

Mineralogical Characteristics and Its Significance of Travertine Deposition Profile in Huanglong, Sichuan

Shiyong Sun^{1,2}, Fudong Wang², Xueqin Zhao²

¹Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan

²Department of Geological and Mineral Engineering, School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan
Email: shysun@swust.edu.cn

Received: Jun. 23rd, 2016; accepted: Jul. 8th, 2016; published: Jul. 13th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In recent years, the studies of surface water in Huanglong ravine, Sichuan Province find that modern Huanglong travertine is symbiosis with abundant species of diatoms, cyanobacteria and microbes. The role of biotic influence in mineralization of calcium carbon has gained attention of the scholars at home and abroad with the aim of ascertaining whether microbiological activity plays a relevant role in depositing fossil travertine. The presented study focuses on studying mineralogical characteristics and environmental significances in Huanglong travertine deposition profile. The objectives are exploring whether the microbes are involved in the deposition of Huanglong travertine and providing scientific evidence for revealing the possible Huanglong travertine formation mechanism. The crystalline refinement results of X-Ray Diffraction (XRD) identified the travertine in Huanglong was a typical single crystalline calcite with anisotropic lattice distortions of along axes of C, suggesting some level of metabolic mediation during mineralization. The chemical composition and IR spectra of the history of travertine indicated that the possibility of microbes participated in travertine deposition. However, because of the influence of geological processes, the presented study didn't find intact microbial fossils which provided directly evidence.

Keywords

Huanglong, Travertine, Microbes, Deposition, Distribution Rules

四川黄龙钙华沉积剖面的矿物学特征及其指示意义

孙仕勇^{1,2}, 王富东², 赵学钦²

¹西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳

²西南科技大学环境与资源学院地质与矿物工程系, 四川 绵阳

Email: shysun@swust.edu.cn

收稿日期: 2016年6月23日; 录用日期: 2016年7月8日; 发布日期: 2016年7月13日

摘 要

近年对四川黄龙沟地表水体的研究发现, 现代黄龙钙华共生有大量硅藻、蓝藻等优势藻类种属和多类细菌种属。对微生物是否参与钙华沉积及其在沉积中的作用得到了国内外学者的关注。本文通过对黄龙钙华沉积剖面进行矿物学特征及指示意义的研究, 以调查微生物是否参与了黄龙钙华的沉积和为揭示黄龙钙华的形成机理提供科学证据。XRD晶体结构精修解析表明, 黄龙钙华为三方晶系方解石结构的单一物相, 沿晶胞C轴存在拉伸, 晶胞体积扩大的特征, 与生物矿化作用形成的方解石晶胞特征一致。化学成分和热分析表明, 历史钙华存在微生物参与钙华沉积的可能。但因地质作用的影响, 本文未能发现保留完整微生物化石, 从而为微生物参与黄龙钙华沉积提供直接证据。

关键词

黄龙, 钙华, 微生物, 沉积, 分布规律

1. 引言

钙华是富含钙质的地下水接近或出露于地表时形成的碳酸盐沉积物, 是地球碳循环中的重要组成部分。根据钙华沉积过程的主导因素, 钙华成因分为非生物控制因素(物理、化学)和生物控制因素(细菌、藻类、植物体) [1] [2]。根据沉积环境分为热泉型和冷泉型钙华。以美国黄石公园为代表的热泉型钙华沉积, 水温高, 水体呈酸性, 含硫量高, 水体分布的微生物多数为耐热、嗜硫类或嗜盐类微生物[3] [4]。以黄龙为代表的地面岩溶冷泉型钙华沉积, 水温常年处于低温, 碳酸盐含量较高, 水体中 N、C 元素含量丰富, 水体呈弱酸性或中性, 适宜普通微生物生长[5] [6]。热泉体系因其地球化学环境与地球早期或太阳系其它星球非常相似, 研究微生物对热泉型钙华沉积过程的影响及作用机理, 对于生命起源及进化研究可提供重要线索, 因而受到了国内外学术界的极大关注[3] [7] [8]。相对而言, 关于微生物对冷泉型钙华沉积的影响及作用机理的研究相对较少。已有的大量研究表明微生物群落会影响钙华沉积, 但未明确微生物在钙华沉积过程中的参与程度及作用机理[9]-[11]。

近年对四川黄龙沟地表水体的研究发现, 现代黄龙钙华共生有大量硅藻、蓝藻等优势藻类种属和多类细菌种属[12] [13] (图 1)。对微生物是否参与钙华沉积及其在沉积中的作用得到了国内外学者极大关注。本文从历史钙华剖面的矿物特征出发, 寻找历史生物因素参与黄龙钙华沉积作用的证据, 为明确黄龙钙华的形成机理和历史演化过程提供科学证据, 完善古、现代相结合的钙华沉积研究体系。

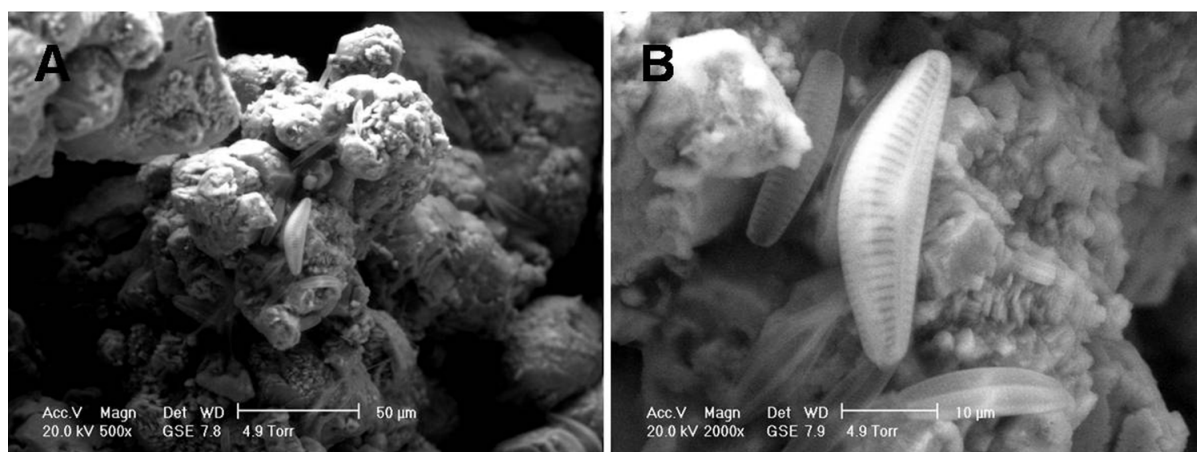


Figure 1. The ESEM images of modern travertine; (A) Low magnification microscopic image; (B) High magnification microscopic image

图 1. 现代钙华 ESEM 图; (A) 低倍图; (B) 高倍图

2. 黄龙钙华概况及研究方法

2.1. 黄龙钙华分布概况

四川黄龙风景区位于四川省阿坝藏族羌族自治州松潘县境内, 岷山主峰雪宝顶的东北侧, 地理坐标为东经 $103^{\circ}50'$, 北纬 $32^{\circ}45'$, 海拔 3100~3600 m, 总面积达 1340 km²。黄龙风景区气候属于高原温带季风气候, 年均降水量 759 mm, 年均气温 1.1°C , 常年水体平均温度 5°C 。研究区核心部分黄龙沟钙华形成年代为 80 ka 前后的新世中晚期, 宽 110~250 m, 厚 9~20 m, 全长 3.6 km [5] [6]。

2.2. 样品采集

黄龙历史钙华沉积剖面样品采集于距黄龙沟风景区 20 km 的张家沟石板棚, 选择完整钙华纵剖面, 至沟谷而上, 间隔 50 cm 采集钙华样品(图 2)。选取代表性样品, 按照年代由远及近标记为 P1-P7。

2.3. 矿物学特征分析

将历史钙华剖面的代表性钙华样品, 制成薄片, 在偏光显微镜(BX51, Olympus)下观察钙华的偏光特征。钙华剖面样品经玛瑙研钵磨细过 200 目筛后, 做进一步矿物学特征表征。

微区形貌观察使用电子扫描电镜(SEM, S440, Leica)。钙华物相表征使用 X 射线衍射分析(XRD, X'Pert Pro, Panalytical)。测试条件为: 铜靶, 单色化波长 CuK α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 管电压 40 kv, 电流 20 mA, 2θ 扫描范围 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。物相分析软件为仪器自带的 X'PertHighScore Plus, 并利用 Rietveld 方法对物相进行结构精修[14]。钙华粉末样化学成分定性分析使用飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS V, ION-TOF GmbH), 定量研究使用 X 射线荧光(XRF, Axios, Panalytical)。ATR-FTIR 测试在红外吸收光谱仪(Nicolet-5700, 美国尼高力仪器公司)的 ATR 附件上进行摄谱。

3. 结果与讨论

钙华剖面采集点的钙华沉积厚度约 11 米, 剖面钙华生长层明显, 呈明暗交替的互层分布, 年层呈典型的韵律结构(图 2)。通常暗色层呈浅黄色, 泥质含量较多, 较薄, 一般仅数毫米厚。纯净的白色质层较厚, 颜色较浅, 较厚, 在数毫米到十几毫米不等。

在偏光显微镜下, 白色质形态不规则, 矿物颗粒较大, 粒度分布不均匀, 主要成分可能是较为纯净

的结晶 CaCO_3 (图 3A, 图 3C)。浅黄色质部分, 矿物颗粒粒度小, 且粒度分布较为均匀(图 3B, 图 3D)。浅黄色质沙化严重, 可能含有来源于地表水带来的泥质等成分。

电子显微镜下观察发现, 钙华剖面的钙华可见典型的立方体方解石晶粒结构, 但被侵蚀严重, 形成沟槽和孔洞等侵蚀结构(图 4)。钙华沉积剖面样品电子显微镜下, 未见显著微生物化石。可能是因为沉积

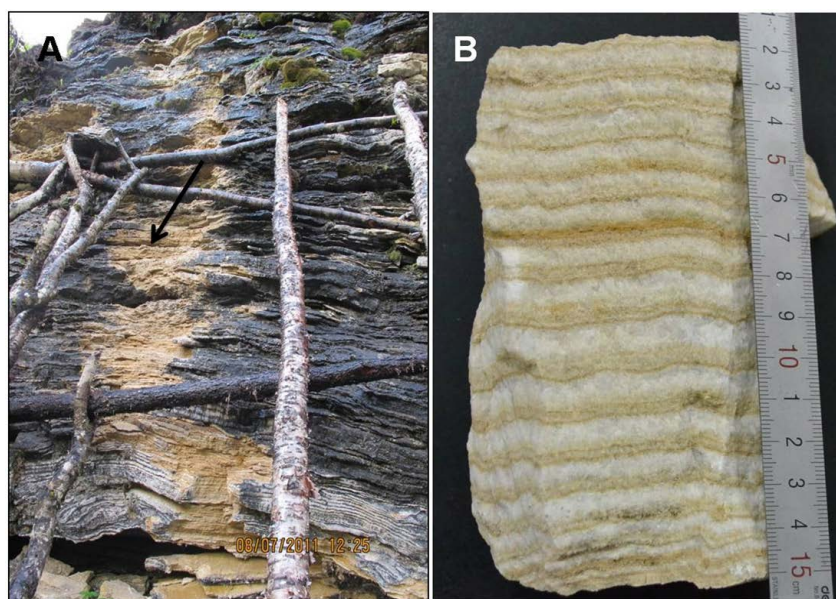


Figure 2. The collected travertine deposition profile at Huanglong Sichuan; (A) Low magnification image; (B) Typical collected sample image

图 2. 黄龙钙华采集剖面; (A) 远视图; (B) 采集的典型钙华照片

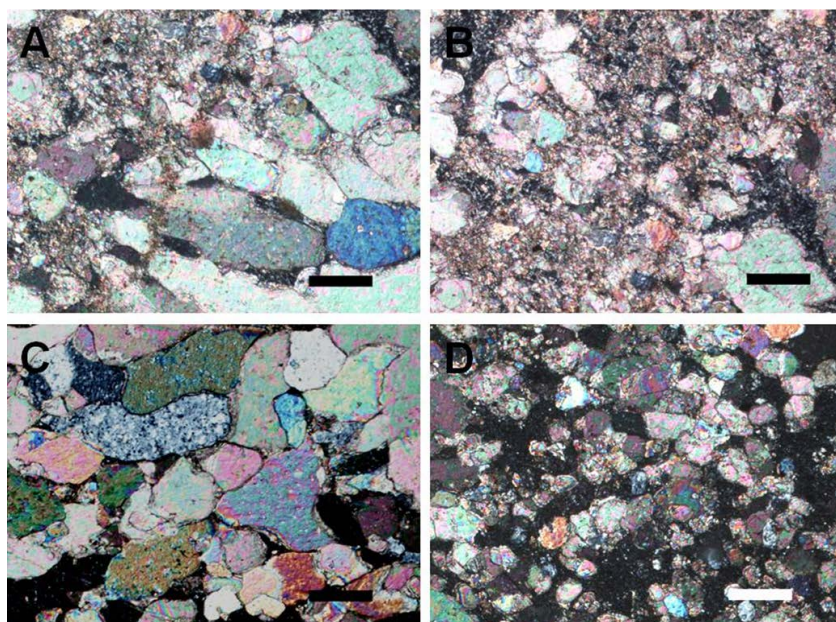


Figure 3. The characteristics of typical optical thins of travertine deposition profile at Huanglong, Sichuan under polarizing microscope; (A) (C) White travertine prosodic structure; (B), (D) Yellow travertine prosodic structure. Scale bars: 100 μm

图 3. 偏光镜下黄龙钙华剖面的典型薄片特征; (A) (C) 钙华韵律结构白色质部分; (B) (D) 钙华韵律结构浅黄色质部分。标尺: 100 μm

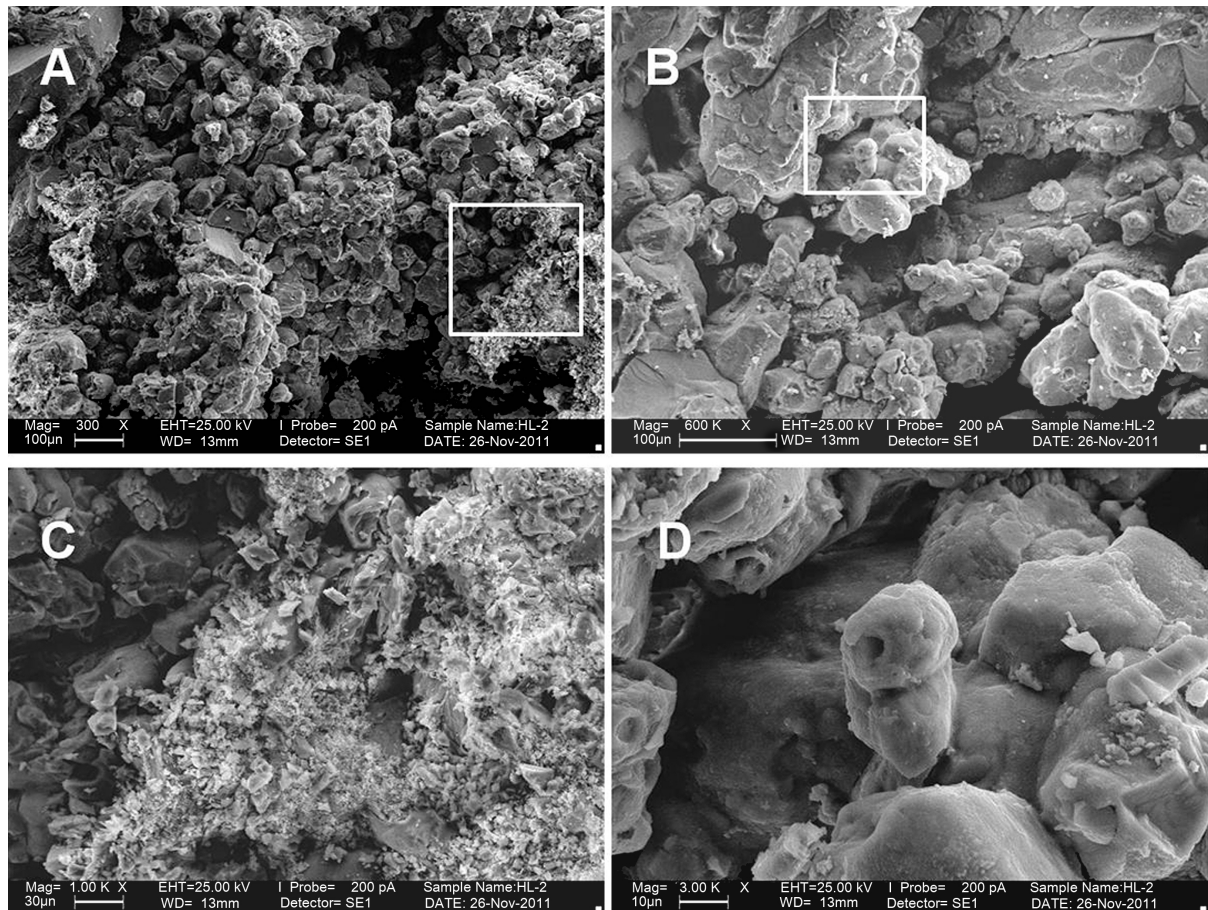


Figure 4. SEM images of microscopic morphological characteristics of Huanglong travertine profile

图 4. 黄龙钙华剖面的 SEM 显微形态特征

的钙华样品中的微生物没有现代钙华沉积样品中的活跃，镜下难以检出。但也有很大可能是微生物经过数十 Ka 年代的作用已经分解，进而在镜下进行种属的标识。

钙华样品的 XRD 矿物物相表征结果表明，现代和历史沉积的钙华均为三方晶系方解石结构单一物相，衍射峰与 PDF 卡片(01-086-2334)方解石结构高度吻合，未见其他物相存在。经进一步的结构精修的晶体学解析发现，历史沉积的钙华方解石晶胞特征与生物成因方解石结果相似，均存在晶胞 C 轴拉伸，晶胞体积较无机控制机制形成的方解石大(表 1) [15]。值得关注的是热泉型钙华的方解石，沿晶胞 C 轴方向，存在压缩，表现为 001 方向的晶面间距缩小，晶胞体积收缩[10]。

典型的钙华 TOF-SIMS 质谱分析显示，钙华样品除含 Ca, Mg, Si, Na, K, Al 等常规元素外，还含有较多的有机大分子(表 2)。值得注意的是，钙华中硫的存在形式为有机的 $C_8H_7SO_3$ 。黄龙钙华沉积环境属于低温冷泉型，钙华样含有的有机硫可能主要来源于微生物有机体，水体中的无机 SO_4^{2-} 未显著参与钙华沉积。微生物参与热泉型生物成因钙华沉积，是通过泉水中大量硫滋生的硫化细菌参与钙华的沉积过程，含硫生物分子插入方解石晶层，引起 C 晶轴扭曲[10]。黄龙风景区低温环境、水体成分等因素决定了与热泉型水体中微生物种类的不同，因而可能存在的生物参与机制，也有可能不一致。TOF-SIMS 未检出铁、锰等可能存在颜色的元素，进一步印证了对于黄龙，偏黄的原因，有可能是来源于微生物产生的论点。

X 射线荧光定量分析(XRF)表明，黄龙钙华的主要成分为 $CaCO_3$ ，历史沉积钙华 CaO 含量达到 97.5% (表 3)。

Table 1. The results of XRD quantitative structure refinement of Huanglong travertine profile from different depths; PDF-STD represents standard spectra of calcite (01-086-2334) in PDF database**表 1.** 黄龙钙华剖面不同深度钙华的 XRD 定量结构精修; PDF-STD 为 PDF 数据库方解石标准谱图(01-086-2334)

Name	a/Å	b/Å	c/Å	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	Cell Volume/Å ³
PDF-STD	4.9880	4.9880	17.0610	90	90	120	367.62
HLP1	4.9900	4.9900	17.0823	90	90	120	368.37
HLP2	4.9882	4.9882	17.0704	90	90	120	367.84
HLP3	4.9900	4.9900	17.0882	90	90	120	368.49
HLP4	4.9887	4.9887	17.0845	90	90	120	368.22
HLP5	4.9900	4.9900	17.0927	90	90	120	368.59
HLP6	4.9898	4.9898	17.0808	90	90	120	368.29
HLP7	4.9890	4.9890	17.0749	90	90	120	368.06

Table 2. TOF-SIMS analysis of Huanglong travertine profile**表 2.** 黄龙钙华剖面的 TOF-SIMS 分析

Name	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	CH	O	C ₂ H	C ₈ H ₇ SO ₃	311	325	339	473	720
HLP2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
HLP3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
HLP4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
HLP5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
HLP6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
HLP7	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+

Table 3. The quantitative components analysis of Huanglong travertine profile by XRF. *Carbon contents were tested by Vario EL CUBE**表 3.** 黄龙钙华剖面的成分 XRF 定量分析。*碳元素含量由 Vario EL CUBE 元素分析仪测得

Name	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	C*
HLP1	0.432	0.123	0.105	0.433	55.390	0.037	0.016	0.008	43.25	11.90
HLP2	0.529	0.15	0.094	0.430	55.00	0.037	0.011	0.007	43.40	11.89
HLP3	0.193	0.073	0.019	0.368	55.50	0.013	0.012	0.010	43.30	11.93
HLP4	0.188	0.07	0.025	0.373	55.460	0.017	<0.006	0.007	43.21	11.92
HLP5	0.15	0.031	0.015	0.396	55.680	0.010	0.007	0.005	43.12	11.95
HLP6	0.078	0.019	0.035	0.427	55.810	<0.01	<0.006	<0.004	43.22	11.97
HLP7	0.095	0.037	0.013	0.44	55.530	<0.01	0.007	0.006	43.42	11.98

综合热分析(DSC-TG)测试结果(表 4)显示, 钙华碳酸钙成分热分解温度在 760℃左右, 较无机成因方解石热分解温度低。在 200℃~500℃温度区间, 历史沉积钙华 1.2%左右的失重。热分解完成后, 钙华有 43%左右的失重, 经计算碳酸盐含量在 97.8%~99.4%。热分析样品在测试之前经 105℃过夜热处理, 因而可排除样品表层吸附水的影响。200℃以下, 钙华样品可能含有的吸附水、层间水和结构水等各种形态的水均会热挥发, 可见 200℃~500℃温度区间的失重不是来源于钙华样品中的水, 可能来源于钙华样的有机成分, 最大可能来源于微生物的热解。钙华中的碳酸钙热解温度较无机成因的方解石型碳酸钙热解温

Table 4. The DSC thermal characteristics of Huanglong travertine profile
表 4. 黄龙钙华剖面的 DSC 热特征

Name	Calcite Tm(°C)	Lose weight 300 °C~500°C	Lose weight 500 °C~800°C
HLP1	764.36	1.783	43.55
HLP2	756.96	0.5179	43.04
HLP3	762.52	1.316	43.62
HLP4	762.77	0.9912	43.88
HLP5	756.39	0.8189	44.07
HLP6	760.66	1.459	43.02
HLP7	762.03	1.494	43.19

度低, 较合理的解释是, 在 500°C 以下, 存在方解石晶格中的生物分子的有机碳热解完成, 使得方解石晶格遭到破坏, 进而降低了碳酸钙的热解温度。综合热分析结果从另一面证实了, 微生物参与黄龙钙华的沉积, 并且控制钙华沉积过程。

4. 结论

本文对地质历史钙华沉积剖面 and 现代钙华的显微结构、物相和化学成分等的研究, 确定了黄龙钙华的矿物特征和指示意义。研究表明黄龙钙华物相为三方晶系方解石单一物相, 与无机成因方解石晶胞相比, 存在明显的 C 晶轴拉升和晶胞体积扩大。黄龙钙华表面侵蚀形成沟槽和孔洞等结构表明, 微生物可能参与了钙华的沉积过程, 其特征符合生物分子控制方解石形成机制。值得注意的是, 微生物虽然对黄龙钙华沉积具有显著影响作用, 但钙华沉积控制因素非微生物单一因素, 钙离子、温度、CO₂ 分压以及地表水季节性变化等环境因素对钙华沉积可能也会产生重要的影响作用。本文研究表明, 传统矿物学特征与生物分子标记物等前沿手段相结合才能有利于对于黄龙钙华历史演化过程的研究, 以及为微生物是否参与沉积作用提供科学证据。

基金项目

国家自然科学基金项目(41572035)。

参考文献 (References)

- [1] Wang, H.J., Yan, H. and Liu, Z.H. (2014) Contrasts in Variations of the Carbon and Oxygen Isotopic Composition of Travertines Formed in Pools and a Ramp Stream at Huanglong Ravine, China: Implications for Paleoclimatic Interpretations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **125**, 34-48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.001>
- [2] Viles, H. and Allan, P. (2008) Tufa and Travertine. In: Nash, D.J., Ed., *Geochemical Sediments and Landscapes*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 173-199.
- [3] Fouke, B.W. (2011) Hot-Spring Systems Geobiology: Abiotic and Biotic Influences on Travertine Formation at Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, USA. *Sedimentology*, **58**, 170-219. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3091.2010.01209.x>
- [4] Ford, T.D. and Pedley, H.M. (1996) A Review of Tufa and Travertine Deposits of the World. *Earth-Science Reviews*, **41**, 117-175. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252\(96\)00030-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252(96)00030-X)
- [5] Lu, G., Zheng, C., Donahoe, R.J. and Lyons, W.B. (2000) Controlling Processes in a CaCO₃ Precipitating Stream in Huanglong Natural Scenic District, Sichuan, China. *Journal of Hydrology*, **230**, 34-54. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00171-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00171-2)
- [6] Zhang, J.L., Wang, H.J., Liu, Z.H., An, D.J. and Dreybrodt, W. (2012) Spatial-Temporal Variations of Travertine Deposition Rates and Their Controlling Factors in Huanglong Ravine, China—A World's Heritage Site. *Applied Geoche-*

- mistry, **27**, 211-222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.10.005>
- [7] Konhauser, K.O., Jones, B., Reysenbach, A.L. and Renaut, R.W. (2003) Hot Spring Sinters: Keys to Understanding Earths Earliest Life Forms. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **40**, 1713-1724. <http://dx.doi.org/10.1139/e03-059>
- [8] Allen, C.C., Albert, F.G., Chafetz, H.S., Combie, J., Graham, C.R., Kieft, T.L., Kivett, S.J., McKay, D.S., Steele, A., Taunton, A.E., Taylor, M.R., Thomas-Keppta, K.L. and Westall, F. (2000) Microscopic Physical Biomarkers in Carbonate Hot Springs: Implications in the Search for Life on Mars. *Icarus*, **147**, 49-67. <http://dx.doi.org/10.1006/icar.2000.6435>
- [9] Shiraishi, F., Okumura, T., Takahashi, Y. and Kano, A. (2010) Influence of Microbial Photosynthesis on Tufa Stromatolite Formation and Ambient Water Chemistry, SW Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 5289-5304. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.06.025>
- [10] Di Benedetto, F., Montegrossi, G., Minissale, A., Pardi, L.A., Romanelli, M., Tassi, F., Huertas, A.D., Pampin, E.M., Vaselli, O. and Borrini, D. (2011) Biotic and Inorganic Control on Travertine Deposition at Bullicame 3 Spring (Viterbo, Italy): A Multidisciplinary Approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**, 4441-4455. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.011>
- [11] Sun, S.Y., Dong, F.Q., Ehrlich, H., Zhao, X.Q., Liu, M.X., Dai, Q.W., Li, Q.F., An, D.J. and Dong, H.L. (2014) Metabolic Influence of Psychrophilic Diatoms on Travertines at the Huanglong Natural Scenic District of China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **11**, 13084-13096. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph111213084>
- [12] 刘明学, 董发勤, 孙仕勇, 安德军, 易伟, 王晓娟, 熊星, 陈东亮, 周星霞, 杨智. 黄龙钙华水体藻多样性及分布规律研究[J]. 环境科学与技术, 2013(1): 39.
- [13] 李永新, 田友萍, 李银. 四川黄龙钙华藻类及其生物岩溶作用[J]. 中国岩溶, 2011, 30(1): 86-92.
- [14] McCusker, L.B., Von Dreele, R.B., Cox, D.E., Louer, D. and Scardi, P. (1999) Rietveld Refinement Guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, **32**, 36-50. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889898009856>
- [15] Zolotoyabko, E., Caspi, E.N., Fieramosca, J.S., Von Dreele, R.B., Marin, F., Mor, G., Addadi, L., Weiner, S. and Politi, Y. (2010) Differences between Bond Lengths in Biogenic and Geological Calcite. *Crystal Growth & Design*, **10**, 1207-1214. <http://dx.doi.org/10.1021/cg901195t>

再次投稿您将享受以下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>