

文章编号:1001-4810(2011)03-0354-05

辽宁本溪晶花洞碳酸钙沉积物颜色多样性分析

秦亚¹,程新民¹,常建平¹,李泽峰²

(1. 吉林大学地球科学学院, 吉林 长春 130061; 2. 青海省第三地质矿产勘查院, 青海 西宁 810008)

摘要:辽宁本溪晶花洞发育于中奥陶统马家沟组(O_2m)中厚层白云质灰岩中, 洞内碳酸钙沉积物具有白色、黄色、肉红色、浅蓝色和黑褐色等多种原生色彩。在洞穴考察的基础上, 通过对围岩和洞穴碳酸钙沉积物X荧光分析以及显微镜薄片鉴定, 认为洞穴中白色的次生化学沉积物主要由质纯的 $CaCO_3$ 形成; 浅蓝色、黑褐色的形成则多由沉积物含有铜、铈和锰、锌所致; 而黄色、红色则为不同环境下铁、锰等变价元素所产生。

关键词:岩溶洞穴; 碳酸钙沉积物; 颜色多样性; 致色物质; 色彩成因; 晶花洞; 辽宁本溪
中图分类号: P59 **文献标识码:** A

溶洞为大自然赐予人类的一块绚丽瑰宝, 以其仪态万千、婀娜多姿的自然景观吸引人类的目光, 而色泽多样的钟乳石更为人们所青睐^[1-2]。国内已发现的洞穴碳酸钙沉积物多呈现为白色、黄色^[3-6], 而像晶花洞这样呈现白色、黄色、蓝色、黑褐色等多种原生颜色的洞穴碳酸钙沉积物还少见报道。作者在实地洞穴考查的基础上, 通过X荧光光谱分析及显微镜

薄片鉴定, 以分析晶花洞洞穴碳酸钙沉积物颜色多样性的成因。

1 地质背景

晶花洞位于辽宁省本溪市黄柏峪铜钼矿区, 发育于马家沟组(O_2m)岩层中(图1), 洞穴围岩主要为中

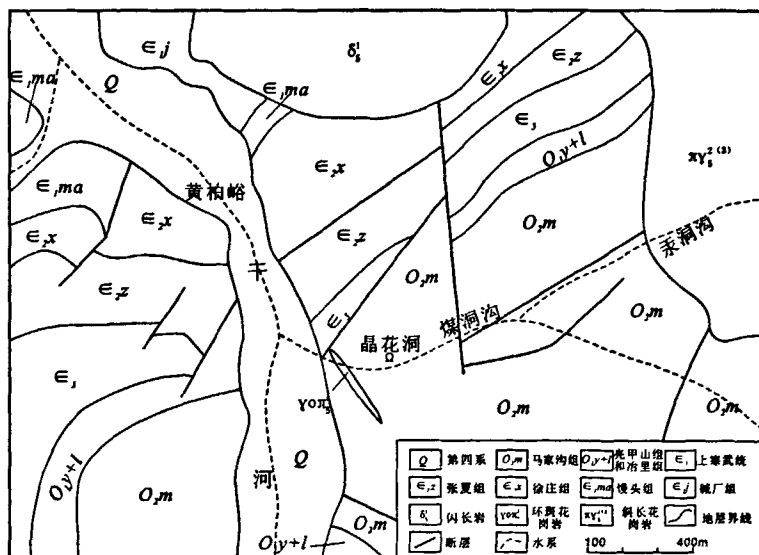


图1 晶花洞地质简图

Fig. 1 Geological map of the Jinghua Cave

第一作者简介: 秦亚(1986-), 男, 吉林大学在读博士研究生。E-mail: qinya11111@sohu.com。

收稿日期: 2011-04-03

厚层白云质灰岩、结晶灰岩夹泥岩。马家沟组灰岩在本区总厚度超过600m,为晶花洞的形成奠定了物质基础。研究区侵入岩发育,溶洞东北部出露锥家沟花岗岩,南侧发育正长斑岩脉。黄柏峪铜铅矿床属于矽卡岩型矿床,也有斑岩型或热液型矿床的可能,原生金属矿物有黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿、赤铁矿、少量闪锌矿、方铅矿等,脉石矿物为方解石、石英、绿泥石和绢云母,其主要工业矿物有黄铜矿、辉钼矿和黄铁矿^[7]。

辽宁本溪晶花洞位于华北板块东部胶辽地块。溶洞区构造活动较强,发育有南北向、近东西向断裂及向斜构造(图1)。向斜轴向近东西,向东倾没,核部为马家沟组(O_2m)灰岩,两翼地层由老到新依次为徐庄组(ϵ_2x)、张夏组(ϵ_2z)、冶里组(O_1y)、亮甲山组(O_1l)。断裂较发育,为地下水的主要通道,与溶洞的延伸方向一致。

本区属于典型的北方岩溶地区,地表水渗入地下,地表水系欠发育。雨季时,区内的煤洞沟和汞洞沟水流入干河(图1),干河为季节性流水,由南向北流入三道河,再向西汇入细河,后入太子河。河流漫滩发育,可见三级阶地。

2 洞穴特征

晶花洞受北东向、近南北向断裂控制,为典型的竖向洞穴,具有“峡谷楼层式”结构^[8]。洞穴总长约750m,平面上呈弯曲状,上下可分为四层,层与层之间有漏斗、裂隙、落水洞相连^[9]。

洞内次生化学沉积物非常发育,按成因分类,包括重力水沉积的滴石、流石、溅水沉积、池水沉积和协同沉积,也包括非重力水沉积的卷曲石和晶花^[10]。晶花洞洞内沉积物有三大特色:一为发育有数以万计

的小鹅管,其长度最短不足5cm,亦有3根超过100cm的鹅管柱;同时,还有目前国内较为少见的细长的白色石柱(长93cm宽1~2cm)。本洞第二大特色为池水沉积:荷叶状钙筏或钙膜、钙板、华盖以及疙瘩状、花边状的石葡萄和石花。第三大特色为颜色具有多样性,既有白色的晶花、石花、石柱、鹅管、鹅管柱、石笋和石钟乳,也有黄色的卷曲石和石笋,还有肉红色的肉条石、浅蓝色的石花及黑褐色的石笋。

洞穴封闭性较好,洞顶厚度较大,上伏覆盖层较薄。洞内温度、湿度及二氧化碳含量较洞外相差较大,显示洞内环境与洞外明显不同。

3 颜色多样性分析

3.1 致色物质来源

由于各种离子选择性的吸收光波的波长不同而使由它们组成的物质呈现出不同的颜色。换句话说,如要产生多种颜色,需有多种离子存在。洞穴碳酸钙沉积物颜色的产生,也需要有致色离子的加入。从碳酸钙沉积物的形成过程来看,致色离子可能来源于以下三个方面:①地下水,②覆盖层,③围岩。晶花洞洞穴封闭性较好,且洞顶厚度较大,其覆盖层与地下水携带的致色离子对洞穴碳酸钙沉积物颜色的形成影响很小,致色离子最有可能来自于围岩中。

为了明确围岩中致色离子的种类及其可能形成的洞穴碳酸钙沉积物颜色,采集了围岩样品进行了X荧光分析(图2)。X荧光分析结果显示围岩中存在较高含量的致色元素Cu、Sr、Fe、Mn、Zn等,可能是形成蓝色、黄色、红色和黑色等洞穴化学沉积物颜色的物质来源。且围岩中发现有孔雀石存在(图版a,图版见文末,下同),也为蓝色洞穴碳酸钙沉积物的形成提供了条件。

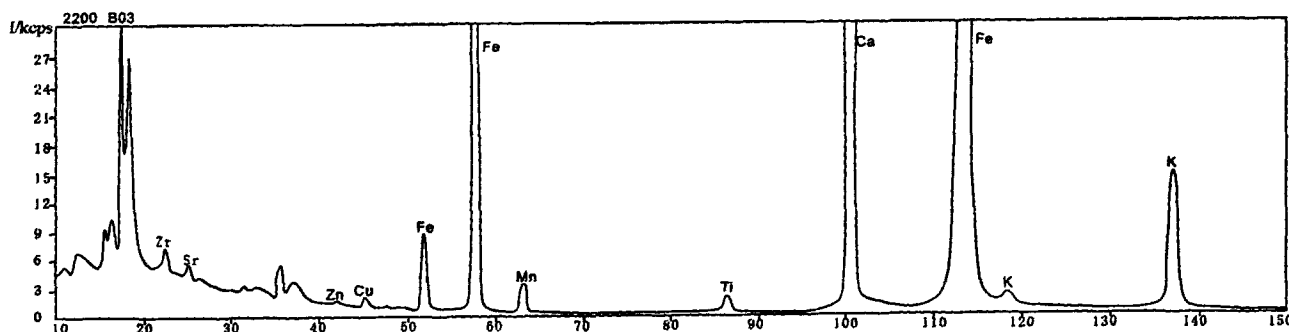


图2 晶花洞围岩白云质灰岩X荧光光谱

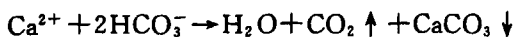
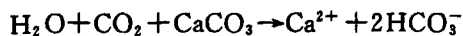
Fig. 2 XRF of the dolomitic limestone from the Jinghua Cave

3.2 颜色多样性成因

3.2.1 白色

溶有 CO_2 的水溶液进入富含 $CaCO_3$ 的岩体时,

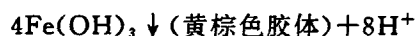
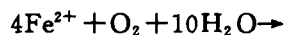
发生反应,生成 Ca^{2+} 、 HCO_3^- , Ca^{2+} 、 HCO_3^- 随水溶液流出岩体后,由于温度、压力、酸碱度等条件的改变, CO_2 逸出,从而产生 $CaCO_3$ 沉淀。反应方程式为:



CaCO_3 是形成白色洞穴碳酸钙的主要成分。在自然环境中,只有在水溶液较纯、 CaCO_3 过饱和的条件下,才能形成白色的钟乳石(图版 b)等沉积形态。马家沟组(O_2m)中厚层白云质灰岩较纯,为白色洞穴碳酸钙的形成提供了物质条件。

3.2.2 黄色

在弱碱性介质中有溶解氧存在并且铁含量较高时,存在于水溶液中的 Fe^{2+} 可被氧化,水解产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀。反应为:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体随同 CaCO_3 一起沉淀,并由于不同时段含量的不同,在沉积物的纹理中显示出黄色、黄棕色(图版 c)。

3.2.3 肉红色

在晶花洞钟乳石中,肉红色钟乳石与白色钟乳石构成肉条石(图版 d),极具观赏性。在各种常见致色离子中,能产生红色、肉红色的离子有 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 。在围岩样品的 X 荧光光谱中,Fe、Mn 的含量较高,而 Cr 并不存在,因此晶花洞肉红色钟乳石可能为 Fe 和 Mn 所致。在弱酸性条件下, Fe^{3+} 与过量的 CNS 作用,生成 $\text{Fe}(\text{CNS})^{3+}$ 红色配合物,此配合物可包裹在 CaCO_3 沉淀中,使 CaCO_3 沉淀物显示红色或肉红色。

锰是变价元素,其化合物可随价态不同、浓度不

同而发生改变,从而形成不一样的颜色。存在于水溶液中的各种价态的锰离子流出岩体后,在弱碱性条件下,生成 MnO_2 或 H_2MnO_3 ,与 CaCO_3 共同沉淀,显示黄色的斑点或纹层;在弱酸性条件下,形成 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 呈肉红色,可使化学沉积物呈现为肉红色。

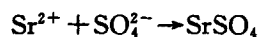
3.2.4 浅蓝色

X 荧光光谱显示,蓝色钟乳石和围岩含有较大的 Sr、Cu 和 Ca 含量(图 3、图 2),且在显微镜下,蓝色钟乳石切片中可见有孔雀石(图版 a)存在;表明蓝色钟乳石可能受到 Cu 和 Sr 的影响而呈现出蓝色。

当溶液中的 Cu^{2+} 与含 CO_2 的水溶液相遇,反应生成碱式碳酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$),呈蓝色。反应方程式为:



同样,水溶液中的 Sr^{2+} 与 SO_4^{2-} 反应,亦可生成呈蓝色的天青石,随 CaCO_3 沉淀,而使钟乳石呈现蓝色。反应方程如下:



因此,我们认为晶花洞蓝色碳酸钙沉积物与铜和锶元素有关。

3.2.5 黑褐色

钟乳石可能形成于下列情况:①当水溶液中含有较高的腐殖质、腐殖酸含量时,它们与 Ca^{2+} 结合生成腐殖质碳酸钙,使碳酸钙沉积物显黑色;②未与 Ca^{2+} 结合的腐殖酸流出岩体时,会部分存在于白色的 CaCO_3 中,而使洞中的碳酸钙沉积物呈现黑色;③在一定条件下, H_2S 气体与碳酸钙沉积物表面的铁生成

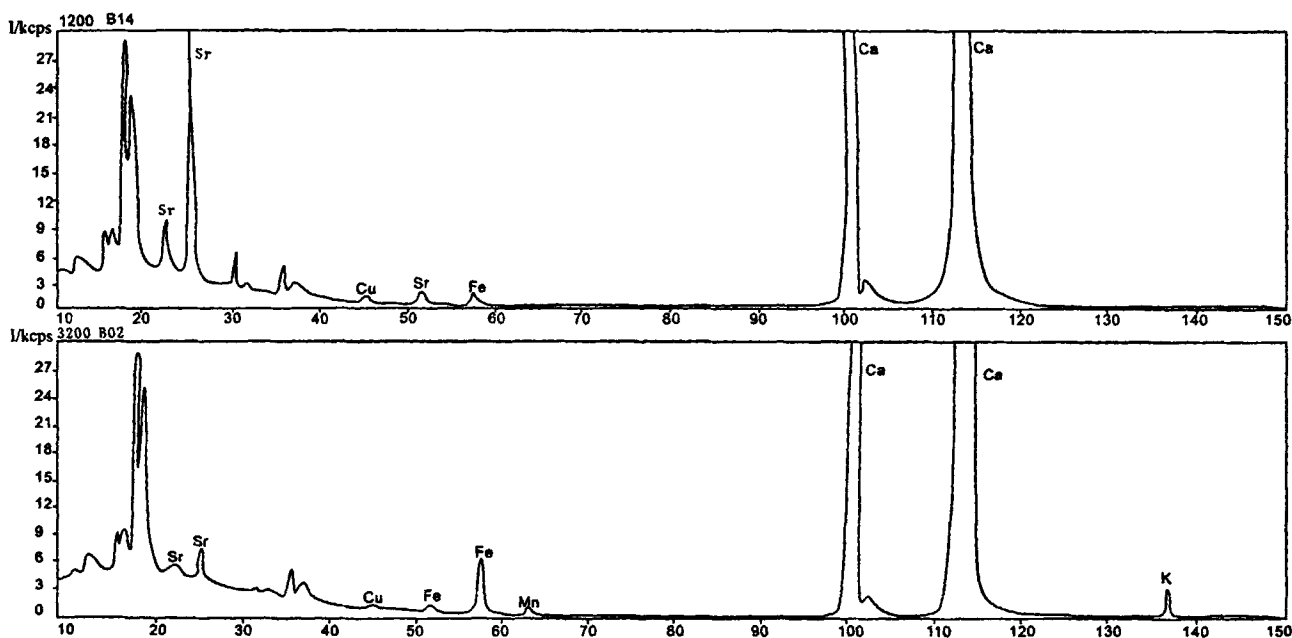
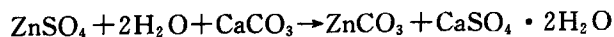
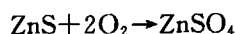


图 3 蓝色钟乳石 X 荧光光谱分析

Fig. 3 XRF of the blue stalactite

黑色硫化物沉淀;④在一些铅锌矿区的钟乳石类沉积物中存在灰黑色的铅矾、白铅矿、菱锌矿等而显现黑色^[11]。但晶花洞中,洞穴封闭性较好,H₂S气体很难进入洞穴生成黑褐色钟乳石。此外,研究区内的中奥陶世马家沟组(O₂m)中厚层灰岩质地较纯,未发现腐殖质等存在,因此亦不可能因为腐殖质的影响而形成黑褐色的钟乳石。

然而,笔者通过对黑褐色钟乳石的显微镜下薄片观察,发现有闪锌矿、硬锰矿等矿物(图版g,h)存在,而且在围岩样品的X荧光光谱分析中,亦存在锌、锰等元素。由此认为,晶花洞中黑褐色钟乳石形成可能与含锰、含锌有关。反应方程式为:



4 结 论

(1)洞穴碳酸钙沉积物颜色的形成,也需要有致色离子的加入,而致色离子则主要来源于地下水、覆盖层和围岩。晶花洞洞穴封闭性较好,洞顶厚度较大,盖层与地下水携带的致色离子对该洞碳酸钙颜色的形成作用影响很小。

(2)晶花洞围岩含有较高的Cu、Sr、Fe、Mn、Zn等致色元素,应该是该洞碳酸钙不同颜色形成的主要物质来源。

(3)晶花洞中白色的碳酸钙主要由质纯的CaCO₃形成;浅蓝色、黑褐色的形成则多由沉积物含有

铜、锶和锰、锌所致;而黄色、红色则为不同环境下铁、锰等变价元素所产生。

致 谢:在溶洞考察过程中,得到了辽宁科技学院李志新教授的指导和帮助,黄柏峪铜矿的大力支持,再次谨致谢意。

参考文献

- [1] 程新民,常建平.望天洞科学研究报告[R].吉林长春:吉林大学地球科学学院,2006.
- [2] 李德伦,程新民,潘建民,等.本溪水洞的成因及形成时代的讨论[J].长春科技大学学报,1998,28(2):50—152.
- [3] 沙旭光,程新民,孙忠实,等.吉林磐石官马溶洞的洞穴特征及形成时代初探[J].世界地质,2006,25(3):270—274.
- [4] 李方正,李立志.吉林省岩溶洞穴旅游资源及其开发中的问题探讨[J].吉林地质,1994,13(4):52—56.
- [5] 韩杰,李铁成,毛东利,等.吉林省喀什特洞穴的基础研究[J].东北师范大学学报:自然科学版,1995(3):113—117.
- [6] 朱学稳,闫志为,韩道山,等.隆林海子洞洞穴特征及其罕见的洞穴沉积物[J].广西科学,2001,8(1):70—73,79.
- [7] 吴迪.本溪黄柏峪铜铅矿床成矿地质条件浅析[J].有色矿冶,2005,21(3):7—11.
- [8] 徐国强,刘树根,武恒志,等.海平面周期性升降变化与岩溶洞穴层次关系探讨[J].沉积学报,2005,23(2):316—322.
- [9] 程新民,常建平,秦亚,等.辽宁本溪晶花洞科学研究报告[R].吉林长春:吉林大学地球科学学院,2009.
- [10] 朱学稳.洞穴钟乳石的分类方案[J].中国岩溶,2005,24(3):169—174.
- [11] 闫志为.岩溶洞穴钟乳石类沉积物色泽变化的成因浅析[J].中国岩溶,2004,23(4):129—132.

A study on the color variety of speleothems Jinghua Cave in Benxi, Liaoning Province

QIN Ya¹, CHENG Xin-min¹, CHANG Jian-ping¹, LI Ze-feng²

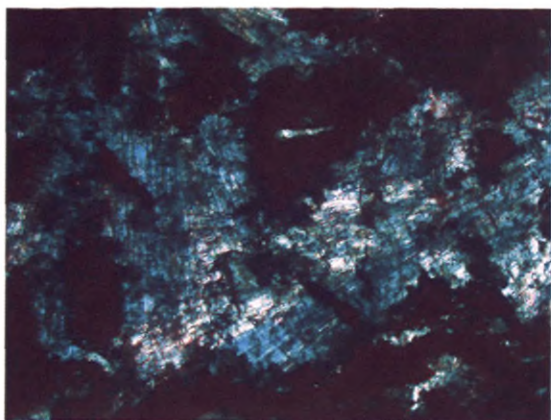
(1. College of Earth Sciences, Jilin University, Jilin, Changchun 130061, China;

2. The Third Institution of Qinghai Geological Mineral Prospecting, Xining, Qinghai 810008, China)

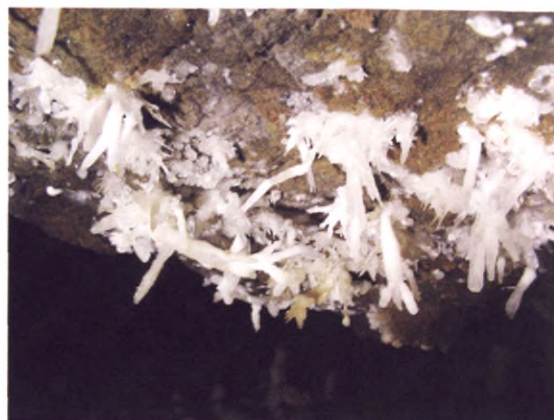
Abstract: Jinghua Cave is developed in thick-bedded limestone of the Middle Ordovician Majiagou Formation in Benxi, Liaoning. Speleothems in the cave have many primary colors, such as white, yellow, red, blue and black. On the basis of research on the cave, XRF analysis and thin-section identification under the microscope have done. It is confirmed that the white color comes from pure CaCO₃, blue and black from Cu, Sr, Mn and Zn components in the speleothems, yellow and red from some elements like Fe and Mn with different valence under different conditions.

Key words: karst cave; speleothem; color variety; colourant; cause of color; Jinghua Cave; Benxi in Liaoning Province

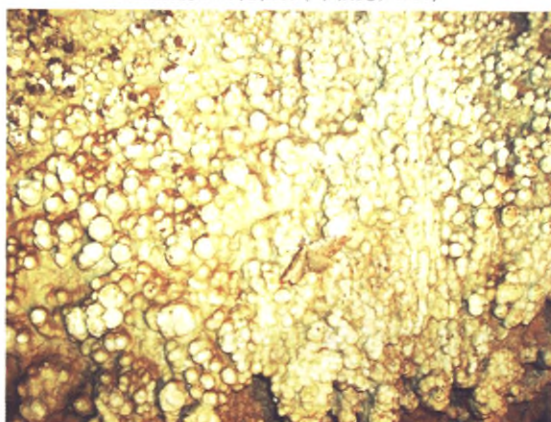
图版



a 显微镜下的孔雀石 (单偏光, X80)



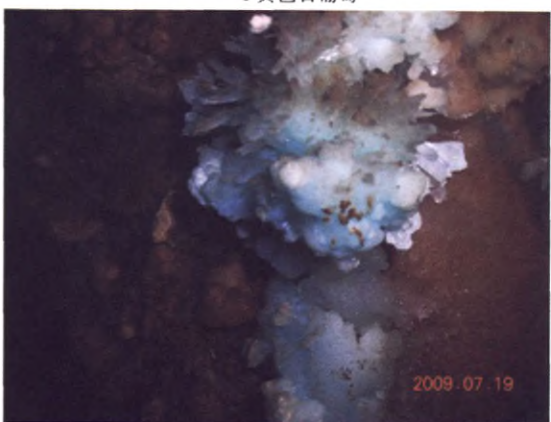
b 白色晶花



c 黄色石葡萄



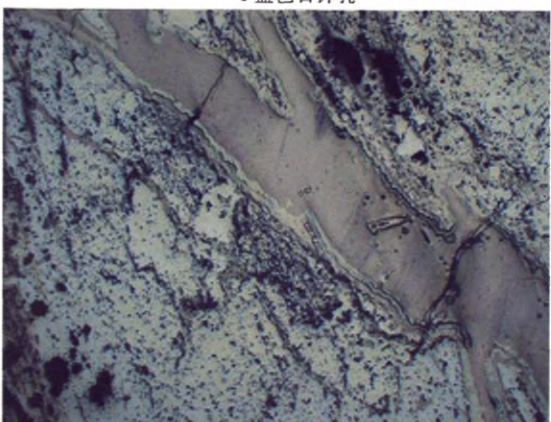
d 肉条石



e 蓝色石钟乳



f 黑褐色石笋



g 显微镜下的硬锰矿 (单偏光, X80)



h 显微镜下的闪锌矿 (单偏光, X80)