

基于水化学和同位素特征的四川黄龙沟泉群分类研究

王海静¹⁾, 张金流¹⁾, 刘再华¹⁾, 台永东²⁾

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)黄龙国家级风景名胜区管理局, 四川松潘 623300

摘要: 本文采用水化学和同位素方法对四川黄龙沟沿途出露的7个泉点进行了分析。结果表明, 泉水水化学和同位素的时空变化反映了CO₂逸出、钙华沉积和蒸发效应等诸多因素的共同影响, 是由这些泉水处在四个水循环转化段决定的。根据水化学和同位素特征可将这些泉水划分为三种不同的类型: 深部泉、表生泉和转化泉。这些认识将为四川黄龙沟景观水资源的管理和钙华景观的保护提供科学依据。

关键词: 泉水; 水化学; 同位素; 景观水资源; 钙华景观保护; 四川黄龙

中图分类号: K928.9; P641.1; P597 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2011.03.12

Classification of Spring Groups Based on Hydrochemical and Isotopic Features of Huanglong Ravine

WANG Hai-jing¹⁾, ZHANG Jin-liu¹⁾, LIU Zai-hua¹⁾, TAI Yong-dong²⁾

1) State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002;

2) Huanglong National Scenic Spot Administration, Songpan, Sichuan 623300

Abstract: Hydrochemical and isotopic methods were used to analyze 7 springs issued along the Huanglong Ravine. It is found that spatial-temporal variations in hydrochemistry and isotopes of the 7 springs are related to the combined influence of CO₂ degassing, travertine deposition and evaporation, which are determined by four stages of water cycle. Three different spring groups were then identified based on these hydrochemical and isotopic features. These findings may provide scientific basis for the management of the landscape water resources and the protection of the travertine landscape.

Key words: spring; hydrochemistry; isotope; landscape water resource; travertine landscape protection; Huanglong Ravine in Sichuan

泉水是地下水的天然露头, 其地球化学特征反映了泉域的地质和气候背景条件以及地表地下水文过程。作为世界自然遗产的四川黄龙沟, 随着资源开发和旅游环境建设的发展, 人类活动影响下的水质已发生某些变化, 如钙华沉积减慢、砂化和变黑等问题相继出现(刘再华等, 2009; Wang et al., 2010), 因此, 自然和人为影响背景的研究需要进一步深入: 一方面是区域地质与地理背景, 包括岩石、水系和

气候等方面的特征; 另一方面是监测和探明人类活动对自然环境的影响。目前, 区域内水化学和同位素的系列资料较少, 黄龙沟的水文地球化学研究工作还需进一步系统深入。本文主要研究了不同地貌背景条件下的黄龙沟泉水水化学和同位素的差异, 以期揭示黄龙沟地表、地下水水化学主要是受何种因素控制和影响的, 以便为维系钙华景观的水资源管理提供科学依据。

本文由中国科学院百人计划项目和国家自然科学基金项目(编号: 40872168)联合资助。

收稿日期: 2011-02-27; 改回日期: 2011-04-05。责任编辑: 闫立娟。

第一作者简介: 王海静, 女, 1980年生。博士研究生, 主要从事岩溶环境地球化学研究。E-mail: whj0707@sina.com。

通讯作者简介: 刘再华, 男, 1963年生。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。通讯地址: 550002, 贵州省贵阳市观水路46号。电话: 0851-5892338。E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn。

1 研究区背景

黄龙沟补给区岩性总体以碳酸盐岩为主, 约占 44%, 其次为板岩, 约占 27%, 砂岩及千枚岩各占 18% 和 10%, 上游的石炭-二叠碳酸盐岩层为钙华沉积的补给源区, 形成的钙华主要沉积在中下游三叠系和志留系的板岩、砂岩之上(卢国平等, 1992)。整个山体受垂直气候带的影响, 区内植被类型复杂, 基本上包括了阔叶林、针叶林、灌丛、高山草甸及高寒荒漠等各种类型。土壤分布也具有明显的垂直分带性。该区属于典型的高原温带-亚寒带季风气候, 冬季漫长, 年平均气温只有 1.1℃, 昼夜温差大, 降雨量 758.9 mm/a, 且集中在 5~9 月份, 约占全年降水量的 70%。地表融雪水和泉水在沿途流动过程中进行着多次的地表地下转换, 形成了具有不同特征的复杂的地表地下水循环系统(李前银等, 2009)。

2 研究方法

沿黄龙沟自源头泉口至近涪江, 选取 7 个主要实验观测泉点(图 1)。主要采用仪器监测、现场滴定和样品室内测试相结合的方法。仪器使用德国 WTW 公司生产的 Multiline-P3 多参数水质监测仪, 现场测量泉水的 pH、水温和电导率, 分辨率分别达到 0.01 pH 单位、0.1℃ 和 1 μs/cm。仪器在测量之前进行校正, 其 pH 值用 4 和 7 两种标准缓冲溶液进行校正, 而仪器的电导率用 1412 μs/cm 标准校正液校正。现场滴定使用德国 Merck 公司生产的碱度计和硬度计测定水的 HCO₃⁻ 和 Ca²⁺ 浓度, 其精度分别为 6 mg/l 和 2 mg/l(王海静等, 2009; Wang et al., 2010)。

用于水化学分析和同位素测定的样品拿回中国

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 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻ 含量, 检出下限是 0.001 ppm; 碳、氢稳定同位素的测定误差分别小于 0.15‰ 和 0.5‰。

方解石和白云石饱和指数(SI_C 和 SI_D), 以及 CO₂ 分压(pCO₂) 的计算利用 WATSPEC 软件进行(Wigley, 1977)。

3 测试结果及其分析讨论

3.1 泉水水化学的特征及其季节变化规律分析

黄龙沟 7 个泉点的水化学特征总结于表 1, 据此可将这些泉水分为 3 大类: 深部泉(1 号泉)、表生泉(7 号泉)和转化泉(2~6 号泉)。

三大类泉水中表生泉的水温和 pCO₂ 最低, pH 值最高, 最低的电导率和 Ca²⁺、HCO₃⁻ 浓度, 因其 CO₂ 主要来源于土壤和大气(表 1, 图 2), 深部泉因其 CO₂ 主要来源于地球深部(刘再华等, 2000, 2009), 故具有最高的 pCO₂、最低的 pH 值、最高的电导率和 Ca²⁺、HCO₃⁻ 浓度; 而转化泉主要是表生泉(地表融雪水)和深部泉水的混合, 故其水化学特征介于表生泉和深部泉水之间, 如表 1。

从图 2 还可以看出深部泉水的水温常年较为稳定, 表生泉由于受温度较低的融雪水补给的影响使其水温比其他泉水偏低, 它与转化泉的水温均呈现出夏季升高冬季降低的季节变化特点。表生泉的 pCO₂ 夏季高, 表现出表生岩溶系统相似的特征, 与土壤中 CO₂ 含量的变化有关(Liu et al., 2007)。深部泉则呈现冬季升高, 夏季降低的趋势, 可能是冬季来自于深部的 CO₂ 较多, 受雨水稀释作用影响小的

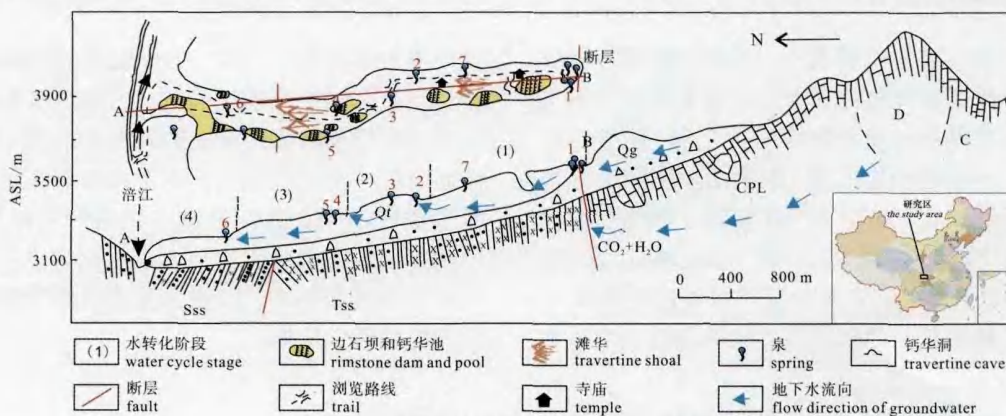


图 1 黄龙沟钙华景观形成的平/剖面示意图

Fig. 1 Geological plan and section of Huanglong Ravine

Qt/Qg-第四系钙华/冰碛砂及砾石; Tss-三叠系凝灰质砂岩、板岩和千枚岩; CPL-石炭系和二叠系灰岩; C-二叠系灰岩; D-泥盆系板岩夹灰岩; Sss-志留系硅质板岩夹砂岩

Qt/Qg-Quaternary travertine/glacial sand and gravel; Tss-Triassic sandstone and slate; CPL-Carboniferous and Permian limestone; C-Carboniferous limestone; D-Devonian slate and limestone; Sss-Silurian slate intercalated with sandstone

表 1 黄龙沟泉水水化学特征
Table 1 Hydrochemical features of the Huanglong Springs

| 类别 | 地点 | T (°C) | pH | Ca ²⁺ (mg/l) | HCO ₃ ⁻ (mg/l) | EC (μs/cm) | SIc | pCO ₂ (× 10 ² Pa) |
|-------|-----|------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------|----------------------|---|
| 深部泉 | 1号泉 | 6.5 (6.4~6.6) | 6.54 (6.41~6.62) | 270 (264~280) | 802 (784~831) | 1104 (1080~1141) | 0.03 (-0.09~0.12) | 169.8 (138~233) |
| | 2号泉 | 5.3 (4.5~6.0) | 7.65 (7.45~8.23) | 144 (131~160) | 419 (382~468) | 601 (553~666) | 0.62 (0.35~1.26) | 7.8 (2.01~10.96) |
| | 3号泉 | 5.5 (4.6~7.0) | 7.38 (7.17~7.67) | 153 (141~199) | 447 (409~585) | 637 (588~820) | 0.40 (-0.59~0.87) | 14.9 (8.79~23.55) |
| 二次转化泉 | 4号泉 | 6.2 (4.3~7.9) | 7.59 (7.42~7.71) | 128 (121~136) | 371 (351~394) | 539 (512~568) | 0.50 (0.35~0.58) | 7.3 (5.24~11.01) |
| | 5号泉 | 5.7 (4.7~6.6) | 7.48 (7.4~8.0) | 145 (131~192) | 423 (381~565) | 606 (551~793) | 0.47 (0.31~1.38) | 11.0 (9.08~13.09) |
| | 6号泉 | 6.3 (4.6~8.2) | 7.51 (7.27~7.71) | 126 (112~171) | 365 (324~502) | 530 (476~710) | 0.40 (0.23~0.57) | 9.5 (4.46~19.82) |
| 表生泉 | 7号泉 | 3.0 (2.5~3.3) | 8.30 (8.06~8.66) | 43 (40~47) | 114 (103~126) | 201 (187~217) | 0.30 (0.02~0.65) | 0.4 (0.2~0.7) |

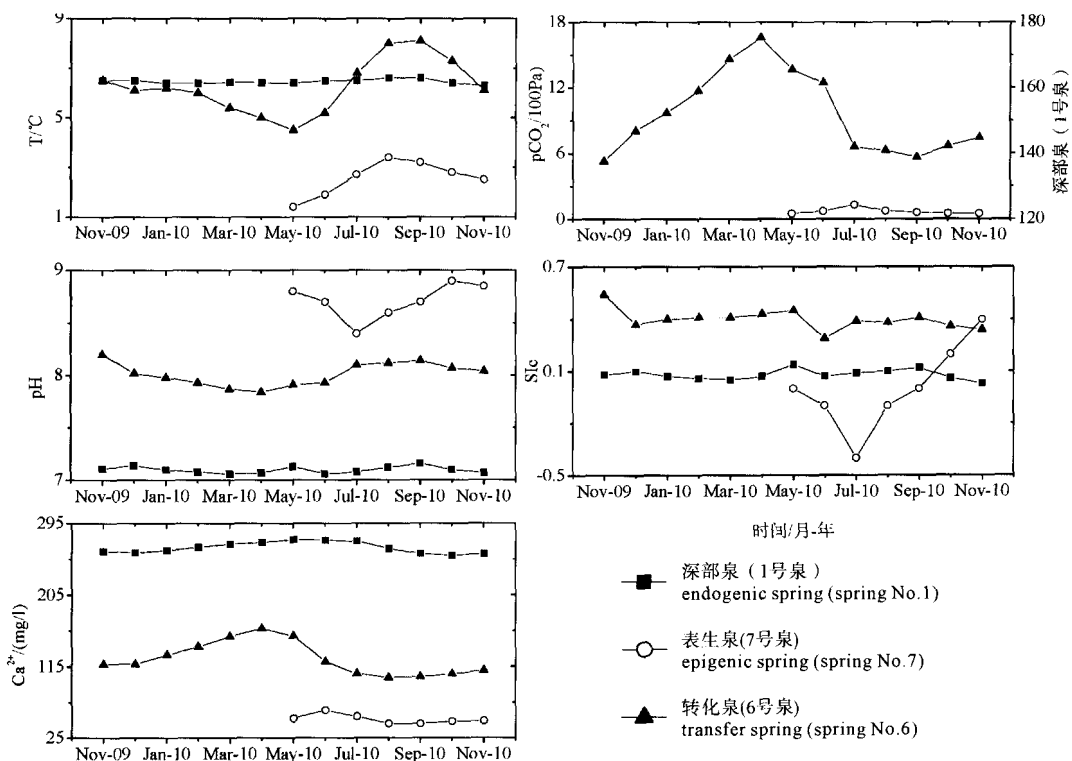


图 2 黄龙沟泉水的水化学季节变化
Fig. 2 Seasonal hydrochemical variations of the springs at Huanglong

缘故, 还与冬季气温低, 水中的 CO₂ 气体逸出速度较夏季缓慢有关。二次转化泉受其影响为主, 也表现出相似的季节变化特点。表生泉在夏季随着 pCO₂ 的升高, pH 降低, 而深部泉的 pH 变化相对稳定, 在误差范围内。转化泉主要受温度的影响, 夏季 CO₂ 逸出增加, 导致 pH 出现升高趋势。受其影响转化泉的 SIc 也出现夏季升高的特点。深部泉由于较少受外界因素影响, SIc 受水温和 pH 值的制约也相对稳定。表生泉的方解石饱和指数则受其夏季 pCO₂ 升高、pH 降低的影响而出现降低趋势。水中的主要阳离子 Ca²⁺ 的含量则在深部泉中为最高, 夏季受到雨水的少量稀释, 而它在表生泉中的含量在春季时偏

高应该是与土壤中 CO₂ 含量的增加有关, 夏季降低则主要是稀释效应影响为主(Liu et al., 2004, 2007)。由于沿途钙华的沉积使转化泉中 Ca²⁺ 的含量远低于深部泉, 季节上的变化则主要受稀释作用和较强的沉积作用而呈现出夏季降低的特点。

3.2 泉水碳和氢同位素的特征及其季节变化规律分析

由于不同碳库的 δ¹³C 差异较大, 所以利用碳同位素能很好的示踪泉水中碳的来源及演化(Fritz et al., 1989)。表生泉的 δ¹³C 最低, 反映出其碳来源的生物成因特征, 而其 δ¹³C 在雨季升高, 可能是因为深部的重碳混入导致。深部泉水因 CO₂ 主要来源

于深部非生物成因(刘再华等, 2000, 2009), 故其碳同位素值偏高, 且随着深部泉水出露后 CO₂ 逸出, 向下游流动过程中钙华大量沉积, 产生碳同位素的分馏作用, 导致下游转化泉水的碳同位素值进一步增加(图 3)。

雨水的 δD 值在春季偏高, 反映了该研究区春季降雨偏少而蒸发强烈的特点。主要受雨水补给的表生泉的 δD 值在夏季降低, 但比雨水滞后 1~2 个月, 反映了表生泉水的循环速率还是较为缓慢的。转化泉的 δD 和深部泉的变化规律较为相似, 但深部泉的 δD 较低, 反映了其补给高程可能是最大的, 转化泉的 δD 较高应该主要是受蒸发作用的影响所致。

3.3 黄龙沟泉群的进一步分析

李前银等(2009)的研究表明, 黄龙景区水循环系统由钙华源岩溶地下水系统、地表水系统和地表、地下水转化系统三部分组成。若无沿途众多泉水的补给, 黄龙沟内溪水水化学应随源头泉水的距离增加单调增加或降低, 但每一循环段出露的转化泉打破了各项地球化学指标空间上的规律性(图 4、图 5), 不仅构成下一循环段水量上的“源泉”, 也对沟内溪水中各种离子再次进行补充; 每一循环段钙华的生长都随景观水流路径的延长、碳酸钙的不断析出而减弱, 景区最为艳丽壮观的五彩池、争艳彩池、金沙铺地和迎宾池都位于各循环段邻近“源泉”的区域。随着沉积作用的不断进行, 水中碳酸钙含量逐渐减少, 到黄龙沟口已与地表水相差无几, 相应地各循环转化段也显示出由泉口往下钙华沉积作用由弱至强再减弱的趋势, 如到每个循环阶段的最后一段, 钙华沉积已非常缓慢, 且大部分出现钙华

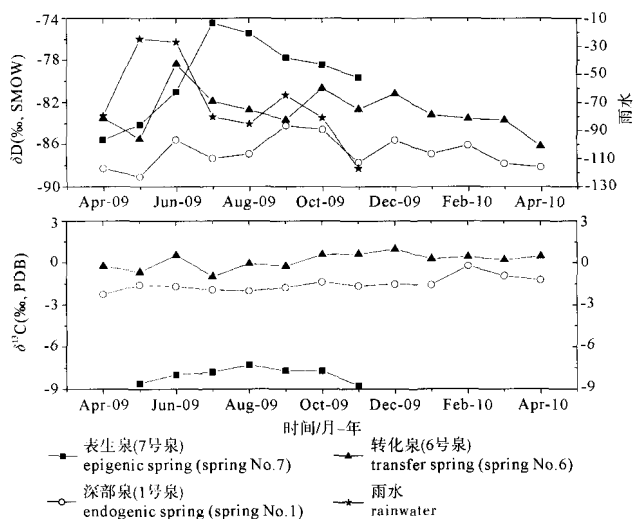


图 3 黄龙泉水碳、氢同位素的季节变化

Fig. 3 Seasonal variations in carbon and hydrogen isotopic compositions of the springs at Huanglong

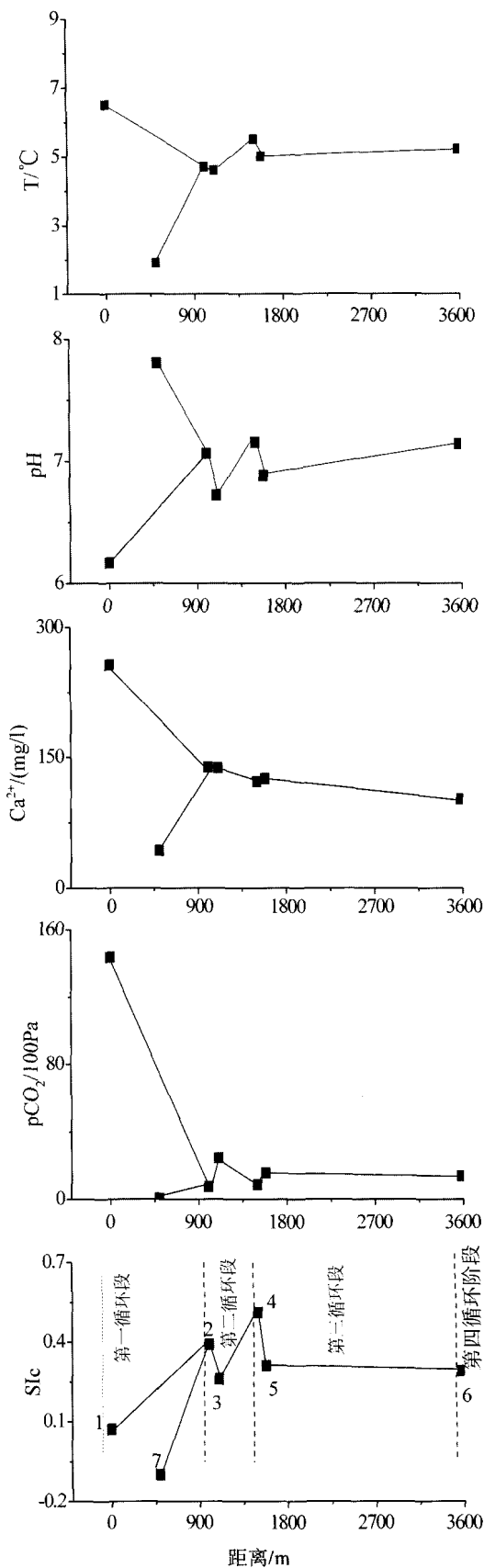


图 4 黄龙沟泉水的水化学空间变化 (图中 1~7 为泉水编号)

Fig. 4 Spatial hydrochemical variations of the springs at Huanglong(1 to 7 of the fig is the number of spring)

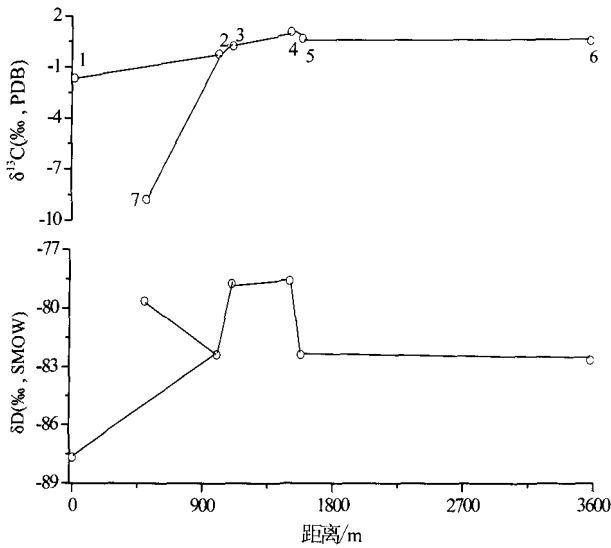


图5 黄龙沟泉水同位素的空间变化
(图中1~7为泉水编号)

Fig. 5 Spatial variations in carbon and hydrogen isotopic compositions of the springs at Huanglong (1 to 7 of the fig is the number of spring)

砂化变黑等退化趋势。

下面, 根据泉水的地貌位置和泉水的地球化学特征, 探讨其空间分布意义, 如表2。

黄龙景区源头岩溶地下水(泉群I)出露地面后与地表融雪水混合形成沟内主要的景观水源, 在流动过程中不断沉积CaCO₃形成钙华景观并沿途大量漏失转化为地下水, 又在一定条件下以泉的方式出露形成转化泉, 周而复始, 在核心景区形成四个转化段, 从而构成一个特殊的水循环及景观演化系统(图1)。

(1)五彩池—接仙桥转化段

1号泉群和7号泉出露后与地表融雪水混合, 一路漏失, 至马蹄海附近完全转入地下。漏失的水流在钙华与下伏冰碛层接触带汇集, 最终形成的泉水在接仙桥一带的沟谷两侧边缘出露, 从而完成了景观水的第一次转化。代表景观: 五彩池。随着1号深部泉的出露, 水流向下的流动过程中, 水中pCO₂

远大于大气中的pCO₂, 导致水中CO₂大量快速逸出, CO₂分压急剧降低, 再加上地表融雪水的混入, 导致沿途水的pH值显著升高, 方解石饱和指数也有较大的增加, 钙华大量沉积, 钙和重碳酸根的含量也有显著下降(表1, 1号泉和2号泉间的变化, 图4)。

(2)接仙桥—争艳池转化段

第一阶段漏失后形成的地下水在接仙桥2号泉点以下汇入3号泉形成沟状水流, 流至宿云桥附近分流。东侧形成彩池群及钙华滩流并沿途漏失, 部分漏失水流在争艳彩池附近的三岔路口形成4号泉; 西侧水流则形成艳丽无比的争艳彩池, 然后很快漏失, 并在彩池末端形成5号泉, 从而完成了景观水的第二次转化。代表景观: 争艳池。第一阶段漏失的水量在此又重新得到补充, 由于泉水的出现, 水中的各项地球化学指标与第一段末段相比均有明显变化(图4、图5), 在经过地下一段距离的流动过程后, CO₂得到了一定程度的补充, 在2、3号泉水出露处泉水水温较为稳定, 与第一循环段末端的地表水流相比, 2、3号转化泉的pCO₂升高, pH值降低, 方解石饱和指数降低。

(3)争艳池—莲台飞瀑转化段

4号泉出露后与第二阶段的东侧剩余水流汇合, 加上5号泉, 共同沿平坦而倾斜的沟面倾泻而下, 与此同时景观水流也在不断漏失, 到莲台飞瀑时, 下渗水流在莲台飞瀑下形成6号泉, 从而完成了景观水的第三次转化。代表景观: 金沙铺地。此阶段钙华沉积形态以钙华滩为主, 形成的钙华滩流是目前世界上发现的同类地质构造中, 状态最好、面积最大、距离最长的地表钙华滩流。4和5号泉是这一循环段的主要补给水源, 在继承了两个主要补给泉水的各项特征的基础上, 在长约1.3 km的距离内水的地球化学特征在空间上体现出相对较为有规律性的变化: 随着水流的向下流动, 沿途pH值呈升高

表2 黄龙沟泉群类型的划分及其基本特征
Table 2 Classification of spring groups at Huanglong Ravine

| 泉群归属 | 所属泉点 | 基本特征 |
|-----------------|-------------------|--|
| 泉群 I (深部泉) | 1 | 位于黄龙沟钙华景观的源头, 海拔约 3590 m, 出露于石炭二叠系灰岩地层的大断层处。地下水运移时间较长, 运移深度也较大, 各种离子的浓度较高。尤其是有很高的二氧化碳分压和低的 pH 值, 各项化学指标较为稳定。 |
| 泉群 II (转化泉) | 2、3、 4、5、 6 | 沿黄龙沟依次分布, 海拔约在 3400~3200 m 之间, 出露于三叠系凝灰质砂岩、板岩和千枚岩及志留系硅质板岩夹砂岩地层之上, 它们是泉群 I 和地表融雪水混合然后进入地下再次出露的二次转化泉, 化学性质主要受泉群 I 和地表融雪水的影响。且有部分泉点可能受到人类活动的影响, 即使在地表水稀释作用下, 个别离子含量(如 PO ₄ ³⁻)往下游方向反而升高(刘再华等, 2009)。 |
| 泉群 III (表生泉) | 7 | 位于黄龙沟东侧山脚处, 索道栈道旁。海拔约 3506 m, 出露于高山冻融崩解作用产生的砾石堆处, 是山上雨水渗漏形成的表生泉水, 故各种离子的浓度较低。因其流量很小, 故对转化泉的影响较小。 |

趋势, $p\text{CO}_2$ 和电导率降低(图 4)。

(4) 莲台飞瀑—黄龙沟口转化段

6 号泉与该段地表水混合后向下游流动, 在形成和养护下游钙华景观的同时, 一路漏失。漏失的水流多数以潜流的方式流入涪江, 从而完成了景观水的最后一次转化。代表景观: 迎宾池。在第三循环段的末段, 水量已大大减少, 水中的离子含量也大为降低, 钙华的沉积能力变得微弱, 此时 6 号泉水的出露及时地补充了下游的水量, 并一定程度上增加了水中的 $p\text{CO}_2$ 及钙和重碳酸根的含量, 对最下游的迎宾彩池的形成和养护起到了非常重要的作用。

4 结论

黄龙沟地区泉水在地表和地下进行了多次转换, 其过程主要受地形地貌的控制。通过对沟内沿途出露的 7 个泉点水化学和同位素时空变化特征(反映了 CO_2 逸出、钙华沉积、蒸发效应等诸多因素的影响)的分析, 将泉水划分为三种类型: 深部泉、表生泉和转化泉, 它们受控于沟内四个水循环转化段: 五彩池—接仙桥转化段、接仙桥—争艳池转化段、争艳池—莲台飞瀑转化段和莲台飞瀑—黄龙沟口转化段。

总之, 本研究通过水化学和同位素时空变化规律的分析, 对于景区地表地下水的转换过程有了更清晰的认识, 这对于下一步可能进行的各景观段地表水的调配和防渗工程提供了重要参考, 同时也为有效防治景观水的污染提供了科学依据, 因为只有保持黄龙水资源量和质的相对稳定, 才能更好地保护黄龙景区的旅游资源。

参考文献:

- 李前银, 范崇荣. 2009. 黄龙景区水循环系统与景观演化研究[J]. 水文地质工程地质, (1): 108-112.
- 刘再华, 田友萍, 安德军, 王海静, 唐淑, 张金流, 孙海龙, 刘彦, 张清明. 2009. 世界自然遗产——四川黄龙钙华景观的形成与演化[J]. 地球学报, 30(6): 841-847.
- 刘再华, 袁道先, 何师意, 张美良, 张加桂. 2000. 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), 30(2): 209-214.
- 卢国平, 李行健. 1992. 四川黄龙自然风景区冷水型钙华地表堆积地貌研究[J]. 成都地质学院学报, 19(4): 55-64.
- 王海静, 刘再华, 曾成, 刘香玲, 孙海龙, 安德军, 唐淑, 张清明. 2009. 四川黄龙沟源头黄龙泉水及其下游溪水的水化学变化研究[J]. 地球化学, 38(3): 307-314.
- FRITZ P, FONTES J C, FRAPE S K, LOUVAT D, MICHELOT J L, BALDERER W. 1989. The isotope geochemistry of carbon in groundwater at Stripa[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 53(8): 1765-1775.
- LI Qian-yin, FAN Chong-rong. 2009. A study of water circulation system and landscape evolution of Huanglong scenic spot[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, (1): 108-112(in Chinese with English abstract).
- LIU Zai-hua, GROVES C, YUAN Dao-xian, MEIMAN J. 2004. South China Karst Aquifer Storm-Scale Hydrogeochemistry[J]. *Ground Water*, 42(4): 491-499.
- LIU Zai-hua, LI Qiang, SUN Hai-long, WANG Jin-liang. 2007. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: soil CO_2 and dilution effects[J]. *Journal of Hydrology*, 337(1-2): 207-223.
- LIU Zai-hua, TIAN You-ping, AN De-jun, WANG Hai-jing, TANG Shu, ZHANG Jin-liu, SUN Hai-long, LIU Yan, ZHANG Qing-ming. 2009. Formation and evolution of the travertine landscape at Huanglong, Sichuan, one of the world natural heritages[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 30(6): 841-847(in Chinese with English abstract).
- LIU Zai-hua, YUAN Dao-xian, HE Shi-yi, ZHANG Mei-liang, ZHANG Jia-gui. 2000. Geochemical features of the geothermal CO_2 -watercarbonate rock system and analysis on its CO_2 sources[J]. *Science in China*, 30(2): 209-214(in Chinese with English abstract).
- LU Guo-ping, LI Xin-jian. 1992. A study on cold-water travertine surface depositional landforms in Huanglong scenic spot, Sichuan Province[J]. *Journal of Chengdu College of geology*, 19(4): 55-64(in Chinese with English abstract).
- WANG Hai-jing, LIU Zai-hua, ZENG Cheng, LIU Xiang-ling, SUN Hai-long, AN De-jun, TANG Shu, ZHANG Qing-ming. 2009. Hydrochemical variations of Huanglong Spring and the stream in Huanglong Ravine, Sichuan Province[J]. *Geochimica*, 38(3): 307-314(in Chinese with English abstract).
- WANG Hai-jing, LIU Zai-hua, ZHANG Jin-liu, SUN Hai-long, AN De-jun, FU Ru-xian, WANG Xiao-ping. 2010. Spatial and temporal hydrochemical variations of the spring-fed travertine-depositing stream in the Huanglong ravine, Sichuan, SW China[J]. *Acta Carsologica*, 39(2): 247-259.
- WIGLEY T M L. 1977. WATSPEC: a computer program for determining equilibrium speciation of aqueous solutions[J]. *British Geomorphological Research Group Technical Bulletin*, 20: 1-46.