

云南白水台钙华景区水的物理化学动态变化研究

游省易¹, 李强², 刘再华³

(1. 中国地质大学研究生院, 湖北 武汉 430074; 2. 广西师范大学生物系, 广西 桂林 541004;
3. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部岩溶动力学开放研究实验室, 广西 桂林 541004)

摘 要:本文采用水化学仪器自动记录、现场测定和取样室内分析等相结合的方法,对云南白水台钙华景区水的物理化学动态变化特征进行了综合研究。结果表明:随着 CaCO_3 的沉积,水中的主要离子 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度、电导逐渐降低;pH 值升高。我们对 1 号泉进行昼夜观测发现:5 月 1 号泉的水温呈周期性变化,周期约为 28 小时,而在 9 月水温保持恒定。对下游(12 号观测点)的动态观测发现水的 pH 值与水温呈反相关关系,在对中游(6 号观测点)的早、中、晚观测得到了同样的结果。最终我们得出结论:1 号泉水温变化可能受补给水源水温动态变化、降雨和地热影响;中下游 pH 值和电导率的变化与碳酸钙的沉积速率、碳酸平衡和藻类作用有关。

关键词:水化学变化;钙华沉积;白水台

中图分类号:P641.12 **文献标识码:**A

对不同岩溶动力系统的研究表明^[1~3],岩溶作用主要受 $\text{CO}_2(\text{g})-\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{CaCO}_3(\text{s})$ 三相不平衡系统控制,同时受外界环境影响,其水化学动态变化规律非常复杂。本文结合野外观测与室内分析,以白水台钙华景区岩溶动力系统为例,对在 CaCO_3 沉积过程中水化学动态变化特征作进一步的研究与探讨。

1 研究区概况

白水台位于云南中甸东南的三坝乡白地村,海拔约为 2380~2600m,由于热水岩溶作用^[4],形成了一层层美丽的钙华台地。

白水台在纬度上处于亚热带地域,但因海拔高度和地势高差很大,垂直气候十分明显。该区主要受西南暖湿气流影响,年降水量为 713mm,年均气温为 7℃。雨季一般从 5 月下旬至 6 月上旬开始,结束于 10 月上旬。

白水台背靠十三角,山体上部为下三叠系腊美组砂岩和下部为上三叠系北衙组灰岩,由于强烈的构造

运动和风化作用,山体岩石破碎,断层和裂隙发育,这为大气降水的入渗和地下水的径流提供了极好的条件。在一近东西向大断裂的导水和一近南北向大断裂的阻隔下,岩溶地下水从海拔约 2610m 的地方以泉的形式出露,主要有 1 号泉和 2 号泉,泉水流出与一条人工渠(1999 年开挖的引水灌溉渠)水混合,流经 5~12 号观测点(图 1 和图 2)。

2 研究方法和结果

2.1 研究方法

本研究主要是沿水流方向选取观测点(见图 1 和图 2),采用水化学仪器自动记录、现场测定和取样室内测试相结合的方法。

使用德国 WTW 公司产 Multiline P3 多参数仪现场测定 1 号泉和 5 号点到 12 号点水的 pH 值,温度和电导率(分辨率分别为 0.01 pH 单位、0.1℃和 $1\mu\text{S}/\text{cm}$),并且自动记录 1 号泉和 12 号点水的 pH 值,温度和电导率在一至二昼夜的动态变化,主要是

基金项目:科技部社会公益研究专项基金项目(2000-164),国家自然科学基金项目(40073026)

作者简介:游省易(1976-),男,2003 年中国地质大学(武汉)硕士研究生毕业。研究方向:水文地球化学。

收稿日期:2002-11-15

了解水的物理化学昼夜动态变化特征。

水样分析采用实验室常规分析方法。

2.2 结果

(1) 不同时间各点水化学组成见表 1、表 2。

(2) 1 号泉和 12 号点的 pH、水温和电导昼夜动态变化曲线如图 3、图 4、图 5、图 6、图 7 所示。

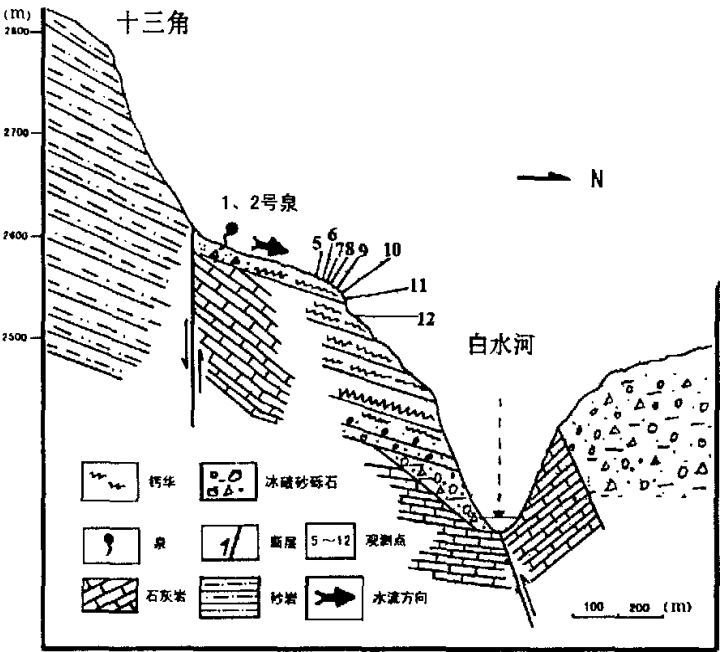


图 1 白水台地质剖面图

Fig.1 The geological profile of Baishuitai

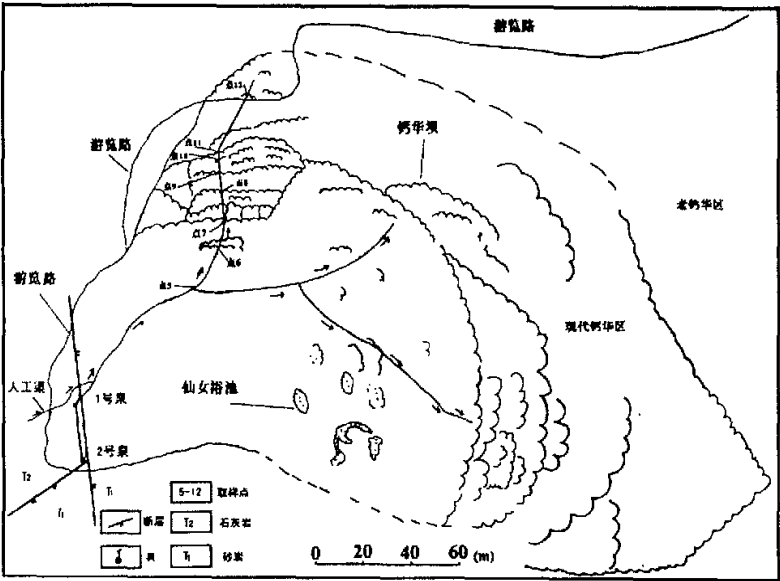


图 2 白水台钙华区平面分布图

Fig.2 The plane map for distribution of Baishuitai tufa area

表 1 白水台钙华景区不同月份水化学特征

Tab. 1 Hydrochemical characteristics of Baishuitai at different sites and months

A									
观测点	时间	pH 值	水温(℃)	电导 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	观测点	时间	pH 值	水温 (℃)	电导 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
1 号泉	2002/5/21	6.78	11.1	989	8 号点	2002/5/21	8.13	16.9	691
	2002/9/1	6.60	10.8	988		2002/9/1	7.93	19.9	827
5 号点	2002/5/21	7.52	13.8	754	9 号点	2002/5/21	8.15	16.4	613
	2002/9/1	7.30	15.4	888		2002/9/1	7.96	20.9	789
6 号点	2002/5/21	7.93	15.3	737	10 号点	2002/5/21	8.16	16.7	604
	2002/9/1	7.65	19.9	865		2002/9/1	7.94	21.2	766
7 号点	2002/5/21	8.11	16.3	691	12 号点	2002/5/21	8.33	18.7	508
	2002/9/1	7.92	19.9	834		2002/9/1	8.01	24.2	621

B										
观测点	取样时间	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/k)	Cl^- (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} mg/l	SIc	P_{CO_2} (Pa)
1 号泉	2002/5/21	1.24	7.56	188.16	28.66	5.21	702.38	25.41	0.14	9120
5 号点	2002/5/21	0.95	6.36	108.21	20.09	5.21	422.11	16.94	0.53	912
6 号点	2002/5/21	0.95	6.27	102.47	21.16	5.21	411.98	18.00	0.90	354
7 号点	2002/5/21	0.92	6.44	95.40	19.82	5.21	386.65	16.94	1.06	194
8 号点	2002/5/21	0.94	6.37	93.64	21.16	4.34	384.96	19.05	1.08	181
9 号点	2002/5/21	0.83	6.05	81.27	19.56	5.21	339.37	16.94	0.96	169
10 号点	2002/5/21	0.96	6.15	77.29	20.63	5.21	334.31	18.00	0.96	154
12 号点	2002/5/21	1.01	6.15	61.84	19.29	4.34	275.21	18.00	0.92	98

注:SIc 为水中方解石的饱和指数($\text{SIc}=\log_{10}IAP/K$,其中 IAP 为离子活度积, K 为平衡常数), P_{CO_2} 水中的 CO_2 分压。

表 2 各观测点早、中、晚水化学组成

Tab. 2 Diurnal changes in hydrochemical characteristics of different observing sites

C				
观测点	取样时间 (2002/9/1)	水温 (℃)	pH	电导 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1 号泉	8:00	10.9	6.83	987
	13:00	10.8	6.60	988
	19:00	10.9	6.75	986
6 号点	8:00	10.7	7.94	884
	13:00	18.0	7.65	865
	19:00	11.6	7.80	880
12 号点	8:00	8.5	8.35	714
	13:00	24.2	8.01	621
	19:00	16.6	8.11	644

D										
观测点	取样时间 (2002/9/1)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/k)	Cl ⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ mg/l	SIc	P _{co2} (Pa)
1 号泉	8:00	1.12	7.79	186.81	30.20	2.61	708.71	29.55	0.19	8128
	13:00	1.10	7.77	187.76	30.48	2.61	719.11	27.27	-0.03	14125
	19:00	1.20	7.68	187.29	29.62	2.61	710.79	30.68	0.11	9772
6 号点	8:00	1.08	7.27	116.64	26.75	2.61	486.33	26.14	0.96	437
	13:00	1.14	7.28	116.64	27.03	3.48	478.02	28.41	0.77	912
	19:00	1.02	7.23	119.01	25.60	2.61	484.25	27.27	0.84	603
12 号点	8:00	1.01	7.27	91.98	26.75	2.61	403.20	27.27	1.16	135
	13:00	1.19	7.31	82.50	24.73	2.61	372.02	27.27	0.97	331
	19:00	1.11	7.33	83.92	25.31	2.61	376.18	28.41	0.98	245

注:SIc 为水中方解石的饱和指数(SIc=log10IAP/K,其中 IAP 为离子活度积,K 为平衡常数),P_{co2}为水中的 CO₂分压。

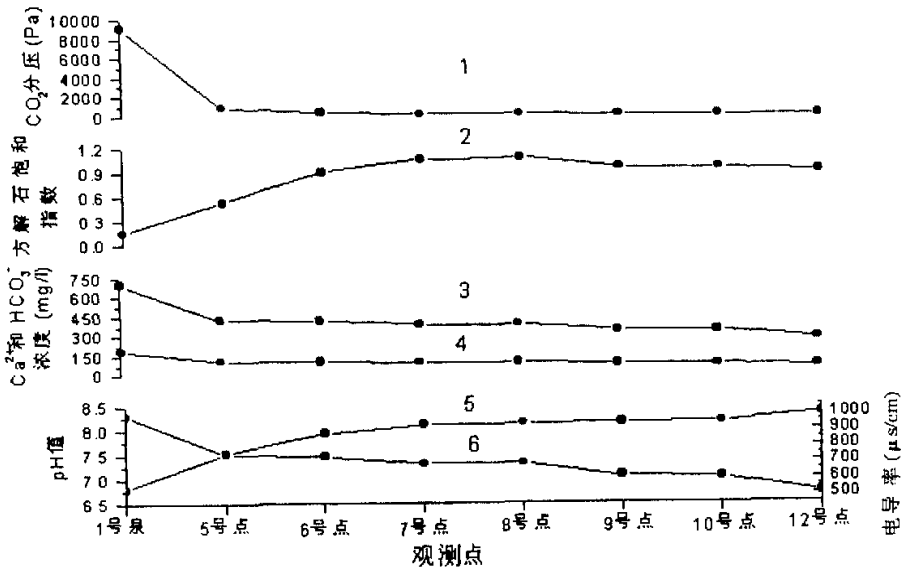


图 3 白水台泉口至下游各观测点水化学参数变化曲线(2002 年 5 月)

Fig. 3 Parameter curve of Hydrochemical variation from Baishuitai downstream to the observing sites

1. 水的 CO₂ 分压的室内计算值;2. 方解石饱和指数的室内计算值;3. HCO₃⁻ 浓度的室内测定值;
4. Ca²⁺ 浓度的室内测定值;5. pH 值现场测定值;6. 电导率的现场测定值

3 结果分析和讨论

3.1 结果分析

3.1.1 水化学的空间变化特征

由表 1 的 A、B 和图 3 可知,水中 CO₂ 分压远高于大气(一般为 30Pa),从而导致其从水中逸出,结果是随着泉水向下流动,水中的 CO₂ 分压逐渐降低。如 5 月份,CO₂ 分压从 1 号泉的 9120Pa 降至 12 号点的 98Pa,pH 值升高,从 6.79 至 8.33;方解石的饱和指数也从 0.14 升至 1.08,达到过饱和,从而发生大量的 CaCO₃ 沉积,致使沿途水中的 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 浓度

降低,分别从 1 号泉的 188.16mg/l 和 702.33mg/l 降至 12 号点的 61.84mg/l 和 275.21mg/l。

3.1.2 水化学的时间变化特征

表 1A 中的数据都是在中午 13 点左右所测。从中可以看出泉水 5 月份的 pH 值和水温都略高于 9 月份,电导变化不大。而 5 到 12 号点的 pH、水温 and 电导相差很大,一致表现为 5 月的 pH 值高于 9 月,而水温和电导比 9 月的低。

表 2 的 C 和 D 为 1 号泉、6 号和 12 号观测点早、中、晚三个时间点的水化学变化特征。除 1 号泉外其它两点早、中、晚的水温受外界气温影响,相差最高可达 15.7℃。三个观测点的 CO₂ 分压中午高,pH 值、饱

和指数偏低。除 1 号泉水中的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度

早晚高,中午偏低,6 号点的 Ca^{2+} 浓度早中相等,晚上略高,12 号点的 Ca^{2+} 浓度早晚高,中午偏低。

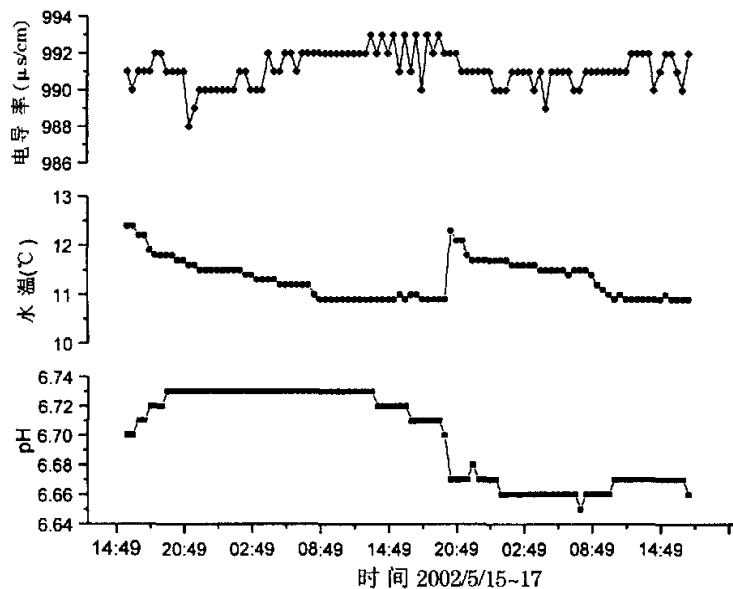


图 4 1 号泉 pH、水温和电导率 48 小时动态变化曲线

Fig. 4 The pH, temperature and specific conductivity change curves in 48 hours at No. 1 Spring

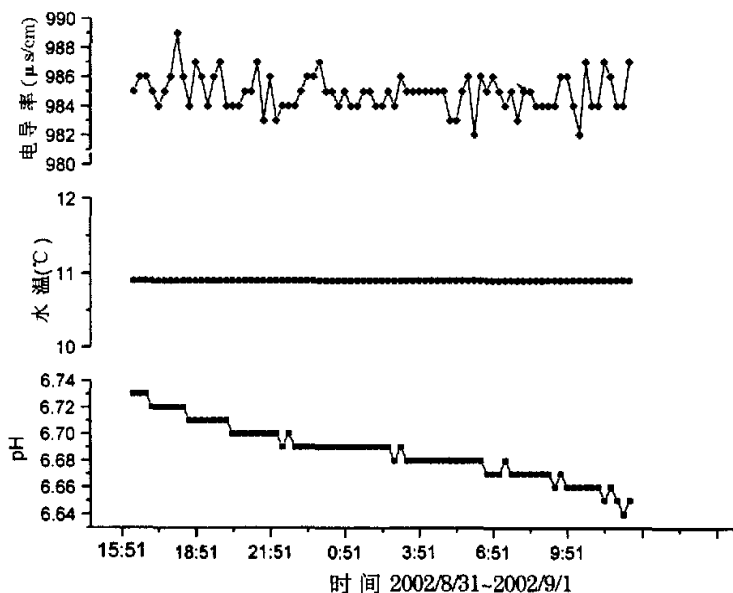


图 5 1 号泉 pH、水温和电导率昼夜动态变化曲线

Fig. 5 The pH, temperature and specific conductivity diurnal change curves at No. 1 Spring

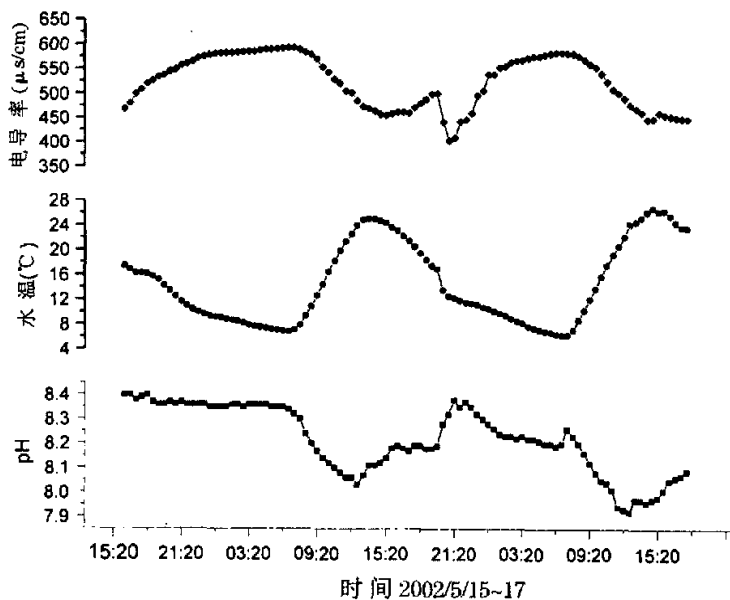


图 6 12 号点 pH、水温和电导率 48 小时动态变化曲线

Fig. 6 The pH, temperature and specific conductivity change curves in 48 hours at No. 12 observing site

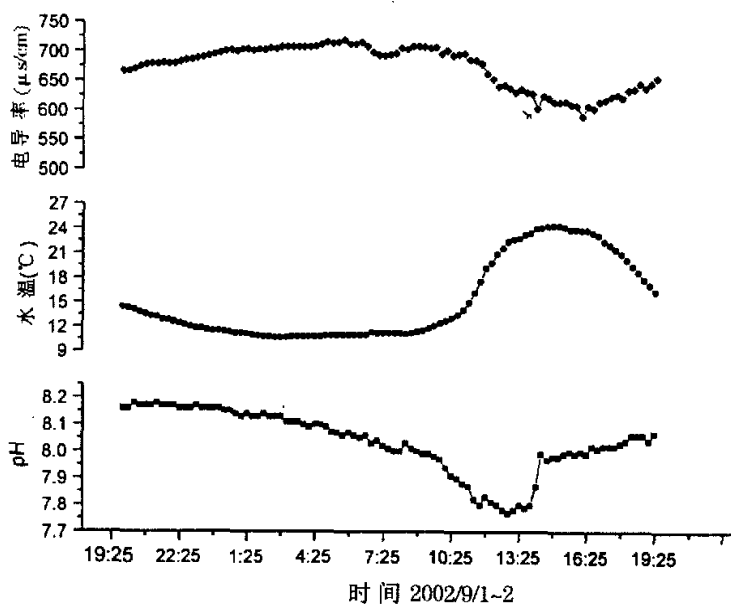


图 7 12 号点 pH、水温和电导率昼夜动态变化曲线

Fig. 7 The pH, temperature and specific conductivity diurnal change curves at No. 12 observing site

从图 6 和图 7 可以看出 12 号点的 pH 值和电导受外界环境影响,呈周期性变化,周期大约为 24 小时,即受外界昼夜温差变化的影响,pH 值和电导与水温成反相关关系,长时间观测更明显(图 6)。图 4 和图 5 反映 1 号泉 48 小时和 24 小时的动态变化。两

次观测中电导都较稳定(5 月变化范围为 988 至 993, 9 月为 982 到 989),pH 值、电导与水温都没有明显的相关关系。5 月,pH 值最低为 6.65,9 月最低为 6.64。这两次观测的水温最高相差达 1.5℃,但 5 月最低温度与 9 月的温度相同(为 10.9℃)。5 月份 1 号泉的水

温呈周期性变化,周期约为28小时,9月份水温在观测时段内保持恒定。

3.2 结果讨论

3.2.1 1号泉水的物理化学变化

刘再华等^[4]研究表明白水台泉群水中 CO_2 主要来源于深部,同时1号泉水的电导、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度相对稳定,说明深部 CO_2 分压是相对稳定的,而对泉水早晚的 SIc 和 P_{CO_2} (见表2D)分析表明泉水在出露前,系统已经开始脱气,降低了水中二氧化碳的分压,使得泉水在早、晚达到过饱和。而在中午时泉水明显具有侵蚀性(SIc 为-0.03)和较高的 P_{CO_2} ,这可能是系统不稳定性造成的,此时的 P_{CO_2} 可能真实反映深部 CO_2 分压。

白水台泉群水的补给来源主要为大气降水入渗^[6]。图4是在5月所测,此时还没有进入雨季,泉水的补给来源主要是雪水(pH 为8.63,水温8.8℃,电导211 $\mu\text{S}/\text{cm}$,所测点的雪水是从源头流经很长一段距离的,水温已与外界气温基本平衡)。而泉水的水温在10.9~12.4℃,这说明泉水受地热的影响或其他水源的影响^[4],使其水温高于补给水水温。从图4可以看出水温有个突变点即:从10.9℃上升到12.3℃,水温在10.9℃持续时间最长,这不可能是补给水受外界气温昼夜变化的响应,因为外界气温的变化不会影响水温突然的上升或下降。9月的观测(见图5)泉水水温保持稳定为10.9℃,此时该地区已经进入雨季,从泉水的流量变化可以看出,泉水的流量明显加大(因没有设水量监测点,所以只能从肉眼观察,两次观测时泉水的流量,相差大约2~3倍)。由于降雨补给量加大,从而覆盖了其它补给水源水温影响泉水水温周期性变化或突变的信息,这时的水温真实反映泉水主要补给水的正常温度(10.9℃),这与5月观测的最低水温是一致的。是否非雨季都有这种现象,有待进一步证实。

3.2.2 中下游(5号到12号观测点)水化学变化

5号到12号观测点的 pH 值都是5月的偏高,而电导、水温、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度都是9月的高(见表1)。之所以这样,一个较大的可能性是由于5到12号观测点是钙华区泉水和人工渠水的混合水,在5月份本区还未进入雨季,降水补给量小,使得测点中渠水所占的比例较小,因而整个测点水量相应也较小,所以其 pH 偏高;而在9月份,该区已进入雨季,降水补给量明显增大,测点中渠水所占的比例也明显增高,导致水的 pH 偏低。此外,雨季降水补给使测点 pH 降低的同时,由于降雨所携带的 CO_2 ,以及夏季生物活动较为强烈,还使得水中 CO_2 含量大增,如6号点的

P_{CO_2} 9月份较5月份最大可高出558Pa,故而形成从5到12号测点9月份 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 含量较5月份高的这种水化学特征。

12号观测点(下游)的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度早晚偏高,中午低,而在6号观测点(中游)除 HCO_3^- 浓度变化与12号观测点相同外, Ca^{2+} 浓度却是早中相同,晚上偏高,但相差不大,这是由于在6号观测点以前的水流区域,虽然水中的碳酸钙已经达到饱和或过饱和,仍然没有明显的钙华沉积,因为只有当溶液达到5~10倍饱和溶液时, CaCO_3 才会沉积^[7,8],因此6号观测点 Ca^{2+} 浓度在三个时段变化不大甚至相同,而 HCO_3^- 浓度受外界气温、光照和生物影响,变化更快。

6号和12号观测点的 P_{CO_2} 相差很大,早上和中午相差分别达到109%和145%(见表2),与之相对应的 pH 值、电导最低。图6和图7也可以看到这种现象:随着水温升高,水的 pH 值和电导降低。产生这些现象的原因有:(1)与碳酸钙的沉积相关。因为碳酸钙的沉积受温度和光照强度的影响^[9~11],随着温度的升高和光照强度的加强,水中的 CO_2 脱气加快,加速了 CaCO_3 的沉积,使水中的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度迅速降低,饱和指数也因离子浓度的降低有所偏低。由于 CaCO_3 的沉积速率加快,产生的 CO_2 也相应的增加,同时由于方解石沉积产生的 CO_2 从晶体表面扩散到水中再到空气中要经历一段时间^[12],而且这是个连续的过程,所以水中的 P_{CO_2} 保持偏高。受碳酸平衡的影响,水的 pH 值下降^[13],由于碳酸平衡产生的 HCO_3^- 远低于 CO_2 脱气消耗的 HCO_3^- ,结果是水中的 HCO_3^- 浓度降低。(2)生物作用的影响。白水台钙华池中生长着多种水藻,藻类进行光合作用消耗水中的 HCO_3^- 或 CO_2 ^[11],加速 CaCO_3 的沉积,但藻类受温度和光照强度的影响也会进行光呼吸释放 CO_2 ^[14],使水中的 P_{CO_2} 升高,同时它们也可能释放有机酸,降低水的 pH 值。具体是那一因素影响了水的 P_{CO_2} 和 pH 值或是两种因素共同的结果,还有待进一步研究。

4 结论

通过对白水台钙华景区水的物理化学变化的观测,我们发现该区岩溶水的物理化学动态变化特点:1号泉水温在不同时期有周期性变化与稳定(10.9℃)之分,这主要是受地热、降雨和不同补给水源的影响。中游(6号观测点)和下游(12号观测点)水的 pH 值的变化与水温的变化呈反相关关系,即随着水温的升

高,pH值和电导率降低。造成这种变化的原因是:(1)随着水温的升高,沉积速率加快,水中释放 CO_2 的量加大,使 P_{CO_2} 升高,影响了碳酸平衡,降低水的pH值,但是沉淀消耗水中的离子远大于与碳酸平衡产生的,因此电导率下降。(2)受水中藻类光呼吸的影响和释放有机酸的结果。

参考文献

- [1] 刘再华,等.土壤中 CO_2 及其对岩溶作用的驱动[J].水文地质工程地质,1998,(4).
- [2] 刘再华,袁道先,等.地热 CO_2 -水-碳酸盐岩系统的地球化学特征及其 CO_2 来源[J].中国科学(D辑),2000a,30(2):209-214.
- [3] 刘再华,袁道先,何师意.不同岩溶动力系统的稳定同位素和地球化学特征及其意义—以我国典型岩溶地区为例[J].地质学报,1997,71(3).
- [4] 刘再华,游省易,李强,等.云南白水台钙华景区的水化学和碳氧同位素特征及其在古环境重建研究中的意义[J].第四纪研究,2002,22(5).
- [5] 戴亚南,等.云南白水台泉华台地旅游业可持续发展浅析[J].中国岩溶,2002,21(3).
- [6] 赵希海,李铁松,和尚礼.中国白水台[M].中国旅游出版社,1998.
- [7] Jacobson R. L and Usdowski E. Geochemical controls on a calcite precipitating spring[J]. Contrib. Mineral. Petrol, 1975, 51: 65-74.
- [8] Dandurand J. L, Gout R., Hoefs J., Menschel G., Schott J. and Usdowski E. Kinetically controlled variation of major components and oxygen isotopes in a calcite-precipitating spring, Chem[J]. Geol, 1982, 36: 299-315.
- [9] Herman and Lorah. CO_2 outgassing and calcite precipitation in falling spring creek, Virginia, U. S. A[J]. Chemical Geology, 62 (1987)251-262.
- [10] G. Lu, C. Zheng, R. J. Donahoe, W. Berry Lyons. Controlling processes in a CaCO_3 precipitating stream in Huanglong Natural Scenic District, Sichuan, China[J]. Journal of Hydrology 230(2000)34-54.
- [11] Martina Merz-Prei?, Robert Riding. Cyanobacterial tufa calcification in two freshwater stream: ambient environment, chemical thresholds and biological process[J]. Sedimentary Geology 126(1999)103-124.
- [12] Dreybrodt. The kinetics of calcite precipitation from thin films of calcareous solutions and the growth of speleothems: Revisited[J]. Chemical Geology, 32(1981)237-245.
- [13] 沈照理,等.水文地球化学基础[M].地质出版社,1993.
- [14] 潘瑞炽,董愚得,等.植物生理学[M].高等教育出版社,1997.

STUDY ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL VARIATIONS OF THE WATER IN BAISHUITAI TUFA SCENIC AREA OF YUNNAN

You Shengyi¹, Li Qiang², Liu Zaihua³

(1. The Graduate School, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Department of Biology, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China;

3. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Science, Karst Dynamics Laboratory, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: A method of combining hydrochemical data logging and in situ observation with measurements of samples is used to study the physical and chemical variations of the water in the Baishuitai tufa scenic area. It is found that the concentration of Ca^{2+} and HCO_3^- , and specific conductivity gradually decrease with CaCO_3 precipitation, but pH value increases. After observing for 48 hours and 24 hours in Spring 1 and water at lower reaches (site No. 12), it is found that the temperature of Spring 1 recurrences in 28 hours in May while it is invariable in September. It is also found that the pH value is related to water temperature at lower reaches (site No. 12), so is that at middle reaches (site No. 6). Therefore it is concluded that the temperature of Spring 1 may be influenced by the temperature of the recharge water, rainfall and that of the geothermal; the changes of pH value of middle reaches and lower reaches is related to the precipitation rates of calcium carbonate, the equilibrium of carbonic acid and biologic process.

Key words: Hydrochemical variation; Travertine deposition; Baishuitai