

四川黄龙沟源头黄龙泉泉水及其下游溪水的水化学变化研究

王海静^{1,2}, 刘再华^{2,3*}, 曾成^{2,3}, 刘香玲⁴, 孙海龙^{2,3},
安德军⁵, 唐淑⁵, 张清明⁵

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 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; 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重点实验室, 广西桂林 541004; 4. 广西师范大学生命科学学院, 广西桂林 541004; 5. 四川省黄龙国家级风景名胜区管理局, 四川松潘 623300)

摘要: 用水化学仪器自动记录、现场滴定及取样室内分析等方法, 对四川黄龙沟钙华景区水的物理化学动态变化特征进行了研究。结果发现, 黄龙钙华的沉积主要起因于水中 CO₂ 的大量释放, 造成溪流自黄龙泉泉口向下游方向水的二氧化碳分压 ($p(\text{CO}_2)$) 和电导率 (EC) 降低, pH 值和方解石饱和指数 (SIc) 升高。但仔细分析发现, 水化学的这一空间变化主要发生在 SIc < 1.0 时; 当 SIc > 1.0 后, 向下游方向, 水化学趋于稳定。同时, 黄龙沟地表融雪水和沿途泉水分别产生的稀释和浓集作用对溪流化学的这一空间变化产生了明显的影响。此外, 源头黄龙泉的水化学稳定, 没有明显的日变化, 而下游的池水则出现 pH 值、EC 和 SIc 及 $p(\text{CO}_2)$ 的显著日变化, 即白天 $p(\text{CO}_2)$ 、EC 较低, 而 pH 和 SIc 较高, 反映了白天较快的碳酸钙沉积, 其中温度和水生生物光合作用的影响可分别达到 19% 和 81%。

关键词: 钙华; 水化学; 温度效应; 水生生物光合作用; 黄龙沟; 四川省

中图分类号: P592; P596 **文献标识码:** A **文章编号:** 0379-1726(2009)03-0307-08

Hydrochemical variations of Huanglong Spring and the stream in Huanglong Ravine, Sichuan Province

WANG Hai-jing^{1,2}, LIU Zai-hua^{2,3*}, ZENG Cheng^{2,3}, LIU Xiang-ling⁴, SUN Hai-long^{2,3},
AN De-jun⁵, TANG Shu⁵ and ZHANG Qing-ming⁵

1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

3. Karst Dynamics Laboratory, MLR, Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin 541004, China;

4. College of Life Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China;

5. Huanglong National Scenic Spot Administration, Songpan 623300, Sichuan Province, China

Abstract: Methods of automatic hydrochemical logging and *in situ* titrating combined with indoor analysis were used to study the dynamic variation of the physicochemistry in Huanglong Ravine. It was found that the deposition of travertine was due to huge CO₂ degassing from water, which leads to the decrease in $p(\text{CO}_2)$ and conductivity, and increase in pH and SIc from the Huanglong Spring to downstream. However, at SIc < 1.0, $p(\text{CO}_2)$ decreased and pH and SIc increased remarkably downstream, while at SIc > 1.0, $p(\text{CO}_2)$, pH and SIc tend to be stable further downstream. Meanwhile, the downstream hydrochemical evolution was interrupted by the snowmelt water in the ravine through dilution effect, and the spring water downstream through concentrating effect. In addition, the chemistry of the Huanglong Spring is stable, without obvious diurnal variation. However, in the pools downstream, $p(\text{CO}_2)$ and EC are lower, and pH and SIc are higher at daytime than at nighttime. That means the deposition of travertine is quicker at daytime than at nighttime. It was concluded that this was caused by the combined influence

收稿日期 (Received): 2008-07-31; 改回日期 (Revised): 2008-11-03; 接受日期 (Accepted): 2009-02-16

基金项目: 中国科学院百人计划项目; 国家自然科学基金 (40572107, 40872168)

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

* 通讯作者 (Corresponding author): LIU Zai-hua, E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5892338

of temperature and the aquatic photosynthesis, which contribute about 19% and 81%, respectively.

Key words: travertine; hydrochemistry; temperature effect; aquatic photosynthesis; Huanglong Ravine; Sichuan Province

0 引言

碳酸钙沉积在许多地质过程中起着非常重要的作用。这些过程包括:海洋沉积物的早期成岩;岩溶溪流的水化学演化^[1-3];钙华和洞穴化学沉积物的形成^[4]。近年来,更由于其与全球碳循环和古环境重建的关系,对碳酸钙沉积,无论是室内机理研究^[5],还是野外观测实验^[6-9],都做了大量的工作,取得了一定的进展。然而,由于自然界环境条件变化的复杂性,至今碳酸钙沉积时地球化学指标的时空演化特征、过程和机理仍不十分清楚,这对于利用岩溶化学沉积物进行古环境重建是不利的。目前,国内外利用碳酸钙沉积物进行古环境和古气候重建的研究,空间上主要涉及到地球化学指标的区域分布差异^[10],时间上则将分辨率提高到了年尺度,甚至季节尺度,但对于地球化学指标在同一区域的空间分布,特别是日变化特征及其原因则注意不够。本文拟以四川黄龙沟为例,在已有水化学变化空间分析的基础上^[9],讨论钙华沉积过程中水化学的空间变化和日变化特征及其控制机理。

1 研究区概况

黄龙风景区位于川西北高原,阿坝藏族羌族自

治州境内,属于青藏高原东部边缘向四川盆地的过渡地带。黄龙沟钙华全长 3.5 km,南起望乡台(3658 m),北至涪江河谷(3080 m)^[11],主要沉积在志留系板岩、砂岩之上(图 1 和图 2)。形成钙华的泉水补给区岩层以泥盆-石炭系灰岩、白云岩为主。沟内年均气温 1.1 °C,降水较丰沛,达 758.9 mm/a,且集中在 5~9 月份,约占年降水量的 70%,春涸夏盈,季节性强,属高原季风气候。雨水在流经地下深处时溶解了大量的地球深部的二氧化碳,增加了水对补给区可溶性围岩的溶蚀能力^[9],黄龙沟源头转花池泉群稳定的水源补给是黄龙沟钙华形成的物质保障^[12]。此外,上游由雨水和融雪水混合形成的地表水与转花池泉群一起组成了黄龙沟的主要水源。1号点黄龙泉水在流至 2号点(五彩池处)一大部分转入地下,一小部分在 3号点与地表融雪水及雨水混合,然后在中游又以二次转化泉(4'泉)的形式出露地表,形成 4号点(争艳彩池)的主要水源,沿途多次在地表-地下间转化,直到 6号点迎宾彩池(图 1 和图 2)。

2 研究方法和内容

主要采用仪器自动记录、现场滴定和样品室内测试相结合的方法。

自动记录使用德国 WTW 公司生产的

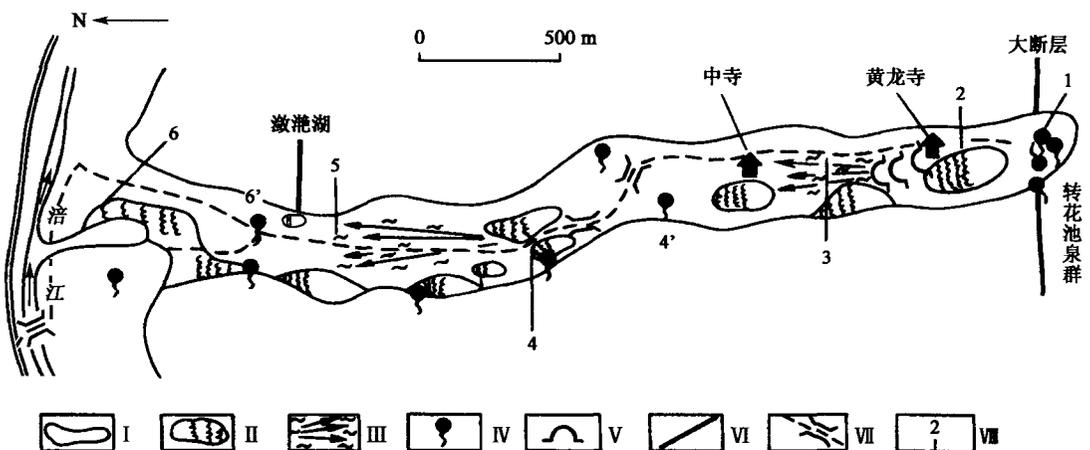


图 1 黄龙沟平面图(据刘再华等^[9]修改)

Fig. 1 Map of Huanglong Ravine

I - 钙华景观边界; II - 边石坝和钙华池; III - 滩华; IV - 泉; V - 钙华洞; VI - 断层; VII - 游客浏览路线; VIII - 观测点及编号。

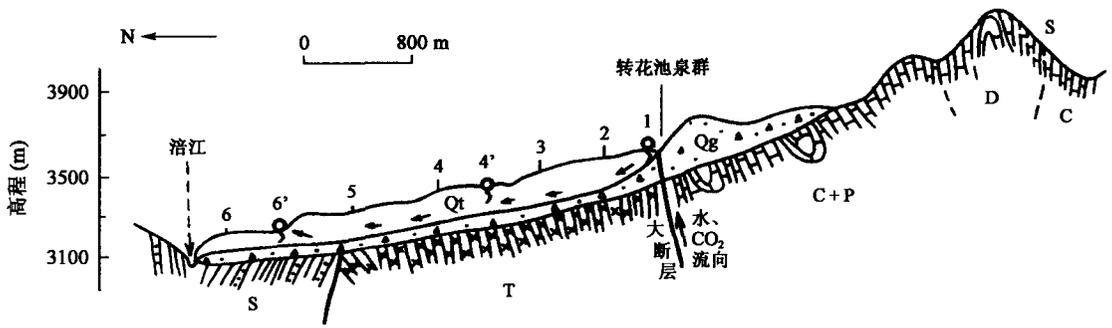


图2 黄龙沟及附近地质剖面图(含野外观测点1~6,下同)(据刘再华等^[9]修改)

Fig. 2 Geological section of Huanglong Ravine and nearby regions

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

Multiline-P3 多参数仪, 自动记录泉水和池水的 pH、温度和电导率, 分辨率分别达到 0.01 pH 单位、0.1 °C 和 1 $\mu\text{s}/\text{cm}$; 以及澳大利亚 Greenspan 公司生产的 CDTP300 多参数仪, 自动记录降雨量、泉水的水位、pH、温度和电导率, 分辨率分别达到 0.5 mm、0.001 m、0.01 pH 单位、0.01 °C 和 0.01 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。沿黄龙沟自 1 号点黄龙泉泉口至近涪江, 选取 6 个观测点, 编号 1~6, 其中 1 号点为源头黄龙泉泉水, 2 号点为最上游出现明显钙华沉积点——五彩池, 3 号点为沟内融雪水与泉水出现混合的滩流点, 4 号点位于接仙桥泉 (4' 号点) 下游的争艳彩池, 6 号点位于龙眼泉 (6' 号点) 下游的迎宾彩池, 5 号点位于 4 号点下游、龙眼泉以上的金沙铺地下方(图 1 和图 2)。这样可以较好地观测黄龙沟流水体的时空演变特征。1 号观测点安装 CDTP300 多参数仪进行自动观测, 数据采集间隔根据能够揭示参数的时间变化设定为 15 min^[13]。其他观测点使用 Multiline-P3 多参数仪观测, 该仪器可定点手动观测, 也可进行自动观测。当进行水化学日动态自动观测时, 观测时间通常为 1~2 d, 以反映水化学的日变化; CDTP300 多参数仪为常年连续观测, 但中间由于电池电量不足导致数据中断。现场定点定时测定主要是为了解碳酸钙沉积渠道中水化学的早中晚动态变化。仪器在测定之前进行校正, 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 (EC) 用 1412 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 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 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度。其精度分别为 6 mg/L 和 4 mg/L。结合现场 pH、水温和电导率的测定, 以确定碳酸钙沉积溪流中水的物理化学特征的空间变化。利用多次滴定结果可得到 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 浓度与电导率的线性关系。

采样时间从 2007 年 9 月 3 日到 2007 年 11 月 7 日, 2008 年 4 月 29 日到 2008 年 5 月 16 日。2007 年采样期间每半个月左右取一次样, 2008 年受地震的影响采样时间无此规律。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^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度。

方解石饱和指数 (SIc) 和 CO_2 分压 ($p(\text{CO}_2)$) 的计算利用 WATSPEC 软件 (Wigley, 1977) 进行^[14]。计算至少需要 9 个参数, 它们是水温、pH、7 种主要离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-}) 的浓度。

3 结果及分析

3.1 1 号点黄龙泉泉水的水化学组成及动态变化

黄龙转花池泉群是黄龙沟的主要补给源泉之一。每次取样时均用 Multiline-P3 多参数仪现场测定 1 号点黄龙泉泉水的 pH、温度和电导率, 并带水样回实验室进行化学成分分析。由表 1 可知, 形成黄龙沟钙华的泉水的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度分别超过 750 mg/L 和 240 mg/L, 而 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度较低 (< 25 mg/L)。从表 1 中还可以看出, 1 号点黄龙泉泉水的水化学的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度月动态变化不大 (< 15%), 这说明 1 号点黄龙泉为黄龙沟钙华的形成提供了持续稳定的物质保障。

在用多参数仪记录的数据计算 SIc 和 $p(\text{CO}_2)$ 时, 由于 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度较低, 这些离子随时间的变化可以忽略不计, 在计算时采用它们各自的平均值。为了得到连续的 SIc 和 $p(\text{CO}_2)$ 变化情况, 还需要知道 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 的浓度。通过电导率的观测数据与碱度计和硬度计现场滴定水中的

表 1 1号点黄龙泉水的水化学特征

Table 1 Hydrochemistry of the Huanglong Spring

采样时间	水化学组成 (mg/L)							水温 (°C)	pH	电导率 (μS/cm)	SIc ⁽¹⁾	p(CO ₂) ⁽²⁾ (× 100 Pa)
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻					
2007-09-03	0.43	3.79	254	20.80	0.84	24.12	763	6.3	6.65	1074	0.10	125.03
2007-09-18	0.41	3.67	242	20.56	1.09	24.35	750	6.4	6.59	1107	0.01	141.91
2007-10-07	0.42	3.71	242	20.63	1.15	24.34	763	6.3	6.56	1035	-0.01	154.17
2007-10-24	0.41	3.67	244	20.74	1.14	23.90	756	6.2	6.59	1035	0.01	142.56
2007-11-07	0.43	3.65	240	20.76	1.27	23.54	738	6.2	6.56	1034	-0.03	149.28
平均值	0.42	3.70	244	20.70	1.10	24.05	754	6.3	6.59	1057	0.02	142.59
2008-04-29	0.38	2.48	254	21.04	0.26	22.78	793	6.2	6.58	1110	0.06	145.88
2008-05-05	0.37	2.38	262	21.18	0.25	21.93	793	6.1	6.62	1112	0.09	139.00
2008-05-13	0.38	2.45	276	21.53	0.26	22.19	817	6.2	6.56	1152	0.06	164.06
2008-05-16	0.40	2.48	270	21.24	0.30	21.64	824	6.2	6.61	1138	0.11	147.57
平均值	0.38	2.45	266	21.25	0.27	22.14	807	6.2	6.59	1128	0.08	149.13

注: (1)SIc 为水中方解石的饱和指数 (SIc = lg IAP/K, 式中 IAP 为离子活度积, K 为平衡常数)。SIc > 0, 泉水处于方解石过饱和状态并可产生碳酸钙沉积; SIc < 0, 水对方解石具有侵蚀性; SIc = 0, 水处于方解石溶解/沉积平衡状态。

(2) p(CO₂) 为二氧化碳分压。

SIc 和 p(CO₂) 用 WATSPEC 软件 (Wigley, 1977) 计算得到^[14]。

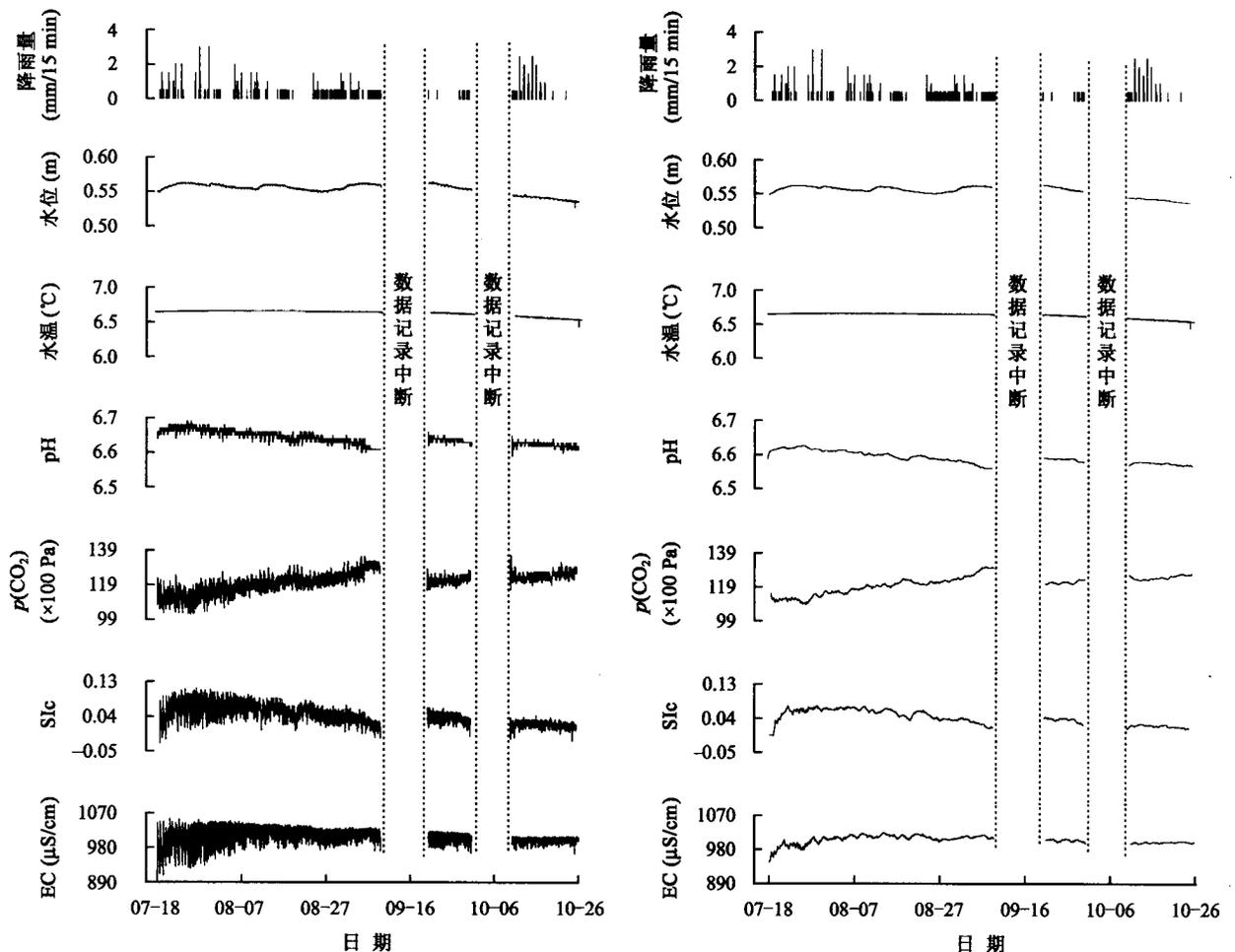


图 3 2007年1号点黄龙泉泉口的水化学随时间的变化

Fig. 3 Temporal hydrochemical variation of the Huanglong Spring in 2007

左图为原始记录; 右图为 95 点滑动平均处理后的记录。

[HCO₃⁻]和[Ca²⁺],得出黄龙沟水中 HCO₃⁻和 Ca²⁺浓度 (mg/L) 与电导率 (EC, μS/cm) 的线性关系分别如下:

$$[HCO_3^-] = 0.7367 \times EC - 24.942 \quad r^2 = 0.9992$$

$$[Ca^{2+}] = 0.2426 \times EC - 6.5166 \quad r^2 = 0.9991$$

通过上述公式,将 2007 年 7 月—9 月所得的连续观测数据进行处理,得到图 3(左)。

图 3(左)中 EC 的高频数据开始时波动幅度比后期较大的原因之一是仪器刚安装后不稳定。特别是,由于仪器 EC 量程的问题及实际 pH 的变化较小,故两参数及计算得到的 SIc 和 p(CO₂) 数据上下波动较大,为了便于分析,此四参数已经滑动平均处理,结果见图 3(右)。

从图 3(右)分析可知,1 号点黄龙泉水的水温比较稳定,基本不随外界的温度和降雨量的改变而改变,常年基本稳定在 6.6 °C 左右。从该泉的水位波动来看,水位随降雨量的波动也不大 (0.02 m 左右),说明系统的水文调蓄功能较强。泉水的水化学的各项指标也比较稳定,pH、EC、SIc 和 p(CO₂) 的变化都与降雨量关系不大。这可能反映了深部岩溶系统^[9]的特点,并与表层岩溶系统形成鲜明的对照:表层岩溶泉的特点之一是水化学特征具有明显的季节变化,这些季节变化与气温的变化同步^[15]。该泉的水温常年稳定 (表 1, 图 3) 可能反映地热活动常年比较稳定,而水化学常年相对稳定也说明影响 1 号点黄龙泉水的深部的 CO₂ 分压比较稳定。

3.2 黄龙沟溪流的水化学的变化

3.2.1 黄龙沟溪流的水化学的空间变化

图 4 给出了测定和计算获得的黄龙沟溪流雨季 (2007 年 9 月) 和旱季 (2007 年 11 月) 的水化学空间变化特征。

由图 4 可见,伴随着水中 CO₂ 向大气的释放,自 1 号点黄龙泉水泉口向下游方向,水的二氧化碳分压 p(CO₂) 迅速降低至 100 Pa 左右, pH 升高至 8.1 以上,方解石饱和度 SIc 增大至 1.0 以上,电导率 EC 降至 430 μS/cm。相应地,[HCO₃⁻]和[Ca²⁺]则分别降低至 310 mg/L 和 100 mg/L 左右。HCO₃⁻和 Ca²⁺浓度的大幅度降低反映了溪流中大量碳酸钙沉积的结果。胥良等根据渠道流量与上下游钙离子浓度的差的乘积得到整个黄龙沟的钙华堆积量,大约为 1.08 × 10⁶ kg/a,整个现代堆积区内的平均沉积速率为 2.51 ~ 4.86 mm/a^[16],可见沉积速率是惊人的。

此外,由于沟内流水不停地在地表-地下间转换,有泉眼出露处及其下游附近的水化学指标发生新的变化,[HCO₃⁻]和[Ca²⁺]升高,如表 2 中的接仙桥泉和龙眼泉,以及图 4 中的 4 号和 6 号点,这使得沿途水化学呈现波动的特点。同时由图 4 可以看出,水中 CO₂ 的快速逸出主要发生在 1 号点黄龙泉水泉口到 2 号观测点之间,造成 pH 和 SIc 显著升高,而 [HCO₃⁻]和[Ca²⁺]显著降低,但 3 号观测点 [HCO₃⁻]和[Ca²⁺]的继续陡降,则主要是黄龙沟内地表融雪水混入稀释 (表 2) 的结果,这可进一步从 3 号点方解石饱和度 SIc 的降低 (图 4) 得到证明。

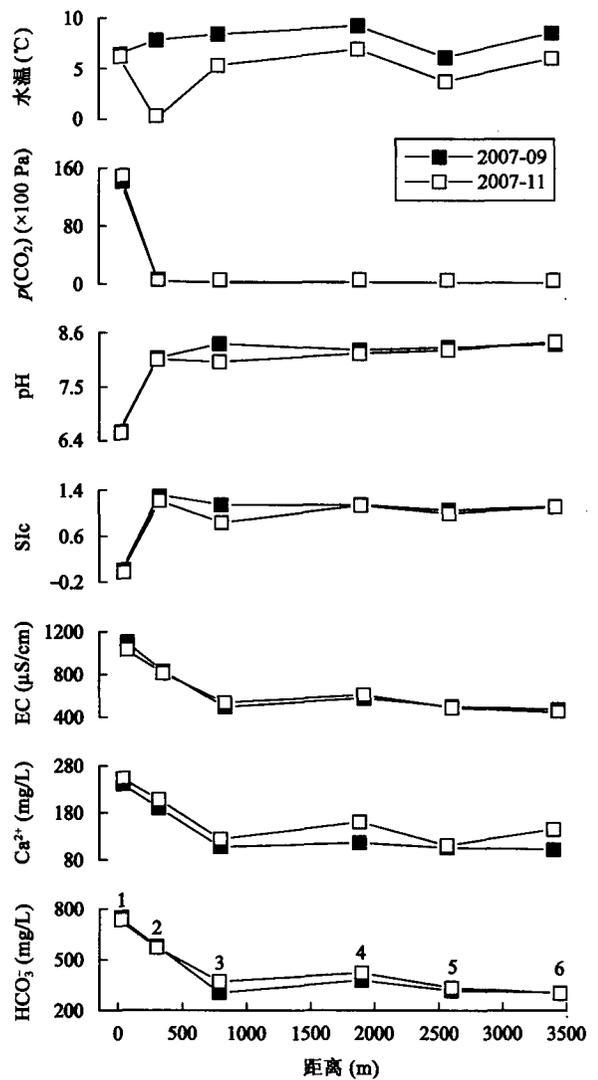


图 4 黄龙沟溪流的水化学在雨季 (9 月) 和旱季 (11 月) 的空间变化

Fig. 4 Spatial hydrochemical variations along the Huanglong Ravine in rainy (September) and dry (November) seasons
图中 1~6 代表 1~6 号观测点,见图 1 和图 2。

横坐标的距离为每两点间的直线距离,以 1 号点黄龙泉为起始点。

表2 黄龙沟上游地表融雪水及下游泉水水化学特征

Table 2 Hydrochemistry of the surface snowmelt water and the springs of Huanglonggou Ravine

日期	水温(°C)	电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Ca^{2+} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	pH	SIc	$p(\text{CO}_2)$ (Pa)
上游地表融雪水							
2008-04-29	2.1	201	46	110	8.45	0.41	29
2008-07-25	7.4	201	42	116	8.29	0.32	47
2008-08-11	4.1	202	40	110	8.21	0.15	52
2008-08-26	5.2	214	42	128	8.04	0.08	92
2008-09-11	4.2	217	45	104	7.95	-0.08	91
2008-09-26	4.6	218	46	116	7.90	-0.07	114
2008-10-02	4.2	226	48	122	7.98	0.04	99
2008-10-07	3.8	231	46	128	7.82	-0.12	150
平均值	4.5	213	44	117	8.08	0.09	76
4' 接仙桥泉							
2008-05-05	4.2	639	148	445	7.60	0.60	822
2008-07-26	5.8	630	136	415	7.49	0.46	1007
2008-08-12	6.0	584	124	409	7.41	0.34	1202
2008-08-26	6.2	638	142	445	7.47	0.49	1132
2008-09-11	6.1	632	142	439	7.43	0.44	1227
2008-09-26	6.4	643	152	451	7.34	0.39	1552
2008-10-02	6.1	657	148	439	7.39	0.42	1343
2008-10-07	6.1	649	144	445	7.37	0.39	1426
平均值	5.9	634	142	436	7.44	0.44	1189
6' 龙眼泉							
2008-04-29	4.7	700	166	491	7.35	0.44	1618
2008-05-05	4.6	695	154	476	7.30	0.35	1766
2008-05-11	4.6	690	161	483	7.43	0.50	1324
2008-05-16	4.8	685	160	480	7.38	0.45	1479
2008-07-26	7.2	514	110	329	7.54	0.35	728
2008-08-12	7.7	476	110	348	7.56	0.40	738
2008-08-26	7.9	475	106	323	7.59	0.39	643
2008-09-11	7.9	478	106	329	7.54	0.35	735
2008-09-26	7.6	502	110	311	7.74	0.53	435
2008-10-02	7.7	506	114	348	7.45	0.30	951
2008-10-03	7.8	505	116	348	7.43	0.29	995
2008-10-07	7.8	506	112	348	7.46	0.31	929
平均值	6.7	561	127	384	7.48	0.40	966

3.2.2 钙华沉积溪流中水化学的日变化动态

图5和图6分别是2007年8月22日—24日1号点黄龙泉和下游生物较多的激滟湖池水的物理化学指标的日变化曲线。

由图5可知,1号点黄龙泉的各项物理化学指标变化很小,且无明显的日变化周期。与此形成鲜明对照,激滟湖的各项指标存在明显的昼夜周期变化规律,即水温白天高,夜晚低,最大相差可达6°C; $p(\text{CO}_2)$ 白天低,夜晚高,最大相差达488 Pa; 水的pH值和SIc白天高,夜晚低,最大相差分别达0.40和0.43; 水中 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度和电导率白天低,夜晚高,最大相差分别达15 mg/L、6 mg/L和20 $\mu\text{S}/\text{cm}$,说明白天方解石沉积速率较夜晚快。沉积速率日变化的驱动起因于温度和水生生物光合作用两

者引起的水中 $p(\text{CO}_2)$ 的变化^[17]。温度日变化对岩溶水化学的影响,可以通过计算温度对亨利常数的影响进行估算^[18]。 $p(\text{CO}_2)$ 最高为798 Pa,此时对应温度较低,为8.0°C,算得亨利常数为 $K_{h1} = 0.059336$; $p(\text{CO}_2)$ 最低为310 Pa,对应温度较高为11.6°C,算得亨利常数为 $K_{h2} = 0.050967$,所以温度对 $p(\text{CO}_2)$ 的影响倍数最高为 $K_{h1}/K_{h2} = 1.13$,由此得到假设只有温度影响时的最高 $p(\text{CO}_2)$ 是 $798/1.13 = 705$ Pa,温度作用对 $p(\text{CO}_2)$ 日变化的贡献为 $798 - 705 = 93$ Pa。由于温度和水生生物对 $p(\text{CO}_2)$ 的共同影响是 $798 - 310 = 488$ Pa,故温度作用对 $p(\text{CO}_2)$ 日变化的影响百分比是 $(93/488) \times 100\% = 19\%$,其余则为水生生物光合作用对 $p(\text{CO}_2)$ 日变化的影响,即 $100\% - 19\% = 81\%$ 。

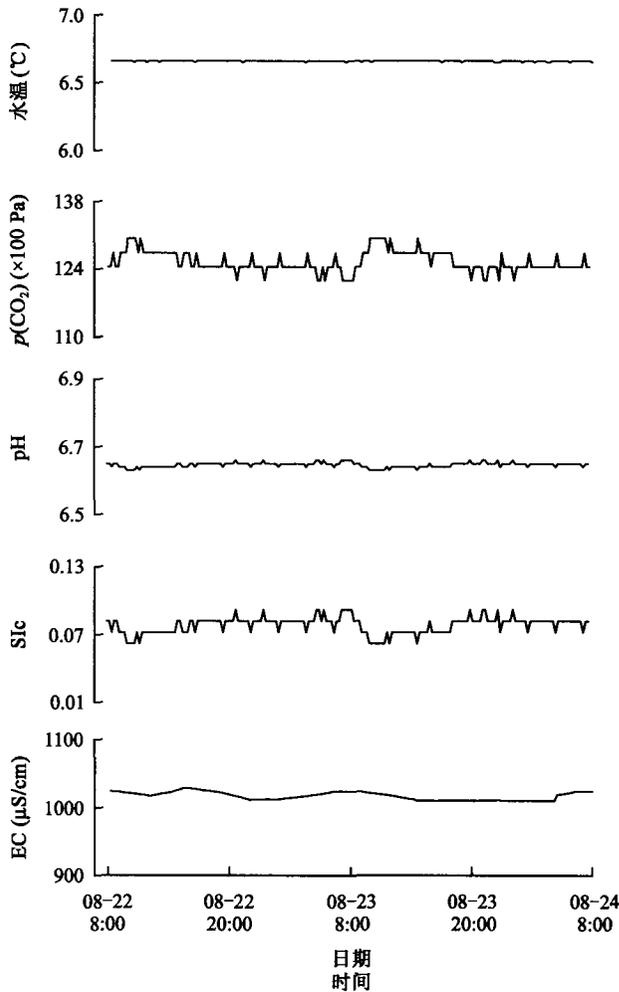


图 5 1 号点黄龙泉的水化学日变化

Fig. 5 Diurnal variations in hydrochemistry of the Huanglong Spring

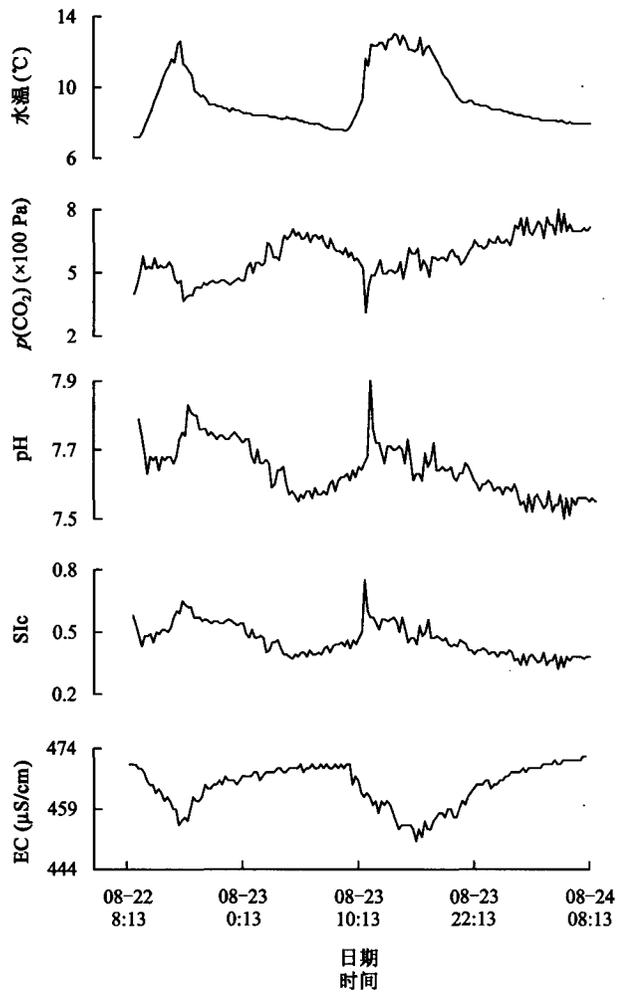


图 6 激滟湖池水水化学日变化

Fig. 6 Diurnal variations in hydrochemistry of the Lianyanhu Pool

4 结 论

(1) 黄龙钙华的沉积主要起因于水中 CO_2 的大量释放, 结果造成溪流自 1 号点黄龙泉泉口向下游方向水的 $p(\text{CO}_2)$ 降低, pH 值和 SIc 升高。但仔细分析发现, 水化学的这一空间变化主要发生在 $\text{SIc} < 1.0$ 时; 而当 $\text{SIc} > 1.0$ 后, 向下游方向, 水化学趋于稳定。同时, 黄龙沟地表融雪水和沿途泉水分别产生的稀释和浓集作用对溪流水化学的这一空间变化产生了显著的影响。

(2) 1 号点黄龙泉的水化学各项指标基本稳定, 受外界影响较小, 反映了深部岩溶泉的特点。

(3) 1 号点黄龙泉的水化学无明显日变化, 而下游方向的钙华池则有明显的水化学昼夜周期变化规律, 即白天 $p(\text{CO}_2)$ 、EC 较低, 而 pH 和 SIc 较高, 反映出白天方解石沉积速率较夜晚快, 并算得激滟湖

钙华池的温度作用对 $p(\text{CO}_2)$ 日变化的影响百分比是 19%, 生物作用对 $p(\text{CO}_2)$ 日变化的影响为 81%。

参考文献 (References):

- [1] Dreybrodt W, Buhmann D, Michaelis J, Usdowski E. Geochemically controlled calcite precipitation by CO_2 outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions [J]. *Chem Geol*, 1992, 97(3/4): 285 - 294.
- [2] Herman J S, Lorah M M. CO_2 outgassing and calcite precipitation in Falling Spring Creek, Virginia, USA [J]. *Chem Geol*, 1987, 62(3/4): 251 - 262.
- [3] Liu Zaihua, Svensson U, Dreybrodt W, Yuan Daoxian, Buhmann D. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(15): 3087 - 3097.
- [4] Dreybrodt W. Deposition of calcite from thin films of natural calcareous solutions and the growth of speleothems [J]. *Chem Geol*, 1980, 29(1-4): 89 - 105.

- [5] 刘再华, Dreybrodt W. 方解石沉积速率控制的物理化学机制及其古环境重建意义[J]. 中国岩溶, 2002, 21(4): 252-257.
Liu zai-hua, Dreybrodt W. Physicochemical mechanisms of rate-determining of calcite deposition and their implications for paleo-environmental reconstruction [J]. Carsol Sinica, 2002, 21(4): 252-257 (in Chinese with English abstract).
- [6] Dandurand J-L, Gout R, Hoefs J, Menschel G, Schott J, Usdowski E. Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in a calcite-precipitating spring [J]. Chem Geol, 1982, 36(3/4): 299-315.
- [7] Herman J S, Lorah M M. Calcite precipitation rates in the field: Measurement and prediction for a travertine-depositing stream [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52(10): 2347-2355.
- [8] Drysdale R N, Taylor M P, Ihlenfeld C. Factors controlling the chemical evolution of travertine-depositing rivers of the Barkly karst, northern Australia [J]. Hydrol Process, 2002, 16(15): 2941-2962.
- [9] 刘再华, 袁道先, 何师意, 曹建华, 游省易, Dreybrodt W, Svensson U, Yoshimura K, Drysdale R. 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.
Liu Zai-hua, Yuan Dao-xian, He Shi-yi, Cao Jian-hua, You Sheng-yi, Dreybrodt W, Svensson U, Yoshimura K, Drysdale R. Origin and forming mechanisms of travertine at Huanglong Ravine of Sichuan [J]. Geochimica, 2003, 32(1): 1-10 (in Chinese with English abstract).
- [10] Pentecost A. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor [J]. Quatern Sci Rev, 1995, 14(10): 1005-1028.
- [11] 辜寄蓉, 范晓, 范立学. 黄龙钙华景观影响因素分析[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(32): 10319-10322.
Gu Ji-rong, Fan Xiao, Fan Li-xue. Analysis on influencing factors of travertine landscape in Huanglong [J]. J Anhui Agr Sci, 2007, 35(32): 10319-10322 (in Chinese with English abstract).
- [12] 卢国平. 四川黄龙-九寨沟自然保护区冷水型钙华成因的水文地球化学研究[J]. 矿物岩石, 1994, 14(3): 71-78.
Lu Guo-ping. Hydrogeochemical research of cold-water travertine in Huanglong-Jiuzhai scenic spots, Sichuan province [J]. J Mineral Petrol, 1994, 14(3): 71-78 (in Chinese with English abstract).
- [13] 刘再华, Groves C, 袁道先, Meiman J, 姜光辉, 何师意. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究——以桂林岩溶试验场为例[J]. 水文地质工程地质, 2003, 30(4): 13-18.
Liu Zai-hua, Groves C, Yuan Dao-xian, Meiman J, Jiang Guang-hui, He Shi-yi. Study on the hydrochemical variations caused by the water-rock-gas interaction — An example from the Guilin Karst Experimental Site [J]. Hydrolog Geol Eng Geol, 2003, 30(4): 13-18 (in Chinese with English abstract).
- [14] 刘再华, Dreybrodt W. 岩溶作用动力学与环境[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 202-205.
Liu Zai-hua, Dreybrodt W. The Kinetics of Karst Processes and Environment [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 202-205 (in Chinese).
- [15] Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, Wang Jinliang. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil CO₂ and dilution effects [J]. J Hydrol, 2006, 337(1/2): 207-223.
- [16] 胥良, 姜泽凡. 基于钙均衡估算黄龙钙华沉积速率的探讨[J]. 中国岩溶, 2007, 26(2): 132-136.
Xu Liang, Jiang Ze-fan. Evaluation to the deposition rate of Huanglong travertine by calcium ion equilibrium [J]. Carsol Sinica, 2007, 26(2): 132-136 (in Chinese with English abstract).
- [17] Liu Zaihua, Li Qiang, Sun Hailong, Liao Changjun, Li Huaju, Wang Jinliang, Wu Kongyun. Diurnal variations of hydrochemistry in a travertine-depositing stream at Baishuitai, Yunnan, SW China [J]. Aquat Geochem, 2006, 12(2): 103-121.
- [18] 吕保樱, 刘再华, 廖长君, 孙海龙. 水生植物对岩溶水化学日变化的影响[J]. 中国岩溶, 2006, 25(4): 335-340.
Lü Bao-ying, Liu Zai-hua, Liao Chang-jun, Sun Hai-long. The influence of aquatic plants on diurnal variations of hydrochemistry in karst system — A case in the Guilin Karst Experimental Site [J]. Carsol Sinica, 2006, 25(4): 335-340 (in Chinese with English abstract).