

黄龙景区钙华沉积对磷酸盐浓度变化 敏感性定量研究*

张金流^{**1,2} 鲍祥¹

(1. 合肥学院生物与环境工程系, 合肥 230601; 2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要:为定量研究黄龙地表水中磷酸盐浓度变化对钙华沉积速率的影响,明确景区各景点钙华沉积速率对磷酸盐浓度变化的敏感性大小,于6月下旬~11月上旬,在黄龙风景区5个主要景点设置监测点,定期采集钙华沉积样和磷酸盐水样,利用SPSS统计软件对实验数据进行分析。结果发现,黄龙风景区各景点地表水中磷酸盐浓度与钙华沉积速率皆呈显著负相关性,说明地表水中磷酸盐浓度变化可能已对钙华沉积产生影响。景区各景点钙华沉积速率对磷酸盐浓度变化的敏感性大小依次是金砂铺地、马蹄海、迎宾池、五彩池、争艳池。

关键词:钙华;沉积;敏感性;磷酸盐;定量化;黄龙风景区

中图分类号:P66 文献标识码:A doi:10.16507/j.issn.1006-6055.2016.01.024

Quantitative Study on Sensitivity of Travertine Depositions Rate to Phosphate Concentration Change at Huanglong Scenic Area*

ZHANG Jinliu^{**1,2} BAO Xiang¹

(1. Department of Biological and Environmental Engineering, Hefei University, Hefei 230601;

2. Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002)

Abstract:To study quantitative effect of phosphate concentration change on travertine deposition rate and understand the sensitivity of travertine deposition rate to phosphate concentration change at Huanglong scenic area, five sampling sites were set up at the main scenic spots, a series of travertine deposit samples and water samples were collected regularly from late June to early November. The travertine deposition rates on the spots were measured by weighing method, and phosphate concentration of the water samples were determined by ion chromatography. The experimental data were analyzed by SPSS statistical analysis software. The result indicated that phosphate concentration and travertine deposition rate show negative correlation at all sampling sites, this suggests that the change of phosphate concentration in surface water may have significantly impacts on the travertine deposition rate at Huanglong scenic area. The sensitivity degree from high to low of the travertine deposition to the phosphate concentration was found in the order of Jinshapudi, Matihai, Yingbichi, Wucaichi and Zhengyanchi.

Key words: travertine; deposition; sensitivity; phosphate; quantitative; Huanglong scenic area

1 引言

黄龙自然风景区因其无与伦比的钙华景观,每年吸引数以百万计的国内外游客前来游览,成为当地政府财政收入的重要来源,也是解决当地老百姓就业的重要渠道,具有重要的旅游价值和经济价值。另外,钙华年层中蕴藏有气候环境信息(气温、降水),是研究古气候变化及预测未来气候变化趋势

的重要载体^[1-5],因此也具有科研价值。然而,近年来黄龙景区钙华沉积速率明显减慢^[6],退化现象明显(如钙华砂化严重),据我们前期研究,这是由于过度的旅游活动影响了黄龙地表水水质^[7-9],致使水体中磷酸盐含量增加(类似现象在九寨沟景区也有出现^[10]),而磷酸盐作为钙华沉积阻滞剂^[11,12],其通过占据钙华(碳酸钙)正常沉积的离子晶格位点,在浓度非常低的情况下($< 1 \mu\text{M}$),对钙华沉积即具有明显的阻滞作用。因此,为了更好地保护黄龙钙华景观,急需对景区各景点钙华沉积速率对地表水中磷酸盐浓度变化的敏感性大小作定量研究,以便制定更具针对性的钙华景观保护措施。然而到目前为止,这一问题还未曾有报道。

因此,本文拟在前期研究的基础上,通过实地监

2015-07-16 收稿,2015-08-13 接受,2016-02-25 网络发表

* 国家自然科学基金(41172232),安徽高校省级自然科学研究重点项目(KJ2014A214),高校优秀中青年骨干人才国内外访学研修重点项目(gxfxZD2016212)资助

** 通讯作者, E-mail: zhanggolden@163.com

测并利用SPSS分析软件,对黄龙自然风景区水体中磷酸盐浓度与钙华沉积速率之间的关系进行统计分析,以定量化研究地表水中磷酸盐对钙华沉积的阻滞效应,明确景区各景点钙华沉积速率对水体中磷酸盐浓度变化的敏感性。

2 研究区概况

黄龙自然风景区位于四川省阿坝州松潘县境内,由于其独特的钙华景观,于1992年被联合国教科文组织列为世界自然遗产。同时,黄龙自然风景区还拥有“世界人与生物圈”、“绿色环球”、“国家地质公园”、“5A级旅游景区”等称号。因此,近年来前往游览的国内外游客数量逐年增加,与旅游活动相关的人为活动对黄龙景区水环境已造成一定的影响,致使黄龙自然风景区钙华景观出现诸多退化现象^[13]。

3 研究方法

从2009年6月下旬~11月上旬(其它时间段黄龙风景区被冰雪覆盖,无法进行地表水监测,同时,由于2010年景区旅游栈道进行了重新规划和更换,致使本研究在各景点的监测只进行了一年),我们在黄龙风景区沿途5个主要景点设置监测点,每周采集钙华沉积速率样品及用以分析磷酸盐浓度的地表水水样。具体监测点位置如图1所示:

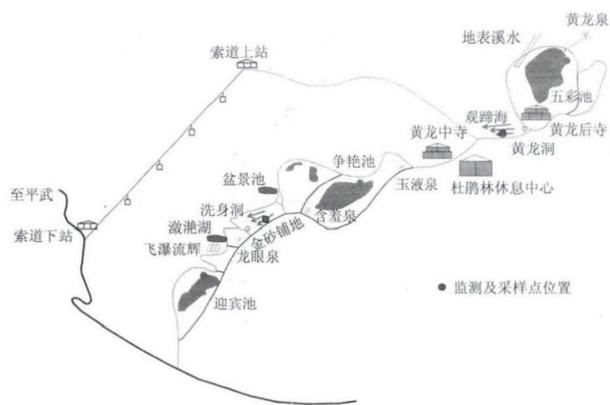


图1 采样点位置示意图

3.1 地表水磷酸盐样品采集与室内分析

为取得景区各监测点、各时间段地表水中磷酸盐浓度数据,每隔7天左右(国庆节后由于天气原因改为10天左右),用100 mL注射器和装有0.45 μm玻璃纤维滤膜的过滤器采集水样,盛于60 ml聚乙烯塑料瓶中,定期送回中科院地球化学研究所用离子色谱(美国戴安公司ICS90型色谱)分析水体

中磷酸盐浓度,仪器分析精度为0.001 mg·L⁻¹;为防止水样中磷酸钙在离子色谱仪内沉积,进样时需在微量进样器前增加外径20 mm过滤器。样品采集前,聚乙烯塑料瓶需用1:10稀硝酸浸泡24 h,之后用超纯水浸泡24 h,再用超纯水充分清洗至少3次,最后在50℃条件下用烘箱烘干24 h备用。

3.2 钙华沉积速率监测

为监测各点钙华沉积速率,于采集磷酸盐样品时在各监测点放置有机玻璃试片(规格为5 cm×5 cm×0.5 cm,总面积约60 cm²,试片在使用前需用稀硝酸浸泡24 h,之后用超纯水彻底清洗干净),并收集前一次放置的玻璃试片;玻璃试片在放置前及收集后需在50℃条件下烘干24 h并用精度为0.1 mg的分析天平称重,沉积前后玻璃试片重量差即为该时间段内沉积的钙华质量。

$$R = \frac{(W_s - W_i)}{A \times T}$$

式中, R 为沉积速率; W_s 为玻璃试片放入水中7~10天后玻璃试片重量(即玻璃试片净重加沉积钙华样品重量); W_i 为玻璃试片放入溪流水之前的重量(即玻璃试片净重); A 为玻璃试片总面积(60 cm²); T 为玻璃试片在溪流水中的停留时间(精确到分钟)。

4 结果与讨论

4.1 磷酸盐浓度、钙华沉积速率时间变化关系

各景点钙华沉积速率与磷酸盐浓度间的时间变化关系如图2所示,从中可以看出,在5个监测点中,与磷酸盐浓度较高的几个峰值相对应,钙华沉积速率也相应降低,说明黄龙风景区钙华沉积速率与水体中磷酸盐浓度呈现一定的负相关性,这与我们前期已发表的研究结论一致^[8];同时从图2也可以看出,部分监测时段数据间的负相关性对应的不是很好,特别是磷酸盐浓度较低时的时段(例如<1 μM,约为0.095 mg·L⁻¹),这可能是由于此时段钙华沉积的其它控制因素(如饱和指数、水流速度、水温等)占据主导作用,掩盖了磷酸盐阻滞效应对钙华沉积速率的影响。

4.2 钙华沉积速率与磷酸盐浓度相关性分析

为定量化研究黄龙自然风景区水体中磷酸盐对钙华沉积的阻滞效应,明确各景点钙华沉积速率对磷酸盐浓度变化的敏感性次序,我们利用SPSS分析软件对钙华沉积速率与地表水体中磷酸盐浓度进行了回归分析,结果见表1。

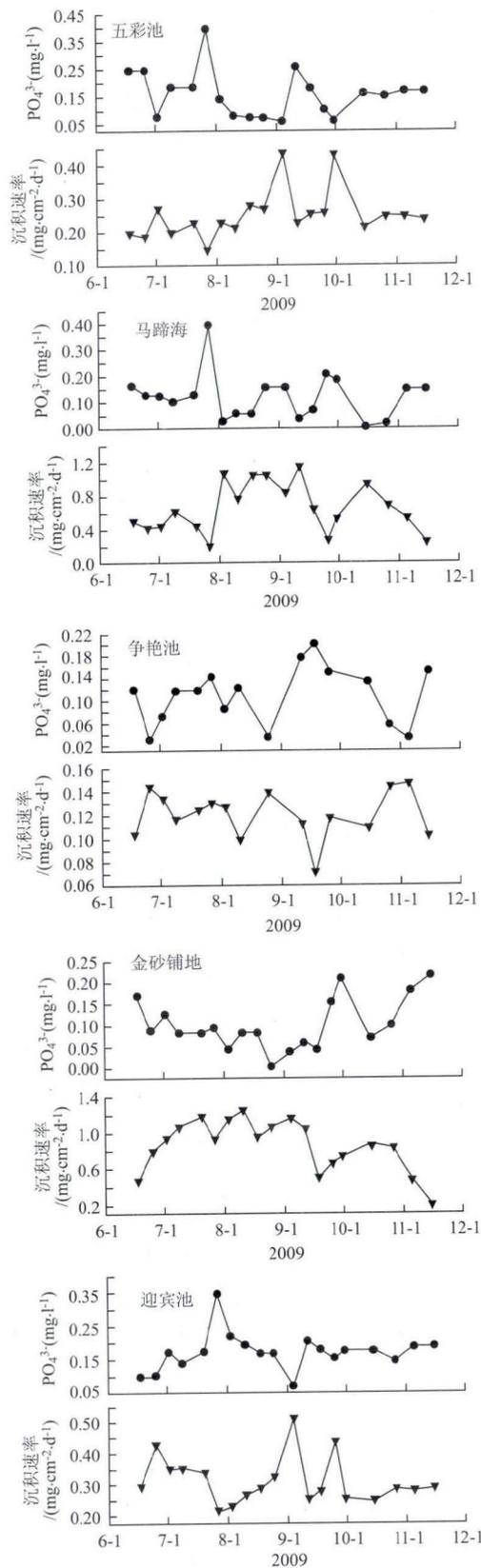


图2 钙华沉积速率、磷酸盐浓度时间变化

由表1可知,5个监测点钙华沉积速率与磷酸盐浓度均呈现负相关性,其相关性系数大小依次是

争艳池、迎宾池、金沙铺地、五彩池、马蹄海,说明黄龙自然风景区水体中磷酸盐已对钙华沉积产生一定的阻滞作用,这与我们前期已发表的研究结论是一致的^[8]。

表1 各采样点沉积速率(R)与水中磷酸盐浓度的回归方程

地点	回归方程 ¹⁾
五彩池	$R = -0.593P + 0.345, r^2 = 0.495$
马蹄海	$R = -2.358P + 0.951, r^2 = 0.476$
争艳池	$R = -0.331P + 0.157, r^2 = 0.716$
金沙铺地	$R = -3.409P + 1.199, r^2 = 0.503$
迎宾池	$R = -0.983P + 0.479, r^2 = 0.523$

1) P代表 $[PO_4^{3-}]$ 。

另外,从表1回归方程中磷酸盐浓度前系数大小可以看出,黄龙风景区各景点钙华沉积速率对水体中磷酸盐浓度变化的敏感性大小依次是金沙铺地、马蹄海、迎宾池、五彩池、争艳池;而由表2回归方程方差分析可以看出,各景点钙华沉积速率回归方程均有较高的可信度(F值均大于1),说明各景点钙华沉积速率回归方程均具有一定的可信度。

表2 各采样点回归方程方差分析

地点	五彩池	马蹄海	争艳池	金沙铺地	迎宾池
综合F值	16.640	15.447	35.381	17.225	18.649
Sig. (2-tailed)	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000

然而,据已有研究^[6],磷酸盐阻滞剂对五彩池和迎宾池两处景点钙华沉积速率的影响最显著,这是因为五彩池、迎宾池两处钙华沉积速率较慢,且水体中磷酸盐浓度较高,磷酸盐阻滞效应成为两景点钙华沉积的主导控制因素;而本研究得出金沙铺地景点钙华沉积对磷酸盐浓度变化最敏感,说明磷酸盐对金沙铺地景点钙华沉积有很大的阻滞效应隐患,虽然目前磷酸盐对该处景点钙华沉积造成的影响还不如五彩池、迎宾池两处显著,但这是因为金沙铺地景点远离旅游栈道,旅游活动对地表水质影响相对较小(磷酸盐浓度较其它景点最低),同时该景点钙华沉积速率相对较快(图2),掩盖了磷酸盐的阻滞效应。

总之,影响钙华沉积的因素很多^[14,15],主要有饱和指数、水动力条件及阻滞剂(如磷酸盐),而饱和指数的影响因素又有水温、pH及 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{3-} 等离子浓度、生物因素(如光合作用)等等,任何一组因素的变化都会对钙华沉积速率产生影响,因此本研究目前还很难准确分析各景点钙华沉积对磷酸盐浓度变化敏感性大小的内在机理,相关机理性问题还需要通过室内模拟做进一步精确研究。

5 结束语

本文对黄龙风景区5个主要景点钙华沉积速率及地表水磷酸盐浓度进行实地监测,并利用SPSS软件对实验数据作统计分析后发现,黄龙景区地表水中磷酸盐浓度的变化可能已对钙华沉积产生阻滞影响,景区各景点钙华沉积对磷酸盐浓度变化的敏感性大小依次是金砂铺地、马蹄海、迎宾池、五彩池、争艳池。这一研究结果应引起黄龙风景区管理部门的高度重视,针对景区不同景点应采取有针对性的保护措施。为避免景区局部钙华景观的退化现象迅速扩展到整个景区,本文提出如下建议:

1) 针对景区各景点钙华沉积对磷酸盐敏感性的差异,在做进一步研究的基础上,改变各景点地表水水动力学参数(如水流流速,地表水水层厚度),提高钙华沉积速率,抑制磷酸盐对钙华沉积的阻滞效应。

2) 改变景区后沟地表水(雪融水,水温低,碳酸氢钙含量极低)流向(见图1),将其与黄龙泉群等源泉水(碳酸氢钙含量高)以适当的比例进行混合后再流入马蹄海景点,增加马蹄海景点地表水中碳酸氢钙的含量,提高钙华沉积速率,抑制磷酸盐对该景点钙华沉积的阻滞作用。

3) 每年旅游季(4月~11月)的缺水期(4~6月),景区管理部门在各景点及其补给泉间(如迎宾池景点—龙眼泉)进行人工配水时应尽量使用管道输水,缩短泉水在地表流淌距离,减少冬季地表积累的污染物随水流进入各景点。

4) 金砂铺地景点钙华沉积速率对磷酸盐最敏感,建议拆除贯穿该景点的旅游栈道,减少旅游活动可能对该景点地表水水质的影响。

5) 加强景区餐饮业污水、游客带入的垃圾、景区垃圾桶中的垃圾渗滤液的管理,避免其直接流入景区地表水体中,减少人为活动对地表水体的污染。

参考文献

[1] SUN H, LIU Z. 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*, 2010, 74 (3): 1016-1029.

[2] LIU Z, SUN H, LU B, et al. 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.

[3] PENTEOCOSA A. The quaternary travertine deposits of Europe and Asia minor [J]. *Quaternary Science Reviews*, 1995, 14 (10): 1005-1028.

[4] FORD T D, PEDLEY H M. A review of tufa and travertine deposits of the world [J]. *Earth-Science Reviews*, 1996, 41 (3): 117-175.

[5] 王海静, 巴明廷, 丁晋利. 黄龙内生钙华沉积速率对气候的指示意义 [J]. *资源与产业*, 2014, 16 (5): 90-94.

[6] ZHANG J, WANG H, LIU Z, et al. Spatial-temporal variations of travertine deposition rates and their controlling factors in Huanglong Ravine, China-A world's heritage site [J]. *Applied geochemistry*, 2012, 27 (1): 211-222.

[7] 张金流, 王海静, 刘再华. 旅游活动对黄龙景区磷酸盐浓度和水藻生长的影响 [J]. *地球学报*, 2011, 32 (4): 463-468.

[8] 张金流, 王海静. 旅游活动对四川黄龙景区水化学及钙华沉积速率的影响 [J]. *地球学报*, 2011, 32 (6): 717-724.

[9] 张金流, 尹必霞, 王海静. 旅游活动对黄龙风景区水质的影响: 以 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 离子为例 [J]. *安徽农业科学*, 2013, 41 (23): 9678-9683.

[10] 王晶, 包维楷, 何丙辉, 等. 旅游活动对九寨沟地表径流氮磷流失的影响研究 [J]. *生态环境*, 2006, 15 (2): 284-288.

[11] PLANT L J, HOUSE W A. Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate [J]. *Colloids and Surface A: Physicochemical and engineering aspects*, 2002, 203 (1-3): 143-153.

[12] LIN Y P, SINGER P C. Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: Speciation and thermodynamic considerations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (10): 2530-2539.

[13] 张金流, 王海静, 董立, 等. 世界遗产——四川黄龙钙华景观退化现象、原因及保护对策分析 [J]. *地球学报*, 2012, 33 (1): 111-120.

[14] 刘再华, 袁道先, DREYBRODT W, 等. 四川黄龙钙华的形成 [J]. *中国岩溶*, 1993, 12 (3): 185-191.

[15] 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*, 1995, 59 (15): 3087-3097.