

钙华探秘

Tufa/Travertine Investigations

刘再华 孙海龙 晏 浩 张金流 王海静 曾海涛 / 著



科学出版社

中国科学院“百人计划”、国家自然科学基金（40572107、40872168、41172232）资助

钙 华 探 秘

刘再华 孙海龙 晏 浩 著
张金流 王海静 曾海涛



科学出版社
北 京

内 容 简 介

我国是岩溶大国,具有大量的不同气候(水文)、构造和生态环境条件下形成的钙华资源。作者 20 余年的研究发现,钙华不仅具有重要的旅游景观价值,而且还是一种高分辨率的古气候环境重建的重要载体。本书创新性地引入表生和内生钙华沉积的概念,在介绍我国几处典型的钙华沉积的基础上,系统讨论水化学、钙华沉积速率以及碳、氧和钙同位素组成的影响因素,深入剖析不同地区、不同种类、不同沉积环境的钙华所记录的气候环境意义及其差异。此外,还以四川黄龙风景区为例,讨论钙华景观的退化与保护问题。本书对于了解钙华的形成、演化以及应用有重要的指导意义,研究成果将为下一步深入利用我国丰富的内生钙华资源进行高分辨率的古气候环境重建奠定坚实的理论和试验基础。

本书可供地球化学、第四纪地质学、水文地质学等相关专业的高等院校师生及相关的科研人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

钙华探秘 / 刘再华等著. —北京: 科学出版社, 2016

ISBN 978-7-03-048745-2

I. ①钙… II. ①刘… III. ①石灰岩-地质环境-研究

IV. ①P588.24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 132615 号

责任编辑: 韩卫军 / 责任校对: 唐静仪
责任印制: 余少力 / 封面设计: 墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年6月第一版 开本: 787×1092 1/16

2016年6月第一次印刷 印张: 14

字数: 340千字

定价: 160.00元

前 言

钙华, 又称(石)灰华, 是一种主要由碳酸钙矿物组成的沉积物, 是含碳酸氢钙的地表水或地下水因 CO_2 逸出造成碳酸钙过饱和而沉积的产物。根据形成钙华的系统 CO_2 的来源, 钙华分为表生钙华(CO_2 来源于大气和土壤)和内生钙华(CO_2 来源于地球深部)两大类。

笔者对钙华的浓厚兴趣始于 1991 年 7 月导师袁道先院士组织的国际地质对比计划 IGCP299 项目 “Geology, Climate, Hydrology and Karst Formation” (地质、气候、水文与岩溶形成) 对四川黄龙进行的野外考察, 除了雪山、蓝天和森林, 黄龙特别吸引笔者的是其钙华的多彩颜色、巨大规模和丰富形态。为此, 笔者开始了长达 5 年 (1992~1997 年) 的博士生经历, 在导师袁道先院士、沈照理教授和 Wolfgang Dreybrodt 教授的联合指导下, 专门对钙华形成的动力学过程和机制进行了系统的研究, 完成了题为 *The Rate-determining Mechanisms for the Dissolution and Precipitation of Calcite in CO_2 - H_2O Solutions with Turbulent Motion* (《流动 CO_2 - H_2O 系统中方解石溶解、沉积的速率控制机制》) 的博士学位论文。随后在 8 个国际、国内项目的支持下对我国内生和表生两大类钙华的形成机理、古气候环境意义和景观保护进行了十余年的探索。这些项目包括: 国家青年自然科学基金项目 “方解石溶解、沉积速率控制的物理、化学机制” (1998~2000)、中日合作项目 “中国四川黄龙钙华研究” (1999)、中澳合作项目 “中国黄龙钙华沉积速率研究” (2001~2002)、中日合作项目 “娘子关泉华古气候古环境重建研究” (2003)、国家自然科学基金项目 “高分辨率钙华的古环境记录与全球变化研究” (2006~2008)、国家自然科学基金项目 “世界遗产——黄龙钙华景观退化的人为和自然影响机理研究” (2009~2011)、中国科学院百人计划项目 “高分辨率的钙华记录与全球变化和岩溶石漠化过程研究” (2006~2011)、国家自然科学基金项目 “我国岩溶地区两大类钙华的气候环境指代意义研究” (2012~2015)。已培养钙华研究方向的硕士研究生 12 人, 博士研究生 4 人。发表钙华论文 40 篇, 其中 SCI 论文 18 篇。本书主要是 2006 年笔者 “百人计划” 以来这些研究成果的系统总结, 包括钙华的分类和气候环境指代意义概述 (第 1 章)、国内外典型钙华景观集锦 (第 2 章)、我国两类代表性钙华探秘 (第 3 章和第 4 章)、钙华景观退化和保护问题 (第 5 章), 最后是对下一步钙华研究的展望 (第 6 章)。希望本书为后续钙华的进一步探索, 以及相关资源环境的保护起到抛砖引玉的作用。

刘再华

2015 年 12 月

目 录

第1章 绪言	1
1.1 钙华的成因分类	1
1.2 钙华的气候环境指代意义概述	3
1.2.1 表生钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的气候环境控制(指代意义)研究	4
1.2.2 内生钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的气候环境控制(指代意义)研究	6
第2章 世界钙华景观集锦	10
2.1 钙华梯田景观	10
2.2 典型池华景观	12
2.3 典型滩华景观	14
2.4 典型瀑华景观	15
2.5 我国典型的古钙华	18
第3章 中国典型表生钙华探秘	21
3.1 山西娘子关泉钙华记录的 MIS12/11 以来的气候和植被历史	21
3.1.1 娘子关泉钙华的分布及其结构特征	23
3.1.2 样品采集及其测试	25
3.1.3 测试结果及其分析	26
3.1.4 小结	27
3.2 贵州荔波小七孔钙华反映的生态环境演变(石漠化过程)	29
3.2.1 研究区概况	31
3.2.2 研究方法	32
3.2.3 结果及分析	33
3.3 小结	37
第4章 中国典型内生钙华探秘	38
4.1 四川黄龙钙华沉积速率和 C-O 同位素组成的气候环境意义	38
4.1.1 研究区的自然地理概况	38
4.1.2 野外选点与研究方法	42
4.1.3 黄龙源泉中气体来源研究	46
4.1.4 基于水化学和同位素特征的四川黄龙沟泉群分类研究	48
4.1.5 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	54
4.1.6 5·12 汶川地震对黄龙世界遗产地源泉水文地球化学的影响	61
4.1.7 沉积环境对钙华氧、碳稳定同位素组成的影响	67
4.2 云南白水台钙华沉积速率和 C-O-Ca 同位素组成的气候环境意义	78
4.2.1 研究区概况	79

4.2.2	云南白水台钙华沉积渠道的水化学和沉积速率的季节变化：钙华年层的形成及其古环境重建指示意义	83
4.2.3	白水台渠道钙华氧、碳同位素的季节变化及其气候指代意义	95
4.2.4	白水台钙华系统中 $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 氧同位素的动力学分馏：水动力条件的影响	104
4.2.5	钙华沉积系统中的 $\text{CaCO}_3 - \text{HCO}_3^-$ 氧同位素分馏：沉积速率的影响	122
4.2.6	白水台渠道近代钙华(2004~2011)氧碳同位素组成：气候和内部因素共同控制	130
4.2.7	内生钙华系统中的钙同位素分馏	141
第5章	钙华景观的退化和保护问题——以四川黄龙为例	159
5.1	研究方法	161
5.1.1	实验点的设置	161
5.1.2	泉水流量监测	161
5.1.3	降水量自动监测	163
5.1.4	叶绿素自动监测	163
5.1.5	水化学的现场监测、滴定及室内分析	164
5.1.6	钙华沉积样品的获取及钙华沉积速率的计算	164
5.1.7	溶解有机碳(DOC)水样采集和室内分析	165
5.1.8	游客人数统计	165
5.2	黄龙风景区地表水流量减少原因分析	165
5.2.1	黄龙风景区近60年大气降水及温度变化趋势	166
5.2.2	黄龙风景区上、下游泉水流量变化关系分析	166
5.2.3	地表水下渗量增加原因分析	167
5.2.4	小结	168
5.3	旅游活动对黄龙风景区水质的影响	169
5.3.1	镉离子质量浓度时间变化规律	169
5.3.2	磷酸盐质量浓度时间变化规律	171
5.3.3	黄龙风景区各亚系统水中磷酸盐质量浓度空间变化规律	172
5.3.4	水中磷酸盐质量浓度与游客人数间的关系	173
5.3.5	水中硝酸盐质量浓度与游客人数间的关系	176
5.3.6	小结	177
5.4	水质变化对水藻生长的影响	177
5.4.1	水藻叶绿素浓度与水中硝酸盐质量浓度和游客人数间的关系	178
5.4.2	小结	179
5.5	黄龙风景区钙华沉积速率的时空变化	179
5.5.1	钙华沉积速率的空间变化	179
5.5.2	钙华沉积速率的时间变化	180
5.5.3	阻滞剂对钙华沉积速率的影响	182

5.5.4 钙华沉积速率主要影响因素的辨析 190

5.6 景观保护与修复建议 197

5.6.1 景观演化趋势分析 197

5.6.2 景观保护措施建议 198

第 6 章 钙华研究展望 199

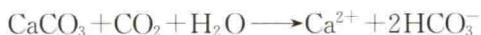
参考文献 200

第 1 章 绪 言

钙华, 又称(石)灰华。它是富含碳酸氢钙的水溶液(如岩溶泉水、地表河水)因 CO_2 的消耗(CO_2 从水中脱气或水生光合作用消耗 CO_2), 或水的蒸发, 而使水溶液发生碳酸钙过饱和而产生的碳酸钙沉积。其化学反应如下:



富含碳酸氢钙的水溶液通常出现在碳酸盐(岩)地区, 是土壤中高浓度的 CO_2 (为大气浓度的 10~100 倍)或深部 CO_2 (为大气浓度的 100~1000 倍)溶解碳酸盐(岩)的结果, 是上述化学反应的可逆反应, 即:



1.1 钙华的成因分类

据 CO_2 来源的不同, 钙华被分为两大类, 即大气成因类钙华(meteogene travertine)和热成因类钙华(thermogene travertine): 前者主要起因于土壤来源 CO_2 的脱气作用, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 通常较低, 在 $-12\text{‰} \sim -2\text{‰}$; 后者则起因于热成因 CO_2 的脱气作用, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 常较高, 在 $-2\text{‰} \sim +10\text{‰}$ (Pentecost, 1995)。

Pentecost(1995)发现, 大气成因类钙华极少出现在北纬 58 度以上及年均气温低于 5°C 的地区。同时他发现, 钙华沉积的厚度与平均气温间存在显著的正相关。由此综合考虑温度和降雨的影响, 他绘制了一张表明各地区灰岩形成钙华潜力的分带图。此外, 从 ^{14}C 测年资料得知, 钙华的沉积在距今 5000~10000a 的全新世最暖期最快, 而今在人口密集区, 则主要受制于土地和水资源的利用状况。该研究还发现, 热成因类钙华出现在新构造活动地区, 那里有高的 CO_2 释放量, 如有强烈火山活动的意大利和土耳其。因此, 热成因类钙华(沉积速率 $>10\text{mm/a}$)比大气成因类钙华(沉积速率 $\ll 10\text{mm/a}$)更致密厚实, 且风化较弱。

Ford 和 Pedley(1996)总结了他们所能收集到的资料, 对全世界的钙华沉积研究进行了总结。他们把钙华也分为两类, 但把大气成因类钙华称作 tufa, 而把热成因类钙华称作 travertine。他们发现, 物理、化学和生物作用共同控制着钙华的形成, 并与气候有关, 因此认为钙华在古气候环境重建中是很有价值的。他们还认为, 由于钙华沉积速率较泥炭和湖相沉积快得多, 因此钙华具有提供详细的区域陆地气候变化信息, 特别是全新世短期环境变化信息的最大潜力。

然而, 由于形成热成因类钙华的泉水并非都是热水, 如我国的黄龙和云南的白水台, 为避免混淆, Liu 等(2003)将此类钙华称为内生钙华(travertine), 即只要水中 CO_2 是非大气和非土壤生物成因的, 则水中沉积的钙华就属于内生钙华, 而大气成因类钙华在本书被称作表生钙华(tufa), 以与内生钙华相区别。

Pentecost 和 Zhang(2001)总结了当时发表的有关中国第四纪钙华的相关文献，然后制作了一张有编码的表，其中有 88 个钙华点，并配有这些点的分布图。研究发现大多数钙华出露在广西、贵州、四川、云南和西藏，而且大气成因类钙华(表生钙华)主要出现在温暖湿润的中国南方，而在寒冷和干旱的地区则很少。热成因类钙华(内生钙华)出现在构造或火山活动强烈的地热区，特别是青藏高原地区。

由以上介绍可见，世界上发育的钙华被分成两大类：一类是大气成因类钙华，这里称表生钙华；另一类是热成因类钙华，或称内生钙华。两者的根本区别在于沉积它们的水溶液的 CO₂来源不同：表生钙华起因于大气和土壤成因 CO₂对碳酸盐岩的溶解和再沉积；而内生钙华起因于非大气和非土壤成因 CO₂(如来自地球深部的变质成因 CO₂或地幔成因 CO₂)对碳酸盐岩的溶解和再沉积(刘再华，2014)。

除了按形成的 CO₂成因分类，按碳酸钙沉积时的水动力条件也可将钙华分为三类，即池华(图 1-1)、滩华(图 1-2)和瀑华(图 1-3)，它们对应的流速依次增加。



图 1-1 四川黄龙五彩池景观：流速最慢形成池华



图 1-2 四川黄龙金沙铺地景观：流速较快形成滩华



图 1-3 四川黄龙飞瀑流辉景观：流速最快形成瀑华

1.2 钙华的气候环境指代意义概述

钙华引起人们的关注不仅是它巨大的旅游景观价值，如我国的四川黄龙、美国的黄石公园、意大利的蒂沃利(Tivoli)、土耳其的棉花堡(Pamukkale)和克罗地亚的普里特维采(Plitvice)等著名世界自然遗产，而且作为高分辨率古气候环境重建的重要载体，钙华近年越来越受到人们的重视(Andrews 和 Brasier, 2005; Andrews, 2006)。

钙华产出于地表，对气候环境变化很敏感，沉积速率高，如在云南白水台最高可达 20mm/a (图 1-4)，通常在 $1\sim 10\text{mm/a}$ ，因而用其进行古气候环境重建的分辨率可达到年、季的分辨率(Andrews 和 Brasier, 2005; Andrews, 2006)，这有利于突发且持续短的重大气候环境事件的揭露，可克服某些地质记录因分辨率过低造成的气候环境信号被平滑化问题(McDermott, 2004)。



图 1-4 云南白水台发育的内生钙华年层、季层(左)及对应的季节性钙华颜色变化(右上、右下)
(切面显示 19 个年层，平均年层厚度达 16mm，最大年层厚度为 20mm；旱季形成厚的白色微层，雨季形成薄的棕色微层)

由于 CO_2 来源的不同, 利用钙华进行古气候环境重建时其环境代用指标(主要包括钙华的沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$) 的指代意义也可能是完全不同的, 如表生钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 主要反映大气、土壤和植被的影响(刘再华等, 2004, 2009a; Liu et al, 2011), 而内生钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 除了受气候变化的影响外(Sun 和 Liu, 2010), 则主要指示火山、地震等深部构造活动的信息(刘再华等, 1997; 刘再华等, 2000; Liu et al., 2003; Mesci et al., 2008)。

至今, 利用钙华进行的古气候环境(主要是古气候、古植被等)重建研究主要集中在表生钙华上(Thorpe et al., 1980; Weinstein-Evron, 1987; Pazdur et al., 1988; 孙连发等, 1997; Vermoere et al., 1999; Ali et al., 2003; Ihlenfeld et al., 2003; Kano et al., 2003; 2004; Garnett et al., 2004; 刘再华等, 2004; Makhnach et al., 2004; Smith et al., 2004; Andrews 和 Brasier, 2005; Andrews, 2006; Moeyersons et al., 2006; O'Brien et al., 2006; Candy 和 Schreve, 2007; Kano et al., 2007; Ali et al., 2008; Ortiz et al., 2009; 刘再华等, 2009a; Cremaschi et al., 2010)。

内生钙华因其与地球深部构造活动有关, 主要用于进行火山、断裂和地震等构造活动历史的重建(彭贵和焦文强, 1990; 王绍令, 1992; Hancock et al., 1999; D'Alessandro et al., 2007; Uysal et al., 2007; Faccenna et al., 2008; Mesci et al., 2008; Brogi 和 Capezzuoli, 2009; Selim 和 Yanik, 2009; Temiz et al., 2009; Brogi et al., 2010)。如 Hancock 等(1999)将内生钙华用于活动构造的研究, 并基于土耳其、希腊爱琴海地区、意大利北亚平宁山脉和美国盆山地区的野外实地研究认为, 晚第四纪的热水钙华能够揭示许多新构造的历史及其特征, 并由此提出了钙华构造学。又如 Mesci 等(2008)研究发现, 土耳其中部的 Sivas 地区发育的钙华主要为裂隙—山脊型(内生钙华), 铀系定年表明钙华年龄为 114~364ka。根据钙华年龄和裂隙宽度, 他们得到 Sivas 盆地裂隙的扩张速度为 0.06mm/a。而且发现, 裂隙—山脊型钙华形成的平均时间频率为 56ka, 这也是强度为 7.4 级区域地震发生的时间频率。

以下就表生钙华和内生钙华的相关研究进行分别阐述。

1.2.1 表生钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的气候环境控制(指代意义)研究

1. 钙华沉积速率

钙华成因的研究文献最早可追溯到 100 年以前发表在 *Science* 上的一篇文章, 作者 Branner(1901)研究了钙华瀑布的成因。他发现钙华出现在河流湍急的地方, 而同样是岩溶水, 当水流很平缓时并不沉积钙华。因此, Branner 认为钙华沉积主要是水流飞溅使水中 CO_2 逸出的结果, 可见钙华形成的水动力控制现象早有发现。此外, Branner 认为温度升高和某些水生植物吸收 CO_2 (光合作用)也是钙华沉积的重要原因, 这和我们在桂林和白水台的发现是一致的(Liu et al., 2006b; 2008)。

Dreybrodt 等(1992)和 Liu 等(1995)将钙华的水动力控制归结为固液界面间存在的扩散边界层效应, 而 Zhang 等(2001)和 Chen 等(2004)认为瀑布处快速的水流变化造成的充气效应、低压效应和射流效应促进了水中 CO_2 的逸出, 进而增加了碳酸钙过饱和和钙

华的沉积。Hoffer-French 和 Herman(1989)评估了一岩溶溪流中水动力和生物对 CO_2 逸出的影响,研究发现夏秋钙华沉积快,起因于较高的水-空气分压差、较高的温度、较低的流量;同时还发现钙华沉积在瀑布处最快,此处流速大, CO_2 放气显著。由于溪流的 CO_2 通量很大,所以生物作用的影响有限。此外,方解石饱和指数 $\text{SI}_c > 0.7$ 才出现碳酸钙沉积。Shvartsev 等(2007)认为钙华的形成是水-岩系统矿物平衡-非平衡演化过程中的产物。

2. 钙华碳、氧同位素组成的变化

Amundson 和 Kelly(1987)对美国加利福尼亚州一溪流中沉积的钙华研究后发现,随着 CO_2 自水中逸出,溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 从泉口的 -9.7‰ 增加到下游 47m 处的 0‰ 。放气对溶解无机碳的同位素效应可用瑞利平衡分馏模型进行解释,只有两个点例外,这两个点的水生植物对溶解无机碳的利用增加了溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 。另一方面,Clark 等(1992)发现高 pH 水体中沉积的钙华未达到同位素平衡。这些研究反映了钙华碳同位素平衡的复杂性。

Matsuoka 等(2001)通过对日本西南部的表生钙华年层高分辨率稳定同位素的分析发现,薄层状钙华沉积中氧碳稳定同位素组成具有显著的季节变化,即夏季形成的毫米级致密状微层具有较低的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$,而冬季形成的多孔状微层具有较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 。由于溪流的 $\delta^{18}\text{O}$ 年内保持相对稳定,所以他们认为钙华 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化反映了水温的季节变化,而冬季钙华 $\delta^{13}\text{C}$ 的高值可能与地下水的 CO_2 逸出(逸出的 CO_2 气体相对富集 ^{12}C)较强有关。该研究还发现,方解石沉积与溪流达到了同位素平衡,这与 Chafetz 等(1991)的发现是一致的。此外,极端气候事件(如干旱)可通过 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的异常被记录下来。因此,Matsuoka 等(2001)认为,年层状钙华可用于陆地古气候的高分辨率重建。

Kano 等(2003)的研究认为,表生钙华中的年层结构是气候环境条件改变造成其中微层疏松度、图案等的差异的结果。他们通过对日本钙华的研究发现,钙华中交互出现的致密和疏松微层分别是在夏—秋季和冬—春季形成的。这一规律反映了方解石沉积速率的季节变化,即沉积速率的增加导致致密的方解石晶体结构。此外,Kano 等(2004)还发现,由于对应于夏—秋季形成的致密微层,其 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 为低值,而对应于冬—春季形成的疏松微层,其 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 为高值,因此在整个钙华剖面上出现周期性的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 高值或低值。这样, $\delta^{18}\text{O}$ (或 $\delta^{13}\text{C}$) 两个紧邻的高值之间即为一个完整的年层。所以,通过读取整个钙华剖面上的高值点或低值点数目,即可实现对钙华的定年(假定没有年层的缺失,图 1-5)。此外,通过钙华年层中存在的黏土微层恢复了该地区高分辨率的降雨变化信息。

此外,Goudie 等(1993)发现,欧洲的大部分地区出现了钙华退化现象。分析原因,除了气候向偏干方向的影响外,人类活动的影响,包括植被退化和土壤流失造成岩溶作用强度降低、 PO_4^{3-} 等污染物造成的碳酸钙沉积阻滞效应,以及人类对水资源的不合理利用造成地下水位下降、泉水流量减少或干枯等也是重要原因。因此,钙华沉积的变化也可用于流域土地利用演变历史的重建。

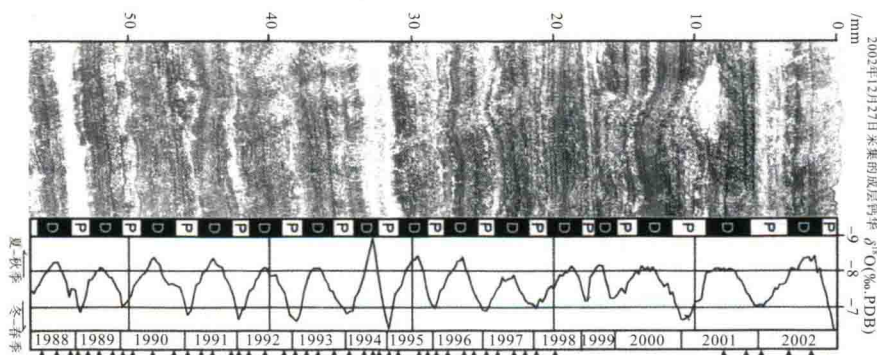


图 1-5 日本西南部一现代成层钙华的 $\delta^{18}\text{O}$ 剖面(Kano et al., 2004)

注：图中有 15 个致密(D)—疏松(P)层， $\delta^{18}\text{O}$ 高峰或低谷数目说明，该钙华样品是在 15 年(1988~2002)内形成的。

1.2.2 内生钙华沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的气候环境控制(指代意义)研究

Friedman(1970)研究了美国黄石公园热泉及其钙华的同位素组成，发现 74°C 时泉口钙华与水 $\delta^{13}\text{C}$ 的差为 4.3‰ ，而 20°C 时，两者 $\delta^{13}\text{C}$ 的差仅 0.5‰ ，他们认为这是同位素动力(非平衡)分馏的结果。另一方面，大多数碳酸盐样品的 ^{18}O 与水达到了同位素平衡，特别是对于缓慢沉积的钙华尤其如此。

Gonfiantini 等(1968)的研究发现，从热水中沉积的钙华未达到同位素平衡。大多数泉水 CaCO_3 与 CO_2 间碳富集因子 ϵ 高于相应的平衡值，且随温度升高， ϵ 降低。同样， CaCO_3 和水间氧富集因子随温度升高而降低。同时，研究还发现，离泉愈远，富集因子愈接近平衡值，因此认为 CO_2 的逸出速率(与热水中的 CO_2 浓度成正比)是同位素不平衡的控制因素。当 CO_2 的逸出和随之的碳酸钙沉积速率很慢时，即达到同位素平衡。此外，Kele 等(2008)在研究匈牙利现代热水钙华的同位素组成时发现，碳酸钙快速沉积造成的同位素动力分馏使得按平衡分馏计算的温差可高达 8°C 。

可见，钙华同位素平衡的条件是碳酸钙沉积足够慢。由于这一过程具有很强的空间异质性，所以需要针对特定的地区进行专门的研究。

如笔者研究发现，云南白水台内生钙华沉积与溪流水达到了同位素平衡，并根据不同时代钙华氧稳定同位素组成($\delta^{18}\text{O}$)的差异，对钙华形成时的水温进行了计算。结果发现水温变化高达 13°C ，即从约 2500 年前的 23°C 降至现在的 10°C ，这可能主要反映了地热对水温的影响在降低(Liu et al., 2003)。

另一方面，笔者最新的研究发现白水台钙华的 $\delta^{18}\text{O}$ 与降水量有着较好的线性负相关关系，所以白水台钙华 $\delta^{18}\text{O}$ 的偏重趋势也可能反映了降水量的减少。总之，目前白水台钙华分布范围的显著缩小很可能是水温降低和降水量逐渐减少双重影响的结果，然而，各自影响权重的区分还有待本项目系统深入的研究工作(孙海龙等，2008；Sun 和 Liu, 2010)。

此外，对形成于 1998 年 5 月至 2001 年 11 月的云南白水台一现代内生钙华样品切片观察发现(Liu et al., 2006)，钙华中可见薄的棕色疏松微层和厚的白色致密微层，且交

替出现。结合钙华样品的高分辨率碳氧稳定同位素测试,发现薄的(1.5~2.2mm)棕色疏松微层在每年的雨季(4~9月)形成,而厚的(5~8mm)白色致密微层在旱季(10~3月)形成。这一规律被笔者最新的研究进一步确认(Liu et al., 2010)。

值得特别注意的是,内生钙华这一规律与前述日本学者在表生钙华中发现的规律正好相反(Kano et al., 2003)。通过与气象记录的对比,初步建立起了这些内生钙华亚年层厚度和碳氧稳定同位素组成与气候变化的对应关系。结果发现:薄的微层及其低 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 形成于温暖湿润的雨季。在雨季,是雨水的稀释作用导致了钙华沉积的减慢和低的 $\delta^{13}\text{C}$,而钙华的低 ^{18}O 则主要与亚热带季风地区的雨量效应有关。因此,内生钙华微层厚度以及 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的显著降低反映了高的降雨条件,比如洪水,反之则指示干旱的气候条件(Liu et al., 2006; Liu et al., 2010; Sun 和 Liu, 2010)。

由上分析比较可见,钙华的沉积速率、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 指代的气候环境意义因地而异,因内生和表生钙华而异。为何会出现这种现象,还有待于从钙华沉积速率的控制机理上寻找答案,因为是钙华的沉积快慢决定了同位素的平衡与否(Gonfiantini et al., 1968; Friedman, 1970; Kele et al., 2008)。

1. 钙华(碳酸钙)溶解、沉积速率控制机理研究

钙华的溶解、沉积实质上是碳酸钙溶于水或自水溶液中析出的过程。在前人大量室内模拟和野外试验观测的基础上,Dreybrodt 和 Buhmann(1991)提出了一个综合性的碳酸钙溶解沉积理论模型——DBL模型,该模型全面考虑了三个同时存在而且串联的碳酸钙溶解沉积速率限制过程,即固液相边界上的表面化学反应控制(由PWP模型表征,Plummer et al., 1978)、固-液界面间的扩散边界层(DBL,其厚度的差异反映系统水动力条件的不同,Levich, 1962)控制和液相中 CO_2 慢速转换(Kern, 1960)的控制。

为了揭示方解石沉积速率的控制机理,笔者对四川黄龙沟进行了水化学和水动力的野外观测研究(Liu et al., 1995)。研究发现,由于 CO_2 自水中大量逸出,黄龙沟方解石的沉积速率每年高达几毫米。我们测定了边石坝、滩华上及水池内方解石的沉积速率,以了解水动力条件对速率的控制。结果发现,快速流动水体中(即边石坝和滩华处)的方解石沉积速率是慢速流动水体中(即水池内)的2~5倍,这清楚地说明了水动力条件(流速)对沉积速率的控制。

同时,基于PWP模型计算了理论沉积速率。对比分析显示,PWP模型值远高于试验观测值,前者为后者的10~40倍。这一问题的出现归因于PWP模型属于纯表面反应控制模型,它忽略了流动系统中固-液界面间扩散边界层(DBL,相当于阻力层)的存在。将有关数据及参数应用于上述DBL模型,我们得到了与试验观测相近的结果,显示出DBL模型的适用性。

为了进一步检验DBL模型及从理论上深入探讨方解石溶解、沉积速率控制机理,在德国不来梅大学喀斯特过程研究中心进行了室内多条件变化实验研究(Liu 和 Dreybrodt, 1997)。实验中的水动力控制通过使用旋转盘技术实现,即DBL厚度由转速的改变来调节;溶液中的 CO_2 转换速率则使用高分子生物催化剂碳酸酐酶(CA,广泛存在于水生植物和藻类中)控制(李强, 2004)。

实验结果表明,速率与转速有关,即转速愈高,速率愈大,或DBL愈薄,速率愈

大。此外,更为重要的是这一关系取决于系统的 CO_2 分压。实验发现,在实验控制的转速范围(100~3500r/min,相应于 DBL 厚度 0.005~0.001cm)内, CO_2 分压愈低,转速对速率的控制愈显著,反映出低 CO_2 分压($P_{\text{CO}_2} < 0.01\text{atm}$,相当于表生钙华形成环境)时速率的水动力(传输)控制机理;然而当 $P_{\text{CO}_2} > 0.01\text{atm}$ 时(相当于内生钙华形成环境),速率的传输控制已很微弱。

上述实验结果用 DBL 模型进行了成功的预报。按照这一模型,溶液中 CO_2 的慢速转换对速率的控制也非常重要。模型结果显示,高 CO_2 分压($P_{\text{CO}_2} > 0.01\text{atm}$)且 DBL 厚度大于 0.001cm 时,速率与 DBL 厚度的变化几乎无关,反映出该条件下速率的 CO_2 转换控制机理。

为检验这一模型结论的正确性,将能显著催化 CO_2 转换反应($\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \longleftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)的碳酸酐酶注入反应系统。结果发现, $P_{\text{CO}_2} > 0.01\text{atm}$ 时速率提高约 10 倍,而低 CO_2 分压时,速率只有微弱增加,这有力地证明高 CO_2 分压时(相当于内生钙华形成环境)速率的 CO_2 转换控制机理。

总之,上述野外和室内研究证明,DBL 理论模型能以较满意的精度预测不同条件下方解石沉积或溶解的速率。预测的速率可近似地用以下线性速率定律表示:

$$R = \pm \alpha ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} - [\text{Ca}^{2+}])$$

其中,+和-分别指方解石溶解和沉积; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}$ 为与方解石平衡的钙离子浓度; $[\text{Ca}^{2+}]$ 为溶液中钙离子浓度; α 为速率常数,取决于系统温度、 CO_2 分压、DBL 厚度(与流速等有关,Levich,1962)、 CO_2 转换因子等(Liu 和 Dreybrodt,1997)。

上述水动力和 CO_2 转换控制的结论是在远离化学平衡的情况下得到的,而近平衡时方解石的沉积主要受表面反应控制,相关的研究主要是正磷酸盐离子(PO_4^{3-})和有机质的阻滞效应研究(Reddy 和 Nancolla,1973;Reynolds,1978;House,1987;Bischoff et al.,1993;Dove 和 Hochella,1993;Lebron 和 Suarez,1996;Hoch et al.,2000;Reddy 和 Hoch,2001;Plant 和 House,2002;Lin et al.,2005;Lin 和 Singer,2006)。如 Plant 和 House(2002)发现,当磷酸盐浓度低于 $20 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 时,方解石沉积的阻滞是通过与磷酸盐的共沉积实现的,而当浓度再大时,方解石沉积完全停止,只形成磷酸钙相。另一方面,Lebron 和 Suarez(1996)发现,溶解有机碳(DOC)浓度从 0.02mmol/dm^3 增加到 0.15mmol/dm^3 时,方解石晶体大小从大于 $100 \mu\text{m}$ 减少至不足 $2 \mu\text{m}$,减少了 98%以上;而当 DOC 达到 0.3mol/L 时,不再有碳酸钙沉积出现。

2. 钙华的空间分布意义与精确定年

水是钙华形成之母,所以钙华的产出及其空间分布无疑反映了古气候的状况。相关研究成果以湖岸线钙华研究为代表,如 Hudson 和 Quade(2013)利用青藏高原早全新世发育的高位古湖岸线钙华重建了这个时期的古降水(季风)状况。他们发现早全新世青藏高原中部的 130 个封闭古湖泊系统的扩张呈现出强烈的东西差异,其中西部高原古湖面面积扩张了大约 4 倍,而东部地区仅 2 倍左右。这一早全新世气候格局与现今高原的东西气候分区类似,即西部降雨与印度夏季风子系统相连,而东部主要与东亚夏季风和印度夏季风的共同影响有关。这些结果表明现代气候分区是高原的一个长期特征,但响应同一太阳辐射驱动,印度季风降雨增加较东亚夏季风降雨多得多。

值得指出的是,钙华古气候重建的另一个关键问题是钙华的精确定年。目前国际上钙华定年的方法主要是 ^{14}C 法和铀系法。由于这部分内容非本书的关注重点,在此不再详述,仅就内生钙华 ^{14}C 定年的问题阐述如下。

对于内生钙华,由于沉积前古老碳酸盐矿物的溶解是受深部 CO_2 驱动的,因此系统中的碳均是不含 ^{14}C 的,即均属“死碳”。由此看来,对于此类钙华,是不宜用 ^{14}C 方法进行测年的。假如此种钙华中存在 ^{14}C ,则主要是沉积后与大气圈或生物圈发生交换获得的。无疑,用此种 ^{14}C 确定出的钙华年龄很可能是有问题的。

Valero-Garces等(1999)也注意到大量不含 ^{14}C 的 CO_2 产生的稀释效应甚至干扰了基于湖相有机质和水生植物的湖泊沉积物的精确 ^{14}C 定年。这些情况表明在 ^{14}C 测年中,首先区分钙华(或其他含碳沉积物)的成因(内生成因或大气成因)是必要和非常重要的。由于内生钙华的“死碳”问题,其测年最好使用铀系法。

第 2 章 世界钙华景观集锦

钙华的形态主要取决于地形决定的水流速度。因此，根据水动力条件的不同，钙华被分为池华、滩华和瀑华，即对应的流速依次增大，其组合形态常形成美丽的钙华梯田景观。

2.1 钙华梯田景观

图 2-1~图 2-5 为各地钙华梯田景观照片。



图 2-1 世界自然遗产地——美国黄石公园



图 2-2 世界自然遗产地——土耳其棉花堡