

刘秦, 晏浩, 肖维阳, 等. 九寨沟火花海堤坝修复后的水化学与钙华沉积研究[J]. 中国岩溶, 2023, 42(3): 495-508.
DOI: 10.11932/karst20230302

九寨沟火花海堤坝修复后的水化学与钙华沉积研究

刘秦¹, 晏浩², 肖维阳³, 肖瑶⁴, 周率³, 谢瑶¹, 乔雪^{4,5}, 唐亚^{1,5}

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川成都 610065; 2. 南京大学地球科学与工程学院国际同位素效应研究中心, 江苏南京 210023; 3. 九寨沟国家级自然保护区管理局, 四川阿坝藏族羌族自治州 623402; 4. 四川大学新能源与低碳技术研究院, 四川成都 610065; 5. 四川大学水力学与山区河流开发保护国家重点实验室, 四川成都 610065)

摘要: 钙华的主要成分是以方解石为主的碳酸钙(CaCO_3)。2017年九寨沟7.0级地震导致火花海下游钙华堤坝溃堤, 火花海干涸。火花海上下游的钙华堤坝和内部的钙华丘暴露在空气中, 因物理与化学风化作用, 钙华堤坝持续坍塌; 虽然在有水的情况下, 钙华也可能受到侵蚀, 但因地表水会不断析出新的钙华, 使钙华景观不断地进行“自我修复”。火花海钙华堤坝决口修复后, 对其开展相关监测, 结果表明: (1) 地表水的方解石饱和指数大于0, 表明地表水倾向于析出 CaCO_3 , 利于涵养现有钙华堤坝; (2) 堤坝表面上有新的钙华沉积: 基于碳氧同位素、矿物和元素分析, 新沉积的钙华可能主要来自地表水; (3) 新沉积钙华的成分受流域水土流失的一定影响; (4) 与天然堤坝上原有的钙华相比, 修复堤坝上新沉积的钙华在物理结构、痕量元素组成和有机质含量上具有一定差异, 且细菌多样性相对较低, 这主要是由于修复堤坝上植被以自然恢复为主, 植被和钙华中微生物的自然恢复是一个缓慢的过程。相关水化学和钙华监测应持续开展, 以更好掌握钙华堤坝的未来演变趋势。

关键词: 钙华景观; 矿物组成; 微生物; 有机质; 碳氧同位素

中图分类号: P512.2; P641.134 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-4810(2023)03-0495-14

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

钙华是富含 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的地下水出露于地表后, 由于 CO_2 逸出而形成的大孔隙次生 CaCO_3 , 常胶结有生物及其碎屑物^[1-2]。若生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的 CO_2 来自地球深部, 生成的钙华为内生钙华, 如黄龙的钙华^[3]; 而表生钙华起因于大气、土壤和植被的 CO_2 对碳酸盐的溶解和再沉积, 如九寨沟的钙华^[4-5]。钙华的 CaCO_3 主要是以方解石的形式存在, 少量为文石。

大规模的钙华沉积可形成壮丽的钙华景观, 如钙华湖泊、钙华瀑布、钙华滩流以及钙华台地/池等。Ford等^[6-7]总结了世界各地的钙华景观, 其中不少被列为自然保护区、旅游景区, 如克罗地亚普利特维采湖、土耳其棉花堡、意大利托斯卡纳的菲利波、伊朗马赞德兰省的阶梯泉、美国黄石公园的猛犸温泉以及我国九寨沟、黄龙、白水台、黄果树瀑布等, 其中有些是世界自然遗产地。

世界自然遗产地九寨沟的突出普遍价值是自然美学价值, 钙华景观是九寨沟美学价值的重要组成。

资助项目: 四川省灾后重建遗产保护恢复专项(5132202019000128, 5132202020000046); 四川省科技厅国际科技合作项目(2020YFH0023)

第一作者简介: 刘秦(1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生态学。E-mail: lqin.1998@foxmail.com。

通信作者: 乔雪(1984—), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为环境生态学。E-mail: qiao.xue@scu.edu.cn。

收稿日期: 2022-06-13

九寨沟钙华景观分布于喀斯特高山峡谷的底部,总长 25 km,面积约 2.4 km²[8]。近 100 年来,影响九寨沟钙华景观的主要人类活动和地质事件包括:高强度鸦片种植(1930—1950 年)、森林采伐(1966—1978 年)、农牧活动(1980—1998 年)、泥石流治理工程(1986—1997 年)、高强度旅游活动(2005—2017 年)、九寨沟地震(2017 年)、灾后重建(2017—2021 年)、大气污染等[9-10]。

2017 年 8 月 8 日,九寨沟发生 7.0 级地震,导致火花海下游的亚纳措堤坝溃决(堤坝总长约 400 m;决口长约 40 m、宽约 12 m、高约 15 m),面积 3.6 hm² 的火花海几乎完全干涸,仅在湖底保留一条溪流(图 1a)。震后一年多的监测发现,由于缺少富含 Ca(HCO₃)₂ 的地表水涵养,火花海上下游和内部钙华堤坝及钙华丘的物理与化学风化加剧而出现持续坍塌。在国家相关部门及联合国教科文组织世界遗产中心和世界自然保护联盟的支持下(IUCN Technical Review of the Yanacuo Geological Disaster Treatment

Project, 2019),管理机构对堤坝决口进行了修复。

决口堤坝修复由三个部分组成:修复决口并加固整个钙华堤坝、钙华微地形与坝顶水形设计、坝顶及周边的植被恢复[11]。堤坝决口处的修复材料主要采用改性糯米灰浆、当地山体塌方石块、坍塌的钙华块。改性糯米灰浆主要成分包括糯米浆(0.6~0.64 份)、石灰(CaO, 0.29 份)、石膏(CaSO₄, 1.19 份)和改性剂[12-13]。修复中改性糯米灰浆的工作原理为:糯米浆经糊化作用后,支链淀粉打开,与水分子结合形成胶体;CaO 与水发生消化反应并生成 Ca(OH)₂,同时释放热量,其产物与空气中的 CO₂ 发生碳化反应生成 CaCO₃[12];糯米灰浆中的支链淀粉作为 CaCO₃ 沉积时的生物模板,能调控晶体大小以及形貌;与从水中自然沉积的钙华相比,以糯米灰浆中的支链淀粉为模板生成的碳酸钙颗粒的晶体尺寸小、形状规则[14]。改性糯米灰浆与钙华颗粒具有较好的相容性,可改善钙华颗粒的原生孔隙结构,碳酸钙作为糯米灰浆的最终产物,促进钙华的自然生长,能够实现生态修复目的[12-13]。

钙华以 CaCO₃ 为主要成分,呈疏松、多孔形态,它暴露在空气中会自然风化,地表水对钙华有物理侵蚀。富含 Ca(HCO₃)₂ 的水和从水中析出新的钙华对钙华堤坝具有一定养护和“自我修复”作用[7, 15]。因此,本研究监测了火花海地表水、修复堤坝和天然堤坝上的钙华,以回答三个问题:①地震后的火花海地表水化学是否有助于涵养钙华堤坝和析出新的钙华?改性糯米灰浆堤坝是否对火花海下游地表水造成显著影响?②修复堤坝上是否有新的钙华生成?新沉积的钙华主要特征如何?其主要来源是水体还是改性糯米灰浆?③天然钙华堤坝上的老钙华(简称天然堤坝钙华)与修复堤坝上新沉积的钙华(简称修复堤坝钙华)是否存在差异?本次研究结果可为九寨沟和其它钙华地区的保护与修复提供数据支撑。



图 1 (a)地震破坏的火花海;(b)决口堤坝修复后的火花海;(c)修复堤坝全景图以及钙华和水样的采集点;(d-f)火花海堤坝上钙华样品采集点

N-修复堤坝上新沉积的钙华;O-天然堤坝上的老钙华

Fig. 1 (a) Huohua Lake damaged by the earthquake; (b) Huohua Lake after the dam restoration; (c) Restored dam and sampling sites for tufa and surface water; (d-f) Huohua Lake dam tufa sampling sites on the

N. newly deposited tufa on the restored dam, O. old tufa on the natural dam

1 材料与方法

本研究所有采集的样品及其分析指标信息汇总于表 1。

1.1 地表水化学

火花海溃坝三年后于 2020 年 9 月恢复对游客开

表 1 钙华、改性糯米灰浆和地表水的样品信息及分析指标

Table 1 Analysis items of tufa, modified glutinous rice mortar, and surface water samples

样品类型及编号	SEM	XRD	无机元素*	有机质	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	细菌
决口堤坝上新沉积的钙华\$							
N-1	√	√	√	√	√	√	√
N-2	√	√	√	√	√	√	√
N-3					√	√	√
N-4	√	√	√	√	√	√	
N-5	√	√	√	√	√	√	
N-6~N-16					√	√	
天然堤坝上沉积的老钙华							
O-1	√	√	√	√	√	√	√
O-2	√	√	√	√	√	√	√
O-3					√	√	√
地表水样品#							
W-1~W-5					√		
堤坝修复材料							
改性糯米灰浆	√	√	√		√	√	

注: @√ —样品测试项; *无机元素分析包括Ca、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Fe、Sr、Ba; \$A型包括N-1、N-2、N-10、N-11; B型包括N-3~N-9、N-12; #每月在火花海两点监测一次 pH、温度、电导率、浊度、离子、Sic等。
Note: @√ —sample test item; *Inorganic element analysis includes Ca、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Fe、Sr、Ba; \$A type includes N-1、N-2、N-10、N-11; B type includes N-3~N-9、N-12; #Monitor pH, temperature, conductivity, turbidity, ion, Sic, etc. at two sites of Huohua Lake once every month.

放。本研究监测了堤坝修复后火花海及其上下游的地表水化学,并与地震前和修复前的地表水化学进行了比较。地震前和修复前的数据来自已经发表的数据和参考文献^[16-20]。

火花海堤坝修复后的监测开展于 2020 年 9 月至 2021 年 9 月,每月一次。火花海堤坝上有 2 个监测点,火花海上下游各 1 个监测点(图 1b)。监测指标包括 pH、电导率、温度、碱度、浊度、DO、阴阳离子、溶解性有机碳(DOC)和方解石饱和指数(SI_c)。pH、电导率和温度由德国 WTW 公司 Multi 3420 型便携式多参数水质仪现场测定。碱度由 Hach 总碱度数字滴定仪测定。采用 BH2-PTH 090CN 浊度计现场监测浊度 1 次/月,采用浊度传感器(CS7800D, Clean)在犀牛海(火花海上游 1.9 km)在线监测浊度,取小时平均值。经过 0.45 μm 滤膜(津腾, PTFE)的滤膜过滤后,地表水样品保存在 50 mL 塑料瓶中;采用离子色谱仪(瑞士万通 IC-883)分析 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NO₂⁻、PO₄³⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、Na⁺、K⁺ 的浓度。40 mL 水样经过滤(0.45 μm, PTFE)后保存于棕色玻璃瓶中,并加 500 μL 浓度为 2 mol·L⁻¹ 的盐酸,最后使用 Elementer TOC 总有机碳分析仪分析 DOC 浓度。火

花海堤坝及上下游水化学数据通过 SPSS 方差分析其显著性差异。采用 Phreeqc 软件^[21],通过 pH、电导率、温度、碱度和阴阳离子浓度计算了 SI_c。当 SI_c>0,水相对方解石过饱和,方解石会沉积;当 SI_c<0,水对方解石具有侵蚀性,可能会发生方解石溶解;当 SI_c=0,则达到平衡^[22]。

1.2 修复堤坝上新沉积的钙华

1.2.1 钙华的物理结构、化学组成和细菌群落

本研究分析了钙华的物理结构、矿物组成、微生物群落组成、有机质及部分元素含量。2021 年 4 月是枯水期,堤坝上无径流,在堤坝修复段的 7 个点共采集了 12 个样品(图 1c、e、f)。根据颜色、形态及质地将 12 个样品分为两种类型(图 2)。第一种为 A 型,沉积厚度较薄,黄色,由砂状的钙华颗粒构成,并且有一定的硬度(样品编号为 N-1、N-2、N-10、N-11)。第二种为 B 型,表面有一层较薄的钙华层,黄色,内部钙华由白色奶粉糊状组成的块状,捏搓容易散开成粉质,质地较细腻(样品编号为 N-3~N-9、N-12)。

本研究选择修复堤坝钙华样品 A 型和 B 型各两个进行 SEM(扫描电子显微镜, Hitachi REGULUS

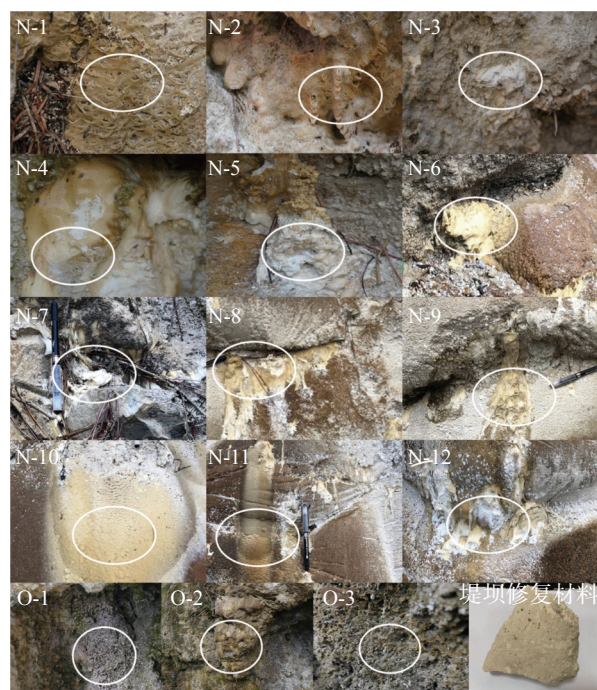


图2 修复堤坝上的钙华与改性糯米灰浆样品

N-修复堤坝上新沉积的钙华, O-天然堤坝上的老钙华; A 型包括

N-1、N-2、N-10、N-11; B 型包括 N-3~N-9、N-12

Fig. 2 Samples of tufa and modified glutinous rice mortar

N, newly deposited tufa on the restored dam, O, old tufa on the natural dam;

Type A includes N-1, N-2, N-10, and N-11;

Type B includes N-3~N-9 and N-12

8230)、XRD(X 射线衍射仪, 浩元 DX2700)、无机元素、有机质分析(表 1)。通过 XRD 分析矿物组成, SEM 观测方解石晶体微观形貌和藻类参与情况; 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(PerkinElmer AvioTM 200)分析 Ca、Mg、Al、Si、P、S、K、Fe、Ba 含量, 采用电感耦合等离子体质谱仪(PerkinElmer NexION 2000)分析 Sr 含量; 采用重铬酸钾外加热法(容量法)测定有机碳含量, 有机质和有机碳转换系数为 1.724, 每个样品取三个平行样^[23]。由于 B 型钙华表面黄色钙华层薄, 在保护钙华景观的前提下, 无法大量采集黄色钙华层, 故 XRD、无机元素和有机质含量仅分析了 B 型白色粉质状部分, 对黄色钙华进行了 SEM 分析。

本研究分析了钙华样品的细菌群落(表 1), 每个样品三个重复样。采用 Illumina 测序技术的扩增子测序, 根据测序区域, 对样本的 16S rRNA 基因 V4-V5 区域进行 PCR 扩增, 扩增引物序列如下: 515F(5'-GTGYCAGCMGCCG CGGTAA-3')和 926R(5'-CCGYCAATTYMTTTRAGTTT-3')。尝试提取真菌

发现, 很难在钙华这种特殊材料中提取到真菌 DNA, 且国内外大量研究表明了细菌在钙华沉积中的重要性^[24-26], 因此本研究仅分析了细菌群落组成, 采集的样本测序原始数据已上传至 NCBI(<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>), 序列号为 PRJNA940703。

1.2.2 碳、氧稳定同位素组成

为了解改性糯米灰浆对修复堤坝钙华的 CaCO_3 是否有显著贡献, 本研究比较了改性糯米灰浆、修复堤坝钙华、天然堤坝钙华(采样情况见 1.2.3.)、地表水的碳氧同位素($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)和 Mg/Ca、微量元素含量。堤坝修复材料取自火花海缺口修复养护后的坝体。同位素测定的部分固体样品于美国 Beta 实验室稳定同位素比例质谱仪 IRMS 进行测定(Gasbench II & Thermo Fisher Delta V advantage IRMS), 所有地表水样和部分固体样品送南京大学采用 MAT 252 和 MAT 253 进行测定, 测试方法为 Gasbench II 与 IRMS (Thermo Fisher Delta V plus) 联用的连续流进样模式。本文的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值均是相对于 VPDB 国际标准, 分析精度为 $\pm 0.1\text{‰}$ 。

1.2.3 天然堤坝钙华和修复堤坝钙华的理化和生物特性差异

为了解天然形成堤坝上的天然钙华与生态修复堤坝上新沉积的钙华是否存在差异, 在天然堤坝和修复堤坝上采集了钙华样品(图 1, 图 2)。其中, 天然堤坝钙华样品共 3 个, 编号为 O-1~O-3。我们从物理结构、矿物组成、元素含量、有机质、微生物群落组成等方面对天然堤坝与修复堤坝上的钙华进行了比较, 并初步分析了差异的原因。

2 结果与分析

2.1 地表水化学

表 2 显示, 火花海修复后地表水 SIc 值为 0.77 ± 0.11 (平均值 $\pm$ 标准偏差, 下同), 表明地表水总体倾向于析出钙华。水体为碱性, pH 为 8.40 ± 0.11 , 碱度为 $150 \pm 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 电导率为 $348 \pm 5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。浓度最高的阴离子为 HCO_3^- ($183 \pm 13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 SO_4^{2-} ($28.21 \pm 3.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 浓度最高的阳离子为 Ca^{2+} ($60.2 \pm 7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 Mg^{2+} ($13.57 \pm 1.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。养分 NO_3^- 和 NH_4^+ 的浓度分别为 $2.06 \pm 1.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.07 ± 0.16

表 2 2020 年 9 月–2021 年 9 月火花海堤坝上两个监测点的水化学*

Table 2 Water chemistry at two sites on the restored dam of Huohua Lake from September 2020 to September 2021*

	单位	平均值	最小值	中值	最大值	标准差	样品数/n
pH	无量纲	8.40	8.27	8.38	8.72	0.11	24
温度	℃	10.96	4.30	11.45	17.40	4.16	24
电导率	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	348.00	338.00	348.00	360.00	5.00	24
碱度	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	150.00	129.00	150.00	174.00	10.00	24
浊度\$	NTU	1.66	0.01	0.89	8.46	2.32	24
浊度&	NTU	41.40	0.90	8.12	161.41	51.51	318
DOC	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.18	0.80	1.11	2.05	0.28	24
DO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8.87	7.51	8.67	10.50	0.97	24
Si_c	无量纲	0.77	0.52	0.79	0.94	0.11	24
HCO_3^-	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	183.77	157.38	183.00	212.28	12.55	24
SO_4^{2-}	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	28.21	16.38	28.44	32.56	3.37	24
NO_3^-	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.82	0.98	1.84	2.89	0.33	24
NO_2^-	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	24
Cl^-	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.64	0.39	0.65	1.34	0.19	24
PO_4^{3-}	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.01	0.00	0.00	0.12	0.02	24
Ca^{2+}	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	60.18	49.10	58.36	73.98	6.97	24
Mg^{2+}	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	13.57	8.65	14.03	15.89	1.96	24
Na^+	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.89	0.92	1.71	2.97	0.66	24
K^+	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.00	0.36	0.80	2.78	0.64	24
NH_4^+	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.07	0.00	0.00	0.55	0.16	24

注：*因新冠疫情，2021年2月未能进行监测；\$为火花海每月一次的监测，&为上游犀牛海的在线监测日均值。

Note: *Due to COVID-19 pandemic, there is no monitoring data in February, 2021;\$ is the monitoring data in Huohua lake once per month, & indicates daily mean value of online monitoring for the upstream of Xiniu Sea.

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， PO_4^{3-} 浓度为 $0.01\pm 0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。DOC 浓度为 $1.18\pm 0.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在火花海每月监测一次的浊度为 $0.01\sim 8.46 \text{ NTU}$ ，上游犀牛海在线监测的浊度日均值为 $0.9\sim 161.4 \text{ NTU}$ 。其它指标的监测值见表 2。

从图 3 可看出，火花海上游到下游， Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 DOC 无显著变化 ($P>0.05$)；但 pH、碱度和 Si_c 下游的值显著低于上游的值，这是因为堤坝及瀑布的水层薄，有利于 CO_2 逃逸和 CaCO_3 沉积。

2.2 钙华和修复材料的特征

2.2.1 矿物相和化学组成

天然堤坝钙华与修复堤坝钙华在矿物组成和部分元素含量上类似，但两者与改性糯米灰浆材料的对应值具有显著差异(图 4, 表 3)。修复堤坝与天然堤坝的钙华主要成分均为方解石(CaCO_3)；修复堤坝 A 型钙华中还有石英(SiO_2)，反映出水土流失对

钙华沉积的影响。而改性糯米灰浆的矿物成分主要有方解石和二水石膏($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。天然堤坝钙华、修复堤坝钙华、改性糯米灰浆中都是 Ca 含量最高(26.6%~36.4%)，其次为 Mg 和 Si，而改性糯米灰浆中 Mg、Fe、K、S、P 元素含量、Mg/Ca 明显高于钙华样品的对应值。天然堤坝钙华的 Sr 含量最低(均值 489×10^{-6})，修复堤坝钙华的 Sr 含量与改性糯米灰浆中的均值都高，分别为 $1\,427\pm 75\times 10^{-6}$ 和 $1\,241\times 10^{-6}$ 。修复堤坝 A 型钙华中 Si、Al、Fe、K、S、Ba、P 的含量都高于 B 型钙华的对应值。

天然堤坝上的钙华比修复堤坝上沉积的钙华颜色深，在一定程度上反映了有机质含量的不同。钙华颜色越深，有机质含量越高(图 5)。天然堤坝钙华 O-1、O-2 样品的有机质含量为 4.32%、3.40%，修复堤坝 A 型和 B 型钙华有机质含量分别为 3.21%、1.50% 和 2.62% 和 2.43%。修复堤坝钙华样品中，N-1 样品颜色最深；N-4 和 N-5 样品内部为白色，表面

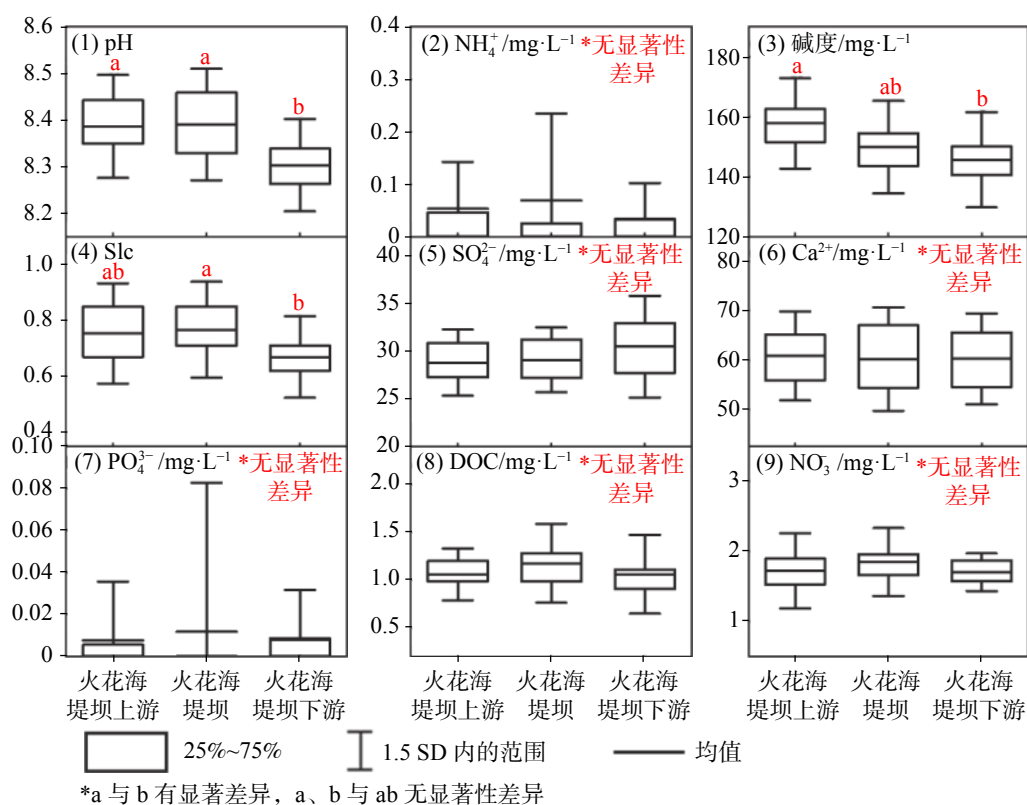


图 3 火花海堤坝及其上下游主要水化学指标变化情况(堤坝上 n=24, 堤坝上下游各 n=12)

Fig. 3 Changes of water chemical indices from upstream to downstream of the restored dam of Huohua Lake. (12, 24, and 12 samples collected at the sites upstream, on, and downstream of the dam, respectively)

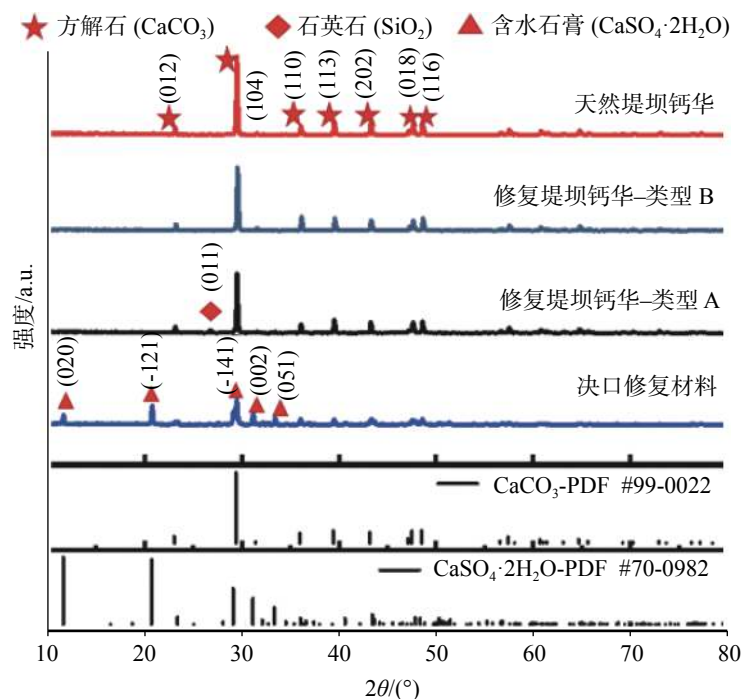


图 4 改性糯米灰浆和钙华样品的矿物组成

Fig. 4 Mineral compositions of modified glutinous rice mortar and tufa

有一层薄的黄色外壳, 这些黄色外壳的有机质含量较高, 这可能是导致 N-4 和 N-5 的有机质含量总体

比 N-2 高的原因。李刚^[23]、刘再华^[27]等的研究也发现有机质含量越高, 钙华的黄棕色越深。

表 3 改性糯米灰浆和钙华样品的无机元素含量
Table 3 Inorganic element content of modified glutinous rice mortar and tufa

元素	单位	改性糯米灰浆	天然堤坝钙华			修复堤坝钙华					
			O-1	O-2	平均值	A型			B型		
						N-1	N-2	平均值	N-4	N-5	平均值
Ca	%	26.6	36.1	36.4	36.3	34.9	35.9	35.4	36.3	36.1	36.2
Mg	%	2.39	0.27	0.47	0.37	0.31	0.51	0.41	0.82	0.68	0.75
Mg/Ca	—	0.090	0.007	0.013	0.010	0.009	0.014	0.012	0.023	0.019	0.021
Si	%	2.03	0.01	0.82	0.42	2.13	1.69	1.91	0.65	0.40	0.52
Al	%	0.38	0.16	0.20	0.18	0.55	0.34	0.44	0.14	0.06	0.10
Fe	%	0.48	0.10	0.09	0.10	0.26	0.19	0.23	0.07	0.03	0.05
K	%	0.22	0.18	0.08	0.13	0.16	0.12	0.14	0.06	0.03	0.05
S	%	6.99	0.14	0.06	0.10	0.17	0.18	0.17	0.08	0.14	0.11
Ba	$\times 10^{-6}$	53.9	28.0	39.2	33.6	71.9	60.5	66.2	46.7	42.4	44.5
Sr	$\times 10^{-6}$	1 241	457	522	489	1 377	1 437	1 407	1 364	1 530	1 447
P	$\times 10^{-6}$	99.1	14.5	58.2	36.4	79.1	45.5	62.3	54.5	36.4	45.5

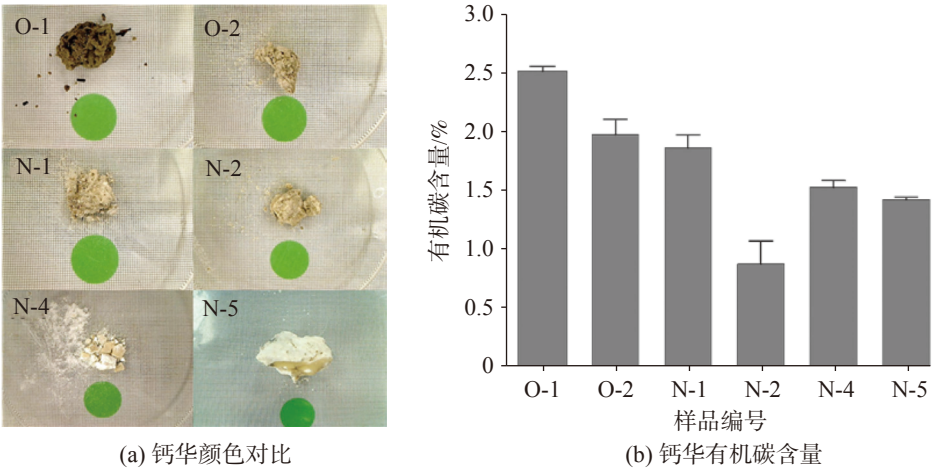


图 5 天然堤坝与修复堤坝的钙华中有机质含量(平均值±标准偏差)
Fig. 5 Organic carbon content in tufa of natural and restored dams (mean ± standard deviation)

2.2.2 微观结构

改性糯米灰浆、天然堤坝钙华和修复堤坝钙华在 SEM 显示的微观结构具有显著差异(图 6)。改性糯米灰浆形成的方解石晶体颗粒多为粒状,多数晶体小于 5 μm ;无硅藻等可见生物体、方解石晶体与其它成分结合较为紧密。天然堤坝钙华结构疏松,方解石晶体无特定形状,晶体之间穿插有硅藻及其碎片,多数方解石晶体与硅藻及其分泌物胶结在一起。修复堤坝钙华最大的特点是藻类少,有很多 >50 μm 方解石晶体。

2.2.3 细菌多样性

与修复堤坝钙华相比,天然堤坝钙华的细菌多

样性较高(表 4)。首先,天然堤坝钙华的 OTUs(1 099 个)远高于修复堤坝上的值(607 个),两种堤坝上都存在的 OTUs 有 514 个;其次,天然堤坝的多样性指数 Chao1、PD、Shannon 和 Simpson 的值均大于修复堤坝的值。

图 7 显示两类优势菌门:变形菌门(*Proteobacteria*, 49.8% vs. 62.7% vs. 70.4%,)和拟杆菌门(*Bacteroidetes*, 26.7% vs. 32.6% vs. 21.0%)丰度在天然堤坝钙华和修复堤坝 A、B 型钙华无显著差异($P>0.05$);天然堤坝钙华中蓝藻门(*Cyanobacteria*)和酸杆菌门(*Acidobacteria*)相对丰度显著高于修复堤坝 A、B 型钙华($P<0.05$)。其余门的丰度在新老钙华中均低于 2%。

在属水平上,修复与天然堤坝的优势菌属的相

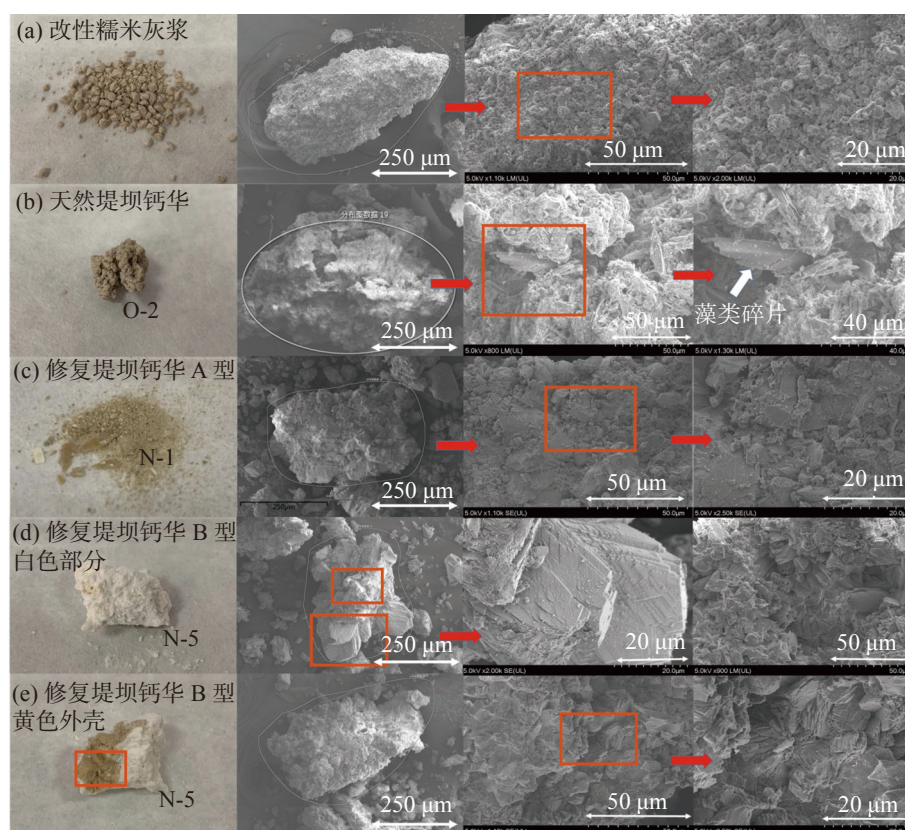


图 6 改性糯米灰浆和钙华的微观结构

Fig. 6 Microstructure of modified glutinous rice mortar and tufa

表 4 天然堤坝和修复堤坝上钙华样品的细菌 OTUs 和多样性指数

Table 4 Bacterial OTUs and diversity indices of tufa samples collected from the natural and restored dams

样品编号	OTUs*	Chao1	PD	Shannon	Simpson
钙华类型A	451	414.5	25.86	3.68	0.92
钙华类型B	427	505.5	32.49	3.78	0.90
天然堤坝钙华	1 099	763.3	45.24	5.09	0.98

注: *A、B型一共有607个OTUs,在天然与修复堤坝都存在的OTUs有514个。

Note: *There are total 607 OTUs in A and B types and 514 OTUs in both natural and restored dams.

对丰度存在较大差异。其中黄杆菌属(*Flavobacterium*)、鞘脂单胞菌属(*Sphingomonas*)、马赛菌属(*Massilia*)丰度在不同类型钙华无明显差异($P>0.05$);修复堤坝A、B型钙华和天然堤坝钙华中 *Ferruginibacter* 菌和短波单胞菌属(*Brevundimonas*)丰度有显著差异($P<0.05$)。

2.3 碳、氧稳定同位素组成

改性糯米灰浆的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值与钙华和地表水中的对应值存在显著差异(图 8)。改性糯米灰浆的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $0.93\text{‰} \sim 2.07\text{‰}$ 。大气成因类钙华主要源于土壤来源 CO_2 的脱气作用,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常较低,在 $-12\text{‰} \sim -2\text{‰}$ 之间。本研究表明,天然堤坝钙华、地

表水中的值分别为 $-0.85\text{‰} \sim -0.32\text{‰}$ 和 $-3.52\text{‰} \sim -2.68\text{‰}$;而修复堤坝钙华 $\delta^{13}\text{C}$ 可能稍受堤坝影响,为 $-2.46\text{‰} \sim -0.71\text{‰}$ 。修复堤坝钙华的 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于天然堤坝钙华和改性糯米灰浆的值之间,三者分别为 $-10.73\text{‰} \sim -7.49\text{‰}$ 、 $-11.3\text{‰} \sim -10.72\text{‰}$ 和 $-5.52\text{‰} \sim -3.92\text{‰}$,且修复堤坝钙华B型的 $\delta^{18}\text{O}$ ($-7.89 \pm 0.28\text{‰}$)略高于A型的值($-9.72 \pm 0.87\text{‰}$)。

3 讨论

3.1 地表水化学与钙华景观涵养

常用方解石饱和度(SI_c)反映地表水是否具有

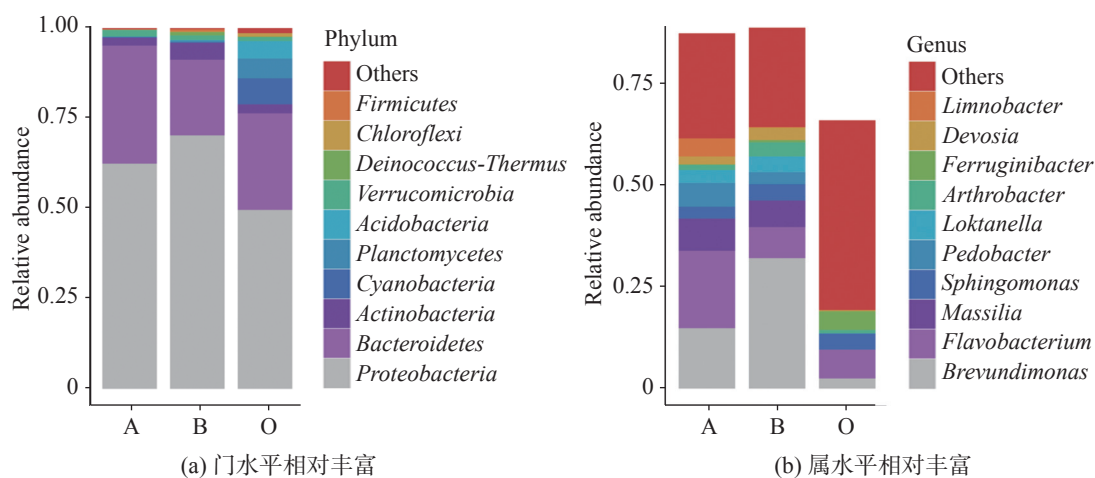


图 7 修复堤坝与天然堤坝的钙华细菌群落组成

A-修复堤坝 A 型钙华; B-修复堤坝 B 型钙华; O-天然堤坝钙华

Fig. 7 Bacterial community compositions of the tufa samples collected from the restored and natural dams

A.type-A samples from the restored dam; B.type-B samples from the restored dam; O.old samples from the natural dam

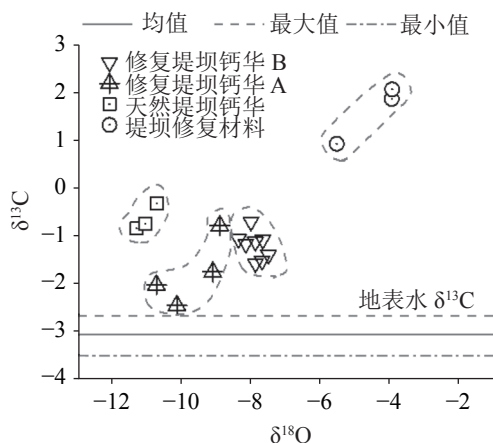


图 8 钙华和地表水的同位素特征

Fig. 8 Isotopic signatures of tufa and surface water

沉积钙华的潜力。当 $\text{SI}_c > 0$ 时, 方解石处于过饱和, 表明地表水有形成钙华的倾向; 当 $\text{SI}_c < 0$, 表明地表水有溶蚀钙华的倾向^[22]。除 SI_c 外, 钙华沉积还受气候、生物作用、水动力效应、其他水化学组分等的影响^[1,6]。 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 和溶解性有机碳(DOC)等对方解石晶体的形成与生长起着抑制作用^[6-7,28-30], 会阻碍方解石生长。因此, 大量快速的钙华沉积常发生在 $\text{Ca}^{2+} > 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 SI_c 为 0.7~1.0 的水体中^[7,31]。

火花海水量的恢复总体上有利于涵养火花海钙华景观。地震导致火花海干涸, 火花海上下游的堤坝、湖泊内部的钙华丘直接暴露在空气中, 且九寨沟的降水呈方解石不饱和、弱酸性^[17], 在弱酸性水冲刷下, 会导致钙华溶蚀^[8,32-33]。在无水和缺水的情况下, 钙华丘表面会沙化、黑化, 使堤坝持续坍塌或表面开

裂脱落。钙华黑化是由于部分钙华成分中含铁、锰元素或有机物发生氧化^[9]。钙华停止生长后生物作用会加剧钙华堆积体的风化和沙化^[34]。火花海蓄水后, 钙华堤坝和钙华丘浸在方解石饱和的地表水中(表 2), 有利于已有钙华的涵养: 一是降低了钙华与空气和降水的直接接触, 从而降低了钙华风化; 二是方解石饱和的地表水会沉积新的钙华, 可在一定程度上修复被物理侵蚀的部分; 三是新沉积的钙华也能不断加固堤坝。

火花海上下游地表水的 pH 和 HCO_3^- 浓度随水流方向逐渐降低(图 3), 这与堤坝处碳酸钙大量沉积有关(图 2)。火花海堤坝处水层薄、流速快, 又是瀑布, 利于水体中 CO_2 的逃逸, 因此 CaCO_3 在此处快速沉积, 其下游地表水的 pH 和 SI_c 下降^[35]。堤坝上下游的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、DOC、 PO_4^{3-} 没有显著差异, 说明大坝材料没有显著增加这些养分或者 CaSO_4 的淋溶。

地震前后, 一些水化学指标有变化。地震前 HCO_3^- 浓度为 $94 \sim 291 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[16-20], 地震后至生态修复前为 $189 \sim 338 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 堤坝修复后为 $157 \sim 212 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 2)。尚不清楚火花海堤坝 HCO_3^- 地震前后变化的原因, 应该是对流域植被遭破坏、水土流失加剧、火花海湖泊水文变化、地下相关矿物被溶出^[18]等的综合反应。地震前 NO_3^- 为 $0.43 \sim 1.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[9,19,36], 修复后为 $1.98 \sim 2.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 2)。DOC 平均值为 $0.8 \sim 2.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 有研究表明, 在 25°C 下, 当 DOC 为 $3.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时方解石沉积被完全抑制; 当 DOC 浓度从 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $1.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 方解石晶体

从 100 μm 降低至 2 μm ^[34]。同时,九寨沟日则和树正沟的湖泊在地震后水的浊度普遍升高^[37](表 2)。这是由于地震导致九寨沟 132.7 km^2 的植被受到破坏^[38],流域内土壤侵蚀强度大幅增加^[39]。在其它地区的研究发现,植被破坏后,对土壤养分吸收作用减低,会增加地表水的 NO_3^- 和 DOC 输入^[40]。 NO_3^- 是植物能够直接吸收的养分,氮养分的升高可能会促进水生植物生长^[41]。DOC 浓度升高会抑制方解石沉积^[29]。浊度升高反映河流泥沙增加,影响钙华的化学与物理组成^[7](图 4, 图 5, 图 6)。

3.2 修复堤坝上新钙华的来源

修复堤坝上有新沉积的钙华(图 2),主要成分是方解石形态的 CaCO_3 (图 4)。从产生位置和外观形态上看,修复堤坝 A 型钙华应该产生于漫过堤坝表面的地表水, B 型中白色钙华部分可能主要来自渗透过堤坝的水(图 1, 图 2)。元素、同位素和有机质数据对这个观点也有一定支撑:

(1) Ca 、 Mg 、 Mg/Ca 在修复堤坝钙华中的值分别为 34.9%~36.3%、0.31%~0.82%、0.009~0.023, 接近天然堤坝钙华中的值(分别为 36.1%~36.4%、0.27~0.47 和 0.007~0.013; 表 3), 远低于改性糯米灰浆中的值(分别为 26.6%、2.39% 和 0.09), 反映出新沉积钙华的 Ca 可能主要来自地表水, 但需要进一步研究 Ca 同位素等才能确定;

(2) 修复堤坝钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-1.39 \pm 0.49 \text{‰}$, 图 8)处于地表水($-3.07 \pm 0.28 \text{‰}$)和天然堤坝钙华 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-0.64 \pm 0.23 \text{‰}$)之间, 远低于糯米灰浆的值(0.93‰~2.07‰), 表明生成的 CaCO_3 的 CO_2 和 HCO_3^- 可能主要来自地表水;

(3) 钙华颜色越深, 有机质和水土流失指示元素含量越高^[42-43](图 5), 天然堤坝和 A 型钙华的颜色和有机质含量都高于 B 型钙华; Si 、 Al 、 Fe 、 K 和 Ba 在 A 型钙华中的含量显著高于 B 型钙华的含量(表 3)。A 型的 $\delta^{18}\text{O}$ 比 B 型的 $\delta^{18}\text{O}$ 更接近天然堤坝钙华的值(图 8)。当水渗透过钙华堤坝时, 有机质、泥沙、生物等颗粒物得到过滤, 导致 B 型钙华内部呈白色; 而 B 型钙华外壳呈黄色, 应该是钙华与瀑布水和空气接触, 获得泥沙、生物质等。

Sr 在改性糯米灰浆和修复堤坝钙华中的值(分别为 1.241×10^{-6} 和 1.377×10^{-6} ~ 1.530×10^{-6})远高于天然堤坝上的值(457×10^{-6} ~ 522×10^{-6})(表 3), 可能反映

了糯米灰浆材料对钙华化学组成有一定影响, 也可能是地质灾害物源等其他因素的影响。岩石是天然水中 Sr 的来源, 沉积岩中含石膏的岩石 Sr 含量最高, 九寨沟地表水中 Sr 含量为 $0.23 \sim 0.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[44]。改性糯米灰浆采用了石膏^[12-13](图 4), Sr 是石膏及其制品中常见的杂质, Sr 含量在石膏岩中比其它重金属元素含量高的多, 含量大多在 1.000×10^{-6} ~ 5.000×10^{-6} ^[44-46]。此外, 已有研究显示方解石沉淀速率较快会导致 Sr 沉积速率增加^[47-49]; 修复堤坝上水层薄, 水动力更强, 能促进水中 CO_2 逃逸和 CaCO_3 的沉积^[1, 3]。因此, 尚无足够证据区分改性糯米灰浆对钙华 Sr 含量的影响程度。

3.3 天然堤坝钙华和修复堤坝钙华的差异

天然堤坝钙华与修复堤坝钙华的最大差异体现在: ①天然堤坝钙华具有更高的细菌多样性, 更深的颜色及高的有机质含量(图 5, 表 4); ②与天然堤坝钙华相比, 修复堤坝上 A 型钙华中反映水土流失的 Si 、 Al 、 K 、 Fe 和 Ba 的含量更高(表 3); ③天然堤坝钙华中具有更多的硅藻等浮游植物, 修复堤坝新沉积 A 型钙华中有少量硅藻碎片, B 型中缺少硅藻等浮游植物(图 6); ④天然堤坝钙华中方解石晶体多为碎屑状, 修复堤坝钙华中拥有较大的方解石晶体($>50 \mu\text{m}$)。以上数据反映, 天然堤坝钙华沉积时间更久, 又由于天然堤坝上季节性干涸和植被好, 水生植物对溶解无机碳的利用增加了溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[5], 因此细菌微生物发育更丰富, 有机质和 $\delta^{13}\text{C}$ 值更高。相反, 修复堤坝上钙华沉积速率较快, 生成的钙华年龄在 2 年以内, 且采样点处多数时间有地表水涵养, 周围植物碎屑物较少, 因此, 修复堤坝钙华的有机质和细菌多样性相对较低, 钙华晶体结构更为致密。

4 结 论

(1) 火花海地表水的 $\text{SI}_c > 0$, 表明地表水倾向于析出 CaCO_3 , 有利于维系和涵养现有钙华堤坝。地震后, 流域植被的破坏和水土流失的加剧对浊度、 NO_3^- 等部分水化学指标有显著影响。在一定程度上, 水体浊度增加会影响钙华成分, DOC 增加会抑制钙华沉积, 也可能有促进生物碳泵作用, 而作为养分的 NO_3^- 增加有利于水生植物生长;

(2)修复后,在修复堤坝的上方多观察到新沉积的黄色砂状钙华,堤坝下方多为白色奶粉糊状的钙华,推测这些新沉积的钙华主要来源于地表水。未来需要进一步研究钙华的Ca同位素能够更好的证明;

(3)修复堤坝新沉积钙华的主要成分与天然堤坝钙华相同都为方解石,但由于地震后水土流失加剧,堤坝顶部黄色到棕色砂状钙华中还含有一定量的泥沙物质。因为植被等沉积环境、钙华年龄等的差异,天然堤坝钙华比修复堤坝钙华的微生物多样性、藻类和有机质含量更高。由此可知,修复堤坝还需要等待进一步的自然恢复。相关水化学和钙华监测应持续开展,以更好掌握钙华堤坝的未来演变趋势。

参考文献

- [1] 李华举,廖长君,姜殿强,姜光辉. 钙华沉积机制的研究现状及展望[J]. *中国岩溶*, 2006, 25(1): 57-62.
LI Huaju, LIAO Changjun, JIANG Dianqiang, JIANG Guanghui. The status quo and prospect of research on travertine precipitation mechanism[J]. *Carsologica Sinica*, 2006, 25(1): 57-62.
- [2] 杨俊义. 九寨沟黄龙地区景观钙华的特征与成因探讨[D]. 成都: 成都理工大学, 2004.
YANG Junyi. Characteristics and formation of the travertine in Jiuzhai-Huanglong Area[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2004.
- [3] 刘再华,袁道先,何师意,曹建华,游省易, W Dreybrodt, U Svensson, K Yoshimura, R Drysdale. 四川黄龙沟景区钙华的起源和形成机理研究[J]. *地球化学*, 2003(1): 1-10.
LIU Zaihua, YUAN Daoxian, HE Shiyi, CAO Jianhua, YOU Shengyi, W.Dreybrodt, U.Svensson, K.Yoshimura, R.Drysdale. Origin and forming mechanisms of travertine at Huanglong Ravine of Sichuan[J]. *Geochimica*, 2003(1): 1-10.
- [4] 晏浩,刘再华,邓贵平,孙海龙,张金流. 四川九寨沟景区钙华起源初探[J]. *中国岩溶*, 2013, 32(1): 15-22.
YAN Hao, LIU Zaihua, DENG Guiping, SUN Hailong, ZHANG Jinliu. Origin of the tufa at Jiuzhaigou scenic spot of Sichuan[J]. *Carsologica Sinica*, 2013, 32(1): 15-22.
- [5] 刘再华. 表生和内生钙华的气候环境指代意义研究进展[J]. *科学通报*, 2014, 59(23): 2229-2239.
LIU Zaihua. Research progress in paleoclimatic interpretations of tufa and travertine[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(23): 2229-2239.
- [6] Ford T D, Pedley H M. A review of tufa and travertine deposits of the world[J]. *Earth-Science Reviews*, 1996, 41(3-4).
- [7] Pentecost A. Travertine[M]. Dordrecht: Springer, 2005.
- [8] 四川省地质矿产勘查开发局区域地质调查队. 九寨沟-黄龙核心景区地质环境调查专题报告[R]. 2006.
Regional Geological Survey Brigade of Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources. Special report on geological environment survey of Jiuzhaigou-Huanglong Core Scenic Spot [R]. 2006.
- [9] 乔雪,肖瑶,杜杰,唐亚,肖维阳,郑歆蕾,张梦. 九寨沟世界自然遗产核心景区钙华景观的研究进展与展望[J]. *地球与环境*, 2022, 50(2): 202-218.
QIAO Xue, XIAO Yao, DU Jie, TANG Ya, XIAO Weiyang, ZHENG Xinlei, ZHANG Meng. Tufa landscapes in the key scenic areas of the Jiuzhaigou Natural World Heritage Site: A critical review and future research needs[J]. *Earth and Environment*, 2022, 50(2): 202-218.
- [10] 乔雪,江丽君,唐亚,熊峰,杜杰,肖维阳. 九寨沟大气氮、磷和硫沉降的通量及水环境意义[J]. *山地学报*, 2014, 32(5): 633-640.
QIAO Xue, JIANG Lijun, TANG Ya, XIONG Feng, DU Jie, XIAO Weiyang. The fluxes and possible aquatic impacts of atmospheric nitrogen, sulfur and phosphorous deposition in Jiuzhaigou[J]. *Mountain Research*, 2014, 32(5): 633-640.
- [11] 谢瑶,杜杰,裴向军,邹瓚,唐亚,王燕,王霞,杨青霞,乔雪. 基于突出普遍价值的世界自然遗产地生态恢复探索: 九寨沟火花海实践[J]. *自然与文化遗产研究*, 2021, 6(6): 107-117.
XIE Yao, DU Jie, PEI Xiangjun, ZOU Zan, TANG Ya, WANG Yan, WANG Xia, YANG Qingxia, QIAO Xue. Ecological rehabilitation of Natural World Heritage based on outstanding universal value: A case study on Jiuzhaigou's Sparkling lake[J]. *Study on Natural and Cultural Heritage*, 2021, 6(6): 107-117.
- [12] 范明明,裴向军,杜杰,肖维阳,周立宏,杨华阳. 改性糯米灰浆的室内研究及在九寨沟钙华地质裂缝修复中的应用[J]. *水文地质工程地质*, 2020, 47(4): 183-190.
FAN Mingming, PEI Xiangjun, DU Jie, XIAO Weiyang, ZHOU Lihong, YANG Huayang. A laboratory study of modified glutinous rice mortar and its application to repair travertine geological cracks in Jiuzhaigou[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2020, 47(4): 183-190.
- [13] 范明明,裴向军,杜杰,肖维阳,周立宏. 改性糯米灰浆基本物理力学特性及微观结构试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(5): 1559-1565.
FAN Mingming, PEI Xiangjun, DU Jie, XIAO Weiyang, ZHOU Lihong. Experimental study on basic physical and mechanical properties and microstructure of modified glutinous rice mortar[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(5): 1559-1565.
- [14] 杨富巍,张秉坚,曾余瑶,潘昌初,贺翔. 传统糯米灰浆科学原理及其现代应用的探索性研究[J]. *故宫博物院院刊*, 2008, 139(5): 105-114, 159.
YANG Fuwei, ZHANG Bingjian, ZENG Yuyao, PAN Changchu, HE Xiang. Exploratory research on the scientific nature and application of traditional sticky rice mortar[J]. *Palace Museum Journal*, 2008, 139(5): 105-114, 159.

- [15] 张金流, 刘再华. 世界遗产—四川黄龙钙华景观研究进展与展望[J]. 地球与环境, 2010, 38: 79-84.
ZHANG Jinliu, LIU Zaihua. Progress and future prospect in research on the travertine landscape at Huanglong, Sichuan—A World's Heritage Site[J]. Earth and Environment, 2010, 38: 79-84.
- [16] Liu Lixia. Factors affecting tufa degradation in Jiuzhaigou National Nature Reserve, Sichuan, China[J]. Water, 2017, 9: 702.
- [17] Qiao Xue, Du Jie, Lugli Stefano, Ren Jinhai, Xiao Weiyang, Chen Pan, Tang Ya. Are climate warming and enhanced atmospheric deposition of sulfur and nitrogen threatening tufa landscapes in Jiuzhaigou National Nature Reserve, Sichuan, China?[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562: 724-731.
- [18] 党政, 任锦海, 安超, 代群威, 董发勤, 邓远明, 杨青霞, 卓曼他. 7.0级地震对九寨沟核心景观和水化学影响[J]. 中国岩溶, 2019, 38(2): 186-192.
DANG Zheng, REN Jinhai, AN Chao, DAI Qunwei, DONG Faqin, DENG Yuanming, YANG Qingxia, ZHUO Manta. Effect of Ms 7.0 earthquake on travertine landscapes and hydrochemistry of Jiuzhaigou core scenic spots[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(2): 186-192.
- [19] 林秀丽. 九寨沟湖泊成因及动态特征研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2002.
LIN Xiuli. Study on the origin and dynamic characteristics of Jiuzhaigou Valley Scenic and Historic Interest Area Lake[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2002.
- [20] 苏君博. 九寨沟水文地球化学特征及对景观演化影响研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2005.
SU Junbo. Hydrogeochemistry and its influence on evolution at Jiuzhaigou Valley[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2005.
- [21] Parkhurst D L, Appelo C A J. "User's guide to phreeqc (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations" US geological survey water-resources investigation report[R]. 1999.
- [22] Stumm W. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters[M]. New York: Wiley, 1995.
- [23] 李刚, 董发勤, 代群威, 党政, 赵玉连. 黄龙钙华有机碳测定方法的对比研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2018, 37(1): 152-160.
LI Gang, DONG Faqin, DAI Qunwei, DANG Zheng, ZHAO Yulian. A comparative study of the method for determining organic carbon of travertine in Huanglong[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2018, 37(1): 152-160.
- [24] Beraldi-Campesi H, Arenas-Abad C, Garcia-Pichel F, Arellano-Aguilar O, Auque L, Vazquez-Urbez M, Sancho C, Osacar C, Ruiz-Velasco S. Benthic bacterial diversity from freshwater tufas of the Iberian Range (Spain)[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2012, 80(2): 363-379.
- [25] DeMott L M, Napieralski S A, Junium C K, Teece M, Scholz C A. Microbially influenced lacustrine carbonates: A comparison of Late Quaternary Lahontan tufa and modern thrombolite from Fayetteville Green Lake, Ny[J]. *Geobiology*, 2020, 18(1): 93-112.
- [26] 董发勤, 代群威, 饶瀚云, 王富东, 赵学钦, 蒋忠诚, 张强, 李博文, Alexander I Malov, Enrico Capezzuoli, Augusto Auler. 黄龙与黄石钙华微生物沉积作用比较研究[J]. 中国岩溶, 2021, 40(2): 264-272.
DONG Faqin, DAI Qunwei, RAO Hanyun, WANG Fudong, ZHAO Xueqin, JIANG Zhongcheng, ZHANG Qiang, LI Bowen, Alexander I. Malov, Enrico Capezzuoli, Augusto Auler. Comparative study on microbial deposition of travertine in Huanglong Scenic Area and Yellowstone National Park[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(2): 264-272.
- [27] Liu Zaihua, Sun Hailong, Lu Baoying, Liu Xiangling, Ye Wenbing, Zeng Cheng. Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction[J]. *Chemical Geology*, 2010, 273(3-4): 258-266.
- [28] Berner R A. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975, 39(4): 489-504.
- [29] Lebron I, Suarez D L. Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25 degrees C and pH >7.5[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(15): 2765-2776.
- [30] Reddy M M. Crystallization of calcium-carbonate in presence of trace concentrations of phosphorus-containing anions: 1. Inhibition by phosphate and glycerophosphate ions at pH 8.8 and 25 °C [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1977, 41(2): 287-295.
- [31] Chen J A, Zhang D D, Wang S J, Xiao T F, Huang R G. Factors controlling tufa deposition in natural waters at waterfall sites[J]. *Sedimentary Geology*, 2004, 166(3-4): 353-366.
- [32] Wang Dongpo, Zhou Ye, Pei Xiangjun, Ouyang Chaojun, Du Jie, Gianvito Scaringi. Dam-break dynamics at Huohua lake following the 2017 M_w 6.5 Jiuzhaigou earthquake in Sichuan, China[J]. *Engineering Geology*, 2021, 289: 106145-106156.
- [33] 周绪伦. 地质环境恶化对九寨沟景观的影响[J]. 中国岩溶, 1998, 17(3): 301-310.
ZHOU Xulun. Influence of geological environmental deterioration on Jiuzhaigou Ravine Landscape[J]. *Carsologica Sinica*, 1998, 17(3): 301-310.
- [34] 党政. 九寨沟核心遗产点震后应急监测及修复可行性研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
DANG Zheng. Study on emergency monitoring and restoration of Jiuzhaigou Core Heritage sites after earthquake[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2019.
- [35] 刘再华, 张美良, 游省易, 李强, 孙海龙, 汪进良, 吴孔运. 碳酸钙沉积溪流中地球化学指标的空间分布和日变化特征: 以云南白水台为例[J]. 地球化学, 2004, 33(3): 269-278.
LIU Zaihua, ZHANG Meiliang, YOU Shengyi, LI Qiang, SUN

- Hailong, WANG Jinliang, WU Kongyun. Spatial and diurnal variations of geochemical indicators in a calcite-precipitating stream: Case study of Baishuitai, Yunnan[J]. *Geochimica*, 2004, 33(3): 269-278.
- [36] 乔雪. 世界自然遗产地九寨沟对区域大气污染的响应研究[D]. 成都: 四川大学, 2012.
- QIAO Xue. The impacts of regional air pollution on the World Natural Heritage site, Jiuzhaigou National Nature Reserve, Southwestern China[D]. Chengdu: Sichuan University, 2012.
- [37] 曹俊, 郑小敏, 宋伟, 刘明, 袁茂珂. 8·8地震后九寨沟景区地质灾害分布及其对九寨沟核心景观影响[J]. *四川地质学报*, 2021, 41(Supp.1): 148-153.
- CAO Jun, ZHENG Xiaomin, SONG Wei, LIU Ming, YUAN Maoke. Distribution of geohazards in the Jiuzhaigou Valley Scenic Spots and its impact on core landscape of scenic spots after Jiuzhaigou earthquake on August 8, 2017[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2021, 41(Supp.1): 148-153.
- [38] 张梦. 山地灾害对四川休闲旅游可持续发展的影响研究[D]. 成都: 四川大学, 2019.
- ZHANG Meng. Research on the impact of mountain disasters on the sustainable development of leisure tourism in Sichuan[D]. Chengdu: Sichuan University, 2019.
- [39] 四川省人民政府. “8·8”九寨沟地震有关情况汇报[R]. 2017.
- [40] Vitousek P M, Gosz J R, Grier C C, Melillo J M, Reiners W A. A comparative analysis of potential nitrification and nitrate mobility in forest ecosystems[J]. *Ecological Monographs*, 1982, 52(2): 155-177.
- [41] Sajdak M, Siwek J P, Wasak-Sek K, Kosmowska A, Stanczyk T, Malek S, Zelazny M, Wozniak G, Jelonekiewicz L, Zelazny M. Stream water chemistry changes in response to deforestation of variable origin (case study from the Carpathians, Southern Poland)[J]. *Catena*, 2021, 202: 105237.
- [42] 杨磊, 代群威, 邓远明, 郭军, 陈玉婷, 王岩. 九-黄景区钙华碳氮磷沉积特征[J]. *化工矿物与加工*, 2022, 51(2): 47-50.
- YANG Lei, DAI Qunwei, DENG Yuanming, GUO Jun, CHEN Yuting, WANG Yan. Sedimentary characteristics of elements-carbon, nitrogen and phosphorus in travertine in Jiu-Huang Scenic Area[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2022, 51(2): 47-50.
- [43] Kano A, Kawai T, Matsuoka J, Ihara T. High-resolution records of rainfall events from clay bands in tufa[J]. *Geology*, 2004, 32(9): 793-796.
- [44] 陈盼. 九寨沟流域水化学分析及N、S来源辨别[D]. 成都: 四川大学, 2013.
- CHEN Pan. Water chemical analysis and identification of N and S sources in Jiuzhaigou Valley[D]. Chengdu: Sichuan University, 2013.
- [45] 孟昊, 刘绍从, 孙书军. 石膏及石膏制品中锶含量测定方法的研究[J]. *无机盐工业*, 2010, 42(1): 60-62.
- MENG Hao, LIU Shaocong, SUN Shujun. Study on determination of strontium content in gypsum and gypsum products[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2010, 42(1): 60-62.
- [46] 许伟生, 姚志健, 韩蔚田. 沉积硬石膏岩中铜、铅、锌、锶、钡的含量特征及其活化、迁移的实验研究[J]. *现代地质*, 1991(1): 79-90.
- XU Weisheng, YAO Zhijian, HAN Weitian. A study of the content characteristic of copper, lead, zinc, strontium and barium in sedimentary anhydrite and their activation and migration[J]. *Geoscience*, 1991(1): 79-90.
- [47] Huang Y M, Fairchild I J. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(1): 47-62.
- [48] Lorens R B. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(4): 553-61.
- [49] 杜磊, 文华国, 罗连超, 董俊玲, 温龙斌, 游雅贤, 王启宇. 陆地热泉钙华: 重建古气候历史信息重要载体[J]. *中国地质*, 2022, 49(3): 802-821.
- DU Lei, WEN Huaguo, LUO Lianchao, DONG Junling, WEN Longbin, YOU Yaxian, WANG Qiyu. Terrestrial hot-spring travertine: An important window into paleoclimate reconstruction[J]. *Geology in China*, 2022, 49(3): 802-821.

Water chemistry and tufa deposition on the restored dam of Huohua Lake in the Jiuzhai Valley

LIU Qin¹, YAN Hao², XIAO Weiyang³, XIAO Yao⁴, ZHOU Lyu³, XIE Yao¹, QIAO Xue^{4,5}, TANG Ya^{1,5}

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China; 2. International Center for Isotope Effects Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China; 3. Jiuzhaigou National Nature Reserve Administration, Aba Tibetan and Qiang Autonomous Prefecture, Sichuan 623402, China; 4. Institute of New Energy and Low-Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China; 5. State Key Laboratory of Hydraulics and Mountain River Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

Abstract In 2017, an Ms 7.0 earthquake breached the tufa dam of Huohua Lake in the Jiuzhai Valley, resulting in the lake drainage. Exposed to the atmosphere, the tufa dam collapsed due to continued physical and chemical weathering. To prevent further collapse, the dam of Huohua Lake was restored by using the modified glutinous rice mortar and local limestone rocks. After the restoration, we monitored the chemical and isotopic compositions of

surface water and tufa to answer the following questions. Does the surface water after the earthquake tend to conserve the tufa dam and precipitate tufa? Does the modified glutinous rice mortar have a significant impact on the surface water in the lower part of Huohua Lake? Does new tufa deposit on the restored dam? What are the characteristics and main sources of newly-deposited tufa? Are there any differences between the old tufa on the natural tufa dam and the newly-formed tufa on the restored dam?

The characteristics of surface water and tufa samples were investigated. First, from September 2020 to September 2021, the surface water of Huohua Lake was monitored once a month. The parameters included pH, conductivity, temperature, alkalinity, turbidity, DO, K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , dissolved organic carbon (DOC), and calcite saturation index (SI_c). We also compared these parameters between the values before and after the earthquake. Second, to examine the physical and chemical characteristics of tufa, we used the scanning electron microscope (SEM) and X-Ray Diffractometer (XRD) for tufa samples and analyzed the elemental compositions (Ca, Mg, Al, Si, P, S, K, Fe and Ba), organic matter, and carbon and oxygen isotopes in the modified glutinous rice mortar, tufa samples, and surface water. Third, the characteristics of microorganisms in the tufa samples were quantified by using the high-throughput sequencing technology.

The SI_c values of surface water after Huohua Lake restoration were 0.77 ± 0.11 , indicating that the surface water tended to precipitate $CaCO_3$. From the upstream to downstream of Huohua Lake, there were no significant changes in Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , DOC, and other water chemistry parameters ($P > 0.05$), indicating that the dam restoration materials had no significant influence on the surface water. The concentrations of HCO_3^- were 94-291 $mg \cdot L^{-1}$ before the earthquake, 189-338 $mg \cdot L^{-1}$ after the earthquake but before the restoration, and 157-212 $mg \cdot L^{-1}$ after the restoration. The concentrations of NO_3^- increased after the earthquake, and the DOC concentrations after the earthquake were 0.8-2.05 $mg \cdot L^{-1}$. At the same time, the lake turbidity generally increased after the earthquake. The changes of these hydrochemical indicators were most likely due to the vegetation damage caused by the earthquake, which further intensified soil erosion. After the dam restoration, newly-deposited tufa was observed on the top of dam, and the brown color generally reflected the high content of organic matter, Si, Al, K, Fe, and Ba from enhanced soil erosion. On the side surface of the repaired dam, tufa was white and contained much lower amount of organic matter compared to that of the tufa collected on the top of dam. The main mineral composition of tufa from both the restored dam and the natural dam is calcite, but was quite different from the modified glutinous rice mortar. The $\delta^{13}C$ values of newly-deposited tufa on the restored dam were between those of surface water and the tufa of natural dam, but were much lower than those of modified glutinous rice mortar. These results suggest that $CaCO_3$ of newly-deposited tufa was likely mainly from surface water. The bacteria biodiversity indices (Chao1, PD, Shannon, and Simpson) were higher in the tufa of natural dam than in the newly-deposited tufa. Compared with the newly-deposited tufa on the top of repaired dam, the old natural tufa was richer in organic matter and more porous.

Our results show that the SI_c values of surface water were larger than zero, indicating that the water tended to precipitate $CaCO_3$ and was beneficial for tufa dam conservation. The newly-formed tufa on the top of dam was likely from surface water according to the mineralogical characteristics, carbon and oxygen isotopes, and elemental compositions. The composition of newly-deposited tufa was affected by soil erosion. The old tufa of natural dam and the new tufa of restored dam showed differences in the physical structure and the trace elemental content. In addition, the organic matter content and the bacterial biodiversity were relatively lower in the new tufa, probably due to the fact that the natural restoration of vegetation and microorganism community may require a relatively longer time. Continuous monitoring is required to better understand the future evolution of the restored dam.

Key words tufa landscape, mineral composition, microorganisms, organic matter, carbon and oxygen isotopes

(编辑 张玲)