

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.152>



铁白云石矿物学特征及原生次生成因机制

由雪莲¹, 贾文强², 徐帆¹, 刘仪¹

1. 中国地质大学海洋学院, 北京 100083

2. 中国地质大学能源学院, 北京 100083

摘要: 长期以来, 铁白云石的命名划分标准混乱, 一直被当成高温及次生的产物。综述了国内外铁白云石的研究进展, 详细探讨了铁白云石的矿物学特征, 特别在其成因中加入了微生物因素, 运用地质微生物学探讨原生铁白云石的成因机制。研究认为: (1) 铁白云石命名划分依据应遵照国际矿物学会的原则, 以铁是否替代白云石晶格中半数镁的位置为标准, 分为白云石和铁白云石; (2) 详述铁白云石矿物学及其晶体特征; (3) 铁白云石成因分为原生沉淀及次生两种, 微生物介导形成原生白云石的过程中, 有助于铁进入到白云石晶格中, 增加晶格中铁的含量。

关键词: 铁白云石; 原生铁白云石; 微生物成因; 矿物学。

中图分类号: P588.24

文章编号: 1000-2383(2018)11-4046-10

收稿日期: 2018-04-10

Mineralogical Characteristics of Ankerite and Mechanisms of Primary and Secondary Origins

You Xuelian¹, Jia Wenqiang², Xu Fan¹, Liu Yi¹

1. School of Ocean Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: The compositional break between ferroan dolomite and ankerite has not been well-defined for a long time. Ankerite has always been regarded as a secondary mineral generated at high temperatures. In this paper, progress in mineralogy and origins of ankerite and a link between microbial activity and ankerite are evaluated. Based on documented data: (1) The compositional break based on the “50% rule” principle from International Association of Mineralogy is applied for Ca-Mg-Fe carbonate. Any minerals with more than 50 mol% Fe in the Mg site would be called ankerite; (2) Progresses in mineralogical and lattice characteristics of ankerite are presented; (3) The origins of ankerite are primary and secondary. In the process of microbial mediated primary dolomite, microbe facilitates iron into the dolomite lattice and increases the iron content in the Mg site in its structure. Microbes could be added into the primary sedimentary experiments to promote mediation of the primary ankerite.

Key words: ankerite; primary ankerite; microbial origin; mineralogy.

海水作为地球上沉淀各种碳酸盐矿物的最大场所和元素储库, 富含碳酸盐矿物沉淀所需要的镁、钙等元素, 但在海水中却不能沉淀原生白云石。沉积学领域百年未解的白云岩成因谜题——“白云岩问题”一直是国际沉积学领域研究的热点问题。常温常压

的地表环境, 加入微生物因素, 才能在微生物介导下从溶液中直接沉淀出原生白云石(由雪莲等, 2011)。在培养实验中, 沉淀原生白云石的机理、条件和过程逐渐被揭示(Vasconcelos *et al.*, 1995; Vasconcelos and McKenzie, 1997; Krause *et al.*,

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(No.41402102); 中央高校基本科研业务费(No.2652017132)。

作者简介: 由雪莲(1984—), 女, 副教授, 博士, 主要从事微生物成因白云岩、沉积学, 古海洋学研究。ORCID: 0000-0002-7578-3201。

E-mail: youxuelian@cugb.edu.cn

引用格式: 由雪莲, 贾文强, 徐帆, 等, 2018. 铁白云石矿物学特征及原生次生成因机制. 地球科学, 43(11): 4046-4055.

2012; 药彦辰等, 2018), 在古老地层中, 也发现了微生物介导原生白云石的证据(You *et al.*, 2013, 2014; 由雪莲等, 2014). 在实验室观察到白云石的形成过程中, 微生物对钙、镁、硫酸根离子等有不同的作用机理(You *et al.*, 2015), 在寒武系白云岩地层中, 特别是古萨布哈环境下, 纳米级别的原生白云石是以有机底物为模板的一种微生物白云岩模式(You *et al.*, 2018).

铁白云石是铁进入到白云石的晶格中部分取代镁的位置. 铁(Fe)本身是地壳中的主要元素, 以 FeO 计, 铁在地壳中的含量约为 6.7% (Rudnick and Gao, 2003); 但表层海水中溶解态 Fe 含量非常少, 一般低于 1 nmol/L (Boyd *et al.*, 2000; Takata *et al.*, 2004); 在自然界中真正的铁白云石非常罕见 (Gregg *et al.*, 2015).

作为一种碳酸盐矿物, 铁白云石是沉积矿床(荣辉等, 2016)、碳酸盐岩储层(于志超等, 2016)中常见的伴生矿物. 长期以来, 学者对铁白云石分类命名标准却比较混乱 (Lippmann, 1973; Klein and Dutrow, 2008; Gregg *et al.*, 2015), 对于其成因机理也鲜有探讨. 当次生的铁白云石作为充填物及胶结物出现时, 常被用来探讨铁的来源、其形成发育过程中与孔隙的关系, 及其对碳酸盐岩储层的影响及制约(张军涛等, 2017).

有学者研究铁白云石在高压下的结构、组成和无序度的变化, 铁白云石的低温磁学特性、晶体形态与区间单元划分的地球化学特征, 白云石—铁白云石固溶体连接处的特征和能量学研究, 以及有序 $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ 的稳定性等 (Ross and Reeder, 1992; Chai and Navrotsky, 1996; Hilscher *et al.*, 2005; Franzolin *et al.*, 2012), 白云石—铁白云石系列矿物的差热曲线(郭鸿烈和张佛生, 1981), 铁白云石溶蚀释放出铁镁离子的过程(黄成刚等, 2014). 在深部咸水层封存 CO_2 的复杂水—岩—气相互作用中, 沉淀有钙钠蒙脱石、铁白云石、伊利石等矿物, 其中铁白云石是最主要的固碳矿物(赵宁宁等, 2016). 亦有关于湖相“白烟型”喷流岩中铁白云石(郑荣才等, 2003)、湖相喷流型热水沉积岩中铁白云石(柳益群等, 2010)、沙河街组湖相铁白云石地球化学特征(戴朝成等, 2008)或奥陶系马五段铁白云石微量元素和碳氧同位素特征(张军涛等, 2017)等报道.

海洋中的铁(Fe)与生物密切相关, 铁对营养元素氮、磷、硅的生物吸收有控制作用 (Coale *et al.*, 1996; Takeda, 1998), 虽然铁不直接参与浮游植物

光合作用, 但对浮游植物的生长, 尤其是叶绿素的光合作用, 有很强的控制作用 (Coale *et al.*, 1996; Geider, 1999), 能够直接影响海洋初级生产力. 有实验表明, 在甲烷氧化菌—水—岩石作用中, 甲烷氧化菌厌氧氧化过程有铁白云石产生(刘肖等, 2016). 在铁元素的地球化学循环中, 微生物起着举足轻重的作用, 并在该过程中参与矿物的生成与转化(陈蕾等, 2016).

本文综述国内外最新的铁白云石划分标准、矿物学及成因的研究, 借鉴原生白云石成因机理的最新进展, 加入了微生物因素来探讨铁白云石的成因, 并重新厘定原生铁白云石及次生形成的铁白云石的成因机理.

1 铁白云石划分标准及命名依据

天然的白云石晶体中多数都含有少量的铁, 铁的摩尔含量一般可达 2% (Gregg *et al.*, 2015). Lippmann (1973) 认为真正的铁白云石 (ankerite) 是铁完全替代镁的位置, 化学式为 $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$, 但是这种铁白云石在自然界中并不存在, 在实验室中也很难合成.

学者们普遍根据白云石中铁含量的高低, 将铁含量低的命名为“含铁白云石”(ferroan dolomite), 铁含量高的命名为“铁白云石”(ankerite), 但是含铁白云石和铁白云石定义界限并不统一 (Gregg *et al.*, 2015). Tucker and Wright (1990) 认为白云石中 FeCO_3 的摩尔含量 $> 2\%$ 时, 此种白云石称为含铁白云石. Hendry (2003) 定义白云石中, $\text{Mg}^{2+} : \text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比率 $\leq 4 : 1$, 即为铁白云石. 铁白云石作为白云石的一种, 通常也含有过量的钙离子 (Lippmann, 1973; Reeder and Dollase, 1989; Hendry, 2003), 并有少量的锰, 锰在白云石中的含量一般可达几百 $\mu\text{g/g}$ (Hendry, 2003; Klein and Dutrow, 2008; Gregg *et al.*, 2015). Deer *et al.* (1992) 就曾将 $\text{Fe}(\text{Mn})\text{CO}_3$ 的摩尔含量 $\geq 10\%$ 的白云石称为铁白云石, $\text{Fe}(\text{Mn})\text{CO}_3$ 摩尔含量 $< 10\%$ 的定为含铁白云石.

参照国际矿物协会 (International Mineralogical Association guidelines, 简称 IMA; Nickel and Grice, 1998) 固溶体中“50%原则”, 对于铁白云石、含铁白云石及白云石的定名应当是: 在 Ca-Mg-Fe 的矿物中, 当铁没有替代半数镁的位置时, 称作白云石; 当铁替代超过半数镁的位置, 称为铁白云石. 但是目前的文献中, 并没有参照 IMA 的原则来定名铁

白云石和含铁白云石(Gregg *et al.*, 2015).本文认为,应该遵照 IMA 定名原则,以铁是否替代白云石晶格中半数镁的位置为标准,分为白云石和铁白云石,在白云石中,当铁含量很高,但又未替代半数镁的位置时,称为含铁白云石(ferroan dolomite)或铁质白云石(dolomite-Fe).

2 铁白云石矿物学特性

铁白云石是白云石的一种,是由层状的金属原子和层状的碳酸基团交替组成,其氧原子的形态近似于六方体的紧密堆积.理想的有序白云石晶格结构(图 1a)中镁钙分层而列,互不侵扰,镁和钙各自占据自己的层位.即当金属原子种类多于 1 时(如有钙和镁两种时),存在着与碳酸基团交替有序排列,与单一的钙离子(方解石)相比,金属原子多于 1 时与 $R\bar{3}$ 呈对称型要多于与方解石呈 $R\bar{3}c$ 对称性.因为 Mg-O 的键长和 Ca-O 的键长之间存在差异, O 原子在钙和镁之间的相对位置并未位于中央,其净结果是指定层中的 CO_3 基团相对于它们在方解石中的位置围绕三重轴进行旋转.在白云石晶体中,因铁离子的半径无论是高自旋态 95 pm(hs),亦或是低自旋态 75 pm(Ls)均与镁离子半径 86 pm 相当,因而铁离子取代白云石晶体中镁的位置(图 1b).

据估算,有序白云石和无序端员铁白云石的生成焓分别为 -9.29 ± 1.97 kJ/mol 和 6.98 ± 2.08 kJ/mol,即白云石中无序组分的焓大致为 25 kJ/mol,而 $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ 的焓大致为 10 kJ/mol.可以看出,白云石比铁白云石焓值大得多,所以铁离子无法全部替代镁离子成为 $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$,因而不存在有序

$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ (Chai and Navrotsky, 1996).

Chai and Navrotsky (1996) 合成 FeCO_3 - MgCO_3 系统固溶体,按白云石结构中的 Fe^{2+} 摩尔分数相互区别并记录 $[(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{CO}_3)_2]$,发现人工合成的铁白云石和天然的铁白云石样品的晶胞参数随 Fe 含量的增加而增加(表 1).白云石到铁白云石间的过渡矿物,即为含铁白云石,但其铁含量并不是确定的值.

不同的压力条件下 Eugui 白云石与铁白云石的晶胞参数(表 2)显示无论是白云石,还是铁白云石,其碳酸基团是不可压缩的刚性单元,随着压力的增加,白云石和铁白云石中 CaO_6 八面体的畸变较小,随压力的增加呈三角畸变减小,但是其绝对变化值仍然很小,白云石中的 O_1 -Ca- O_2 (氧原子 1 和 2 位于同一层)角度室压条件下为 $87.70(9)^\circ$,4.69 GPa 条件下增加到 $88.4(1)^\circ$,铁白云石室压条件下为 $87.45(9)^\circ$,4.00 GPa 条件下增加到 $88.21(9)^\circ$. O_1 -(Mg, Fe)- O_2 的角度同样随压力的增加而增加,白云石在室压至 4.00 GPa 的压力条件下角度从 $88.2(1)^\circ$ 增加到 $88.7(1)^\circ$,铁白云石在室压至 4.00 GPa 的压力条件下角度从 $88.1(1)^\circ$ 增加到 $88.5(1)^\circ$,高压条件下八面体 O-M-O 角度比低压条件下更接近 90° (Ross and Reeder, 1992).

Reeder and Markgraf (1986) 测定白云石的晶胞参数为 $a = 4.8069(9) \text{ \AA}$, $c = 16.0020(1) \text{ \AA}$, Reeder and Dollase (1989) 认为铁白云石的晶胞参数为 $a = 4.8312(2) \text{ \AA}$, $c = 16.1660(3) \text{ \AA}$.

在国际粉晶衍射中心 ICDD 的数据库中,给出了标准的白云石和铁白云石的衍射数据(表 3)和晶胞参数(表 4).

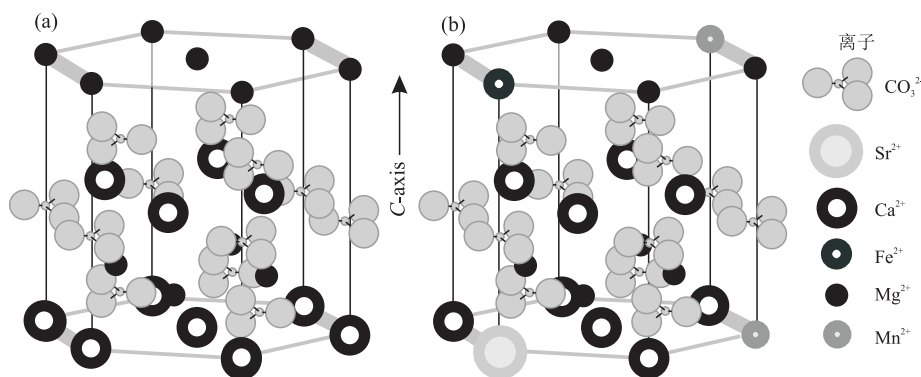


图 1 理想的有序白云石晶体结构图及铁离子的位置

表 1 双舱法合成铁白云岩固溶体的混合物和晶胞参数

Table 1 Composition and unit-cell parameters of the ankerite solid solutions in double-capsule method synthesized experiments

样品	<i>x</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
CaMg(CO ₃) ₂	0	4.807 6(3)	16.007 0(2)	320.40
ank1	0.158 3	4.810 2(6)	16.052 4(43)	321.66
ank2	0.299 0	4.810 8(2)	16.109 5(17)	322.88
ank3	0.499 6	4.813 1(1)	16.120 0(9)	323.41
ank4	0.648 0	4.818 2(8)	16.154 3(5)	324.79
ank5	1.000 0	4.830 0(9)	16.221 0(8)	327.72
CaFe(CO ₃) ₂	1.000 0	4.829 1(3)	16.210 0(1)	327.38

注:表中数据源于 Chai and Navrotsky (1996); *x*: Ca(Fe_{*x*}Mg_{1-*x*})(CO₃)₂; *a* 和 *c*:晶胞参数; *V*:晶胞体积。

表 2 不同压力下白云石与铁白云石的晶胞参数

Table 2 Unit-cell parameters of dolomite and ankerite under different pressures

压力 (GPa)	白云石晶胞参数		
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
0.00	4.806 4(5)	16.006(2)	320.22(8)
0.47	4.802 8(7)	16.962(2)	318.87(9)
1.50	4.791 0(7)	15.856(2)	315.20(9)
2.34	4.784 3(9)	15.785(2)	312.90(11)
2.90	4.777 7(5)	15.730(1)	310.97(6)
3.70	4.770 3(7)	15.653(2)	308.47(10)
4.20	4.767 2(6)	15.611(2)	307.24(8)
4.69	4.763 6(5)	15.582(3)	306.21(8)
压力 (GPa)	铁白云石晶胞参数		
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
0.00	4.836 0(8)	16.186(2)	327.82(11)
0.97	4.826 5(8)	16.085(2)	324.51(11)
1.90	4.816 3(6)	15.992(2)	321.26(9)
2.56	4.810 9(6)	15.924(2)	319.18(8)
2.97	4.807 0(6)	15.881(2)	317.81(8)
3.40	4.803 8(8)	15.847(2)	316.71(10)
4.00	4.799 0(6)	15.792(2)	314.97(8)

注:表中数据源于 Ross and Reeder(1992); *a* 和 *c*:晶胞参数; *V*:晶胞体积。

表 3 标准白云石、铁白云石衍射数据(ICDD 数据)

Table 3 Standard XRD data of dolomite and ankerite from ICDD

标准白云石			标准铁白云石		
<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>
4.033	1	101	4.051	<1	101
3.699	3	012	3.714	2	012
2.888	100	104	2.906	100	104
2.670	4	006	2.693	4	006
2.539	3	015	2.556	<1	015
2.404	8	110	2.414	4	110
2.193	25	113	2.203	7	113
2.065	4	021	2.073	<1	021
2.015	4	202	2.024	6	202
1.847	5	024	1.856	2	024
1.805	16	018	1.818	8	018
1.787	21	116	1.797	10	116
1.780	3	009	1.795	5	009
1.567	4	211	1.573	2	211
1.545	7	122	1.550	4	122
1.465	4	214	1.472	4	214
1.444	4	208	1.452	4	208
1.389	4	300	1.394	2	300

表 4 标准白云石、铁白云石晶胞参数(ICDD 数据)

Table 4 Standard unit-cell parameters of dolomite and ankerite from ICDD

矿物种类	晶胞参数		
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
白云石(36-426)	4.809 0	16.020 0	320.88
铁白云石(41-586)	4.829 0	16.152 0	326.15

3 铁白云石成因

最早人们认为碳酸盐矿物的成因并不复杂,自然而然地认为灰岩和白云岩都可以是原生的,因为:①石灰岩可以是原生的,白云石的内部结构不仅与共生石灰岩的结构完全一样,而且多与石灰岩共存相连;②白云石上的分层纹理和其中的化石信息,也显示它是以沉积岩的方式形成的,所以许多地质学家都报道过原生沉淀的白云岩(Carballo *et al.*, 1987; de Deckker and Last, 1988; Leach *et al.*, 1991).但现代盐湖缺乏“原生沉淀”白云石的“最典型”的代表实例,特别是 Land 利用如镁方解石、白云石粉末、红藻、苔藓虫、八射珊瑚等等不同的材料,设计不同的实验,历时 32 a,却始终未能在 25 °C 的条件下沉淀出白云石(Land, 1998).

3.1 次生铁白云石

铁白云石是一种白云石,其成因同样有次生作用形成,白云石的次生作用即是方解石加镁形成白云石,而铁白云石还要有铁的来源.次生白云石要遵循以下反应方程:



铁白云石一直以来被默认为次生的产物,因而白云石中 Fe 含量往往被用来反映流体的性质及来源(张军涛等, 2017).有实验报道,在热液环境中,铁白云石主要是交代作用的产物,温压条件为 50 MPa, 100~200 °C 时,铁白云石最易发生沉淀;在含有 Mg²⁺ 和 Fe²⁺ 离子的酸性溶液(pH=5)时,方解石能够转变成铁白云石.

张军涛等(2017)报道鄂尔多斯盆地奥陶系马五段陕 338 井中,膏溶铸模孔中被后期次生形成的铁白云石充填(图 2a),认为铁的富集可能与孔隙的发育相关,孔隙越发育,越容易富集铁,是铁质粘土岩中富铁的流体在重力的作用下,进入下部较高的地温层系,氧化态 Fe³⁺ 转化为还原态的 Fe²⁺ 进入白云石晶格.Bojanowski(2014)研究波兰西里西亚盆地始新世一渐新世自生白云岩地层时,发现了多种多样不同期次的铁白云石胶结物(图 2b~2d),并认为

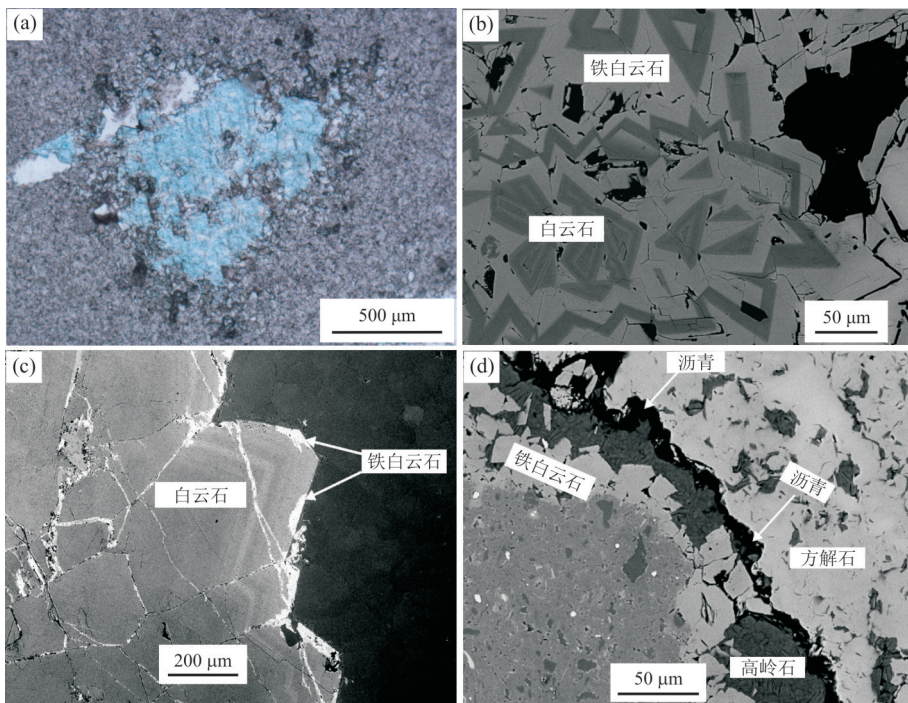


图 2 次生的铁白云石

Fig.2 Secondary ankerite

a. 奥陶系马五段陕 338 井中, 膏溶铸模孔中被后期次生形成的铁白云石充填(张军涛等, 2017); b~d. 波兰西里西亚盆地始新世—渐新世自生白云岩地层, 多种多样不同时期的铁白云石胶结物(Bojanowski, 2014)

铁白云石沉淀于脱羧反应区域, 可能是先生成的低铁白云石, 后沉淀出的副产物, 代表了孔隙流体成分的演化。

郑荣才等(2003)在研究酒西盆地的湖相“白烟型”喷流热水沉积白云岩地层时, 发现大量与热水活动有关的钠长石、重晶石、方沸石等矿物, 报道共生的铁白云石也是一种热水沉积矿物。戴朝成等(2008)将辽东湾盆地沙河街组湖相铁白云石地球化学特征与酒西盆地热水白云岩特征进行对比, 认为其成因也属于罕见的湖相热水沉积。柳益群等(2010)在新疆三塘湖盆地亦发现了以铁白云石为主的二叠系湖相喷流型热水沉积岩, 并认为其成因与火山作用和湖底热液作用有关, 是一种与岩浆作用、深部热液作用相关的热液沉积。

3.2 原生铁白云石

在常温常压的地表环境, 无机条件下白云石难于直接从溶液中直接沉淀(Land, 1998), 铁白云石中铁替代白云石晶格中半数镁的位置, 在地表环境中不能直接沉淀。但是加入微生物因素后, 通过少数微生物菌种可以从溶液中直接介导沉淀出原生白云石(由雪莲等, 2011)。在一些现代白云石沉积的环境中, 如巴西拉戈阿韦梅利亚潟湖(Vasconcelos and

McKenzie, 1997)、澳大利亚库龙潟湖(Wright, 1999)以及中国的青海湖(Deng *et al.*, 2010)等, 均有微生物成因的原生白云石的报道。甚至不需要高盐度, 仅在海水的盐度条件下, 海洋硫酸盐还原菌株 *D. mediterraneus* 能在 21 °C 的低温下沉淀出白云石(Krause *et al.*, 2012)。目前在中国塔里木盆地寒武纪的地层(You *et al.*, 2013, 2014; 由雪莲等, 2014)及古萨布哈环境中所报道的微生物介导的纳米级别原生白云石(You *et al.*, 2018), 是地质历史时期鲜有的最古老的实例。You *et al.*(2013, 2014)论述古老地层中的微生物介导原生白云石的机理可能为细胞体的细胞壁和胞外聚合物(EPS)上暴露的羧酸(R-COOH)、羟基(R-OH)、氨基酸(R-NH₂)、硫酸盐(R-O-SO₃H)、磺酸(-SO₃H)和氢硫基(-SH)等功能团, 它们可为 Si、Al、Fe、Ca、K 和 Mg 等多种金属和非金属元素的化学吸附提供电荷点。不同的微生物对钙、镁、硫酸根离子等有不同的作用机理(You *et al.*, 2015), 对于难于进入白云石晶格中的镁离子, You *et al.*(2015)认为可能是 Mg²⁺ 是被表面结合的羧基络合, 脱水 [Mg(H₂O)₅(R-COO)]⁺(Xu *et al.*, 2013), 降低了沉淀碳酸盐矿物所需要的能量, 异相成核直接沉淀在胞外聚合物

(extracellular polymeric substances, EPS) 和细胞壁表面。

进入白云石中的铁为还原态二价铁 Fe(II), 通常是可溶性的离子, 更容易被生物所吸附及利用, 如厌氧条件下, 大部分硝酸盐还原菌氧化 Fe(II) 以乙酸为底物, 将硝酸根还原为亚硝酸根, 亚硝酸盐虽然是反硝化中间产物, 但也能够有效氧化 Fe(II), 最终利用电子供体生成 NO、N₂O 和 N₂ (Hafenbradl *et al.*, 1996; Straub *et al.*, 1996; Chaudhuri *et al.*, 2001), 在这一过程中, 铁氧化菌可以直接利用表面吸附的 Fe(II) (Weber *et al.*, 2001, 2006), 甚至是结晶态的菱铁矿、磁铁矿等 (Chaudhuri *et al.*, 2001; Weber *et al.*, 2001)。

在铁循环过程中, Fe(III)-Fe(II) 的氧化还原电位处于碳、氮、氧和硫形成的氧化还原键的氧化还原电位之间, 氧化态三价铁 Fe(III) 在大多情况都以不溶状态存在, 因而由其参与的地球化学循环进程通常较为缓慢 (陈蕾等, 2016)。但是 Fe(III) 仍可以实现电子从细胞到难溶电子受体表面的转移 (图 3), 通过铁螯合剂分泌和释放来增加 Fe(III) 的溶解、细胞表面附属物与 Fe(III) 的黏附作用、铁还原酶和细胞色素参与的与含铁矿物的直接互动、电子穿梭子协助从细胞到 Fe(III) 的电子转移以及依靠生物膜中存在的辅酶因子实现与含铁矿物的相互作用等 5 种方式 (Melton *et al.*, 2014)。

微生物介导参与铁地球化学循环过程, 既有氧

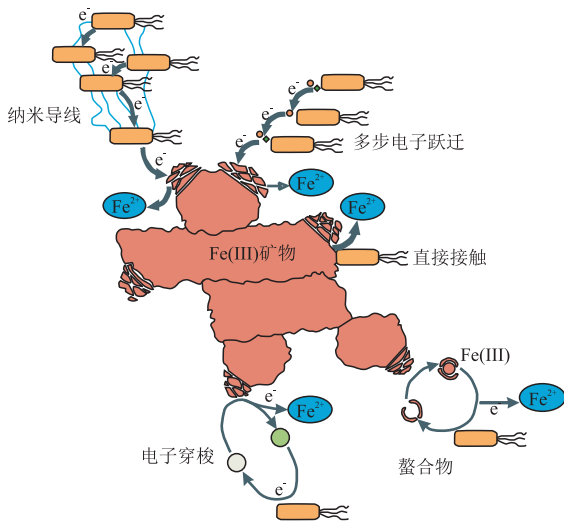


图 3 微生物到铁矿物的电子传递机制

Fig. 3 Mechanisms of electron transfer from microorganisms to Fe(III) minerals

据 Melton *et al.* (2014)

表 5 微生物介导的白云石与标准白云石及铁白云石的晶胞参数比较

Table 5 Comparison of unit-cell parameters between dolomites and ankerite

米勒指数 (hkl)	微生物介导白云石 d(hkl) Å	白云石 d(hkl) Å	铁白云石 d(hkl) Å	方解石 d(hkl) Å
102	3.71	3.69	3.70	3.86
110	2.40	2.41	2.41	2.49
122	1.55	1.54	1.55	1.60
104	2.94	2.89	2.90	3.03

注: 微生物介导白云石数据源自 Vasconcelos *et al.* (1995)。

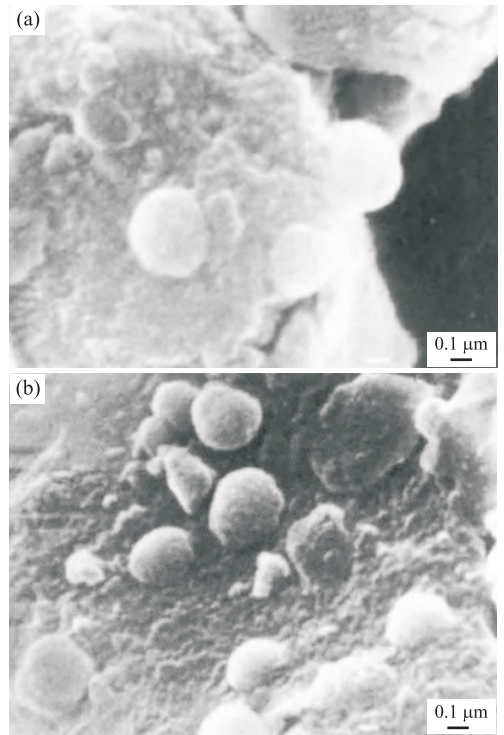


图 4 微生物培养实验中含铁量高的白云石 SEM 图像

Fig. 4 SEM secondary electron images of ferroan dolomite in the bacterial cultural experiments

据 Vasconcelos *et al.* (1995)

化作用, 又有还原作用。微生物介导铁的氧化过程主要包括: 利用 O₂ 氧化 Fe(II)、生物矿化、光化学过程以及利用硝酸盐的氧化等 (陈蕾等, 2016)。而微生物介导铁的还原过程, 还可以促进其他元素 (如砷) 的释放 (高杰等, 2017)。微生物介导 Fe(III) 的还原曾被认为是间接的 (如通过改变 Eh 或 pH 为主), 只有少数微生物在发酵过程中能够转移电子给 Fe(III) (Lovley *et al.*, 1991)。但现在认为异化铁还原菌在氧化有机或无机物质过程中可以把电子传递给 Fe(III) (Lovley and Chapelle, 1995)。

Vasconcelos *et al.* (1995) 报道了在地表条件下, 微生物介导沉淀出原生白云石。这是首个为学界

所认可的原生白云石,但是却鲜有学者发现.经过 XRD(表 5)和晶胞参数的精细对比,形成的白云石中有一部分铁含量高的白云石存在(图 4),即有铁以类质同象形式代替镁进入晶格中.微生物介导沉淀出的原生白云石最开始是巴西 Lagoa Vermelha 潟湖中脱硫弧菌群 *Desulfovibrio*,在无氧条件下培养一周后,有 FeS 沉淀,取上层清液 1 mL,加入事先用盐酸清洗过、清除了一切碳酸盐类的物质的培养基和石英砂基质的 20 mL 瓶中,在 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温条件下,历时一年沉淀出原生白云石.

Vasconcelos *et al.*(1995)所沉淀出的铁含量高的原生白云石,其晶格中铁的数目并没有达到替代半数镁的位置,按照 IMA 定名原则,应称其为含铁白云石,而不是严格意义的铁白云石,但是微生物培养实验却揭示了在微生物介导沉淀原生白云石的过程中,会有铁进入到白云石的晶格中.是否存在某种菌株能直接介导沉淀出原生铁白云石,其详细的机理如何,还需要进一步的微生物实验来揭示.

4 结论

铁白云石与白云石相比既有共性,又有差异性,长期以来,铁白云石命名划分标准混乱,鲜有矿物学特征的详细论述,成因单一,一直被当成高温及次生下的产物.本文综述了国内外铁白云石的研究进展,详解铁白云石的矿物学特征,借鉴原生白云石成因机理的最新进展,加入了微生物因素,重新厘定铁白云石的成因机理,得出如下结论:

(1)铁白云石命名划分依据,应遵照国际矿物学会的原则,以铁是否替代白云石晶格中半数镁的位置为标准,分为铁白云石和白云石.当铁含量很高,但又未替代半数镁的位置时,称为含铁白云石(ferroan dolomite)或铁质白云石(dolomite-Fe).

(2)铁白云石矿物学及其晶体特征与白云石有别,不能笼统而论,应详细区分.

(3)铁白云石成因分为次生铁白云石及原生铁白云石.加入微生物因素不仅仅是解决“白云岩问题”的一个途径(不一定是唯一途径),可能也是低温低压条件下沉淀出原生铁白云石的一种机理.

虽然目前的微生物培养实验中尚未能沉淀出原生铁白云石,还需要进一步的实验来揭示探索,但地质历史时期中发现的铁白云石、含铁质白云石也可能不全为次生热水成因,亦有原生沉淀的含铁白云石的胶结物存在的可能.地质历史时期是否有低温

条件下原生铁白云石,原生铁白云石又指示着怎样的特殊环境,这些问题需要沉积学家和微生物地质学家共同去解答!

致谢:行文时,惊闻恩师孙枢先生仙逝噩耗,谨以此文缅怀在科学界享有盛誉的地质学家孙枢院士,感谢恩师引领我进入微生物成因原生白云石的研究领域,恩师孙枢先生的精神和事业长存!

References

- Bojanowski, M. J., 2014. Authigenic Dolomites in the Eocene-Oligocene Organic Carbon-Rich Shales from the Polish Outer Carpathians: Evidence of Past Gas Production and Possible Gas Hydrate Formation in the Silesian Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 51(51): 117–135. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.12.001>
- Boyd, P. W., Watson, A. J., Law, C. S., et al., 2000. A Mesoscale Phytoplankton Bloom in the Polar Southern Ocean Stimulated by Iron Fertilization. *Nature*, 407(6805): 695. <https://doi.org/10.1029/2011jc006956>
- Carballo, J. D., Land, L. S., Miser, D. E., 1987. Holocene Dolomitization of Sugarloaf Sediments by Active Tidal Pumping, Sugarloaf Key, Florida. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57(1): 153–165. <https://doi.org/10.1306/212F8AD0-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Chai, L., Navrotsky, A., 1996. Synthesis, Characterization, and Energetics of Solid Solution along the Dolomite-Ankerite Join, and Implications for the Stability of Ordered $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$. *American Mineralogist*, 81(9–10): 1141–1147. <https://doi.org/10.2138/am-1996-9-1012>
- Chaudhuri, S. K., Lack, J. G., Coates, J. D., 2001. Biogenic Magnetite Formation through Anaerobic Biooxidation of Fe(II). *Applied and Environmental Microbiology*, 67(6): 2844–2848. <https://doi.org/10.1128/aem.67.6.2844-2848.2001>
- Chen, L., Zhang, H. X., Li, Y., et al., 2016. The Role of Microorganisms in the Geochemical Iron Cycle. *Scientia Sinica (Vita)*, 46(9): 1069–1078 (in Chinese with English abstract).
- Coale, K. H., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., et al., 1996. Control of Community Growth and Export Production by Upwelled Iron in the Equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 379(6566): 621–624. <https://doi.org/10.1038/379621a0>
- Dai, C. C., Zheng, R. C., Wen, H. G., et al., 2008. Origin of Lacustrine Dolomite in the Paleogene Shahejie Formation of Liaodongwan Basin, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 35(2): 187–193 (in Chinese with English abstract).
- de Deckker, P., Last, W. M., 1988. Modern Dolomite Deposi-

- tion in Continental, Saline Lakes, Western Victoria, Australia. *Geology*, 16(1): 29. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1988\)016<0029:mddics>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0029:mddics>2.3.co;2)
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., 1992. *The Rock Forming Minerals*. Longman, Essex, 696
- Deng, S.C., Dong, H.L., Lü, G., et al., 2010. Microbial Dolomite Precipitation Using Sulfate Reducing and Halophilic Bacteria; Results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China. *Chemical Geology*, 278(3-4): 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.09.008>
- Franzolin, E., Merlini, M., Poli, S., et al., 2012. The Temperature and Compositional Dependence of Disorder in Fe-Bearing Dolomites. *American Mineralogist*, 97(10): 1676-1684. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4126>
- Gao, J., Zheng, T.L., Deng, Y.M., et al., 2017. Indigenous Iron-Reducing Bacteria and Their Impacts on Arsenic Release in Arsenic-Affected Aquifer in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 716-726 (in Chinese with English abstract).
- Geider, R. J., 1999. Biological Oceanography: Complex Lessons of Iron Uptake. *Nature*, 400(400): 815-816.
- Gregg, J.M., Bish, D.L., Kaczmarek, S.E., et al., 2015. Mineralogy, Nucleation and Growth of Dolomite in the Laboratory and Sedimentary Environment: A Review. *Sedimentology*, 62(6): 1749-1769. <https://doi.org/10.1111/sed.12202>
- Guo, H.L., Zhang, F.S., 1981. Preliminary Analysis on the Laws of Differential Thermal Curves of Siderite, Dolomite-Ankerite and Calcite. *Yunnan Chemical Technology*, (4): 47-51 (in Chinese).
- Hafenbradl, D., Keller, M., Dirmeier, R., et al., 1996. *Ferroglobus Placidus* gen. nov., sp. nov., a Novel Hyperthermophilic Archaeum That Oxidizes Fe²⁺ at Neutral pH under Anoxic Conditions. *Archives of Microbiology*, 166(5): 308-314. <https://doi.org/10.1007/s002030050388>
- Hendry, J.P., 2003. Ankerite. In: Middleton, G.V., Church, M.J., Coniglio, M., et al., eds., *Encyclopaedia of Sediments and Sedimentary Rocks*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 19-21.
- Hilscher, G., Rogl, P., Zemmann, J., et al., 2005. Low-Temperature Magnetic Investigation of Ankerite. *European Journal of Mineralogy*, 17(1): 103-106. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2005/0017-0103>
- Huang, C.G., Yuan, J.Y., Cao, Z.L., et al., 2014. Simulation Experiment for Ankerite Dissolution in Clastic Reservoir of Saline Lacustrine Basin. *Petroleum Geology & Experiment*, 36(5): 650-655 (in Chinese with English abstract).
- Klein, C., Dutrow, B., 2008. *Manual of Mineral Science*. Wiley, New York, 675.
- Krause, S., Liebetrau, V., Gorb, S., et al., 2012. Microbial Nucleation of Mg-Rich Dolomite in Exopolymeric Substances under Anoxic Modern Seawater Salinity: New Insight into an Old Enigma. *Geology*, 40(7): 987-990. <https://doi.org/10.1130/g32923.1>
- Land, L.S., 1998. Failure to Precipitate Dolomite at 25 °C from Dilute Solution Despite 1 000-Fold Oversaturation after 32 Years. *Aquatic Geochemistry*, 4(3-4): 361-368. doi: 10.1023/A:1009688315854
- Leach, D.L., Plumlee, G.S., Hofstra, A.H., et al., 1991. Origin of Late Dolomite Cement by CO₂-Saturated Deep Basin Brines: Evidence from the Ozark Region, Central United States. *Geology*, 19(4): 348-351. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0348:ooldeb>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0348:ooldeb>2.3.co;2)
- Lippmann, F., 1973. Sedimentary Carbonate Minerals. *Minerals Rocks and Inorganic Materials*, 6(3): 407-407. doi: 10.1007/978-3-642-65474-9
- Liu, X., Xu, T.F., Wei, M.C., et al., 2016. Experiment on Anaerobic Oxidation of Methane and Precipitation of Carbonate Mediated by Microbes. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 47(5): 1473-1479 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y.Q., Li, H., Zhu, Y.S., et al., 2010. Permian Lacustrine Eruptive Hydrothermal Dolomites, Santanghu Basin, Xinjiang. *Acta Sedimentologica Sinica*, 28(5): 861-867 (in Chinese with English abstract).
- Lovley, D.R., Chapelle, F.H., 1995. Deep Subsurface Microbial Processes. *Reviews of Geophysics*, 33(3): 365-381. <https://doi.org/10.1029/95rg01305>
- Lovley, D.R., Holmes, D.R., Nevin, K.P., 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction. *Advances in Microbial Physiology*, 55(2): 219-286. [https://doi.org/10.1016/S0065-2911\(04\)49005-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2911(04)49005-5)
- Melton, E.D., Swanner, E.D., Behrens, S., et al., 2014. The Interplay of Microbially Mediated and Abiotic Reactions in the Biogeochemical Fe Cycle. *Nature Reviews Microbiology*, 12(12): 797-808. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3347>
- Nickel, E.H., Grice, J.D. 1998. The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: Procedures and Guidelines on Mineral Nomenclature. *Mineralogy and Petrology*, 64(1-4): 237-263. <https://doi.org/10.1007/BF01226571>
- Petrash, D.A., Bialik, O.M., Bontognali, T.R.R., et al., 2017. Microbially Catalyzed Dolomite Formation: From Near-Surface to Burial. *Earth-Science Reviews*, 171: 558-582. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.015>
- Reeder, R.J., Dollase, W.A., 1989. Structural Variation in the Dolomite-Ankerite Solid-Solution Series: An X-Ray,

- Mossbauer, and TEM Study. *American Mineralogist*, 74 (9): 1159–1167.
- Reeder, R. J., Markgraf, S. A., 1986. High-Temperature Crystal Chemistry of Dolomite. *American Mineralogist*, 71: 795–804.
- Rong, H., Jiao, Y. Q., Wu, L. Q., et al., 2016. Epigenetic Alteration and Its Constraints on Uranium Mineralization from the Qianjiadian Uranium Deposit, Southern Songliao Basin. *Earth Science*, 41(1): 153–166 (in Chinese with English abstract).
- Ross, N. L., Reeder, R. J., 1992. High-Pressure Structural Study of Dolomite and Ankerite. *American Mineralogist*, 77(3–4): 412–421.
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2003. The Composition of the Continental Crust. In: Holland, H. D., Turekian, K. K., eds., Treatise on Geochemistry, Vol. 3, The Crust. Elsevier-Pergamon, Oxford, 1–64. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/03016-4>
- Straub, K. L., Benz, M., Schink, B., et al. 1996. Anaerobic, Nitrate-Dependent Microbial Oxidation of Ferrous Iron. *Applied and Environmental Microbiology*, 62 (4): 1458–1460.
- Takata, H., Kuma, K., Iwade, S., et al., 2004. Spatial Variability of Iron in the Surface Water of the Northwestern North Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 86(3–4): 139–157. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.12.007>
- Takeda, S., 1998. Influence of Iron Availability on Nutrient Consumption Ratio of Diatoms in Oceanic Waters. *Nature*, 393 (6687): 774–777. <https://doi.org/10.1038/31674>
- Tucker, M. E., Wright, V. P., 1990. Carbonate Sedimentology. Blackwell Scientific, UK, 482. <https://doi.org/10.1002/9781444314175>
- Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., 1997. Microbial Mediation of Modern Dolomite Precipitation and Diagenesis Under Anoxic Conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of Sedimentary Research*, 67 (3): 378–390. <https://doi.org/10.1306/D4268577-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., Bernasconi, S., et al., 1995. Microbial Mediation as a Possible Mechanism for Natural Dolomite Formation at Low Temperatures. *Nature*, 377 (6546): 220–222. <https://doi.org/10.1038/377220a0>
- Weber, K. A., Achenbach, L. A., Coates, J. D., 2006. Microorganisms Pumping Iron; Anaerobic Microbial Iron Oxidation and Reduction. *Nature Reviews Microbiology*, 4 (10): 752–764. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1490>
- Weber, K. A., Picardal, F. W., Roden, E. E., 2001. Microbially Catalyzed Nitrate-Dependent Oxidation of Biogenic Solid-Phase Fe (II) Compounds. *Environmental Science and Technology*, 35(8): 1644–1650. <https://doi.org/10.1021/es0016598>
- Wright, D. T., 1999. The Role of Sulphate-Reducing Bacteria and Cyanobacteria in Dolomite Formation in Distal Ephemeral Lakes of the Coorong Region, South Australia. *Sedimentary Geology*, 126(1/2/3/4): 147–157. [https://doi.org/10.1016/s0037-0738\(99\)00037-8](https://doi.org/10.1016/s0037-0738(99)00037-8)
- Xu, J., Yan, C., Zhang, F., et al., 2013. Testing the Cation-Hydration Effect on the Crystallization of Ca-Mg-CO₃ Systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(44): 17750–17755. <https://doi.org/10.1073/pnas.1307612110>
- Yao, Y. C., Qiu, X., Wang, H. M., et al., 2018. Dolomite Formation Mediated by Halophilic Archaeal Cells under Different Conditions and Carboxylated Microspheres. *Earth Science*, 43(2): 449–458 (in Chinese with English abstract).
- You, X. L., Lin, C. S., Zhu, J. Q., et al., 2015. Primary Microbial Dolomite Precipitation in Culture Experiments and in Stromatolite Formations; Implications for the Dolomite Problem. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 10(3): 197–206.
- You, X. L., Sun, S., Lin, C. S., et al., 2018. Microbial Dolomite in the Sabkha Environment of the Middle Cambrian in the Tarim Basin, NW China. *Australian Journal of Earth Sciences*, 65 (1): 109–120. doi: 10.1080/08120099.2018.1408031
- You, X. L., Sun, S., Zhu, J. Q., 2014. Significance of Fossilized Microbes from the Cambrian Stromatolites in the Tarim Basin, Northwest China. *Science China: Earth Sciences*, 44(8): 1777–1790 (in Chinese).
- You, X. L., Sun, S., Zhu, J. Q., et al., 2011. Progress in the Study of Microbial Dolomite Model. *Earth Science Frontiers*, 18 (4): 52–64 (in Chinese with English abstract).
- You, X. L., Sun, S., Zhu, J. Q., et al., 2013. Microbially Mediated Dolomite in Cambrian Stromatolites from the Tarim Basin, North-West China: Implications for the Role of Organic Substrate on Dolomite Precipitation. *Terra Nova*, 25(5): 387–395. <https://doi.org/10.1111/ter.12048>
- Yu, Z. C., Liu, K. Y., Zhao, M. J., et al., 2016. Characterization of Diagenesis and the Petroleum Charge in Kela 2 Gas Field, Kuqa Depression, Tarim Basin. *Earth Science*, 41 (3): 533–545 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. T., He, Z. L., Yue, X. J., et al., 2017. Genesis of Iron-Rich Dolostones in the 5th Member of the Majiagou Formation of the Ordovician in Ordos Basin. *Oil and Gas Geology*, 38 (4): 776–783 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, N. N., Xu, T. F., Tian, H. L., et al., 2016. Numerical

Simulation of the Influence of the Initial Mineral Components on Mineral Trapping of CO₂. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(4): 674–680 (in Chinese with English abstract).

Zheng, R.C., Wang, C.S., Zhu, L.D., et al., 2003. Discovery of the First Example of “White Smoke Type” of Exhalative Rock (Hydrothermal Sedimentary Dolostone) in Jiuxi Basin and Its Significance. *Journal of Chengdu University of Technology (Science and Technology Edition)*, 30(1): 1–8 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈蕾, 张洪霞, 李莹, 等, 2016. 微生物在地球化学铁循环过程中的作用. *中国科学: 生命科学*, 46(9): 1069–1078.
- 戴朝成, 郑荣才, 文华国, 等, 2008. 辽东湾盆地沙河街组湖相白云岩成因研究. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 35(2): 187–193.
- 高杰, 郑天亮, 邓娅敏, 等, 2017. 江汉平原高砷地下水原位微生物的铁还原及其对砷释放的影响. *地球科学*, 42(5): 716–726.
- 郭鸿烈, 张佛生, 1981. 菱铁矿、白云石——铁白云石及方解石差热曲线规律的初步分析. *云南化工技术*, 8(4): 47–51.
- 黄成刚, 袁剑英, 曹正林, 等, 2014. 咸化湖盆碎屑岩储层中铁白云石的溶蚀作用模拟实验研究. *石油实验地质*, 36(5): 650–655.
- 刘肖, 许天福, 魏铭聪, 等, 2016. 微生物诱导下甲烷厌氧氧化及碳酸盐矿物生成实验. *中南大学学报(自然科学版)*, 47(5): 1473–1479.
- 柳益群, 李红, 朱玉双, 等, 2010. 白云岩成因探讨: 新疆三塘湖盆地发现二叠系湖相喷流型热水白云岩. *沉积学报*, 28(5): 861–867.
- 荣辉, 焦养泉, 吴立群, 等, 2016. 松辽盆地南部钱家店铀矿床后生蚀变作用及其对铀成矿的约束. *地球科学*, 41(1): 153–166.
- 药彦辰, 邱轩, 王红梅, 等, 2018. 不同状态嗜盐古菌细胞及羧基微球诱导白云石沉淀. *地球科学*, 43(2): 449–458.
- 由雪莲, 孙枢, 朱井泉, 等, 2011. 微生物白云岩模式研究进展. *地学前缘*, 18(4): 52–64.
- 由雪莲, 孙枢, 朱井泉, 等, 2014. 塔里木盆地中上寒武统叠层石白云岩中微生物矿化组构特征及其成因意义. *中国科学: 地球科学*, 44(8): 1777–1790.
- 于志超, 刘可禹, 赵孟军, 等, 2016. 库车凹陷克拉 2 气田储层成岩作用和油气充注特征. *地球科学*, 41(3): 533–545.
- 张军涛, 何治亮, 岳小娟, 等, 2017. 鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组五段富铁白云石成因. *石油与天然气地质*, 38(4): 776–783.
- 赵宁宁, 许天福, 田海龙, 等, 2016. 初始矿物组分对 CO₂ 矿物储存影响的模拟研究. *矿物岩石地球化学通报*, 35(4): 674–680.
- 郑荣才, 王成善, 朱利东, 等, 2003. 酒西盆地首例湖相“白烟型”喷流岩——热水沉积白云岩的发现及其意义. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 30(1): 1–8.