Ca^{2+} 的变化还会因其它作用的发生而受到影响, 因此, 稀释作用的效果较弱. 而 JJD-2、JJD-3 滴水点由于通过的土壤较薄, 土-水作用中 Ca^{2+} 的淋失只进行到第一阶段^[13], 水随即进入岩石, 因此也就不存在 7 月份时的低值(见图 1), 即这 2 个滴水点不存在稀释作用现象.

然而, 从 JJD-1 滴水点中 SO_4^{2-} 的变化与滴率的相互关系反映出另外一种大致规律的变化特点, 即随着滴率的增大, 滴水中 SO_4^{2-} 的量也在增高(见图 2). 贵州土壤中 S 含量较高, 且以有机 S 占 87% 左右^[22], 降雨会产生稀释作用, 降雨及高温会促进土壤有机物质的分解而导致元素释放^[23], 因此, 这样一种变化指示了发生在 JJD-1 滴水点水运移过程中的“活塞效应”现象(水运移过程中由不同源水流将其它先贮存在岩石裂隙中的水以活塞作用的方式压入 JJD-1 滴水的路径上). 不同源水流的作用可以从表 1 得出, 7 月份时, 土壤水的方解石饱和指数

(SIC)为正值,但滴水的为负,显示出由于有其他水源的输入导致滴水的方解石饱和指数下降为负.同时,JJD-2的滴率与元素含量间的跳跃式关系指示了发生在JJD-2水运移路径上水来源的改变现象(图2),即在来水大到一定的程度后,JJD-2滴水的水头压力会增大,导致滴率增加.而大雨季节,JJD-2滴水的方解石饱和指数就有不饱和的倾向(表1).

前面的研究表明,将军洞4个滴水点滴水中的物质主要源于土壤,大气降雨进入土壤后,由于土壤生物的活动,导致土壤 CO_2 浓度极高,土壤水 CO_2 分压较滴水的高出6倍左右,因此,土壤水进入到岩石的最初阶段,具有一定的溶蚀能力(见表1),土壤水的方解石饱和指数在饱和点附近,多显示不饱和状态,而滴水则多呈现为饱和值.表明在土壤水进入岩石裂隙的初期阶段,水运移过程中发生了岩石的溶解作用.

从滴水点滴率与元素变化的相关(图2)可以看出,尽管Mg的变化较小,但随着滴率的改变,Ca的变化较大.而从表1可见,多数时间段4个滴水点滴水方解石饱和指数为正值,表明滴水在洞顶出水点出露时已经处于过饱和状态,由于将军洞岩石裂隙发育,联通性较强,在这样的环境条件下,饱和水极易发生脱气作用导致方解石沉淀作用的发生.即在水运移的路径上存在着发生方解石沉淀作用的可能,如果发生了方解石沉淀作用,意味着水中 Ca^{2+} 含量会减少,相对 Mg^{2+} 含量会增加.为了检验是否发生了方解石沉淀作用,将 Ca^{2+} 与Mg/Ca的相互关系作图3.从图3中可以看出,4个滴水点的Mg/Ca均随着 Ca^{2+} 含量的下降而增大,即产生了方解石的沉淀作用,其间相互关系的强弱上表现为JJD-1、JJD-2的关系较弱,相关系数仅为0.822和0.774,表明不同水源的加入对这一作用过程存在着一定的影响.JJD-3、JJD-4滴水点,相关系数分别为0.916和0.951,显示出较明显的关系,表明这2个滴水点的控制性作用类型为方解石沉淀作用.

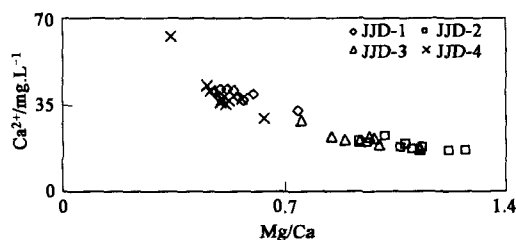


图3 洞穴滴水 Ca^{2+} 与Mg/Ca的相关性

Fig. 3 Correlation of drips Ca^{2+} with Mg/Ca

4 结论

(1) 岩石的溶解作用和方解石的沉淀作用控制了洞穴4个滴水点水运移过程中所发生的地球化学作用.稀释作用、“活塞效应”、不同源来水的影响只在次一级作用强度上对滴水水化学产生影响.

(2) 由于滴水点上覆土壤厚度的差异,极大地影响到滴水水化学特点.

(3) 水通过的土壤较薄时,溶解的物质量少,降低了滴水点发生稀释作用的可能,也使得岩石对滴水化学组成的贡献增大,但上覆土壤仍是滴水化学组成的主要来源.因此,洞穴滴水的水文地球化学过程的土壤覆盖特点应当受到非常的关注.

参考文献:

- [1] Roberts M S, Smart P L, Baker A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, **154**: 237~246.
- [2] 李彬,袁道先,林玉石,等. 洞穴次生化学沉积物中Mg、Sr、Ca及其比值的环境指代意义[J]. *中国岩溶*, 2000, **19**(2): 115~122.
- [3] Treble P, Shelley J M G, Chappell J. Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911~1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, **216**: 141~153.
- [4] Genty D, Baker A, Vokal B. Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites[J]. *Chemical Geology*, 2001, **176**: 191~212.
- [5] Kuczumow A, Genty D, Chevallier P, et al. Annual resolution analysis of a SW-France stalagmite by X-ray synchrotron microprobe analysis[J]. *Spectrochimica Acta (Part B)*, 2003, **58**: 851~865.
- [6] Verheyden S, Keppens E, Fairchild I J, et al. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstructions [J]. *Chemical Geology*, 2000, **169**: 131~144.
- [7] 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**: 255~269.
- [8] 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**: 51~68.
- [9] 潘根兴,曹建华,何师意,等. 土壤碳作为表层岩溶系统的动力机制:系统碳库及碳转移特征[J]. *南京农业大学学报*, 1999, **27**(3): 48~56.
- [10] 何师意,潘根兴,曹建华,等. 表层岩溶生态系统碳循环特征研究[J]. *第四纪研究*, 2000, **20**(4): 383~390.

- [11] Genty D, Vokal B, Obelic B, *et al.* Bomb ^{14}C time history recorded in two modern stalagmites — importance for soil organic matter dynamics and bomb ^{14}C distribution over continents[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, **160**: 795~809.
- [12] Liu Zaihua, Chris Groves, Daoxian Yuan *et al.* Hydrochemical variations during flood pulses in the southwest 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.
- [13] 潘根兴,曹建华. 表层带岩溶作用:以土壤为媒介的地球表层生态系统过程——以桂林峰丛洼地岩溶系统为例[J]. *中国岩溶*, 1999, **18**(4): 287~296.
- [14] 周运超,王世杰. 贵州凉风洞洞穴滴水水文水化学过程分析[J]. *第四纪研究*, 2005, **25**(2): 208~215.
- [15] 周运超,王世杰. 石笋形成的水文地球化学过程:贵州犀牛洞的研究[J]. *地球与环境*, 2005, **33**(2): 23~30.
- [16] Zhou Yunchao, Wang Shijie, Xie Xingneng, *et al.* Significance and dynamics of drip water responding to rainfall in four caves of Guizhou, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, **50** (2): 154~161.
- [17] Huang Yiming, Fairchild I J, Borsato A. *et al.* Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems/Grotta di Ernesto, Italy[J]. *Chemical Geology*, 2001, **175**: 429~448.
- [18] Finch A A, Shaw P A, Weedon G P, *et al.* Trace element variation in speleothem aragonite: potential for palaeoenvironmental reconstruction [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, **186**: 255~267.
- [19] Finch A A, Shaw P A, Holmgren K, *et al.* Corroborated rainfall records from aragonitic stalagmites [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, **215**: 265~273.
- [20] 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**: 1395~1404.
- [21] 刘再华,袁道先,何师意. 岩溶动力系统水化学动态变化规律分析[J]. *中国岩溶*, 1999, **18**(2): 103~108.
- [22] 刘崇群. 中国南方土壤硫的状况和对硫肥的需求[J]. *磷肥与复肥*, 1995, **3**: 14~18.
- [23] Eimers M C, Dillon P J, Schiff S L, *et al.* The effects of drying and re-wetting and increased temperature on sulphate release from upland and wetland material [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2003, **35**: 1663~1673.