

文章编号:1001-4810(2013)01-0015-08

四川九寨沟景区钙华起源初探

晏浩¹,刘再华¹,邓贵平²,孙海龙¹,张金流^{1,3}

(1. 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,贵州 贵阳 550002;
2. 九寨沟国家级风景名胜区管理局,四川 九寨沟 623400;3. 合肥学院,安徽 合肥 230601)

摘 要:九寨沟风景区以绝美的景色闻名于世。钙华作为其独特景观的重要构成要素,有着重要的观赏价值和研究价值。为了弄清九寨沟钙华的起源,特别是 CO₂ 的来源,对九寨沟主要水体的水化学和碳氢氧同位素以及现代钙华的碳同位素进行了取样分析。结果发现:(1)九寨沟水体来源于大气降水的补给;(2)水体中碳酸氢根离子和钙离子浓度较低,主要来源于土壤 CO₂ 对碳酸盐岩的溶解;(3)根据碳的来源分类,九寨沟钙华应为大气成因类钙华(或表生钙华);(4)九寨沟珍珠滩钙华与碳酸氢根间较大的碳同位素分馏表明,此处生长的藻类对钙华的形成可能有重要作用。

关键词:钙华起源;碳同位素;水化学;土壤 CO₂;四川九寨沟

中图分类号:P592 **文献标识码:**A

0 引 言

九寨沟风景区以岩溶湖泊和瀑布为特色,集湖、瀑、滩、流、雪峰、彩林于一体,被誉为“童话世界”、“人间仙境”。1992 年,凭借其“极高的科学价值和美学价值”,九寨沟被联合国教科文组织列入世界自然遗产名录。30 多年来九寨沟凭借其绝美的景色、富有成效的管理和不断改善的旅游交通方式使旅游业迅猛发展,极大带动了阿坝藏族羌族自治州经济的腾飞,有力推动了四川旅游业的发展,有效促进了中国旅游品牌的塑造,其已经成为国内外知名的旅游景区^[1]。

九寨沟景区内大量的钙华沉积,形成了众多的钙华堤、钙华滩、钙华瀑布和钙华堰塞湖,这些都是九寨沟独特风景的重要构成要素。因此对九寨沟景区内钙华成因的研究^[2-4],不仅具有重要的学术意义,而且对于有效和科学地保护九寨沟钙华景观,以使其能被可持续利用也是必需的。另一方面,九寨沟的姊

妹景区黄龙钙华的起源以及沉积机理已经有大量的研究报道^[5-7],那么,九寨沟景区与黄龙景区的钙华起源有什么异同?也一直是人们关注的课题。

1 研究区概况

九寨沟自然保护区位于四川省西北部阿坝藏族羌族自治州九寨沟县(原南坪县)隆康乡境内,地理坐标为 32°55′~33°20′N,103°46′~104°50′E,地处青藏高原东南部,是我国第一大地形台阶的坎前转折部位,是青藏高原向四川盆地过渡地带^[8],属于四川盆地外围山地区。地势南高北低,起伏大,南侧尕尔纳峰海拔最高 4 764 m,北侧九寨沟沟口海拔仅 1 996 m,最大相对高度达 2 768 m。位于九寨沟中心的诺日朗保护站(海拔 2 380 m)年平均气温 7.3 °C,最热月(7 月)均温 16.8 °C,最冷月(1 月)均温 -8.7 °C,极端高温 32.6 °C,极端低温 -20.2 °C。年降水量 550~780 mm,集中于 4—10 月,常以暴雨的形式出

基金项目:国家自然科学基金项目(41172232)和中国科学院百人计划项目(2006-067)

第一作者简介:晏浩(1988-),男,博士研究生,主要从事环境地球化学研究。E-mail: yanhaotufa@163.com。

通讯作者:刘再华(1963-),男,研究员,博士生导师。长期从事岩溶作用动力学与全球变化研究。E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn。

收稿日期:2012-11-30

现^[1]。

九寨沟出露地层除少量薄层砂岩、板岩、页岩和含煤地层外,绝大部分为一套古生界泥盆系至中生界三叠系的海相碳酸盐岩地层,这也为九寨沟内钙华沉积提供了物质基础。景区内钙华分布广泛,核心景区钙华面积约 2.4 km²,主要分布在上至芳草海、下至芦苇海的沟谷中。此外,钙华还零星分布于黑角沟、

藏马龙里沟等处。

2 研究方法

本次研究于 2011 年 7 月在九寨沟景区内选取了 9 个水样监测采样点、3 个土壤气体采样点和珍珠滩钙华采样点(图 1)。

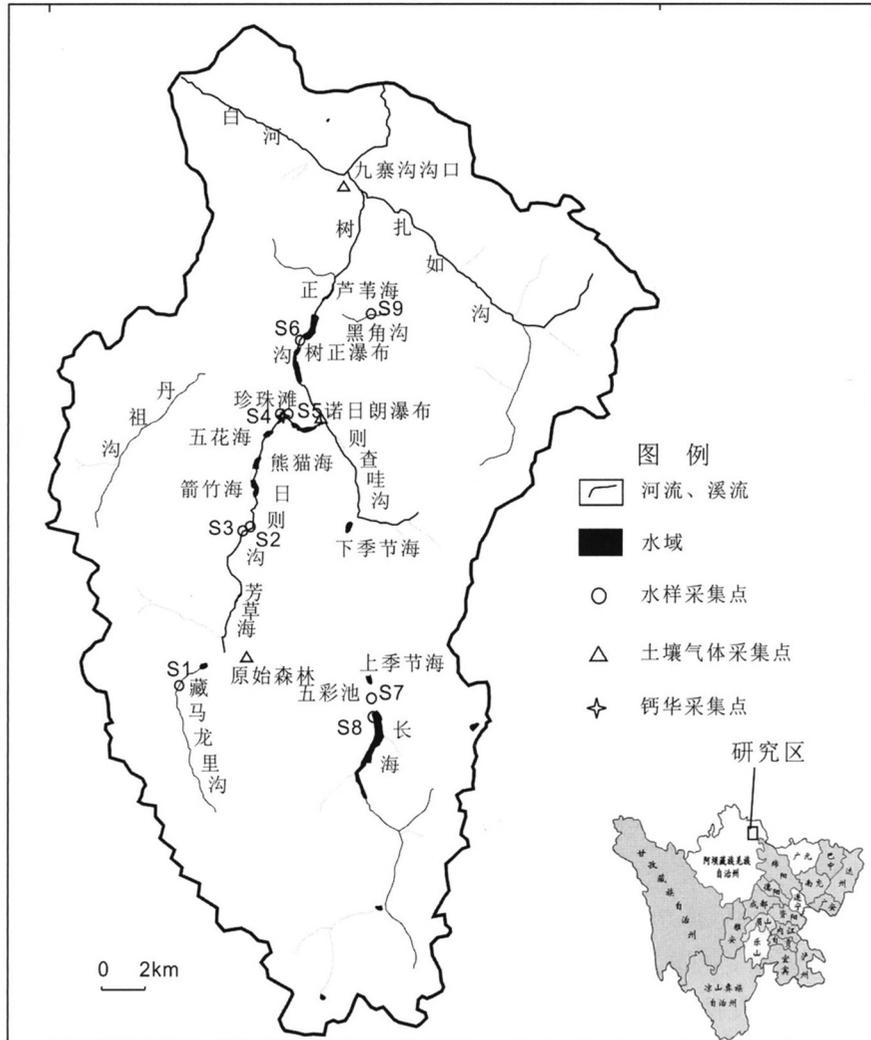


图 1 四川九寨沟景区水系和野外采样点分布图

Fig. 1 Map of drainage and sampling sites at Jiuzhaigou scenic spot in Sichuan

2.1 水化学监测

用德国产 WTW 350i 型便携式多参数水质监测仪测试各监测点水温、pH 值以及电导率,精度分别是 0.1 °C, 0.01 pH 和 1 μs/cm;同时,在现场用德国 Merck 公司产碱度计和硬度计滴定盒滴定水中的 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 浓度,两者的精度分别是 6 mg/L 和 1 mg/L。用于水化学分析的水样带回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测定其

中 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度。

方解石饱和度(SIc)和 CO₂分压(pCO₂)的计算利用 WATSPEC 软件^[9]进行。计算至少需要 9 个参数,它们是水温、pH 值、7 种主要离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻)的浓度。

2.2 水体同位素样品和钙华样品的采集

为了确定九寨沟景区泉水及滩流水的来源,我们在 9 个监测点采集了水样。此外,水体 δ¹³C_{DIC}样品的

采集采用 $\text{BaCl}_2 + \text{NaOH}$ 沉淀法。先把水样装入 500 mL 的容量瓶中,然后加入 10 mL $\text{NaOH}(2\text{N})$ 溶液使 $\text{pH} > 12$,再加入 10 mL 饱和 BaCl_2 ,生成 BaCO_3 沉淀。过量的 BaCl_2 和 NaOH 溶液使水体中的溶解无机碳(DIC)完全沉淀^[10]。研究选取珍珠滩作为钙华样品采集点,并在 3 个不同位置采集钙华,作平行样。

2.3 土壤 CO_2 同位素样品的采集

为了了解土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,我们选择了不同海拔的 3 个点(原始森林、诺日朗和沟口)用真空瓶抽气法采集了 6 个土壤气体样品。

2.4 同位素测试

本研究所有的同位素样品(包括水样、钙华样和土壤 CO_2 样品)测试均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进行。其中, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 采用 MAT 253 进行测定,分析误差分别小于 1 ‰和 0.1 ‰,结果以 VSMOW 为标准表示。碳酸钡、钙华样品和土壤气体的 $\delta^{13}\text{C}$ 分析采用 MAT 252 进行测定,分析误差小于 0.1 ‰,结果以 VPDB 为标准表示。

3 结果与讨论

3.1 九寨沟水体来源

钙华起源的研究涉及到碳、水和钙 3 种物质来源的分析。结合前面“研究区概况”的介绍,可知其钙含量则主要与泥盆系至中生界三叠系的海相碳酸盐岩的溶解有关。而关于九寨沟水的来源,前人已有较多的研究^[11-13]。研究结果表明,九寨沟景区是一个独

立的岩溶水文地质结构单元,大气降水是唯一的补给水源。

尹观等^[11]兼顾不同年份及不同季节,最大限度避开人类活动对岩溶水的影响,得到九寨沟地区的大气降水方程为: $\delta\text{D} = 7.43\delta^{18}\text{O} + 6.59$ ($r = 0.98$);同时,作者还对比了 1986 年 9 月四川地矿局成都水文地质队测定的大气降水方程($\delta\text{D} = 7.86\delta^{18}\text{O} + 15.07$, $r = 0.9997$),认为 1986—1998 的 12 年间,当地的气候条件朝着降水量减少、蒸发量增大的趋势在变化,这也与实际的监测数据相吻合^[14]。王海静等^[15]通过直接采集四川黄龙沟的降水样品,得出黄龙沟的大气降水线为 $\delta\text{D} = 7.64\delta^{18}\text{O} + 6.17$,也与尹观等^[11]得到的大气降水线方程接近。因此本文在讨论时,采用尹观等^[11]中的大气降水线。

本研究选取了 9 个点进行采样分析,结果见表 1,然后将其与已知的九寨沟大气降水线和全球大气降水线进行对比(图 2)。从图 2 中可以看出,本次采集的样品的氢氧同位素几乎都在当地大气降水线附近,表明水体主要来源于大气降水。其中个别点位于降水线下方,可能与地表水蒸发有关。

3.2 九寨沟钙华的起源

钙华是在开放系统中形成的碳酸钙沉积,主要是 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 CO_2 含量较高的地下水出露地表后,由于环境 CO_2 分压减小,导致水中的 CO_2 逸出,从而形成碳酸钙沉积^[16]。钙华按其碳源可以分为两大类^[17-18]:一是在没有深部 CO_2 来源的条件下,在大气环境温度下沉积形成的钙华,称之为大气成因类钙华,又叫表生钙华(tufa);二是在有深部 CO_2 来源的

表 1 四川九寨沟景区部分水体的同位素组成

Tab. 1 Compositions of hydrogen and oxygen isotopes in the water samples at Jiuzhaigou

编号	采样地点	样品类型	$\delta\text{D}/\text{‰}$, VSMOW	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$, VSMOW	$d = \delta\text{D}$ $-8\delta^{18}\text{O}$	采样时间
S1	藏马龙里沟	溪水	-89.47	-12.33	9.20	2011-7-17
S2	日则泉旁地表河	溪水	-89.22	-12.77	12.97	2011-7-17
S3	日则泉	泉水	-85.66	-12.12	11.30	2011-7-17
S4	珍珠滩	溪水	-87.44	-12.44	12.11	2011-7-17
S5	珍珠滩瀑布旁小泉	泉水	-82.57	-12.00	13.46	2011-7-17
S6	树正瀑布	溪水	-85.53	-12.15	11.71	2011-7-17
S7	长海	湖水	-82.31	-11.98	13.51	2011-7-17
S8	五彩池	泉水	-84.81	-12.18	12.67	2011-7-17
S9	黑角泉	泉水	-82.51	-12.08	14.12	2011-7-17

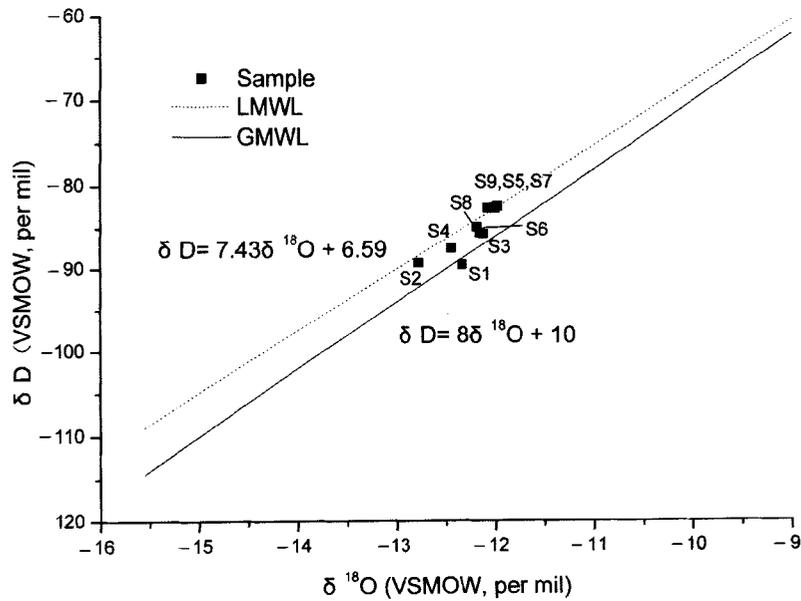


图 2 九寨沟地表水、地下水氢、氧同位素组成与地区大气降水线(LMWL)、全球大气降水线(GMWL)的关系
 Fig. 2 Compositions of hydrogen and oxygen isotopes in surface water and groundwater at Jiuzhaigou and their relationship with local atmospheric precipitation line and global atmospheric precipitation line

条件下,由于 CO₂大量逸出,水中碳酸钙沉积形成的钙华,称之为热成因型钙华,又叫内生钙华(travertine)^[19]。

由表 2 可知,形成九寨沟钙华的水体 HCO₃⁻、Ca²⁺浓度分别在 2.3~3.4 mmol/L 和 50~72 mg/L 之间,其中以日则泉的浓度最高,对应的 SIc 和 pCO₂分别为 -0.59 和 1 899 Pa。这说明由于泉水溶解了大量的 CO₂,导致日则泉水未达到方解石饱和。Pentecost^[20]发现由生物成因 CO₂溶解碳酸盐岩产生的 DIC 浓度通常为 2~5 mmol/L。据刘再华

等^[21]在全国的监测,发现土壤生物成因的 CO₂一般不超过 10 000 Pa, Ca²⁺和 HCO₃⁻含量分别不超过 3 mmol/L(或 120 mg/L)和 5 mmol/L。而九寨沟泉水的离子浓度和 pCO₂刚好落在这个范围,说明九寨沟钙华起源的 CO₂很可能是土壤生物成因的。

要想准确确定九寨沟钙华的起源,只关注水化学是不够的,而碳同位素示踪则是一种较为常用的方法。我们对九寨沟泉水和溪流水中 DIC 的碳同位素做了测定(表 3)。

表 2 四川九寨沟部分水体水化学特征

Tab. 2 Hydrochemical characteristics of the water samples at Jiuzhaigou

编号	采样地点	pH	T /°C	EC /μs/cm, 25°C	Ca ²⁺ /mg/L	HCO ₃ ⁻ /mmol/L	K ⁺ /mg/L	Mg ²⁺ /mg/L	Na ⁺ /mg/L	Cl ⁻ /mg/L	SO ₄ ²⁻ /mg/L	SIc	pCO ₂ /Pa
S1	藏马龙里沟	7.72	6.7	309	62	3.0	0.43	8.06	0.77	0.35	13.97	0.07	278
S2	日则泉旁地表河	8.48	6.9	290	52	2.4	0.30	8.08	0.76	—	14.05	0.66	38
S3	日则泉	6.94	7.1	510	72	3.4	0.68	11.51	1.44	0.75	20.98	-0.59	1 899
S4	珍珠滩	8.36	10.1	356	62	2.8	0.54	10.35	1.06	0.50	17.04	0.71	60
S5	珍珠滩瀑布旁小泉	7.84	6.4	326	70	3.3	0.55	11.65	0.83	0.48	15.45	0.27	229
S6	树正瀑布	8.40	11.9	323	54	2.5	0.50	10.60	1.07	0.50	17.90	0.68	50
S7	长海	8.49	15.0	245	50	2.4	0.58	8.11	0.77	0.36	18.48	0.76	40
S8	五彩池	8.19	6.7	253	50	2.3	0.37	8.42	0.65	0.73	19.28	0.34	72
S9	黑角泉	7.99	8.2	254	50	2.3	0.26	9.14	0.67	0.35	15.14	0.17	116

表 3 四川九寨沟景区部分水体的 DIC 碳同位素组成及计算的开放或封闭系统 CO₂ 气体碳同位素值Tab. 3 Measured compositions of carbon isotope of DIC in the water samples at Jiuzhaigou and the calculated $\delta^{13}\text{C}$ values of CO₂ in open and closed systems

编号	采样地点	T/°C	SIc	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}\%$, VPDB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (假定开放系统) ‰, VPDB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (假定封闭系统) ‰, VPDB
S1	藏马龙里沟	6.7	0.07	-4.88	-14.38	-22.26
S2	日则泉旁地表河	6.9	0.66	-4.95	-14.42	-22.36
S3	日则泉	7.1	-0.59	-3.19	-12.65	-18.84
S4	珍珠滩	10.1	0.71	-2.67	-11.83	-17.49
S5	珍珠滩瀑布旁小泉	6.4	0.27	-7.09	-16.61	-26.70
S6	树正瀑布	11.9	0.68	-3.31	-12.30	-18.61
S7	长海	15.0	0.76	-5.17	-13.87	-22.04
S8	五彩池	6.7	0.34	-6.02	-15.51	-24.53
S9	黑角泉	8.2	0.17	-5.43	-14.77	-23.20

由表 2 可以看出,在所采的水体样品中,日则泉的方解石饱和指数 SIc 小于零,且该点的 $p\text{CO}_2$ 最高。其次是藏马龙里沟和黑角泉,其 SIc 分别为 0.07 和 0.17。由于泉水出露地表时,水体 CO₂ 分压要高于大气,因此 CO₂ 会持续向大气中扩散。在这个扩散过程中,由于较轻的 ¹⁶CO₂ 优先逸出,导致剩余水体 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重^[22-24]。因此,我们仅选择 SIc 接近 0 或小于 0(因此条件下 CO₂ 逸出较弱)的 3 个泉水样品进行讨论。表 3 列出了所采水样的温度、SIc 和 DIC 的稳定碳同位素值。Zhang 等^[25] 通过实验研究了气液两相间的碳同位素交换过程,发现水中 HCO₃⁻ 与气相中 CO₂ 达到碳同位素交换平衡的时间较短,考虑到地下水的渗透和运移时间,因此本研究中,可以假设九寨沟泉水中的 HCO₃⁻ 与 CO₂ 达到碳同位素平衡。根据 Deines 等^[26],达到碳同位素交换平衡时,HCO₃⁻ 与 CO₂ 间的碳同位素分馏值与绝对温度 T 之间存在以下关系:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -4.54 + 1.099 \times 10^6 / T^2 \quad (1)$$

当已知泉水温度和 HCO₃⁻ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值时,则可由上述公式计算出同位素交换平衡时的泉水 CO₂ 气相的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。石灰岩的溶解反应方程式为 $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ 。假定地下水系统相对 CO₂ 为开放系统(即碳酸钙溶解过程中 CO₂ 补给充足,系统 CO₂ 分压保持不变)时^[27],则 HCO₃⁻ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值只与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 有关^[26],根据公式(1)计算出平衡时泉水 CO₂ 气相的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结果见表 3。而假定地下水系统相对 CO₂ 为封闭系统(即碳酸钙溶解过程

中 CO₂ 补充不足,系统 CO₂ 分压逐渐降低)时^[27],HCO₃⁻ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则会按照溶解反应的化学计量数之比来自于 CO₂ 和 CaCO₃ 的共同贡献^[26]。另假设九寨沟石灰岩与黄龙沟有相近的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(3 ‰^[7]),由于水岩作用时间较长时溶解形成的 HCO₃⁻ 与石灰岩并无显著的碳同位素分馏^[28],因此 HCO₃⁻ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也为 3 ‰左右。又设封闭系统中泉水 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 x,代入公式(1)计算得出由 CO₂ 溶解贡献的 HCO₃⁻ 部分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,并与灰岩溶解生成的 HCO₃⁻ 按 1:1 混合(依据石灰岩溶解反应的化学计量数),得到已知的泉水 HCO₃⁻ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。具体公式为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = (x - 4.54 + 1.099 \times 10^6 / T^2 + 3) / 2 \quad (2)$$

将实测的水体 HCO₃⁻ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值代入公式(2),计算出平衡时封闭系统中泉水 CO₂ 气相的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结果见表 3。

此外,我们测试了九寨沟景区原始森林、诺日朗瀑布旁、沟口等点土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结果在 -21.89 ‰ ~ -18.06 ‰ 之间,平均值为 -20.04 ‰。如前所述,我们只选择日则泉、藏马龙里沟和黑角泉进行讨论,3 个点计算得到的 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为: -12.65 ‰、-14.38 ‰、-14.77 ‰,平均值为 -13.93 ‰(假定开放系统); -18.84 ‰、-22.26 ‰、-23.20 ‰,平均为 -21.43 ‰(假定封闭系统)。将计算值与实测的土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行对比,地下水系统更接近封闭系统的特征,再结合之前的水化学特征,可以推测,九寨沟钙华主要起源于土壤 CO₂

参与的溶解反应。但要精确判断是否有少量深部的 CO_2 参与溶解,未来还需结合九寨沟地质背景和泉水水化学季节变化来做进一步的综合分析。

3.3 生物作用对九寨沟钙华沉积的影响

水生植物对于钙华沉积的影响是两面的。一方面,生物释放的 DOC 会占据钙华形成的晶格点,从而阻滞钙华沉积^[29-33]。Lebron & Suarez (1996) 发现,溶解有机碳 DOC 浓度从 0.02 mM 增加到 0.15 mM 时,方解石晶体大小从大于 100 μm 减少至不足 2 μm ,减少达 50 倍,沉积速率减少 8 倍,而当 DOC 达到 0.3 mM 时,不再有碳酸钙沉积出现。另一方面,水生植物不仅可以改变局部的水动力条件,提供碳酸钙沉积所需的结核,还会吸收水中的 CO_2 ,从而可促进钙华的沉积。后一种情况常常出现在水流较缓的水体里,由于水流缓慢,水层较厚,水中 CO_2 在流动过程中难以逸出,此时,水生植物对水中 CO_2 的利用就显得非常重要。然而,水生植物对钙华沉积的这两种影响是同时存在的,只是在不同的环境下表现出不同的重要性。

珍珠滩是九寨沟内最典型且规模最大的钙华滩,钙华缓慢沉积的同时伴有大量水藻生长。由表 2 可以看出,珍珠滩景点水体的方解石饱和度 (SI_c) 为 0.71,处于过饱和状态,但由于水体中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度较低,因此并未表现出明显的钙华沉积。由于没有该点在无藻情况下的沉积速率数据,因此不能做直接对比来表明藻类对钙华沉积起促进还是阻滞作用。因此,只能利用同位素方法间接揭示九寨沟珍珠滩景点水生植物对钙华沉积的影响。

李强等^[34]发现,桂林岩溶试验场中自然形成的钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于空白对照样的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(4.21 ‰)。说明在自然条件下,水生植物(包括自养微生物)在新陈代谢过程中能够使岩溶区水体中的同位素产生分馏,进而影响碳酸盐沉积物中的同位素组成。

我们采集了九寨沟珍珠滩景点的水体 DIC 碳同位素样品,同时在珍珠滩钙华表面刮取了 3 个现代钙华样品,以研究其碳同位素分馏。表 4 列出了测得的钙华样品的碳同位素值和相应的水体 DIC 碳同位素的分馏值。对比发现,在 3 个样品中,即使是碳同位素最小的分馏值(3.48 ‰),也高于无生物影响的方解石沉积过程中的碳同位素分馏值(1 ‰~2.7 ‰^[35])。这说明,生物过程(即藻类的光合作用)可能参与了九寨沟珍珠滩景点钙华的形成过程;藻类光合作用吸收水中的 DIC($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$),使得碳同位

素分馏增大。也即是表明,在该点,藻类对钙华的沉积的影响可能是重要的。

表 4 九寨沟珍珠滩钙华碳同位素组成及其与 DIC 碳同位素的分馏值

Tab. 4 $\delta^{13}\text{C}$ values of tufa and isotopic fractionation of carbon between the tufa and the DIC at pearl shoal, Jiuzhaigou

采样地点	$\delta^{13}\text{C}_{\text{钙华}}/\text{‰}$, VPDB	$\Delta^{13}\text{C}_{\text{钙华-DIC}}/\text{‰}$, VPDB
珍珠滩钙华 1	0.81	3.48
珍珠滩钙华 2	2.38	5.05
珍珠滩钙华 3	2.26	4.93

3.4 与四川黄龙景区钙华的对比

四川九寨沟自然保护区与相邻的黄龙自然保护区都拥有大量的钙华,但前者分布较为离散,而后者相对集中成片,呈现出不同的钙华景观。此外,从起源来看,两地钙华形成的碳、水、钙来源也有一些异同。

首先,通过同位素示踪和地质背景调查等方法,可以判断九寨沟和黄龙两地的钙华沉积水体都是来源于大气降水,且降水线相近。关于钙的来源,前者主要来自于泥盆系至三叠系的海相碳酸盐岩的溶解,后者来自于泥盆系至二叠系灰岩的溶解。然而,两景区溶解侵蚀碳酸盐岩的 CO_2 来源却显著不同:前者主要来自于土壤 CO_2 ,即植物根的呼吸作用和土壤有机质的微生物分解;后者来自于深部 CO_2 的补给,即岩浆起源 CO_2 和变质成因 CO_2 的混合^[7]。因此按照 CO_2 的来源分类,九寨沟钙华应属于大气成因类钙华(或表生钙华),而黄龙钙华属于热成因钙华(或内生钙华)。由于碳的来源不同,两地的水化学、钙华沉积速率和钙华碳同位素 3 个方面也表现出不同的特征。具体为,前者水体中重碳酸根离子和钙离子浓度比后者低 2~4 倍,沉积速率更是大大低于后者,钙华碳同位素也相对较轻,正主要是因为水化学和沉积速率的差别,造成了两种风格迥异的钙华景观。

4 结论

通过对九寨沟部分水体水化学和碳氢氧同位素以及钙华碳同位素的研究,初步得出以下认识:

(1) 氢氧同位素示踪表明,九寨沟钙华沉积水体来源于大气降水的补给;

(2) 九寨沟水体具有较低的碳酸氢根离子和钙离

子浓度,且溶解碳酸盐岩的 CO_2 主要来源于土壤 CO_2 的补给;结合碳同位素数据可知,九寨沟钙华属于大气成因类钙华或表生钙华;

(3)珍珠滩钙华与其沉积水体 DIC 间具有较高的碳同位素分馏,说明在此生长的藻类对钙华的形成可能具有重要的作用,值得进一步研究。

参考文献

- [1] 邓贵平. 九寨沟世界自然遗产地旅游地质景观成因与保护研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2011.
- [2] 杨俊义. 九寨沟黄龙地区景观钙华的特征及成因探讨[D]. 成都: 成都理工大学, 2004.
- [3] 周绪纶, 刘民生. 九寨沟早期钙华体的岩溶作用与湖瀑景观的形成[J]. 四川地质学报, 2012, 32(3): 333-338.
- [4] Florsheim J L, Ustin S L, Tang Y, et al. Basin-scale and travertine dam-scale controls on fluvial travertine, Jiuzhaigou, southwestern China[J]. *Geomorphology*, 2012. doi: 10.1016/j.geomorph.2012.10.016.
- [5] Liu Z, Svensson U, Dreybrodt W, et al. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong ravine, China: field measurements and theoretical prediction of deposition rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 59(15): 3087-3097.
- [6] Lu G, Zheng C, Donahoe R J, et al. Controlling processes in a CaCO_3 precipitating stream in Huanglong Natural Scenic District, Sichuan, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2000, 230: 34-54.
- [7] 刘再华, 袁道先, 何师意, 等. 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, 32(1): 1-10.
- [8] 郭建强, 彭东, 曹俊, 等. 四川九寨沟地貌与第四纪地质[J]. 四川地质学报, 2000, 20(3): 183-192.
- [9] Wigley T M L. WATSPEC: a computer program for determining equilibrium speciation of aqueous solutions[J]. *Br Geomorphol Res Group Tech Bull*, 1977, 20: 1-48.
- [10] Yan H, Sun H, Liu Z. Equilibrium vs. kinetic fractionation of oxygen isotopes in two low-temperature travertine-depositing systems with differing hydrodynamic conditions at Baishuitai, Yunnan, SW China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 95: 63-78.
- [11] 尹观, 范晓, 郭建强, 等. 四川九寨沟水循环系统的同位素示踪[J]. 地理学报, 2000, 55(4): 487-494.
- [12] 尹观, 倪师军, 张其春. 氦过量参数及其水文地质学意义——以四川九寨沟和冶勒水文地质研究为例[J]. 成都理工大学学报, 2001, 28(3): 251-254.
- [13] 甘建军, 刘民生, 黄润秋, 等. 九寨沟核心景区水循环系统研究[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(1): 34-39.
- [14] 周长艳, 李跃清, 彭俊. 九寨沟、黄龙风景区的降水特征及其变化[J]. 资源科学, 2006, 28(1): 113-119.
- [15] 王海静, 张金流, 刘再华. 四川黄龙降水氢、氧同位素对气候变化的指示意义[J]. 中国岩溶, 2012, 31(2): 25-30.
- [16] 晏浩, 刘再华. 层状钙华及其地球化学指标的古气候/环境意义[J]. 第四纪研究, 2011, 31(1): 88-95.
- [17] Ford T D, Pedley H M. A review of tufa and travertine deposits of the world[J]. *Earth Science Review*, 1996, 41: 117-175.
- [18] Pentecost A. *Travertine*[M]. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2005: 11-12.
- [19] Liu Z, Zhang M, Li Q, et al. Hydrochemical and isotope characteristics of spring water and travertine in the Baishuitai area (SW China) and their meaning for paleoenvironmental reconstruction[J]. *Environmental Geology*, 2003, 44: 698-704.
- [20] Pentecost A. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor[J]. *Quaternary Science Review*, 1995, 14: 1005-1028.
- [21] 刘再华, 袁道先. 我国典型表层岩溶系统的地球化学动态特征及其环境意义[J]. 地质论评, 2000, 46(3): 324-327.
- [22] Doctor D H, Kendall C, Sebestyen S D, et al. Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream[J]. *Hydrological Processes*, 2008, 22: 2410-2423.
- [23] Hori M, Kawai T, Matsuoka J, et al. Intra-annual perturbations of stable isotopes in tufas: effects of hydrological processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 1684-1695.
- [24] Sun H, and Liu Z. (2010) Wet-dry seasonal and spatial variations in the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of the modern endogenic travertine at Baishuitai, Yunnan, SW China and their paleoclimatic and paleoenvironmental implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 1016-1029.
- [25] Zhang J, Quay P D, Wilbur D O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(1): 107-114.
- [26] Deines P, Langmuir D, Harmon R S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38: 1147-1164.
- [27] Dreybrodt W. *Processes in Karst Systems*[M]// *Physical Environment*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1988:140-182.
- [28] Skidmore M, Sharp M, Tranter M. Kinetic isotopic fractionation during carbonate dissolution in laboratory experiments: implications for detection of microbial CO_2 signatures using $\delta^{13}\text{C}$ -DIC[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(21): 4309-4317.
- [29] Inskeep W P, Bloom P R. Kinetics of calcite precipitation in the presence of water-soluble organic ligands[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1986, 50: 1167-1172.
- [30] Lebron I, Suarez D L. Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25 °C and pH >7.5[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(15): 2765-2776.
- [31] Lebron I, Suarez D L. Kinetics and mechanisms of precipitati-

- on of calcite as affected by $p\text{CO}_2$ and organic ligands at 25 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(3): 405—416.
- [32] Hoch A R, Reddy M M, Aiken G R. Calcite crystal growth inhibition by humic substances with emphasis on hydrophobic acids from the Florida Everglades[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(1): 61—72.
- [33] Lin Y P, Singer P C, Aiken G R. Inhibition of calcite precipitation by natural organic material: kinetics, mechanism, and thermodynamics[J]. *Environ Science & Technology*, 2005, 39(17): 6420—6428.
- [34] 李强, 靳振江, 孙海龙. 现代藻类碳酸钙沉积试验及其同位素不平衡现象[J]. *中国岩溶*, 2005, 24(4): 261—264.
- [35] Romanek C S, Grossman E L, Morse J W. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: effects of temperature and precipitation rate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 419—430.

Origin of the tufa at Jiuzhaigou scenic spot in Sichuan

YAN Hao¹, LIU Zai-hua¹, DENG Gui-ping², SUN Hai-long¹, ZHANG Jin-liu^{1,3}

(1. *Institute of Geochemistry/State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Guiyang, Guizhou 550002, China;*

2. *Jiuzhaigou National Scenic Area Administration, Jiuzhaigou, Sichuan 623400, China;*

3. *Hefei College, Hefei, Anhui 230601, China*)

Abstract: Jiuzhaigou is well known for its unique and gorgeous scenery. As a key factor of the landscape, tufa there has high tourist value and scientific value. The hydrochemistry, stable hydrogen and oxygen isotope (δD and $\delta^{18}\text{O}$) in some key water samples and stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) in dissolved inorganic carbon (DIC) as well as modern tufa are examined to understand the origin of the tufa and especially the CO_2 needed for the formation of the tufa at Jiuzhaigou, Sichuan. It is found that, (1) water of Jiuzhaigou is supplied by atmospheric precipitation; (2) the concentrations of HCO_3^- and Ca^{2+} in the water of Jiuzhaigou, originated from the dissolution of carbonate rock by soil CO_2 , are low; (3) according to the source of CO_2 , the tufa at Jiuzhaigou is meteor-gene or supergene; (4) the large fractionation of carbon isotope between modern tufa and DIC at pearl shoal suggests that photosynthesis of algae there played important role in the tufa deposition.

Key words: origin of tufa; carbon isotope; hydrochemistry; soil CO_2 ; Jiuzhaigou in Sichuan

(编辑 韦复才)