

岩溶地区主量元素地球化学特征及其迁移规律

——以贵州双河洞为例

殷超^{1,2}, 周忠发^{1,2}, 田衷琿^{1,3}, 张绍云^{1,3}, 汪炎林^{1,3}

(1. 贵州师范大学, 喀斯特研究院, 贵阳 550001; 2. 国家喀斯特石漠化防治工程技术研究中心, 贵阳 550001; 3. 贵州省喀斯特山地生态环境国家重点实验室培育基地, 贵阳 550001)

摘要: 通过对土壤理化性质的分析以及土壤水和岩石主量元素的测定, 同时构建主成分多元回归模型探讨影响岩溶地区主量元素迁移的主要因素, 并计算其贡献率。结果表明: Mg 和 Ca 在各土壤点的含量分别可达 1 393.98~5 497.42, 880.47~3 133.43 mg/kg, 远高于 K 和 Na 的 498.58~3 315.42, 32.98~186.75 mg/kg。土壤 CO₂ 浓度和土壤温度具有显著的夏秋高于冬春的季节性特征, 土壤孔隙度则随着土层深度的增加不断降低, 土壤水中 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 含量最高。各主量元素迁移能力的强弱为 Na>Ca>Mg>K, 且各元素迁移系数总体上在夏季最高。对主量元素迁移贡献率最大的因素主要包括降水量、土壤 CO₂ 浓度、土壤温度和土壤水阴离子含量, 这些因素在各土壤点的累积贡献率可达 52.84%~79.06%; 土壤容重、土壤和土壤水中主量元素含量累积贡献率均值达 22.98%, 显著低于前述因子。而土壤总孔隙度和土壤充气孔隙度的贡献率较低, 仅 2.19%~8.76%。

关键词: 岩溶; 主量元素; 元素迁移; 主成分回归分析; 贡献率

中图分类号: S152.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2018)01-0303-09

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2018.01.048

The Geochemical Characteristics and Migration of Major Elements in Karst Area

—Taking Shuanghe Cave in Guizhou as An Example

YIN Chao^{1,2}, ZHOU Zhongfa^{1,2}, TIAN Zhonghui^{1,3}, ZHANG Shaoyun^{1,3}, WANG Yanlin^{1,3}

(1. School of Karst Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001; 2. State Engineering Technology Institute for Karst Desertification Control, Guiyang 550001; 3. The State

Key Laboratory Incubation Base for Karst Mountain Ecology Environment of Guizhou Province, Guiyang 550001)

Abstract: Through the determination of soil physical and chemical properties and the major elements in soil water and rocks, the principal component multiple regression model was built to investigate the main influencing factors of major elements migration, and their contribution rates were calculated. The results showed that the Mg and Ca content at each soil monitoring points ranged 1 393.98~5 497.42 mg/kg, 880.47~3 133.43 mg/kg respectively, which were higher than K and Na, i. e., 498.58~3 315.42, 32.98~186.75 mg/kg, respectively. Soil CO₂ concentration and soil temperature had the significant seasonal characteristics, which gave the higher values in summer and autumn than in winter and spring. Soil porosity decreased with the increasing depth, and the contents of HCO₃⁻ and Ca²⁺ in soil water were higher than other ions. The migration ability of main elements was Na > Ca > Mg > K, and the migration coefficients in summer of all elements were the highest. The factors with high contribution rate to major elements migration included precipitation, soil CO₂ concentration, soil temperature and the content of anion in soil water, and their cumulative contribution rate reached up to 52.84%~79.06%. The cumulative contribution rate of soil bulk density and the major elements content in soil and soil water was 22.98%, significantly lower than the aforementioned factors. The contribution rate of total soil porosity and aeration porosity were even lower, just 2.19%~8.76%.

Keywords: karst; major elements; element migration; principal component regression analysis; contribution rate

收稿日期: 2017-08-19

资助项目: 国家自然科学基金地区项目(41661088, 41361081); 贵州省高层次创新型人才培养计划“百”层次人才项目(黔科合平台人才[2016]5674)

第一作者: 殷超(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事喀斯特地貌与洞穴研究。E-mail: 997250278@qq.com

通信作者: 周忠发(1969-), 男, 博导, 主要从事喀斯特地貌与洞穴、GIS与遥感研究。E-mail: fa6897@163.com

岩石圈组成物质绝大多数形成于地质历史时期,其对现有生态环境、土壤环境、水环境具有重要影响。土壤是人类周围环境中最复杂多变、信息最丰富、最敏感的部分^[1]。在岩溶地区富 Ca、Mg 的地球化学背景下,由碳—水—钙循环构成的岩溶动力过程驱动并制约着岩溶环境的元素迁移,同时元素迁移对岩溶动力条件具有敏感性^[2]。加之大部分岩溶地区土层浅薄且分布不连续,岩石裸露率高的特殊岩土体系,对该区水土保持和生态环境保护十分不利。因此对这种元素迁移特性进行研究,对当地水、土、气、生环境具有重要意义。在地球化学元素迁移方面的研究成果丰富,楚纯洁等^[3]对黄土高原 S—3 剖面黄土的元素迁移进行了研究,结果表明 Ca 的不同形态,受 S—3 剖面的 3 个性质不同土层的影响,其迁移状况有所差异。岩溶地区地球化学元素迁移的研究有蒋忠诚等^[4-5]、李为等^[6-7]对岩溶系统元素特征进行的大尺度研究,并认为地球化学背景对岩溶环境下的元素迁移具有重要影响。在碳对岩溶地区地球化学元素迁移变化影响方面的研究主要有 Tatár 等^[8-9]对洞穴水、河水及土壤水中的 Ca、Mg、富里酸(土壤水)浓度以及 DIC 和 pH 等指标间关系的研究,并认为 DIC 和富里酸浓度的增加,对水样中 Ca、Mg 浓度的上升作用十分显著。Fairchild 等^[10]、Huang 等^[11]讨论了水中 P_{CO_2} 对 Na、Mg、Ca、Sr 等元素含量及其比值的影响,结果表明水体中 P_{CO_2} 降低将促使 Mg/Ca、Sr/Ca 上升,并对 Na、Mg、Ca、Sr 等元素含量变化具有重要意义。已有研究^[12-17]对岩溶地区生态系统、表层岩溶带以及洞穴的地球化学元素迁移特征和机制进行了探讨,并认为不同的运移路径、环境温度、降水、湿度和地形等均会对引起元素迁移的物理化学和生物化学过程在空间和时间上的复杂变化。前期研究虽在较大时空尺度上对岩溶地区地球化学元素的岩—水—土的迁移系数和迁移过程进行了统计与分析,但对于可以更为直接反映岩石—土壤体系的元素迁移特征的土壤水研究较少且在影响元素迁移的因素及其影响机制和影响程度的量化研究不足。因此文章对研究区土壤和土壤水理化性质、岩石化学特征等指标进行分析,并通过构建主成分多元回归模型将各因子对元素迁移的影响程度进行量化,从而确定影响岩溶地区地球化学元素迁移的主要因素。以期对岩溶地区的生态环境保护与重建等工作,提供一定的理论支撑和参考依据。

1 研究区概况

双河洞位于贵州省遵义市绥阳县境内,目前已探明长度为 200.427 km,位居中国第一,世界第十,是世界上最长的白云岩洞穴,也是世界面积最大的天青

石沉积洞穴^[18]。其经纬度范围为 107°2′30″—107°25′00″ E,28°8′00″—28°20′00″ N^[19]。研究区所在位置水热条件充足,1 月均温 4℃,7 月均温 25.3℃,年均温 15℃;年降水量 1 200 mm,而且 77% 集中于 5—10 月,降水强度大^[20]。岩性主要为寒武系中上统娄山关组 and 奥陶系下统桐梓组地层出露的台地蒸发相白云岩及白云质灰岩^[21]。土壤以黄色石灰土为主,土层较深厚。植被以亚热带常绿阔叶林为主,植被覆盖率较高^[22]。

结合研究区遥感影像、水文地质图和洞道分布图,根据不同植被类型在大风洞上部山体选取 4 个土壤监测点。研究区内总体上土层深厚,无石漠化现象,因此各土壤监测点土壤厚度均大于 80 cm。其中土壤 1#、3# 土壤类型为较深厚的黄壤,土壤 2#、4# 则为含碎石较多的黄色石灰土且缺少母质层。4 个土壤点分布和基本信息见图 1 和表 1^[23]。

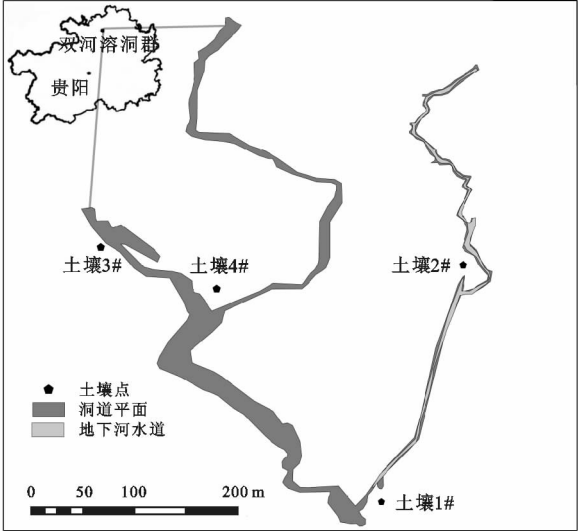


图 1 双河洞系监测点分布

表 1 土壤监测点信息

采样点	经纬度	海拔/m	坡度/(°)	植被类型
土壤 1#	28°14′13.18″ N, 107°17′47.62″ E	890	0	松林
土壤 2#	28°14′15.57″ N, 107°17′50.40″ E	850	0	竹林
土壤 3#	28°14′25.52″ N, 107°17′45.73″ E	793	5~7	裸地
土壤 4#	28°14′28.33″ N, 107°17′52.29″ E	702	7~9	乔木林

2 材料与方法

2.1 土壤及土壤水理化性质测定

在 2016 年 1—12 月,每月对土壤 CO₂ 浓度进行观测。土壤 CO₂ 浓度使用 Gas-903 型土壤 CO₂ 仪测定,仪器分辨率为 1 mg/kg,量程 0~200 000 mg/kg。土壤温度利用 TPJ-21 型土壤温度计进行测定,测量范围(−40)~100℃。利用威尔科斯法(环刀法)按照 20, 40, 60, 80 cm 不同深度进行土样采集,采集后尽快带回实验室利用烘干法^[24]对土壤容重、土壤孔隙度、土壤自然含水率等指标进行测定。此外在深层土壤剖面采集新鲜岩石样品,ICP—AES 等离子体发射光谱仪对岩石

和土壤样品中的 K、Ca、Na、Mg 含量进行测定。利用自制的土壤水采集装置^[25]对土壤水进行采集,并将土壤水样品置入两个 50 mL 聚乙烯瓶存储,为保持水样离子活性,其中一瓶加入两滴硝酸。同时利用酸碱测试盒现场测定水样中的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 。所有土壤、土壤水样品等采样和现场测定工作在同一天完成;且土壤样品采集均在无降水影响的条件下 9:00—17:00 进行,以避免降水和温度等因素对土壤 CO_2 浓度的影响,从而保证样品采集的科学性和同时性。水样阴阳离子的室内试验分析在中科院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室测定完成。阴离子由 ICS90 型离子色谱仪测定,阳离子则利用 VISA-MPX 型电感耦合等离子体—光发射光谱仪测定。数据分析主要通过 PHREEQC、Origin 9.2 和 SPSS 等软件对所获数据进行统计分析。

2.2 土壤 K、Ca、Na、Mg 迁移系数计算

彼列尔曼等^[26]提出用水迁移系数作为评价水迁移能力强弱的指标。由于研究区土层深厚,土壤剖面较为完整,可利用水迁移系数对研究区土壤 K、Ca、Na、Mg 迁移系数进行计算。

$$K_X = m_X \times 100 / a \times n_X \quad (1)$$

式中: K_X 为元素 X 的水迁移系数; m_X 为元素 X 在水中的含量(mg/L); a 为水中离子总量(mg/L); n_X 为元素 X 在岩石中的含量(%)。由于水流不仅流过岩石表面同样流经土壤,而公式(1)仅考虑岩石背景,未考虑土壤背景,因此公式(1)得出的结果与实际情况不符。故文章采用修订后的公式(2)^[27]进行计算:

$$K_X = \frac{m_X}{a \times (n_{1X} + n_{2X}) / 2} \times 100 \quad (2)$$

式中: K_X 为元素 X 的水迁移系数; m_X 为元素 X 在水中的含量(mg/L); a 为水中离子总量(mg/L); n_{1X} 为元素 X 在岩石中的含量(%); n_{2X} 为元素 X 在土壤中的含量(%)。

3 结果与分析

3.1 土壤水离子含量和降水量季节特征分析

由图 2 可知,由于地处季风气候区,研究区降水量具有显著的夏高(154.88 mm)冬低(20.54 mm)的特征。此外 4 月与 10 月的降水量相差仅 1.43 mm,两者十分相近。在阳离子方面,夏季土壤水 K^+ 浓度最低(0.94 mg/L),这与夏季降水量较大具有一定联系。受冬季干旱气候的影响,土壤中的 Ca 含量不断积累,随着春季丰富降水的淋滤作用,土壤水中 Ca^{2+} 含量春季浓度可达 115.17 mg/L,处于全年最高值。土壤水 Mg^{2+} 含量同样在降水较为丰富的春夏季节较高(31.0~37.3 mg/L),由于春夏两季对土壤 Mg^{2+} 含量的淋滤量较大,到秋季土壤水中 Mg^{2+} 含量开始降低。土壤水 Na^+ 浓度在秋季

达到最高(4.22 mg/L),最低值出现在冬季(2.02 mg/L)。土壤 1# 土壤水 NO_3^- 浓度季节性显著,其含量夏秋季节可达 7.75~11.71 mg/L 高于冬春季节的 2.60~3.05 mg/L。土壤水 Cl^- 含量在春秋两季较高,含量最高可达 19.42 mg/L。土壤水 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 含量显著高于前两种阴离子。土壤水 SO_4^{2-} 浓度夏季最高,可达 88.91 mg/L,而冬季浓度仅 18.89 mg/L。 HCO_3^- 含量也表现出与 SO_4^{2-} 浓度一致的季节特征,且差值最高可达 292.80 mg/L。

土壤 3# 土壤水 K^+ 浓度与土壤 1# 相似,同样在夏季处于最低值(3.78 mg/L)。而土壤水 Ca^{2+} 含量则在冬季达到最高(118 mg/L)。土壤水 Mg^{2+} 含量变化规律与土壤 1# 相似,但其含量低于 1# 土壤水。3# 土壤水 Na^+ 浓度在秋季达到最高(2.09 mg/L),最低值出现在春季(1.81 mg/L)。土壤 3# 土壤水 NO_3^- 冬季含量可高达 111.31 mg/L,显著高于其他季节浓度(11.97~24.95 mg/L)。 Cl^- 含量最大值处于秋季,含量达 21.137 mg/L,而其他月份仅 6.13~8.44 mg/L。土壤 3# 土壤水 SO_4^{2-} 含量显著低于土壤 1#,其含量最高仅 19.96 mg/L。 HCO_3^- 含量显著高于其他阴离子, HCO_3^- 浓度最高达 292.80 mg/L,最低也可达 91.50 mg/L。

土壤 4# 土壤水 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 含量均在冬季达到最高值,分别为 12.65,54.14,12 mg/L。 Mg^{2+} 含量峰值则出现在夏季(15.67 mg/L)。土壤水 NO_3^- 的含量同样在冬季最高(57.99 mg/L),而其他季节含量较低(0.16~3.60 mg/L)。土壤水 Cl^- 含量最大值也在冬季,其浓度可达 25.21 mg/L。 SO_4^{2-} 含量冬春季节高于夏秋季节,峰值在春季(23.52 mg/L)。土壤水 HCO_3^- 含量也显著高于其他阴离子,最高浓度可达 610.00 mg/L,最低达 36.60 mg/L。由于土壤 2# 未能成功收集到土壤水,故不对 2# 土壤水化学特征进行讨论。

3.2 土壤物理特征分析

由图 3 可知,土壤 1# 各深度土壤 CO_2 浓度在夏季达到最高,分别为 49 988,49 988,49 998,49 999 mg/kg,而冬季土壤 CO_2 浓度仅 9 124,12 207,13 848,14 240 mg/kg。各深度土壤温度最高值同样在夏季,且分别可达 20.3,20.1,19.5,19.4 °C。土壤含水率受蒸发量较小的影响冬季达到峰值,各深度峰值范围为 35.74%~42.74%。土壤总孔隙度和充气孔隙度随着深度增加不断减小,其范围分别可达 48.22%~58.15%和 39.46%~52.01%。各深度土壤容重差异并不显著,各深度土壤容重范围可达 0.898~1.460 g/cm³。

土壤 2# 各深度土壤 CO_2 浓度和土壤温度同样具有夏高冬低的季节变化规律,其夏季峰值范围分别为

7 606~11 692 mg/kg 和 19.3~20.9 °C, 冬季值的范围分别为 1 130~2 887 mg/kg 和 7.5~9.0 °C。土壤自然含水率除 80 cm 深度外, 各深度含水量差异较小, 其不同深度各季节土壤含水量范围为 18.34%~25.62%。土壤总孔隙度和充气孔隙度同样随着深度增加不断减小, 其范围分别可达 43.99%~61.85% 和 37.72%~55.47%。土壤容重范围为 0.68~1.68 g/cm³。

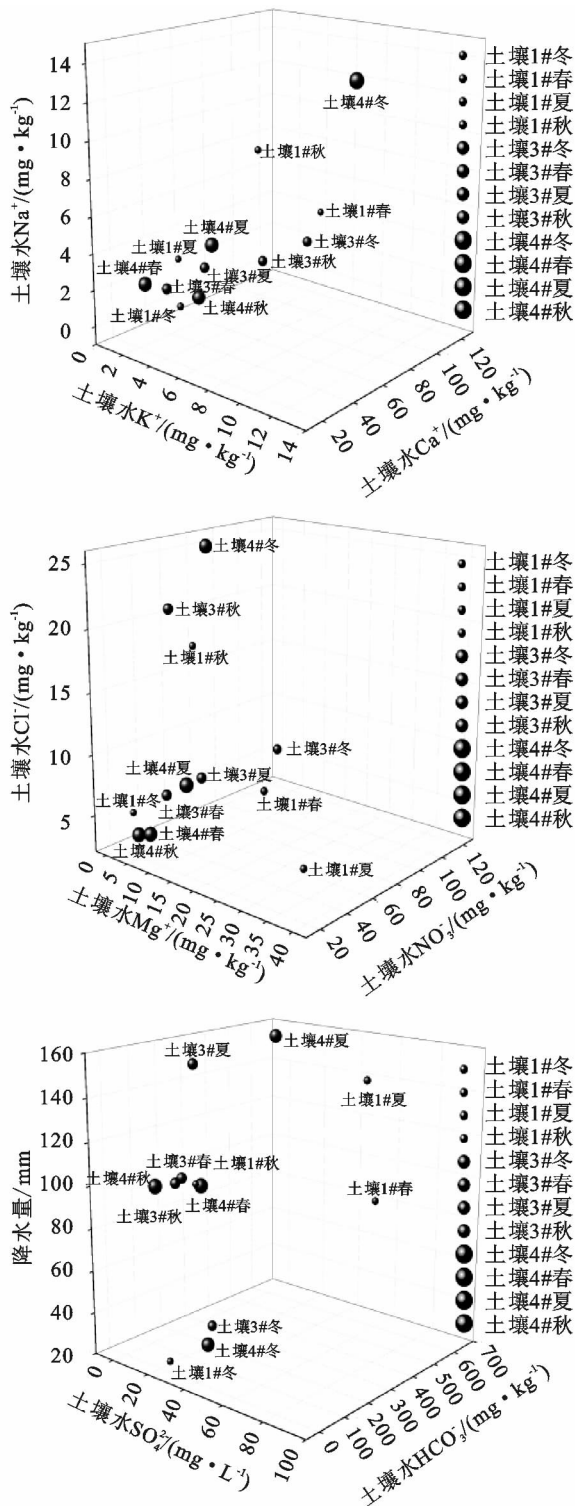


图 2 降水量与土壤水离子含量

土壤 3# 处于坡度为 5°~7° 的斜坡上, 受地形坡度和降水的影响, 坡面径流和受重力作用的地表径流促

使土壤孔隙中的 CO₂ 被挤压而向大气逸出或溶解于水中, 导致土壤 CO₂ 浓度下降, 因此土壤 CO₂ 在夏季显现出低值(图 4), 且各深度土壤 CO₂ 浓度随深度增加而下降(7 018~9 135 mg/kg)。土壤温度仍夏高冬低, 其夏季范围达 18.0~20.8 °C, 冬季则 7.0~7.4 °C。土壤含水率各季节除 80 cm 深度外, 其他深度差异并不显著(24.10%~34.53%)。土壤总孔隙度和充气孔隙度随深度增加不断减小, 其范围分别为 45.92%~57.69% 和 35.12%~50.66%。土壤容重范围为 0.98~1.43 g/cm³。

土壤 4# 各深度土壤 CO₂ 浓度同样受地形坡度(7°~9°)和降水的影响, 土壤 CO₂ 浓度夏季呈现出低, 浓度范围为 6 017~7 405 mg/kg。土壤温度夏高冬低, 其夏季范围达 16.2~20.8 °C, 冬季则 7.8~8.0 °C。土壤含水率同样在各季节除 80 cm 深度较低外, 其他深度总体上差异较小, 其范围达 22.44%~31.59%。土壤总孔隙度和充气孔隙度随深度增加不断减小, 其范围分别为 47.00%~61.14% 和 37.60%~52.07%。土壤容重范围为 0.98~1.50 g/cm³。

3.3 土壤与岩石主量元素含量及迁移系数分布特征

3.3.1 土壤与岩石主量元素含量分布 由图 5 可知, 土壤 1# 20, 40 cm 深度 K 元素在冬季含量最高, 其含量可分别高达 1 941.08, 1 997.58 mg/kg, 而在 60, 80 cm 深度 K 含量在夏秋季较高, 且 K 含量随深度增加可上升至 1 823.42 mg/kg。土壤 1# Ca 含量也表现出冬春高于夏秋的季节变化特征, 冬春季节各深度 Ca 含量可达 1 654.467~2 678.08 mg/kg, 高于夏秋季节的 1 185.97~2 457.29 mg/kg; 在深度变化上, Ca 含量随着深度增加可由 1 185.97~1 696.47 mg/kg 上升至 2 238.58~2 678.09 mg/kg。Na 和 Mg 含量则表现出与 K 和 Ca 不同的季节性特征, 夏季 Na 和 Mg 含量显著高于其他季节, 其差值可分别高达 161.67, 2 067.87 mg/kg。Na 含量随深度的增加由 51.93 mg/kg 上升至 186.75 mg/kg, 而 Mg 含量最高可上升至 4 201.35 mg/kg。

土壤 2# 土壤 K、Ca、Na、Mg 含量的时空特征并不明显, 其中自 20—80 cm 深度 K 含量范围在不同季节分别可达 1 050~3 315, 1 229.08~2 705.92, 1 328.17~2 364.67, 1 439.17~1 898.67 mg/kg。各深度土层 Ca 含量总体上表现出秋冬高于夏秋的季节变化特征, 这可能与大气降水有关。各深度土层 Na 含量在秋冬季节随着土壤深度的增加不断上升(52.00~181.60 mg/kg), 而在春夏两季不断减弱(154.00~44.58 mg/kg)。各深度土层 Mg 含量具有夏秋高于冬春的季节性特征, 夏秋季节各深度土层 Mg 含量可达 2 830.48~5 497.42 mg/kg, 而冬春季节 Mg 含量范围仅 1 852.48~3 909.67 mg/kg。

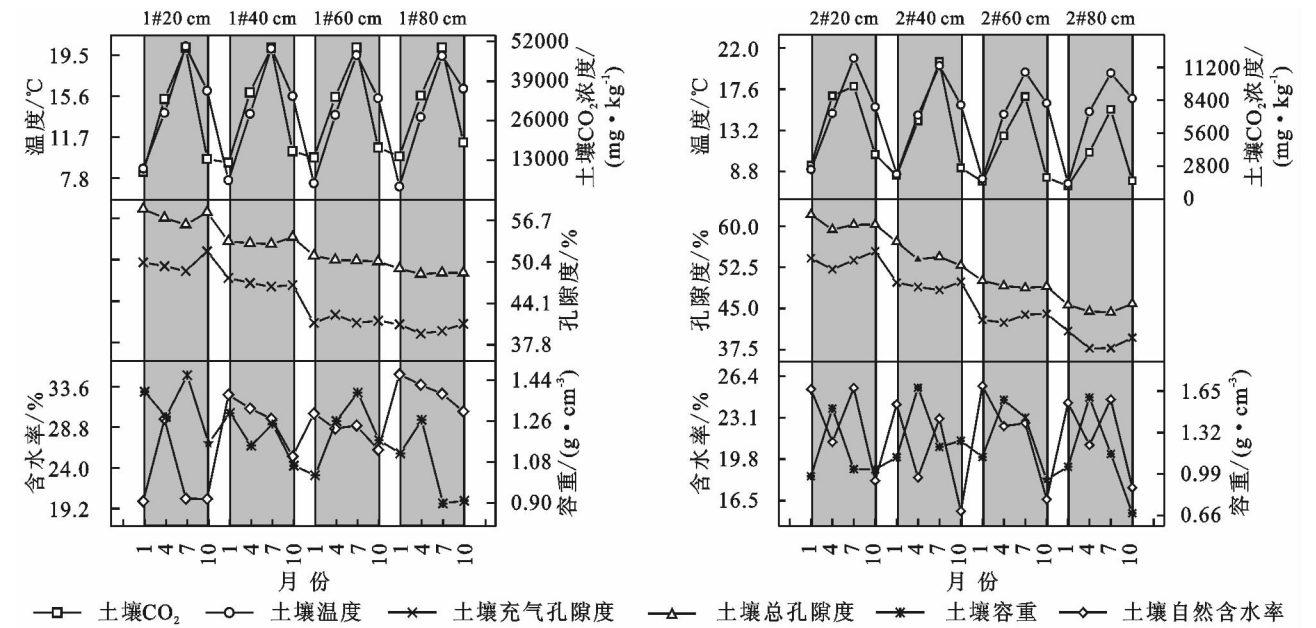


图 3 不同季节土壤 1#和 2#土壤物理性质

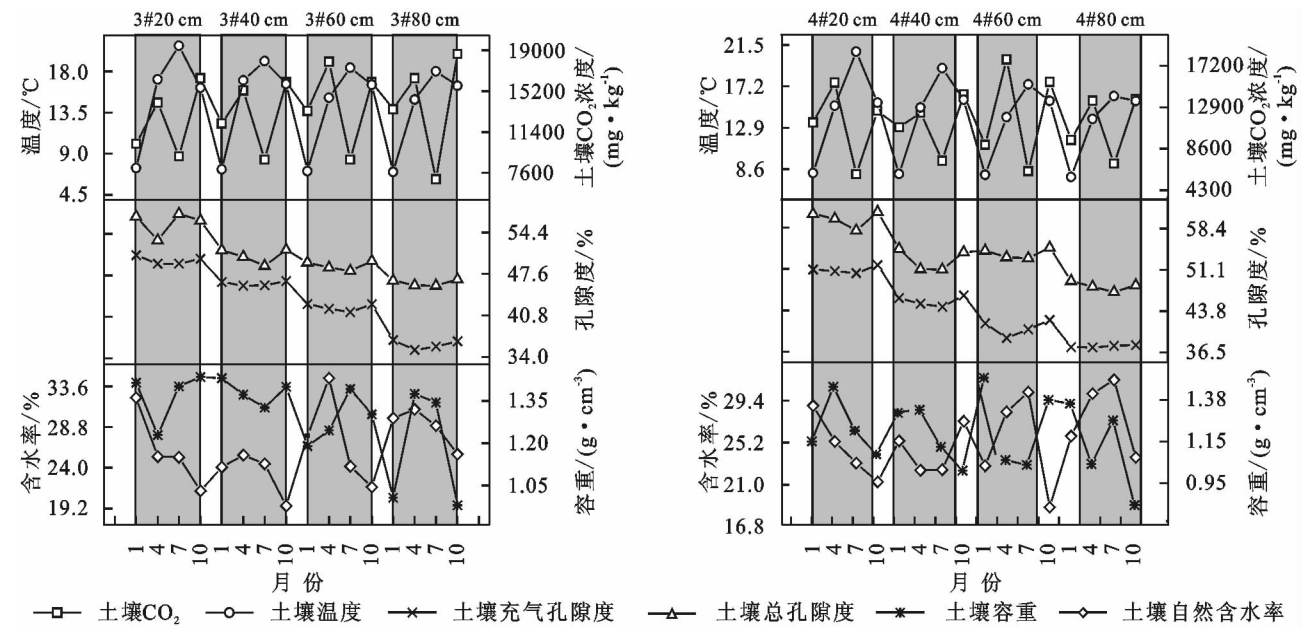


图 4 不同季节土壤 3#和 4#土壤物理性质

由图 6 可知,土壤 3#各深度土层 K 含量在冬季达到最高(1 662.58~2 021.67 mg/kg),而春季 K 含量全年最低(760.08~1 159.58 mg/kg)。各深度土层 Ca 含量具有显著的随深度增加而上升的趋势,上升趋势最明显的为春季,浅层土壤 Ca 含量较深层土壤差值可达 527.00 mg/kg。土壤 3#各深度土层 Na 含量最高值同样在冬季(137.10 mg/kg),Na 含量总体上较土壤 1#和 2#低。土壤 3#冬季各深度土层 Mg 含量高于其他季节,其冬季含量范围为 2 848.98~3 342.97 mg/kg,同一深度含量与其他季节的差值可达 1 441.98 mg/kg。

土壤 4#各深度土层 K 含量总体上冬春季节(520.08~1 340.17 mg/kg)高于夏秋季节。各深度土层 Ca 含量表现出较为显著的冬春高于夏秋的季节

变化特征,冬春季节 Ca 含量可达 1 018.97~3 133.43 mg/kg,与夏秋季节的差值在同一深度最大可达 1 383.47 mg/kg。各深度土层 Na 含量冬春季节高于夏秋季节,且同一深度差值可达 104.62 mg/kg。各深度土层 Mg 含量秋冬季节总体上随着深度增加而降低,但春夏季节则随着深度增加而上升。

对各土壤点剖面底部采集的岩石样品进行主量元素分析可知,4 种主量元素中 Na 含量最低,土壤 1#~4#对应岩样的 Na 含量范围为 885.35~1 004.14 mg/kg。岩样中 Ca 含量最高,其含量最低已达 28 764.22 mg/kg。其次是 Mg 的含量,其含量在各岩样中的范围为 59 874.14~68 543.41 mg/kg。岩样中 K 含量也较高,其含量最高可达 34 575.18 mg/kg(表 2)。

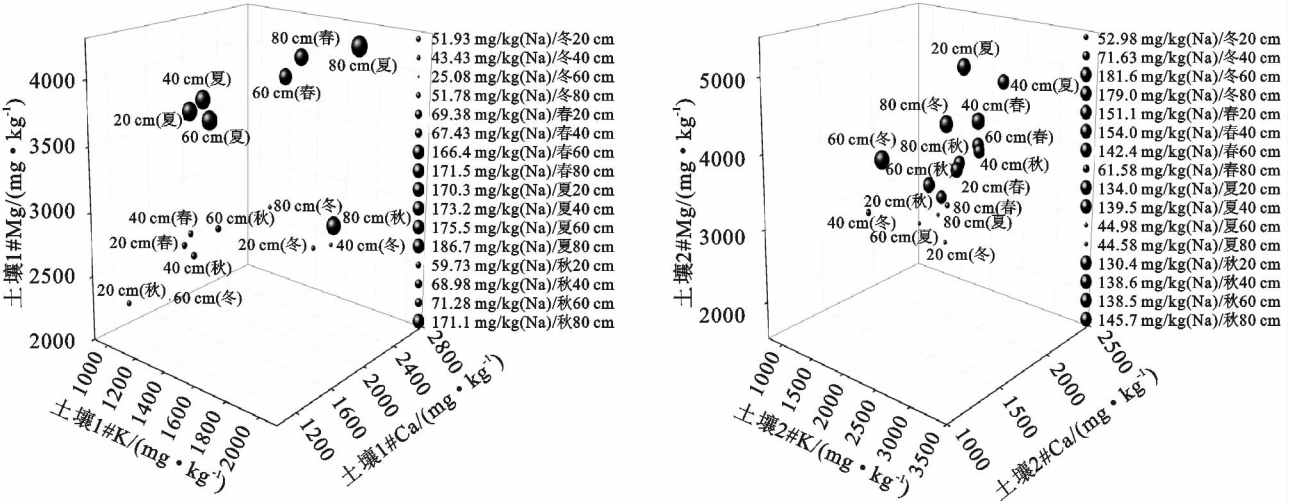


图 5 土壤 1 和 2 剖面主量元素含量分布

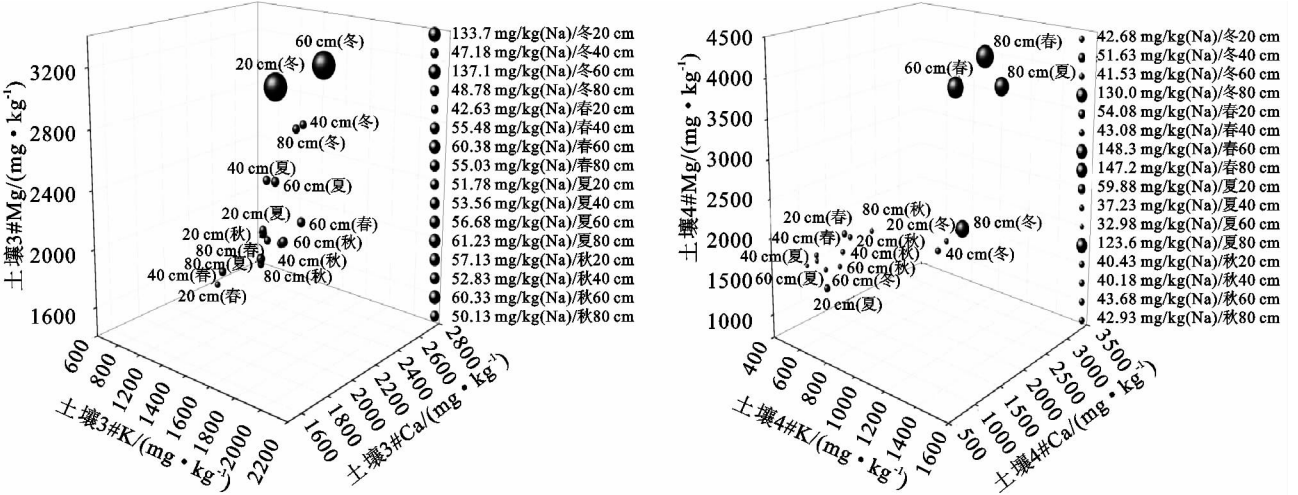


图 6 土壤 3 和 4 剖面主量元素含量

表 2 各土壤点对应岩样主量元素含量

单位:mg/kg

采样点	K	Ca	Na	Mg
1#岩样	34575.18	250151.31	1004.14	68543.41
2#岩样	30147.28	234789.51	904.30	65247.01
3#岩样	28764.22	200870.15	885.35	59874.14
4#岩样	31045.67	228567.13	945.21	61258.05

3.3.2 土壤与岩石主量元素迁移系数分布 由表 3 可知,土壤 1 各深度 K 迁移系数冬季最高(0.329~0.338),夏季最低(0.015~0.016)。土壤 1 各深度 Ca 迁移系数秋季最高(0.240~0.241),而夏季最低(0.139 0~0.139 6)。土壤 1 各深度 Na 迁移系数同样秋季最高(0.850 5~0.944 7),夏季最低(1.303~1.323)。而 Mg 的迁移系数变化与 K、Ca、Na 不同,夏季最高(0.339~0.341)冬季最低(0.090~0.091)。土壤 3 各深度 K 迁移系数春季最高(0.073~0.074),其他季节差异不大(0.051~0.060)。各深度 Ca 迁移系数夏季最高,且可达 0.245。各深度 Na 迁移系数春夏季节高于秋冬季节,且在春季达到峰值(1.926~1.959)。各深度 Mg 迁移系数夏季最高(0.169~0.171)冬季最低(0.025~0.026)。

土壤 4 各深度 K 迁移系数总体上夏季最高(0.243~0.250),春季则处于全年最低水平(0.067~0.069)。各深度 Ca 迁移系数秋季最高,夏季最低,其范围分别为 0.438~0.439 和 0.085~0.0854。各深度 Na 迁移系数冬季显著高于其他季节(8.274~9.049),其他季节差异不大(2.248~3.039)。各深度 Mg 迁移系数秋季最高可达 0.125,略高于春夏,而冬季处于最低水平。由于土壤 2 未收集到土壤水,因此无法计算其土壤元素的迁移系数,故不对土壤 2 元素迁移系数进行探讨。

综上所述,岩溶地区土壤中主量元素的含量具有一定的季节性特征,与杨慧等^[14]对岩溶地区不同形态 Ca 含量及其迁移变化的研究相似。其中 Na 元素由于其活泼性强,其迁移系数显著高于 K、Ca、Mg。由于植物对 K 元素的吸附作用强于 Na^[28],故 K 元素的迁移系数远低于 Na,而相对于 Ca 和 Mg,总体上 K 迁移系数低于 Ca 和 Mg。因此研究区 4 种主量元素的迁移能力顺序为 Na>Ca>Mg>K,这与蒋忠诚^[5]在弄拉的研究结果一致。

表 3 4 种主量元素岩石圈—土壤剖面—水圈元素迁移系数

土层深度/cm	季节	S1 # K	S1 # Na	S1 # Ca	S1 # Mg	S3 # K	S3 # Na	S3 # Ca	S3 # Mg	S4 # K	S4 # Na	S4 # Ca	S4 # Mg
20	冬	0.329	5.051	0.238	0.090	0.051	0.916	0.234	0.026	0.246	9.038	0.138	0.023
	春	0.067	1.985	0.239	0.232	0.074	1.959	0.157	0.118	0.069	3.004	0.157	0.121
	夏	0.016	1.323	0.140	0.341	0.055	1.870	0.245	0.170	0.249	2.566	0.085	0.121
	秋	0.179	9.447	0.241	0.215	0.059	1.069	0.189	0.033	0.248	2.255	0.439	0.124
40	冬	0.329	5.095	0.238	0.090	0.052	0.992	0.233	0.026	0.246	8.953	0.138	0.023
	春	0.067	1.989	0.238	0.232	0.073	1.935	0.157	0.117	0.069	3.039	0.158	0.122
	夏	0.016	1.319	0.140	0.341	0.055	1.867	0.245	0.169	0.249	2.627	0.085	0.121
	秋	0.177	9.361	0.241	0.213	0.059	1.073	0.188	0.033	0.249	2.256	0.439	0.125
60	冬	0.338	5.191	0.238	0.091	0.051	0.914	0.233	0.026	0.250	9.049	0.139	0.023
	春	0.066	1.812	0.238	0.227	0.073	1.926	0.157	0.117	0.068	2.735	0.157	0.118
	夏	0.016	1.316	0.140	0.341	0.055	1.862	0.245	0.169	0.250	2.639	0.085	0.121
	秋	0.178	9.340	0.240	0.213	0.059	1.066	0.189	0.033	0.249	2.248	0.439	0.125
80	冬	0.334	5.052	0.237	0.090	0.052	0.990	0.233	0.026	0.247	8.274	0.137	0.023
	春	0.066	1.803	0.238	0.227	0.073	1.936	0.157	0.117	0.067	2.738	0.157	0.117
	夏	0.015	1.303	0.139	0.339	0.056	1.854	0.245	0.171	0.243	2.406	0.085	0.117
	秋	0.175	8.505	0.240	0.213	0.060	1.076	0.188	0.034	0.249	2.249	0.438	0.125

注:S1 #、S2 #、S3 #和 S4 # 分别表示土壤 1 #、土壤 2 #、土壤 3 #和土壤 4 #。下同。

3.4 多元回归分析

3.4.1 多元回归模型的构建 综上所述可知,主量元素迁移量除受自身活泼程度影响外,还受到土壤理化性质、主量元素背景值和土壤水的理化性质、大气降水等多个因素综合影响。因此为明确各个因素对土壤中 K、Ca、Na、Mg 迁移量的影响,有必要将各个因素对 4 种主量元素迁移系数的影响进行量化,从而深入探讨影响岩溶区主量元素迁移的最主要因素。由于土壤水中阴离子间的自相关性程度较高,因此在构建回归模型时无法精确的确定各阴离子对迁移系数的贡献率,故文章结合 PCA 分析和多元回归分析进行建模,从而避免各因子间的共线性影响模型的科学性。通过 PCA 分析选取主要因子,并获得各因子的得分系数(各自变量的权重)和因子得分关系式为:

$$Z_1=a_1\text{std } x_1+ a_2\text{std } x_2+ a_3\text{std } x_3+ a_4\text{std } x_4+ \cdots,+a_n\text{std } x_n \tag{3}$$

$$Z_2=b_1\text{std } x_1+ b_2\text{std } x_2+ b_3\text{std } x_3+ b_4\text{std } x_4+ \cdots,+b_n\text{std } x_n \tag{4}$$

$$Z_3=c_1\text{std } x_1+ c_2\text{std } x_2+ c_3\text{std } x_3+ c_4\text{std } x_4+ \cdots,+c_n\text{std } x_n \tag{5}$$

$$Zn=n_1\text{std } x_1+ n_2\text{std } x_2+ n_3\text{std } x_3+ n_4\text{std } x_4+ \cdots,+n_n\text{std } x_n \tag{6}$$

式中: Z_1,Z_2,Z_3,\cdots,Z_n 为主成分; x_1,x_2,\cdots,x_n 为主成分中自变量; $a_1,a_2,\cdots,a_n;b_1,b_2,\cdots,b_n;c_1,c_2,\cdots,c_n;n_1,n_2,\cdots,n_n$ 为自变量得分系数; $\text{Std } x_1,\text{Std } x_2,\cdots,\text{Std } x_n$ 为指示变量,且 $\text{Std } x_1=(x_1-\bar{u})/(x_1\text{ 的标准差}),\text{Std } x_2=(x_2-\bar{u})/(x_2\text{ 的标准差}),\cdots,\text{Std } x_n=(x_n-\bar{u})/(x_n\text{ 的标准差})$ 。

结合多元回归分析,土壤 1 # 主量元素(K、Ca、Na、Mg)所建模型的 R^2 分别为 0.987,0.980,0.989,0.947,Sig. 均为 0,说明所建模型科学合理。土壤 3 # 主量元素 K、Ca、Na、Mg 所建模型的 R^2 分别为 0.922,0.941,0.981,0.986,Sig. 也均为 0,所建模型科学合理。土壤 4 # 主量元素 K、Ca、Na、Mg 所建模型的 R^2 略低于其他两个点,分别为 0.700,0.889,0.984,0.981,Sig. 均小于 0.01,所建模型科学合理(表 4)。

3.4.2 各因素贡献率分析 土壤水是各个因素的作用场,其各个指标是各方作用的结果,相当于一个媒介,故在分析影响土壤主量元素迁移因子的贡献率时,不对土壤水指标进行讨论。如表 5 所示,对土壤 1 # K 迁移影响最大的因素包括降水量(10.98%)、土壤温度(10.42%)和土壤 CO_2 浓度(10.24%)。此外土壤 K 含量的贡献率分别可达 7.04%,而其他因素的贡献率则较低,特别是土壤充气孔隙度仅 0.87%。对土壤 1 # Ca 迁移影响最大的因素包括土壤 CO_2 浓度、土壤温度和降水量,这些因子贡献率范围可达 9.73%~11.64%。其次对土壤 1 # Ca 迁移影响较强的因素为土壤 Ca^{2+} 含量(4.91%),而其他因素的影响较弱。影响土壤 1 # Na 迁移的主要因素包括土壤温度(10.32%)和降水量(9.62%),贡献率较强的因素包含土壤 Na 含量、土壤容重、土壤 CO_2 浓度,这些因素的贡献率为6.46%~7.89%,而其他因素的贡献率则较为微弱。影响土壤 1 # Mg 迁移最主要的因素为降水量(10.66%),贡献率较大的因素为土壤 Mg 含量、容重、温度和土壤 CO_2 浓度(6.48%~8.70%)。而其他因子的贡献率较低,对土壤 1 # Mg 的迁移影响较弱。

表 4 各土壤点主量元素迁移系数多元回归模型

指标	多元回归模型	R^2	Sig.
土壤 1#K	$Y=0.011X_1-0.023X_2-0.002X_3-1.18\times10^{-3}X_4+2.5\times10^{-3}X_5-0.019X_6-0.011X_7+4.46\times10^{-3}X_8+2.4\times10^{-3}X_9+0.014X_{10}-0.005X_{11}+0.016X_{12}-0.006X_{13}-1.12\times10^{-3}X_{14}+0.148$	0.987	0.00
土壤 1#Ca	$Y=6.1\times10^{-3}X_1-0.01X_2+7.26\times10^{-4}X_3-4.56\times10^{-3}X_4+3.58\times10^{-3}X_5-0.014X_6-0.011X_7+4.46\times10^{-3}X_8+2.4\times10^{-3}X_9+0.014X_{10}-5\times10^{-3}X_{11}+0.016X_{12}-6\times10^{-3}X_{13}-1.12\times10^{-3}X_{14}+0.214$	0.98	0.00
土壤 1#Na	$Y=-0.235X_1-0.093X_2-0.25X_3-0.4X_4+0.02X_5-0.48X_6+7\times10^{-3}X_7+0.037X_8-0.361X_9+0.69X_{10}+0.59X_{11}+0.66X_{12}-0.56X_{13}-0.43X_{14}+4.368$	0.989	0.00
土壤 1#Mg	$Y=0.218+7.3\times10^{-3}X_1+0.016X_2-4.73\times10^{-3}X_3-1.22\times10^{-3}X_4-9.31\times10^{-4}X_5+0.011X_6+0.017X_7-6.6\times10^{-5}X_8-0.017X_9+0.011X_{10}+0.013X_{11}+7.5\times10^{-3}X_{12}+9.1\times10^{-3}X_{13}+0.01X_{14}$	0.947	0.00
土壤 3#K	$Y=2.7\times10^{-3}X_1-3.5\times10^{-4}X_2+1.9\times10^{-3}X_3-3.9\times10^{-4}X_4+5.4\times10^{-4}X_5+3.4\times10^{-3}X_6+5.2\times10^{-4}X_7+9.46\times10^{-4}X_8-2.19\times10^{-3}X_9-1.03\times10^{-3}X_{10}-2.05\times10^{-3}X_{11}-6.5\times10^{-4}X_{12}-2.32\times10^{-3}X_{13}-7.2\times10^{-4}X_{14}+0.06$	0.922	0.00
土壤 3#Ca	$Y=-7.2\times10^{-3}X_1+4.5\times10^{-3}X_2-4.25\times10^{-3}X_3+1.61\times10^{-3}X_4-4.26\times10^{-3}X_5-0.02X_6+2.5\times10^{-5}X_7-5.42\times10^{-3}X_8+3.47\times10^{-3}X_9+9.4\times10^{-3}X_{10}+6.67\times10^{-3}X_{11}-2.62\times10^{-3}X_{12}+0.011X_{13}+3.7\times10^{-3}X_{14}+0.206$	0.914	0.00
土壤 3#Na	$Y=-0.23X_1+0.065X_2+0.072X_3+0.042X_4-0.015X_5-0.046X_6+0.057X_7-8.5\times10^{-3}X_8-0.13X_9-0.116X_{10}-0.065X_{11}-0.097X_{12}+6\times10^{-3}X_{13}+6.2\times10^{-3}X_{14}+1.457$	0.981	0.00
土壤 3#Mg	$Y=-2.5\times10^{-3}X_1+9.2\times10^{-3}X_2+7.5X_3+0.017X_4-2\times10^{-3}X_5-0.011X_6+7\times10^{-3}X_7-1.76\times10^{-3}X_8-0.015X_9+0.015X_{10}-6\times10^{-3}X_{11}-0.012X_{12}+4\times10^{-3}X_{13}+2.28\times10^{-4}X_{14}+0.087$	0.986	0.00
土壤 4#K	$Y=0.014X_1-6.88\times10^{-3}X_2-0.042X_3-0.036X_4-9.1\times10^{-4}X_5-0.017X_6+1.79\times10^{-3}X_7+3.74\times10^{-3}X_8-0.001X_9-0.001X_{10}+0.026X_{11}+0.015X_{12}-0.044X_{13}-8.6\times10^{-3}X_{14}+0.203$	0.70	0.006
土壤 4#Ca	$Y=-9.54\times10^{-3}X_1-5.05\times10^{-3}X_2-0.04X_3-0.047X_4-2\times10^{-3}X_5+0.032X_6+7\times10^{-3}X_7-4\times10^{-3}X_8-0.04X_9+0.05X_{10}-8\times10^{-3}X_{11}-0.015X_{12}-0.0167X_{13}-0.04X_{14}+0.205$	0.889	0.00
土壤 4#Na	$Y=-5.56\times10^{-3}X_1-0.47X_2+0.026X_3+0.297X_4+0.102X_5-0.126X_6-0.48X_7+0.045X_8+0.256X_9+0.53X_{10}+0.54X_{11}+0.526X_{12}+0.187X_{13}-0.05X_{14}+4.13$	0.984	0.00
土壤 4#Mg	$Y=1.44\times10^{-3}X_1+8.12\times10^{-3}X_2-2.98X_{10}X_3-4.66\times10^{-3}X_4-3.3\times10^{-4}X_5+3.58\times10^{-3}X_6+9\times10^{-3}X_7+6.66\times10^{-4}X_8-6.23\times10^{-3}X_9+3.29\times10^{-3}X_{10}-0.01X_{11}-0.01X_{12}-2.65\times10^{-3}X_{13}-6.2\times10^{-4}X_{14}+0.097$	0.981	0.00

注： X_1 为土壤元素含量； X_2 为降水量； X_3 为土壤自然含水率； X_4 为土壤容重； X_5 为土壤总孔隙度； X_6 为土壤 CO_2 浓度； X_7 为土壤温度； X_8 为土壤充气孔隙度； X_9 为土壤水离子总量； X_{10} 为土壤水元素含量； X_{11} 为土壤水 NO_3^- 含量； X_{12} 为土壤水 Cl^- 含量； X_{13} 为土壤水 SO_4^{2-} 含量； X_{14} 为土壤水 HCO_3^- 含量。下同。

影响土壤 3#K 迁移的主要因素包含土壤 K 含量(10.51%)、土壤 CO_2 浓度(11.90%)，其次对土壤 K 迁移影响较大的因子有土壤温度、自然含水量和降水量，其贡献率范围为 5.34%~7.27%，而其他指标的贡献率较小。土壤 3#Ca 迁移最主要的影响因子有土壤 CO_2 浓度(16.03%)，其次为土壤 Ca 含量、降水量、土壤温度，其贡献率范围可达 5.01%~8.07%。其他因子对 3#Ca 迁移的影响较弱。土壤 3#Na 迁移主要受到土壤 Na 含量、土壤温度和和自然含水量、土壤 CO_2 浓度和降水量影响，其贡献率范围达 5.42%~7.55%，其他因素的贡献率较弱。对土壤 3#Mg 迁移起到主要作用的因子包括土壤 Mg 含量(10.13%)、土壤容重(9.65%)、土壤 CO_2 浓度(11.98%)。对 Mg 迁移影响较大的因素包括土壤温度、自然含水量及降水量，其贡献率范围为 4.42%~7.70%。其他因子的贡献率则较低，最高仅 3.35%。

影响土壤 4#K 迁移的主要因子包括土壤 K 含量、土壤容重和自然含水率，贡献率可达 8.11%~11.20%。其次对 K 迁移影响较大的因素包括降水量、土壤 CO_2 浓度，其贡献率范围为 5.61%~6.34%。而其他因子对土壤 K 迁移影响较弱，贡献率较低。对土壤 4#Ca 迁移影响最大的因子有土壤容重(12.36%)、土壤自然含水率(11.18%)。土壤 CO_2 浓度和土壤 Ca 含量对 Ca 的迁移影响较大，贡献率分别可达 7.52%和 6.62%，而其他因子的贡献率则较低。影响土壤 4#Na 迁移的主要因素包括降水量、土壤温度贡献率可达 12.77%~13.21%。其次对土壤 Na 迁移影响较大的因素为土壤容重(7.75%)，其他因子的贡献率较低，最高仅 3.23%。主要影响土壤 4#Mg 迁移的因素包括降水量(12.10%)、土壤温度(13.48%)，其次为土壤容重和自然含水量、土壤 CO_2 浓度，且贡献率范围可达 5.14%~6.76%。其他因子贡献率则较低，最高仅 2.89%。

表 5 各因素对迁移系数贡献率

单位: %

因素	S1 # K	S1 # Ca	S1 # Na	S1 # Mg	S3 # K	S3 # Ca	S3 # Na	S3 # Mg	S4 # K	S4 # Ca	S4 # Na	S4 # Mg
X ₁	7.04	4.91	6.46	7.39	10.51	7.66	6.04	10.13	8.11	6.62	1.23	1.91
X ₂	10.98	9.73	9.62	10.66	6.96	8.07	7.55	5.69	5.63	2.89	12.77	12.10
X ₃	2.51	2.78	4.46	3.03	7.27	4.80	6.36	7.70	9.31	11.18	1.60	5.89
X ₄	4.93	3.99	6.95	6.48	3.60	4.77	3.66	9.66	11.2	12.36	7.75	6.76
X ₅	1.32	3.61	1.77	1.51	2.40	3.81	1.27	2.09	3.08	4.29	2.63	1.36
X ₆	10.24	11.64	7.89	8.70	11.90	16.03	5.42	11.98	6.34	7.52	3.23	5.14
X ₇	10.42	10.94	10.32	8.70	5.34	5.01	7.60	4.42	4.80	3.38	13.21	13.48
X ₈	0.87	3.65	1.09	0.93	3.94	4.95	0.95	3.35	3.24	3.71	1.08	2.89

4 讨论与结论

岩溶地区土壤中主量元素的含量具有一定的季节性特征,与杨慧等^[14]对岩溶地区不同形态 Ca 含量及其迁移变化的研究相似。元素迁移能力表现为 Na>Ca>Mg>K,这与蒋忠诚^[5]在弄拉的研究结果一致。在非岩溶地区,如田均良等^[29]在黄土高原土壤剖面元素迁移研究发现土壤 Ca、Mg 等元素迁移强度要高于 Na、K,这于岩溶地区差异十分显著,而其主要受到气候条件和成土作用不同的影响。本文认为迁移能力的强弱除了受元素本身特性以及岩石和土壤背景值的影响外,降水量、土壤 CO₂、土壤水离子含量、土壤理化性质也是影响岩溶地区岩石圈—土壤—水圈元素迁移十分重要的因素,因此在岩溶地区地球化学元素迁移循环的研究中,应综合考虑各圈层对地球化学元素迁移循环的影响。因此结合本文研究可得出主要结论为:

(1)土壤温度具有显著的夏秋高于冬春的季节性特征,土壤孔隙度则随着土层深度的增加不断降低而受到降水和地形等因素影响,土壤 CO₂ 变化较为复杂。在土壤水阴离子中 HCO₃⁻ 含量最高,其次为 SO₄²⁻,NO₃⁻ 含量总体上处于最低水平。阳离子中含量最高的为 Ca,其次为 Mg。土壤水中 K 和 Na 的含量差异不明显。

(2)在迁移系数方面,Na 由于其活泼性强,迁移系数显著高于 K、Ca 和 Mg。各主量元素迁移能力的强弱为 Na>Ca>Mg>K。且各元素迁移系数总体上在夏季最高,这主要受夏季降水较大淋溶作用较强所致。

(3)在元素迁移贡献率上,对土壤 K、Ca、Na、Mg 迁移贡献率最大的因素主要包括降水量、土壤 CO₂ 浓度和土壤温度,这些因素在各土壤点的累积贡献率可达 32.31%。其次为土壤容重和土壤中 K、Ca、Na、Mg 含量,其贡献率在各土壤点累积贡献率均值可达 19.79%。而土壤总孔隙度和土壤充气孔隙度的贡献率较弱,累积贡献率仅 2.19%~8.76%。

参考文献:

[1] 李学垣.土壤化学[M].北京:高等教育出版社,2001:1-3.

[2] 蒋忠诚.岩溶动力系统中的元素迁移[J].地理学报,1999,54(5):439-445.

[3] 楚纯洁,赵景波.西安少陵塬黄土—古土壤序列 S—3 剖面元素迁移及古气候意义[J].土壤学报,2016,53(2):311-321.

[4] 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,1997,16(4):24-32.

[5] 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,2000,19(2):123-128.

[6] 李为,刘彦,余龙江,等.桂林岩溶试验场不同地貌部位主要元素迁移特征及与植物蒸腾作用的相关性[J].华中农业大学学报,2007,26(1):55-58.

[7] 李为,刘彦,吴耿,等.桂林毛村不同地质背景主要元素迁移特征及与植物蒸腾作用的相关性[J].土壤,2007,39(5):746-752.

[8] Tatár E, Mihucz V G, Zámbo L, 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.

[9] Tatár E, Mihucz V G, Tompa K, et al. Study of soil leachates in doline above the Béke Cave, Hungary [J]. Geoderma, 2004, 120(1/2): 155-164.

[10] 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.

[11] Huang Y, Fairchild I J. Partitioning of Sr²⁺ and Mg²⁺ into calcite under karst—analogue experimental conditions [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2011, 65(1):47-62.

[12] 向晓晶.重庆芙蓉洞洞穴系统元素运移的地球化学过程及其环境意义[D].重庆:西南大学,2011.

[13] 邓艳,蒋忠诚,罗为群,等.不同岩溶生态系统中元素的地球化学迁移特征比较:以广西弄拉和弄岗自然保护区为例[J].中国岩溶,2006,25(2):168-171.

[14] 杨慧,梁建宏,陈家瑞,等.桂林丫吉岩溶试验场不同地貌部位土壤钙元素形态特征[J].资源与生态学报(英文版),2015,6(4):224-229.