

# 白云石成因中的“硫酸根之谜”：回顾与展望

梁子珩<sup>1,2,3,4</sup>, 甯濛<sup>1,2,3,4</sup>, 文华国<sup>1,2,3,4</sup>, 沈冰<sup>5</sup>

1. 成都理工大学沉积地质研究院, 成都 610059
2. 油气藏地质及开发工程全国重点实验室(成都理工大学), 成都 610059
3. 自然资源部深时地理环境重建与应用重点实验室, 成都 610059
4. 中石油碳酸盐岩储层重点实验室成都理工大学研究分室, 成都 610059
5. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

**摘要** 【意义】“白云岩问题”是沉积学领域最具争议的热点、难点问题之一。大量研究表明, 无论是在实验室条件还是现代自然沉积环境中, 都难以在低温、无机条件下直接沉淀有序白云石。前人研究认为白云石的形成是一个受动力学控制的过程, 并提出了几种关键制约因素, 包括镁离子的水合作用、抑制剂硫酸根的存在、成核位点及阳离子的有序化等。硫酸根在白云石形成过程中的作用一直备受关注, 但却存在较大争议。长期以来, 硫酸根抑制白云石形成的假说被地质学家们广泛接受, 并被用于解释地质历史时期白云岩丰度与海水性质的演化。【进展】但随着研究的深入, 尤其是对微生物白云石成因机理的不断探索, 人们对白云石形成过程中硫酸根作用的认识逐渐出现了争议, 一些学者认为硫酸根并不会抑制白云石的形成。对硫酸根的这种争议性认识主要是由于: (1) 现代白云石形成的自然沉积环境中  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度差异较大; (2)  $\text{SO}_4^{2-}$  在无机、有机, 高温、低温条件下发挥的作用截然不同; (3) 单一的实验室背景下得出的规律较为局限, 难以推广到复杂的沉积环境中。因此, “硫酸根之谜”作为理解白云岩成因的关键一环, 仍未得到解决。【结论与展望】系统回顾了近 60 年关于硫酸根在白云石形成过程中作用的不同观点, 首先阐释  $\text{SO}_4^{2-}$  抑制白云石形成的两种主流观点, 然后在不同条件下分析  $\text{SO}_4^{2-}$  作为抑制剂的有效性, 并重新解读了其在微生物白云石模式下的作用, 最后探讨了类白云石矿物合成实验中硫酸根的作用, 并对其中存在的问题和局限性进行了探讨, 旨在深化人们对“白云岩问题”本质的理解, 同时为深入揭示地质历史时期白云岩丰度与古海洋性质演化的耦合关系提供理论支撑。

**关键词** 白云岩问题; 动力学障碍; 硫酸根; 抑制机理; 促进机理; 微生物白云石

**第一作者简介** 梁子珩, 男, 2004 年出生, 本科, 沉积地质学, E-mail: 1758271717@qq.com

**通讯作者** 甯濛, 女, 研究员, 沉积地球化学, E-mail: ningmeng@cdut.edu.cn

**中图分类号** **文献标志码** A

## 0 引言

白云岩(石)的成因一直是沉积地质学领域的一个热点和难点问题, 尽管对它的研究已经超过 200 年, 但白云石的成因问题仍然是困扰地质学家们的谜团<sup>[1]</sup>。首先, 白云岩在地质

**收稿日期:** 2024-06-26; **收修改稿日期:** 2024-11-17

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(42102136, 42225304, 42472156, 42272133); 四川省天然气成藏物质基础青年科技创新团队基金资助(2022JDTD0004) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 42102136, 42225304, 42472156, 42272133; Sichuan Provincial Youth Science & Technology Innovative Research Group Fund, No. 2022JDTD0004]

删除[作者]:

历史时期的碳酸盐岩台地中分布广泛，但在对白云石过饱和的现代海洋中却十分罕见<sup>[2-3]</sup>；其次，在无机实验室条件下难以沉淀出有序白云石。因此，人们难以利用现代实例或合成实验解释地质历史时期广泛分布的白云石的成因问题。在  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  平衡体系中，白云石对现代正常海水（平均盐度和  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  比值）在热力学上是稳定的，然而现代海水中却并没有产生广泛的白云石沉淀，这一理论计算和实际观测的矛盾被归因于白云石的形成受到化学动力学因素的限制<sup>[4-9]</sup>。动力学因素可能从以下几方面影响白云石的形成<sup>[10]</sup>：（1） $\text{Mg}^{2+}$  的水合作用强于  $\text{Ca}^{2+}$ ，更容易形成富钙碳酸盐矿物，而抑制白云石的形成<sup>[7]</sup>；（2）较低的  $\text{CO}_3^{2-}$  活度，使其无法克服  $\text{Mg}^{2+}$  水合能与  $\text{Mg}^{2+}$  结合；（3） $\text{SO}_4^{2-}$  抑制白云石的形成等<sup>[4]</sup>。近期，有学者通过原子模拟和实验室原位观测，从微观原子尺度提出了一种白云石生长新机制，认为溶液在过饱和和一欠饱和状态之间的循环波动，可以促使白云石生长加速高达七个数量级，并认为  $\text{Mg}^{2+}$  的水合作用不是主要的动力学障碍，溶解晶体层表面的无序部分才是白云石晶体生长的关键限制<sup>[11]</sup>。目前，人们对白云岩成因的研究主要围绕“白云岩问题”的本质展开：（1）无论是原生或次生成因白云石，如何解释其  $\text{Mg}^{2+}$  来源以及克服  $\text{Mg}^{2+}$  水合作用的动力学障碍是关键<sup>[12]</sup>；（2）如何解释低温条件下阳离子的有序化过程<sup>[13]</sup>。20 世纪末，随着微生物因素的引入<sup>[14-15]</sup>，白云岩研究领域迎来了新的篇章<sup>[9,16-18]</sup>。过去几十年里，微生物诱导白云石形成的机理不断得到完善<sup>[19-20]</sup>，并且受其启发，国内外各研究团队在加入各类有机或无机催化剂的条件下，如微生物细胞壁或胞外聚合物（EPS）<sup>[21-22]</sup>、溶解硫化物<sup>[23]</sup>、多糖<sup>[24]</sup>、黏土矿物<sup>[25]</sup>、溶解硅（ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）<sup>[26]</sup>、乙醇<sup>[27]</sup>、溶解氨<sup>[28]</sup>、 $\text{Mn}^{2+}$ <sup>[29]</sup>等，对低温白云石的沉淀实验进行了许多成功尝试，进一步明确了低温条件下各类催化剂的催化机制，包括如何促进  $\text{Mg}^{2+}$  去水合及白云石晶体的成核。不仅如此，近期 Chen *et al.*<sup>[30]</sup>还报道了溶解硅可以和微生物协同促进低温白云石的形成。此外，Vandeginste *et al.*<sup>[31]</sup>的高温交代实验（200 °C）发现  $\text{Zn}^{2+}$  也是白云石形成的催化剂之一，可以促进方解石的白云石化。

在“白云岩问题”研究中， $\text{SO}_4^{2-}$  作为影响白云石形成的关键动力学因素之一，一直备受关注<sup>[4,16,32-38]</sup>，一些经典的白云石成因模式均与  $\text{SO}_4^{2-}$  密切相关，如蒸发泵白云石化模式、微生物白云石模式。然而，对于  $\text{SO}_4^{2-}$  在白云石成因中的具体作用却存在着较大的争议。早期学者普遍认为  $\text{SO}_4^{2-}$  是白云石形成过程中的关键动力学抑制剂<sup>[4,33,35,37-38]</sup>，但后期也有研究提出  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在并不会抑制白云石的形成<sup>[16-17,39]</sup>。因此人们无法将  $\text{SO}_4^{2-}$  对白云石形成的影响统一为促进或抑制。经过半个多世纪， $\text{SO}_4^{2-}$  是否影响以及如何影响白云石形成的难题成了“白云岩问题”的又一衍生，被称为“硫酸根之谜”<sup>[35]</sup>。

对“硫酸根之谜”的探索与揭示，不仅是解决“白云岩问题”的关键一环，而且在一定

程度上影响人们对古海洋环境演化的认识。白云岩作为地质记录中常见的碳酸盐岩，其丰度变化可能与古海洋环境演化有着密切联系<sup>[40-44]</sup>。长期以来，硫酸根抑制白云石形成的观点被普遍接受，并被用于解释元古代广泛发育的白云岩与低海水硫酸根离子浓度之间的负相关关系<sup>[42]</sup>。近年来，地质历史时期白云石的形成与海水性质（尤其是海水硫酸根浓度）、极端地质事件之间的关系引起了地质学家的关注，如 Li *et al.*<sup>[43]</sup>提出在二叠纪—三叠纪之交，全球海洋在化学跃变层附近发生了一次广泛的白云岩沉积事件，对应高温、缺氧及硫化的极端海洋环境，并伴随着一次快速而显著的海水硫酸盐含量降低，因此，将此次白云岩事件与缺氧海水环境下硫酸盐还原菌的爆发联系起来；此外，Li *et al.*<sup>[44]</sup>对显生宙白云石含量进行了统计分析，并结合古生物数据及硫同位素数据，发现白云石含量的峰值与硫同位素快速上升时期相对应，硫同位素的快速上升反映了微生物硫酸盐还原速率的增加，进而指示了海洋缺氧及硫化事件的发生。这一发现间接证明了海水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对白云石形成的影响。然而，Gregg *et al.*<sup>[45]</sup>和 Rivers *et al.*<sup>[46]</sup>对此提出质疑，认为这些白云岩可能为次生交代成因，缺氧海水/孔隙水和硫酸盐还原菌的存在并不是其形成的必要条件。因此，只有在深入理解  $\text{SO}_4^{2-}$  在白云石形成过程中的作用的基础上，才能有效解读地质历史时期白云岩丰度与古环境、古气候之间的耦合关系。

“硫酸根之谜”作为“白云岩问题”中未解决的争议之一，前人尚未对其具体的影响机理和研究现状进行过系统归纳和总结。因此本文以白云石形成过程中的“硫酸根之谜”为切入点，对近六十年来关于  $\text{SO}_4^{2-}$  影响白云石形成的不同观点进行系统的回顾。首先阐释  $\text{SO}_4^{2-}$  抑制白云石形成的两种主流观点，然后在不同条件下分析  $\text{SO}_4^{2-}$  作为抑制剂的有效性，并重新解读了其在微生物白云石模式下的作用，最后讨论了硫酸根在类白云石合成实验中的作用，并对其中存在的问题和局限性进行了探讨。对“硫酸根之谜”进行系统、全面的梳理，不仅能够从  $\text{SO}_4^{2-}$  的角度深化人们对“白云岩问题”本质的理解，同时可为深入揭示地质历史时期白云岩丰度与古海洋性质（如海水硫酸盐浓度、氧化还原状态）演化的耦合关系提供一定理论支撑。

## 1 白云石成因中的“硫酸根之谜”研究历程

人们对白云石成因中“硫酸根之谜”的研究最早可追溯到半个多世纪前（图1），Liebermann<sup>[34]</sup>利用 Frear *et al.*<sup>[47]</sup>的研究作为理论前提，提出溶解的硫酸钙通过降低方解石的溶解度进而抑制白云石的形成。然而 Liebermann<sup>[34]</sup>没有将这种抑制作用锁定在  $\text{SO}_4^{2-}$  上。直到 1981 年，Baker *et al.*<sup>[4]</sup>的高温热液实验首次证明了  $\text{SO}_4^{2-}$  是白云石形成中强烈的抑制剂，

并提出部分微生物能促进白云石的形成，本质上是因为消除了  $\text{SO}_4^{2-}$  这种抑制剂。但是 Baker *et al.*<sup>[4]</sup>并没有进一步探索  $\text{SO}_4^{2-}$ 抑制白云石形成的具体机理，并且硫酸盐还原和白云石形成之间的根本联系也不得而知<sup>[51]</sup>，因此当时人们对白云石形成中  $\text{SO}_4^{2-}$ 的认识十分有限（比如抑制、促进机理）。

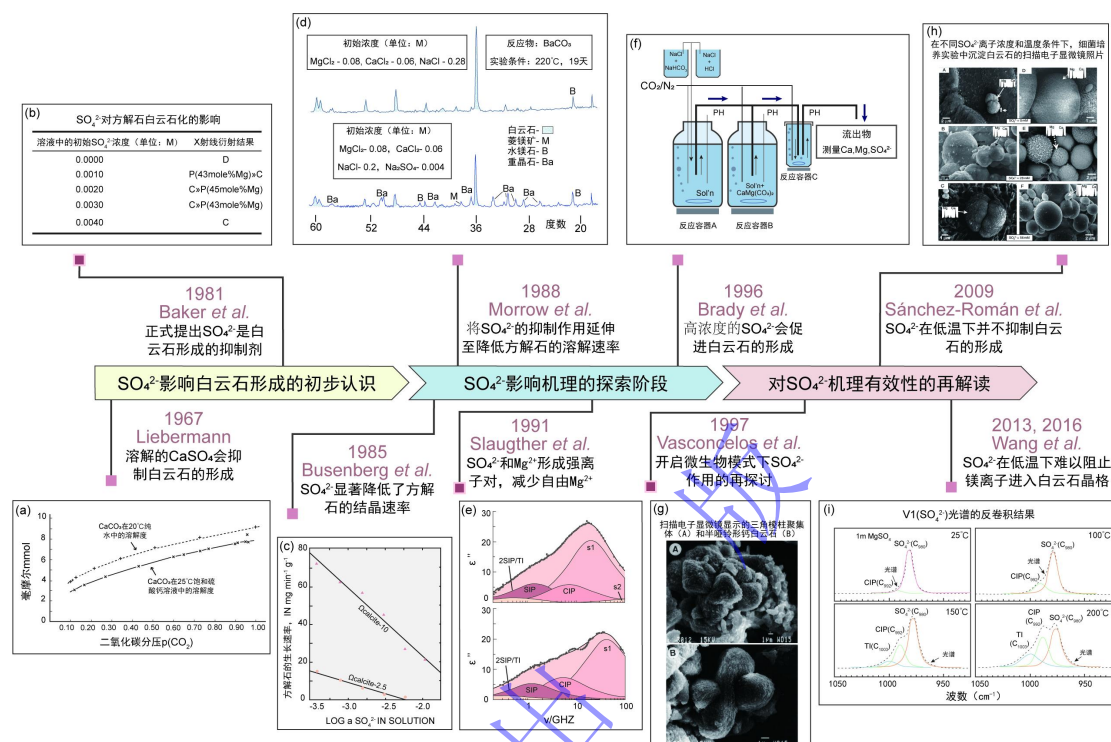


图1 白云石成因中“硫酸根之谜”的研究历程及主流观点

(a) Frear *et al.*<sup>[47]</sup>的研究表明碳酸钙在 20 °C 纯水中的溶解度高于其在 25 °C 饱和硫酸钙溶液中的溶解度，Liebermann<sup>[34]</sup>基于 Frear *et al.*<sup>[47]</sup>的研究提出硫酸钙抑制白云石形成；(b) 硫酸根对方解石白云石化的影响，其中 D 为白云石，P 为原白云石，C 为方解石，据文献[4]修改；(c) 方解石的结晶速率与硫酸根浓度呈现较强负相关，据文献[48]修改；(d) 硫酸根延缓方解石的溶解速率，据文献[36]修改；(e) 硫酸根和镁离子在 25 °C 和 65 °C 条件下的结合形式，据文献[37]修改；(f) 实验装置，据文献[39]修改；(g) 据文献[15]；(h) 据文献[16]；(i) 拉曼光谱测定硫酸根和镁离子的结合形式，据文献[49-50]修改

Fig.1 Research history and mainstream views of the "sulfate enigma" of dolomite genesis

在  $\text{SO}_4^{2-}$  的抑制作用被提出后不久，学者们针对其机理开展了大量研究（图 1）。1985 年，Busenberg *et al.*<sup>[48]</sup>基于人造方解石实验，发现方解石的结晶速率与  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度呈现较强的负相关。之后在 1988 年，Morrow *et al.*<sup>[36]</sup>将  $\text{SO}_4^{2-}$  的抑制机理延伸至显著降低方解石的溶解度。随后，Slaughter *et al.*<sup>[37]</sup>针对  $\text{SO}_4^{2-}$  的抑制机理提出新的观点，认为溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  容易和  $\text{Mg}^{2+}$  形成强离子对，通过减少自由  $\text{Mg}^{2+}$  的含量而抑制白云石形成。

然而， $\text{SO}_4^{2-}$  在白云石形成中的作用存在较大的争议，Brady *et al.*<sup>[39]</sup>提出  $\text{SO}_4^{2-}$  可能是白云石形成过程中的“催化剂”——高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  会降低  $\text{Mg}^{2+}$  去水合过程中的能垒。此外，在白云岩—蒸发岩的共生体系下，流体中具有较高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[52]</sup>，因此从动力学角度而言，有学者提出  $\text{SO}_4^{2-}$  不应该抑制白云石的形成<sup>[39]</sup>。

近二十年来，微生物因素的加入为“硫酸根之谜”的研究注入了新的活力。1997年，Vasconcelos *et al.*<sup>[15]</sup>提出了首个被学界认可的微生物诱（介）导白云石沉淀的模型。该模型提出初期，被认为是  $\text{SO}_4^{2-}$ 抑制理论的又一利证，因为硫酸盐还原菌（SRB）的代谢活动移除了抑制白云石形成的  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[4,9,33,38]</sup>，微生物可以将  $\text{SO}_4^{2-}$ 的抑制作用转化为催化作用，持续供给的  $\text{SO}_4^{2-}$ 为微生物诱导白云石的沉淀提供了必要条件<sup>[15,18]</sup>。2009年，Sánchez-Román *et al.*<sup>[16]</sup>利用多种不需要  $\text{SO}_4^{2-}$ 作为电子受体的细菌诱导白云石形成，证明了  $\text{SO}_4^{2-}$ 在低温条件下不表现为抑制作用。此外，自21世纪以来，人们开始重新评估  $\text{SO}_4^{2-}$ 在钙白云石形成中的作用机理的有效性（图1）。比如Akilan<sup>[53]</sup>和Wang *et al.*<sup>[49-50]</sup>的研究表明， $\text{SO}_4^{2-}$ 在低温条件下结合  $\text{Mg}^{2+}$ 的能力十分有限，因此  $\text{SO}_4^{2-}$ 的络合作用可能并不构成  $\text{Mg}^{2+}$ 进入白云石晶格的主要动力学障碍。Liu *et al.*<sup>[54]</sup>的研究则表明产于SRB荚膜的胞外聚合物很大程度地抑制了  $\text{Mg}^{2+}$ 的水合，因而，SRB促进（原）白云石形成的关键不一定是去除了  $\text{SO}_4^{2-}$ 这种“抑制剂”。

## 2 硫酸根抑制白云石形成的机理

Baker *et al.*<sup>[4]</sup>首次提出硫酸根是白云石形成过程中的抑制剂，他们认为即使很低浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$ （低于海水含量的5%——约1.45 mM）也会强烈抑制方解石的白云石化。但是当时并没有阐释  $\text{SO}_4^{2-}$ 的抑制机理，直到1985年才有学者通过实验证明了  $\text{SO}_4^{2-}$ 抑制白云石形成的具体机理<sup>[48]</sup>。本文将在此介绍  $\text{SO}_4^{2-}$ 抑制白云石形成的两种主要机理（图2）。

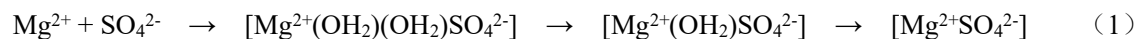
### 2.1 硫酸根延缓方解石的溶解速率

Liebermann<sup>[34]</sup>最初认为溶解的  $\text{CaSO}_4$  主要通过降低方解石的溶解度来抑制白云石的形成，但他没有用进一步的实验来佐证这种观点，也没有将这种抑制作用锁定在  $\text{SO}_4^{2-}$ 上。之后Busenberg *et al.*<sup>[48]</sup>测定了  $\text{SO}_4^{2-}$ 含量不同（51.8 mM至208 mM）的人造方解石的溶解度，并提出溶解的  $\text{SO}_4^{2-}$ 会显著降低方解石的结晶生长速率。1988年，Morrow *et al.*<sup>[36]</sup>的高温（表1，215 °C）白云石合成实验表明方解石的溶解速率与  $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度呈负相关；此外他们发现，如果用  $\text{CaCl}_2$  代替方解石作为  $\text{Ca}^{2+}$ 的来源，那么在含有  $\text{SO}_4^{2-}$ （4 mM）的情况下可以成功沉淀出白云石。因此Morrow *et al.*<sup>[36]</sup>将  $\text{SO}_4^{2-}$ 的抑制机理归因于降低方解石的溶解速率，并提出  $\text{SO}_4^{2-}$ 会和溶解的  $\text{Ca}^{2+}$ 迅速形成硬石膏包裹在方解石晶体的表面，同时限制  $\text{Ca}^{2+}$ 的活性和白云石晶体的成核位点。

### 2.2 硫酸根和镁离子形成强离子对

Slaughter *et al.*<sup>[37]</sup>的研究认为，溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 易和  $\text{Mg}^{2+}$ 形成中强离子对  $\text{MgSO}_4$ ，导致可利用的自由  $\text{Mg}^{2+}$ 减少，并且形成的  $\text{MgSO}_4$ 会被吸附到正在生长的晶体表面，从而进一步

减缓白云石的生长速率。更早的研究表明， $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 在溶液中主要以 2SIP（双溶剂分离离子对）、SIP（溶剂共用离子对）和 CIP（强络合的接触离子对）这三种形式存在<sup>[55]</sup>，这为 Slaughter *et al.*<sup>[37]</sup>的观点提供了一定的理论性支撑：



水合离子                  双溶剂分离离子对                  溶剂共用离子对                  强络合的接触离子对

表 1 以  $\text{SO}_4^{2-}$  作为重要变量的部分白云石合成实验

Table 1 Dolomite synthesis experiments with  $\text{SO}_4^{2-}$  as an important variable

实验类型	实验温度	分析方法	关键实验数据			实验结论	参考文献			
			实验编号	是否含 $\text{CaSO}_4/\text{SO}_4^{2-}$	镁方解石或白云石的百分重量	沉淀物质类型				
白云石低温合成实验	40 °C~50 °C	X 射线衍射分析	29、30、31	是	无	无	CaSO <sub>4</sub> 抑制白云石的形成			
			24	否	很少 (little)	镁方解石				
		X 射线衍射分析	52	是	微量 (traces)	方解石-白云石中间体		Liebermann <sup>[34]</sup>		
			53	否	5%	无序白云石				
			55	否	5%	无序白云石				
			57	否	微量 (traces)	有序白云石				
		初始 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度/mM			沉淀物质类型					
		X 射线衍射	0			白云石				
高温热液实验	200 °C	射分析	1		原白云石 (含 43 mol % Mg) >> 方解石	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 强烈抑制白云石的形成	Baker <i>et al.</i> <sup>[4]</sup>			
			2		方解石 >> 原白云石 (含 45 mol % Mg)					
		扫描电镜分析	3		方解石 >> 原白云石 (含 46 mol % Mg)					
			4		方解石					
				初始 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度 /mM	沉淀物质类型	白云石含量最高对应的交代时间				
白云石高温交代实验	215 °C	X 射线衍射	0	白云石 (74%) + 水镁石 (26%)	7 天	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 会降低方解石的溶解速率, 进而抑制白云石的形成	Morrow <i>et al.</i> <sup>[36]</sup>			
			4	水镁石 (53%) + 白云石 (28%) + 硬石膏 (19%)	14 天					
		射分析	20	无白云石出现	—					
				沉淀的白云石含量						
微生物白云石低温诱导实验	<50 °C	X 射线衍射	温度	$\text{SO}_4^{2-}$ 浓度/mM	量	温度	$\text{SO}_4^{2-}$ 浓度/mM	沉淀的白云石含量	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 在低温 (50 °C) 下不抑制白云石的形成	Sánchez-Román <i>et al.</i> <sup>[16]</sup>
			射分析		单位: SI=log (IAP/Ksp)					
		扫描电镜分析	0	-11.10	0	-11.98				
			25 °C	14	-13.46	35 °C	14	-14.18		
			28 °C	28	-15.72	23	-16.34			
			56	-17.07	56	-17.49				
	硫化物浓度/mM			沉淀物质类型及含量		硫化物 (HS <sup>-</sup> 、H <sub>2</sub> S) 可以催化白云石的形成/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 不应抑制白云石的形成				
硫化物催化白云石交代实验	室温	X 射线衍射	4		霞石 (14%) + 方解石粉末 (14%) + 高镁方解石 (72%)		Zhang <i>et al.</i> <sup>[23]</sup>			
			射分析	6		霞石 (18%) + 方解石粉末 (26%) + 高镁方解石 (56%)				
		扫描电镜分析	7.2		霞石 (6%) + 方解石粉末 (25%) + 无序白云石 (69%)					
			8.4		霞石 (5%) + 方解石粉末 (22%) + 无序白云石 (73%)					

此后 Akilan<sup>[53]</sup>的研究表明,随着温度的升高,2SIP 和 SIP 的稳定性会急速减弱,在 200 °C 的高温下, 2SIP 和 SIP 几乎不存在。Wang *et al.*<sup>[49]</sup>用拉曼光谱对 MgCl<sub>2</sub>-NaCl-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中的 Mg<sup>2+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子对进行了分析(其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度范围较大,几十至几千 mM),也发现在高温条件下 Mg<sup>2+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要以 CIP(强络合的接触离子对)和 TI(三离子接触离子对)的形式存在。这些实验都证明了高温条件下,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的存在会抑制 Mg<sup>2+</sup>进入白云石晶格,并为 Baker *et al.*<sup>[4]</sup>在 200 °C 高温下观察到的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的抑制现象提供了一种合理解释。

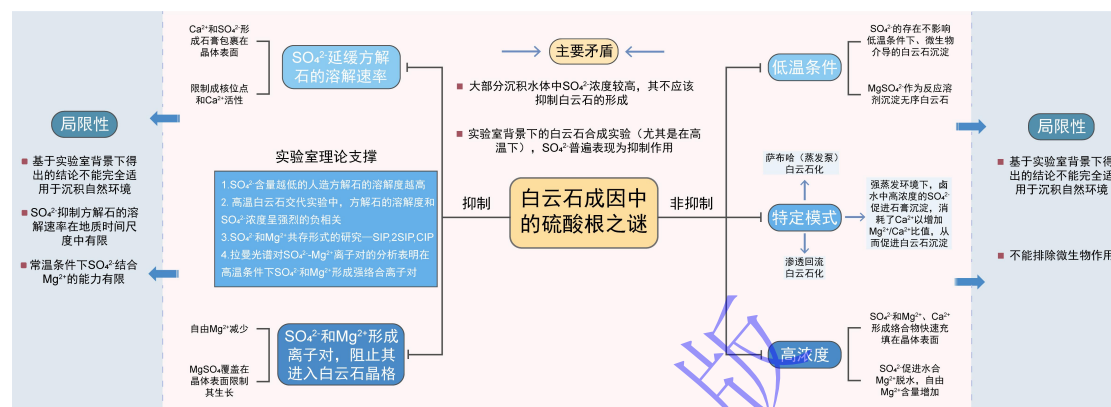


图2 白云石形成过程中硫酸根作用的不同观点

在大多高温白云石交代实验中,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>通过延缓方解石溶解速率以及与Mg<sup>2+</sup>形成离子对来抑制白云石形成,实验室理论支撑据文献[36-37,48-50,55];而在低温、高浓度及微生物诱导等条件下,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>一般不表现为抑制作用<sup>[16-17,39,56-58]</sup>

Fig.2 Impacts of sulfate on the formation of dolomite from diverse perspectives

从上述研究中可以看出,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的确是Mg<sup>2+</sup>进入白云石晶格的一大阻碍,并且以多种途径抑制了方解石的白云石化。然而值得注意的是,首先 Baker *et al.*<sup>[4]</sup>在高温下合成白云石的实验周期较短,这不能充分说明SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>阻止了方解石的白云石化,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可能只是延缓了反应进度<sup>[32]</sup>。比如在Morrow *et al.*<sup>[36]</sup>的实验中,一些方解石在含SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的溶液中超过14天仍未溶解,但后续仍然发生了白云石化。因此在漫长的地质演化过程中,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可能不是影响白云岩形成的主要因素<sup>[32]</sup>。

此外,我们还需要考虑不同温度下SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与Mg<sup>2+</sup>结合的差异性。Wang *et al.*<sup>[50]</sup>后续的实验表明,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与Mg<sup>2+</sup>的结合形式和温度存在较大的关联性。尽管在高温条件下(高于150 °C),Mg<sup>2+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的络合作用很强,常以CIP的形式存在;但是随温度降低,这种络合作用会逐渐减弱,尤其是在25 °C左右的室温条件下,溶液中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要以自由SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、2SIP和SIP的形式存在。因此Wang *et al.*<sup>[49-50]</sup>认为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在高温下确实会通过减少自由Mg<sup>2+</sup>的数量来抑制白云石的形成,但是其在低温下的抑制作用被人们高估了,因为低温下形成的弱离子对(2SIP和SIP)可能无法阻止Mg<sup>2+</sup>进入白云石的晶格。这也解释了为何在大多高温白云石交代实验中,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>是抑制剂<sup>[4,34,36]</sup>,而在低温白云石沉淀实验中,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>体现为无影响或促进

作用<sup>[16-17,56-58]</sup>。

### 3 硫酸根抑制白云石形成的反对观点

尽管有大量研究认为  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在会抑制白云石的形成<sup>[34,37-38,49]</sup>,但在白云石形成的自然环境中,  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度存在较大差异<sup>[32]</sup> (表 2), 某些环境中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量非常低, 甚至趋于 0, 而大部分都具有较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度 (比现代海水的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度高一个数量级以上), 如 Deep Springs 湖、California 湖和 Basque 湖<sup>[59,89-91]</sup>。因此, 部分学者提出了  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在不一定或只在特定的条件会抑制白云石的形成, 甚至可能促进白云石的形成。本文接下来将阐释关于  $\text{SO}_4^{2-}$  并不抑制白云石形成的几种主流观点, 并对  $\text{SO}_4^{2-}$  在不同温度、浓度以及特定环境下对白云石形成的非抑制作用进行讨论 (图 2)。

表 2 现代白云石沉淀的部分沉积环境及相应水体中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度

Table 2 Sedimentary environments where dolomite is still precipitated today and the concentrations of sulfate in corresponding water bodies

序号	沉积环境	位置	时代	$\text{SO}_4^{2-}$ 浓度/mM	参考文献
1	Deep Springs 湖	美国西部	现代、全新世	211.4~422.8	Jones <sup>[59]</sup>
2	Great Salt 湖	美国西部	现代、全新世、更新世	92~130	Jagniecki <i>et al.</i> <sup>[60]</sup>
3	Devils 湖	美国中北部	现代、全新世	11.97	Engstrom <i>et al.</i> <sup>[61]</sup>
4	Waldsea 湖	加拿大西部	现代、全新世	0.130~0.313	Last <i>et al.</i> <sup>[62]</sup>
5	Freefight 湖	加拿大西部	现代、全新世	666~957	Lyons <i>et al.</i> <sup>[63]</sup>
6	British Columbia 湖	加拿大西部	现代、全新世	0.949	Strang <i>et al.</i> <sup>[64]</sup>
7	Coorong 湖	澳大利亚南部	现代、全新世	100.7~589.5	Wright <i>et al.</i> <sup>[65]</sup>
8	CurtinSpring 湖	澳大利亚中部	更新世	326.2~499.7	Jacobson <i>et al.</i> <sup>[66]</sup>
9	Frome 湖	澳大利亚中部	全新世	13.52	Pirlo <i>et al.</i> <sup>[67]</sup>
10	Eyre 湖	澳大利亚中部	更新世	9.55~137.42	Tweed <i>et al.</i> <sup>[68]</sup>
11	Macleod 湖	澳大利亚西部	现代、全新世	>0.208	Papineau <i>et al.</i> <sup>[69]</sup>
12	Balaton 湖	匈牙利西部	全新世	0.616~1.367	Simon <i>et al.</i> <sup>[70]</sup>
13	Spanish playas 湖	西班牙中部和东北部	现代、全新世	932.774	Lopez <i>et al.</i> <sup>[71]</sup>
14	Baza Basin 湖	西班牙东南部	更新世	14.21~27.49	Hidalgo <i>et al.</i> <sup>[72]</sup>
15	Tuz 湖	土耳其中部	全新世、更新世	63.49~705.5	Camur <i>et al.</i> <sup>[73]</sup>
16	Turkish playas 湖	土耳其中部	现代	168.5	Kuşcu <i>et al.</i> <sup>[74]</sup>
17	Van 湖	土耳其东部	全新世	17.6~28.9	Reimer <i>et al.</i> <sup>[75]</sup>
18	Urmia 湖	伊朗西北部	全新世	147.5	Alipour <sup>[76]</sup>
19	Balkhash 湖	哈萨克斯坦东部	现代	23.4	Dzhetimov <i>et al.</i> <sup>[77]</sup>
20	Doroninskoye 湖	俄罗斯东西伯利亚	现代	1.845	Borzenko <i>et al.</i> <sup>[78]</sup>
21	吉布胡郎图湖	中国内蒙古	全新世	117.5	Liu <i>et al.</i> <sup>[79]</sup>
22	察尔汗盐湖	柴达木盆地	全新世	0.58~5.8	Fan <i>et al.</i> <sup>[80]</sup>
23	Bogoria 湖	非洲东部	更新世	0.11~1.5	Cioni <i>et al.</i> <sup>[81]</sup>
24	Turkana 湖	非洲东部	更新世	0.4	Yan <i>et al.</i> <sup>[82]</sup>
25	Kivu 湖	非洲卢旺达西北部	全新世	<0.1	Hategekimana <i>et al.</i> <sup>[83]</sup>
26	Sayram 湖	亚洲中部	早全新世	16.88	Cheng <i>et al.</i> <sup>[84]</sup>



27	Lagoa Vermelha 湖	巴西南大河洲	现代	41-60	Warthmann <i>et al.</i> <sup>[85]</sup>
28	Lagoa Vermelha 湖	巴西南大河洲	现代	50	Lith <i>et al.</i> <sup>[86]</sup>
29	Brejo do Espinho 湖	巴西里约热内卢州	现代	69	Lith <i>et al.</i> <sup>[86]</sup>
30	Seawater	—	—	≈28.125	Corzo <i>et al.</i> <sup>[87]</sup>
				29	Brennan <i>et al.</i> <sup>[88]</sup>

### 3.1 硫酸根在低温下对白云石的非抑制作用

早在 1961 年, Siegel<sup>[92]</sup>就用  $\text{MgSO}_4$  作为反应试剂之一, 在低温下 ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) 沉淀出了无序白云石。之后 Rivadeneyra *et al.*<sup>[57-59]</sup>使用浓度为 15% 和 20% 的人工海水 ( $\text{SO}_4^{2-}$  的含量为 120 mM 和 160 mM) 对嗜盐细菌进行了实验, 成功在  $32\text{ }^\circ\text{C}$  沉淀出白云石。这都说明  $\text{SO}_4^{2-}$  在低温下可能并不会抑制白云石的形成。接着在 2009 年, Sánchez-Román *et al.*<sup>[16]</sup>在低温下 ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ ) 采用不需要  $\text{SO}_4^{2-}$  作为电子受体的细菌沉淀白云石, 发现无论培养液中是否含有  $\text{SO}_4^{2-}$  (表 1, 原始浓度分别为 0 mM、14 mM、28 mM 和 56 mM), 均有白云石晶体沉淀, 从而正式提出  $\text{SO}_4^{2-}$  仅在高温下是白云石形成的抑制剂。一年后, Deng *et al.*<sup>[93]</sup>利用从青海湖提取出的还原菌和嗜盐菌, 在  $37\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度约 42 mM 的实验条件下也得到了类似的实验结果, 进一步证实了 Sánchez-Román 的结论。此外, Qiu *et al.*<sup>[17]</sup>的研究也报道了  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的变化 (其浓度分别为 0 mM、3 mM、29.8 mM 和 100 mM) 不会影响嗜盐古细菌介导的白云石形成, 据此提出在自然条件下 (温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), 盐度的增加更利于微生物介导白云石的形成, 而不是降低硫酸盐浓度。

### 3.2 蒸发泵模式中硫酸根对白云石的非抑制作用

早在 1962 年, Wells<sup>[94]</sup>报道了波斯湾地区蒸发浓缩形成的与石膏共生的白云岩。而后 Chilingar *et al.*<sup>[95]</sup>的研究证明了白云石可以在饱和的氯化物—硫酸盐混合溶液中沉淀, 为蒸发泵白云石的形成提供了先导理论支撑。1969 年, HSÜ *et al.*<sup>[96]</sup>正式称其为蒸发泵 (萨布哈) 作用, 其原理为疏松沉积物中的孔隙水通过强烈蒸发进行浓缩, 而海水通过毛细管作用补给到疏松多孔沉积物中, 久而久之, 海水变成高  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的卤水, 此时石膏发生沉淀, 同时消耗了  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ , 进而增加  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  比值, 使沉积物中的文石发生白云石化<sup>[94]</sup>。蒸发泵模式提出的初期, 被认为是硫酸根抑制作用的又一力证, 因为石膏的沉淀降低了  $\text{SO}_4^{2-}$  这一抑制剂的浓度<sup>[97-98]</sup>。然而在这种白云岩—蒸发岩共生体系下, 通过石膏沉淀消耗的  $\text{SO}_4^{2-}$  十分有限, 流体中仍然具有较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度<sup>[53]</sup>, 而且在某种意义上是  $\text{SO}_4^{2-}$  提高了  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  比值, 因为过高的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度促进了石膏的沉淀, 进而消耗了  $\text{Ca}^{2+}$  (图 2)。因此  $\text{SO}_4^{2-}$  并不抑制蒸发泵模式中白云石的形成, 甚至在一定程度上促进了其形成<sup>[1,39]</sup>。此外, 近几年有研究表明蒸发泵模式下白云石的形成还和微生物席的生命活动与降解有关<sup>[99-100]</sup>, 在这种情况

下, 硫酸根与微生物是否共同介导白云石的形成以及它们之间的耦合关系则需要重新评估。

在渗透回流模式中, 硫酸根的作用与蒸发泵模式中大致相同, 并且不少学者对其进行了详细说明<sup>[101-102]</sup>, 本文在此不赘述。

### 3.3 高浓度的硫酸根促进白云石的形成

Brady *et al.*<sup>[39]</sup>的研究认为低浓度 (小于 5 mM) 的  $\text{SO}_4^{2-}$  会吸附并结合  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$ , 这降低了白云石晶体表面对  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的亲合力, 进而导致白云石的形成被抑制。相反,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  在高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  溶液 (大于 5 mM) 中会以硫酸盐络合物的形式吸附在白云石晶体的表面, 有助于  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  快速充填在晶体上, 并且  $\text{SO}_4^{2-}$  在结合  $\text{Mg}^{2+}$  的过程中会促进水合镁离子的脱水 (包括一些难脱水的位点)。据此提出, 低浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  是白云石生长的抑制剂<sup>[4,33,35,37-38]</sup>, 而高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  是白云石生长的催化剂<sup>[39]</sup>。硫酸根是白云石生长的催化剂这种观点也被 Vasconcelos *et al.*<sup>[15]</sup> 提出过, 这些学者主要以强蒸发背景下沉积水体中的高  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为支撑, 如 Deep Springs 湖和 Basque 湖中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度都超过了海水浓度的 200 倍<sup>[32]</sup>。

为了验证 Brady *et al.*<sup>[39]</sup> 的结论在自然界沉积水体中的适用性, 本文对现代白云石发育的部分沉积环境及相应水体中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度进行了统计 (表 2)。这些沉积环境中水体的平均  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度高达 138 mM (n=30), 其中有 21 组的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度大于 5 mM, 即 Brady *et al.*<sup>[39]</sup> 定义的高  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度, 并且有 10 组的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度超过了 100 mM, 说明 Brady *et al.*<sup>[39]</sup> 基于高  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度得出的结论适用于多数沉积环境, 即高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  在自然沉积环境中可能会促进白云石的沉淀。

综上所述, 在特定的条件下,  $\text{SO}_4^{2-}$  对白云石的形成并不具有抑制作用, 或者说  $\text{SO}_4^{2-}$  的抑制作用在许多沉积环境中都被限制了。此外,  $\text{SO}_4^{2-}$  是否是白云石形成过程中的动力学抑制剂需要被重新评估, 因为大部分白云石发育的现代沉积环境都或多或少满足本章节讨论的条件/模式, 比如地表下的低温条件、潮上带的高盐度蒸发模式以及沉积水体的高  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度 (表 2)。

## 4 微生物白云石模式中硫酸根的作用

随着微生物白云石模式的提出, 学者们发现一些细菌对  $\text{SO}_4^{2-}$  的还原作用可以促进白云石的形成, 并且在这种作用下, 白云石可以在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度较高的情况下沉淀<sup>[15-17,57-59]</sup>。此外, 最新的研究表明萨布哈环境中白云石 (蒸发泵模式) 的形成可能与微生物席的生命活动与降解有关<sup>[99-100]</sup>。鉴于微生物白云石模式中发生的白云石沉淀与  $\text{SO}_4^{2-}$  有着密不可分的联系, 在

此对微生物白云石模式中  $\text{SO}_4^{2-}$  的作用进行探讨。

目前的研究表明，硫酸盐还原菌（SRB）、甲烷生成菌、甲烷氧化菌（MOB）和嗜盐好氧细菌是介导白云石形成的4种主要微生物<sup>[18,103]</sup>。其中SRB和MOB的代谢活动与 $\text{SO}_4^{2-}$ 有着更为紧密的联系，因此本文主要讨论 $\text{SO}_4^{2-}$ 在硫酸盐还原作用（BSR）和甲烷厌氧氧化作用（AOM）过程中对白云石形成的影响。

#### 4.1 微生物诱导白云石沉淀的实例分析

Vasconcelos *et al.*<sup>[15]</sup>在巴西东海岸的Lagoa Vermelha潟湖缺氧还原性黑色富有机质沉积物中发现了现代白云石，并利用采自该潟湖的硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio* 在实验室厌氧条件下沉淀出了低有序度的白云石，从而正式提出了硫酸盐还原菌介导的微生物白云石模式。如图3所示，在旱季，强烈的蒸发作用使得湖中水位降低，海水由障壁沙丘流入湖中进行补充，湖底缺氧黑色淤泥层中（淤泥主要是碳酸盐泥、细菌、有机质和水的混合物）的SRB非常活跃，SRB的代谢活动创造了利于白云石形成的过饱和条件（图3），即细胞周围聚集了大量的 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ ，并且细胞表面为白云石提供了成核位点。同时湖中高盐度的卤水持续提供高浓度镁离子和硫酸根离子，进而在湖底逐渐沉淀高镁方解石和钙白云石<sup>[18]</sup>。

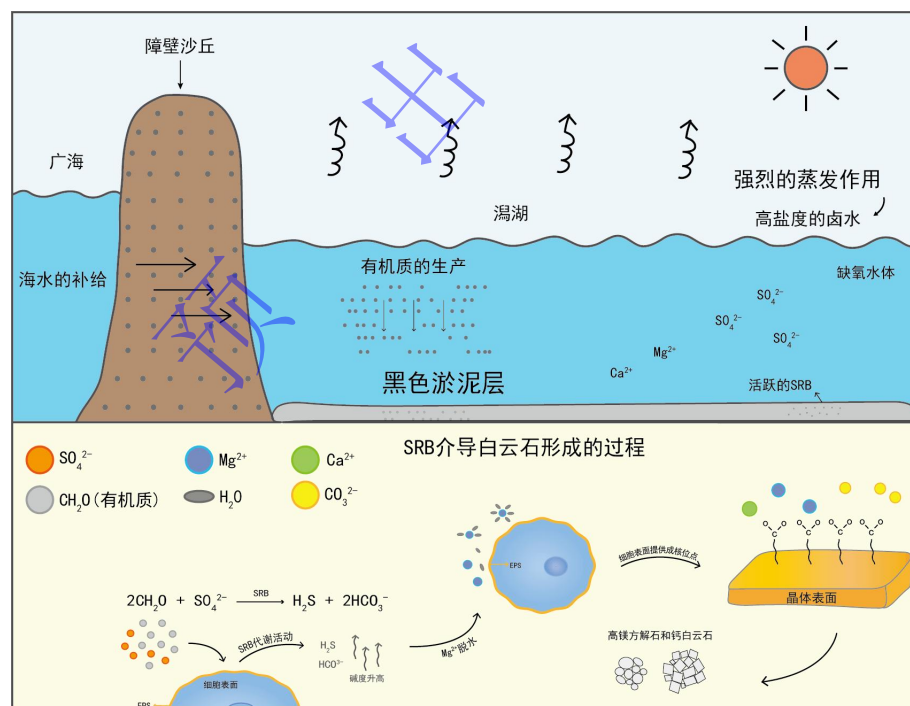


图3 微生物（以SRB为例）白云石模式中硫酸根的作用示意图（据文献[15]修改）

Fig.3 Schematic diagram of sulfate in the microbial (e.g., sulfate-reducing bacteria) dolomite model (modified from reference [15])

如今，有 $\text{SO}_4^{2-}$ 参与的微生物白云石模式的地质证据已被广泛发现。继Perri *et al.*<sup>[104]</sup>与王小林<sup>[105]</sup>分别报道了三叠系和震旦系微生物成因的白云石之后，由雪莲、胡文瑄等学者对

塔里木盆地柯坪地区的叠层石白云岩进行了研究,发现其不仅发育特殊的纳米—亚微米球形白云石和不规则管状白云石,并且保存了部分微生物显微结构(包括丝状和球状微生物及生物膜等),因此证明了微生物介导作用是寒武系白云岩的重要成因,并为微生物白云岩(石)模式提供了又一地质例证<sup>[106-107]</sup>。值得注意的是,目前也有研究认为非生物成因的白云石同样可能呈球形<sup>[108]</sup>,故球形白云石并不能作为判别微生物成因的唯一证据。

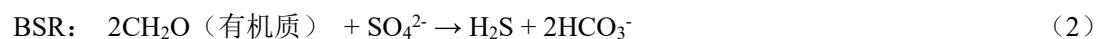
#### 4.2 硫酸根在微生物白云石形成中的作用机理

大量研究表明,BSR和AOM通过降低 $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度和提高碱度来促进白云石的沉淀<sup>[4,16,38,109-112]</sup>,也有学者认为SRB在代谢过程中分泌出胞外聚合物(EPS)消耗了 $\text{SO}_4^{2-}$ ,从而释放出 $\text{MgSO}_4^0$ 强离子对中的自由 $\text{Mg}^{2+}$ <sup>[18,55,74]</sup>。同时细胞表面为白云石晶体提供了成核位点<sup>[16,27,93,113-114]</sup>。

部分学者认为,SRB和MOB促进白云石沉淀的本质是因为移除了 $\text{SO}_4^{2-}$ 这种抑制剂<sup>[4,38]</sup>,细菌的代谢活动会改变细胞表面的微环境<sup>[59,87,93]</sup>,创造有利于白云石形成的条件,如较高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值和较低的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度。然而上文中提到的Sánchez-Román *et al.*<sup>[16]</sup>和Qiu *et al.*<sup>[17]</sup>的结论与这一观点相斥,因为*V.marismortui*(Sánchez-Román实验中采用的SRB)和嗜盐古细菌在较高的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度下(最高浓度分别为为56 mM、100 mM)仍沉淀出了白云石。因此,Hardie<sup>[32]</sup>提出硫酸盐还原菌和产甲烷菌促进白云石形成的本质,并不是移除了 $\text{SO}_4^{2-}$ 这种抑制剂,而是通过产生大量的 $\text{HCO}_3^-$ 以显著增加过饱和度。

此外,Zhang *et al.*<sup>[23]</sup>提出硫化物可以催化白云石的形成(表1),他们的研究表明溶解的 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{HS}^-$ 中的H会和方解石中 $\text{CO}_3^{2-}$ 的O形成更强的氢键来释放相邻Mg-水复合物中的水分子,从而增加自由 $\text{Mg}^{2+}$ 的数量。其中 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{HS}^-$ 是SRB还原 $\text{SO}_4^{2-}$ 的主要产物,这说明即便 $\text{SO}_4^{2-}$ 不是白云石形成的抑制剂,细菌也可以利用 $\text{SO}_4^{2-}$ 产生其他利于白云石沉淀的物质。在这种情况下,无法判断白云石的形成条件是由无影响转变为促进,还是由抑制转变为无影响,从而造成了 $\text{SO}_4^{2-}$ 是“有毒离子”的表象。

从另一种角度来看, $\text{SO}_4^{2-}$ 是部分微生物白云石模式中形成白云石的必要离子之一。一方面,SRB需要 $\text{SO}_4^{2-}$ 作为厌氧呼吸过程中的终端电子受体<sup>[115]</sup>。另一方面,BSR和AOM需要 $\text{SO}_4^{2-}$ 来生成 $\text{HCO}_3^-$ 以提高碱度:



所以从动力学角度而言,必须连续供应 $\text{SO}_4^{2-}$ 以维持微生物的代谢活动。如此一来,丰富的 $\text{SO}_4^{2-}$ 不但不会抑制白云石的形成,反而成了一种必要的条件<sup>[18]</sup>。

综上，在微生物白云石模式中  $\text{SO}_4^{2-}$  的作用逐渐演变成了碳酸盐岩沉积学中富有争议的问题。尽管学者们提出了大量的观点与假说，但其中存在一定的问题，或者说这些观点没有形成完整的逻辑闭环。比如 Brauchli *et al.*<sup>[99]</sup> 重新对 20 世纪 60 年代认为是萨布哈成因的白云石进行了研究，发现这些白云石并非形成于强蒸发条件下，并且对沉积物的显微结构分析未发现任何白云石交代文石的证据。同时他们在潮间带下部（缺乏石膏沉淀）的微生物席中观察到了白云石，这说明萨布哈沉积中白云石的形成可能和微生物席的生命活动与降解有关。Land<sup>[5]</sup> 合成白云石的失败经验也为 Brauchli *et al.*<sup>[99]</sup> 的结论提供了强有力的支撑：即使在 1000 倍的过饱和溶液中，仍无法在 25° 的低温条件下成功合成白云石，而此时溶液中  $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  的摩尔比已经到达了 0.992（即  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}\approx 124$ ），这说明单一的提高  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  比值，并不是突破白云石动力学屏障的关键。同时对于萨布哈白云化模式的新解读为我们提供了另一种思路——即微生物在自然界白云石的沉淀过程中占有主导地位，而  $\text{SO}_4^{2-}$  作为微生物代谢的必要离子，也解释了为何白云石沉淀的沉积水体中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度如此之高（表 2）。

另外，在 Deng *et al.*<sup>[93]</sup> 的研究中，他提出  $\text{SO}_4^{2-}$  对白云石的沉淀并没有抑制作用，微生物可以通过提供细胞表面作为成核位点来促进白云石的沉淀。但是他们在加入高压蒸汽处理后的 SRB 对照实验中（对照组中也含有较高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$ ，为 18.7 mM）并没有观察到白云石晶体，这说明死细胞表面所提供的成核位点并不能促进白云石的沉淀或者  $\text{SO}_4^{2-}$  仍具有一定的抑制作用。因此在后续的研究中，可能需要关注细胞活性的影响。

## 5 类白云石矿物合成实验中硫酸根的作用

类白云石矿物是指具有与白云石 ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) 阳离子有序结构类似的双金属矿物<sup>[116]</sup>。目前已知的类白云石碳酸盐矿物主要有锰白云石、铁白云石、锌白云石、钡白云石、铅白云石、镉白云石和锶白云石这七种（表 3）。由于白云石低温合成实验的失败很大程度上限制了人们对白云石成因的认识<sup>[5,34]</sup>，当“白云岩问题”始终无法被正面突破时，对类白云石矿物的研究便是我们从侧面解决“白云岩问题”的途径之一。钡白云石和铅白云石作为两种具代表性的类白云石碳酸盐矿物，不仅可以在低温下无机合成，而且结构中含有与白云石等量的  $\text{Mg}^{2+}$ 。因此，研究  $\text{SO}_4^{2-}$  等化学因素在钡白云石 ( $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ )、铅白云石 ( $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ ) 低温形成过程中的作用，能够间接为认识白云石形成的动力学障碍提供新的见解。本文在此主要讨论  $\text{SO}_4^{2-}$  在钡白云石和铅白云石形成过程中的作用。

钡白云石和铅白云石与钙白云石几乎有一样的晶体结构：在 c 轴上都表现为阳离子交替排序的“超结构”分层<sup>[35,127]</sup>。在相同的条件下，如果  $\text{SO}_4^{2-}$  会抑制白云石的形成，那么理论

上其也会抑制钡白云石和铅白云石的形成。Morrow *et al.*<sup>[35]</sup>将对应的固体碳酸盐加入不同  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度 (3 mM、30 mM、300 mM) 的溶液, 在较大的温度范围下 (25 °C~80 °C) 进行钡白云石和铅白云石的合成实验。实验结果表明  $\text{SO}_4^{2-}$  不会影响铅白云石的沉淀, 然而钡白云石只在不含  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶液中沉淀。两组实验中截然相反的现象使  $\text{SO}_4^{2-}$  的作用变得十分矛盾, 因为对于结构几乎相同的两种矿物而言,  $\text{SO}_4^{2-}$  不应该表现出这种差异性的作用。当时 Morrow *et al.*<sup>[35]</sup>将这种矛盾的结果归因于不同溶解度介导的竞争反应, 他们认为  $\text{SO}_4^{2-}$  并不抑制钡白云石的形成, 可能是因为重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ ) 的溶解度低于钡白云石, 导致  $\text{BaCO}_3$  释放出的  $\text{Ba}^{2+}$  立即以  $\text{BaSO}_4$  的形式析出, 而来不及形成  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; 同理, 铅白云石之所以能沉淀是因为它的溶解度低于  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$  释放出的  $\text{Pb}^{2+}$  立即以  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  的形式析出。两年后, Morrow *et al.*<sup>[36]</sup>将实验温度升高到 145 °C~225 °C, 得到了近乎相同的实验结果。因此他们正式提出是溶解度导致了钡白云石和铅白云石的结晶差异, 并用 Kharaka *et al.*<sup>[128]</sup>的数据作为理论支撑。

表 3 主要类白云石碳酸盐矿物及  $\text{SO}_4^{2-}$  在其形成过程中的作用

Table 3 Major carbonate mineral analogues of dolomite and the role of sulfate in their formation

矿物名称	化学式	空间群	能否无机合成	$\text{SO}_4^{2-}$ 的作用	参考文献
锰白云石(Kutnohorite)	$\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$	R-3	难以合成有序锰白云石	—	Farkas <i>et al.</i> <sup>[117]</sup>
铁白云石(Ankerite)	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	R-3	未能成功合成	—	Beran <i>et al.</i> <sup>[118]</sup>
锌白云石(Minrecordite)	$\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$	R-3	未能成功合成	—	Rosenberg <i>et al.</i> <sup>[119]</sup>
		R32			Lippmann <sup>[120]</sup>
钡白云石(Norsethite)	$\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$	R-3m	室温下即可成功合成	抑制	Effenberger <i>et al.</i> <sup>[121]</sup> ; Secco <i>et al.</i> <sup>[122]</sup>
		R-3c			Effenberger <i>et al.</i> <sup>[123]</sup>
铅白云石	$\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$	R32	室温下即可成功合成	不抑制	Lippmann <sup>[6,124]</sup>
镉白云石	$\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$	R-3	—	—	Goldsmith <sup>[125]</sup>
锶白云石	$\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$	R32	高温高压下可合成	不抑制	Froese <sup>[126]</sup>

然而, Morrow *et al.*<sup>[35-36]</sup>的理论与白云石结晶的实际情况相悖, 因为  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  的溶解度低于  $\text{CaSO}_4$ <sup>[129]</sup>, 如果溶解度小的矿物先析出,  $\text{CaCO}_3$  释放的  $\text{Ca}^{2+}$  就应该先参与形成  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  而不是  $\text{CaSO}_4$ , 那么  $\text{SO}_4^{2-}$  不应该抑制白云石的沉淀, 这与 Baker *et al.*<sup>[4]</sup>等观察到的现象不符。此外, 张亦凡<sup>[116]</sup>的研究表明, 高浓度的  $\text{Mg}^{2+}$  是铅白云石形成中的有利化学因素。按照前文所述, 如果  $\text{SO}_4^{2-}$  可以结合  $\text{Mg}^{2+}$  进而抑制白云石的形成, 那么铅白云石的形成也应该受到抑制, 这和 Morrow *et al.*<sup>[35-36]</sup>观察到的现象又产生了矛盾。由此我们可以看出,  $\text{SO}_4^{2-}$  在类白云石矿物形成中的作用也变得扑朔迷离, 而基于类白云石矿物研究得出的  $\text{SO}_4^{2-}$  的抑制或非抑制机理能否推广到白云石上, 则需要更加谨慎的评估。

## 6 存在问题与展望

在“白云岩问题”研究中， $\text{SO}_4^{2-}$ 作为影响白云石形成的关键动力学因素之一，长期以来被认为抑制白云石的形成，并被用于解释地质历史时期白云岩丰度与海水性质的演化。但随着研究的深入，尤其是对微生物白云石成因机理的不断探索，人们对白云石形成过程中 $\text{SO}_4^{2-}$ 作用的认识逐渐出现了争议。在现代地表条件下，白云石发育的沉积环境具有较大的差异性（表2），实验室条件并不能完全模拟其在自然界中的形成环境，目前关于白云石形成过程中 $\text{SO}_4^{2-}$ 作用的研究较为理想化。 $\text{SO}_4^{2-}$ 在不同沉积环境中可能发挥着不同的作用，比如在深海沉积物中，白云石通常出现在 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度较低的环境，但是白云岩—蒸发岩体系中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度通常较高。此外，许多白云石沉淀的自然沉积环境中都出现了微生物介导的痕迹，一定程度上表明高 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度可能是微生物进行代谢活动的前提条件。因此，“硫酸根之谜”的本质极有可能被掩盖了，目前实验室得出的结论可能只是冰山一角。笔者认为 $\text{SO}_4^{2-}$ 在白云石形成过程中的作用不应该被局限地定义为抑制或促进，而是应该通过实验室背景下得出的现象揭示其本质规律，并辩证地运用在不同沉积环境中，这样才可能完整地揭开白云石成因中“硫酸根之谜”的神秘面纱。

“硫酸根之谜”作为“白云岩问题”中仍未解决的难题之一，在未来的研究中，需重点关注以下几方面内容：（1）鉴于 $\text{SO}_4^{2-}$ 在低温下结合 $\text{Mg}^{2+}$ 的能力很弱，其在地表低温条件下结合 $\text{Mg}^{2+}$ 从而抑制白云石形成的有效性应被重新评估；（2）如果 $\text{SO}_4^{2-}$ 确实是一种“抑制剂”，那么它是否占主导作用？基于微生物会产生一系列利于白云石形成的条件，需要考虑 $\text{SO}_4^{2-}$ 的抑制作用是否会被覆盖；（3）若 $\text{SO}_4^{2-}$ 表现为促进作用，那么是否是 $\text{SO}_4^{2-}$ 本身发挥了作用，SRB可能利用 $\text{SO}_4^{2-}$ 产生了其他利于白云石形成的物质（如 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ ），从而造成了 $\text{SO}_4^{2-}$ 是“催化剂”的表象，在这种情况下 $\text{SO}_4^{2-}$ 本身可能并不发挥促进作用；（4）在深入理解 $\text{SO}_4^{2-}$ 在白云石形成过程中的作用的基础上，可能为揭示地质历史时期白云岩丰度与古海洋性质之间的耦合关系提供新认识。

#### 参考文献 (References)

- [1] Machel H G. Concepts and models of dolomitization: A critical reappraisal[J]. Geological Society, London, Special Publications, 2004, 235(1): 7-63.
- [2] Cai W K, Liu J H, Zhou C H, et al. Structure, genesis and resources efficiency of dolomite: New insights and remaining enigmas[J]. Chemical Geology, 2021, 573: 120191.
- [3] Fairbridge R W. The dolomite question[M]//Le Blanc R J, Breeding J G. Regional aspects of carbonate deposition. New York: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1957: 124-178.
- [4] Baker P A, Kastner M. Constraints on the Formation of sedimentary dolomite[J]. Science, 1981, 213(4504): 214-216.

- [5] Land L S. Failure to precipitate dolomite at 25 °C from dilute solution despite 1000-fold Oversaturation after 32 years[J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, 4(3): 361-368.
- [6] Lippmann F. Crystal chemistry of sedimentary carbonate minerals[M]//Lippmann F. *Sedimentary carbonate minerals*. Berlin: Springer, 1973: 5-96.
- [7] Lippmann F. Stable and metastable solubility diagrams for the system CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at ordinary temperature[J]. *Bulletin de Minéralogie*, 1982, 105(3): 273-279.
- [8] Warren J. Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations[J]. *Earth-Science Reviews*, 2000, 52(1/2/3): 1-81.
- [9] 李波, 颜佳新, 刘喜婷, 等. 白云岩有机成因模式: 机制、进展与意义[J]. *古地理学报*, 2010, 12(6): 699-710. [Li Bo, Yan Jiaxin, Liu Xiting, et al. The organogenic dolomite model: Mechanism, progress and significance[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2010, 12(6): 699-710.]
- [10] Machel H G, Mountjoy E W. Chemistry and environments of dolomitization: A reappraisal[J]. *Earth-Science Reviews*, 1986, 23(3): 175-222.
- [11] Kim J, Kimura Y, Puchala B, et al. Dissolution enables dolomite crystal growth near ambient conditions[J]. *Science*, 2023, 382(6673): 915-920.
- [12] 甯濛, 黄康俊, 沈冰. 镁同位素在“白云岩问题”研究中的应用及进展[J]. *岩石学报*, 2018, 34(12): 3690-3708. [Ning Meng, Huang Kangjun, Shen Bing. Applications and advances of the magnesium isotope on the 'dolomite problem'[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(12): 3690-3708.]
- [13] Gaines A M. Protodolomite redefined[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1977, 47(2): 543-546.
- [14] Vasconcelos C, McKenzie J A, Bernasconi S, et al. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite Formation at low temperatures[J]. *Nature*, 1995, 377(6546): 220-222.
- [15] Vasconcelos C, McKenzie J A. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil)[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1997, 67(3): 378-390.
- [16] Sánchez-Román M, McKenzie J A, De Luca Rebello Wagener A, et al. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 285(1/2): 131-139.
- [17] Qiu X, Yao Y C, Wang H M, et al. Halophilic archaea mediate the Formation of proto-dolomite in solutions with various sulfate concentrations and salinities[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 480.
- [18] 由雪莲, 孙枢, 朱井泉, 等. 微生物白云岩模式研究进展[J]. *地学前缘*, 2011, 18(4): 52-64. [You Xuelian, Sun Shu, Zhu Jingquan, et al. Progress in the study of microbial dolomite model[J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(4): 52-64.]
- [19] Petrash D A, Bialik O M, Bontognali T R R, et al. Microbially catalyzed dolomite Formation: From near-surface to burial[J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 171: 558-582.
- [20] 许杨阳, 刘邓, 于娜, 等. 微生物(有机)白云石成因模式研究进展与思考[J]. *地球科学*, 2018, 43(增刊1): 63-70. [Xu Yangyang, Liu Deng, Yu Na, et al. Advance and review on microbial/organogenic dolomite model[J]. *Earth Science*, 2018, 43(Suppl.1): 63-70.]
- [21] Krause S, Liebetrau V, Gorb S, et al. Microbial nucleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances under anoxic modern seawater salinity: New insight into an old enigma[J]. *Geology*, 2012, 40(7): 587-590.
- [22] Kenward P A, Fowle D A, Goldstein R H, et al. Ordered low-temperature dolomite mediated by carboxyl-group density of microbial cell walls[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(11): 2113-2125.
- [23] Zhang F F, Xu H F, Konishi H, et al. Dissolved sulfide-catalyzed precipitation of disordered dolomite: Implications for the Formation mechanism of sedimentary dolomite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 97: 148-165.
- [24] Zhang F F, Xu H F, Konishi H, et al. Polysaccharide-catalyzed nucleation and growth of disordered dolomite: A potential precursor of sedimentary dolomite[J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(4): 556-567.
- [25] Liu D, Xu Y Y, Papineau D, et al. Experimental evidence for abiotic Formation of low-temperature proto-dolomite facilitated by clay minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 247: 83-95.



- [26] Fang Y H, Xu H F. Dissolved silica-catalyzed disordered dolomite precipitation[J]. *American Mineralogist*, 2022, 107(3): 443-452.
- [27] Fang Y H, Zhang F F, Farfan G A, et al. Low-temperature synthesis of disordered dolomite and high-magnesium calcite in ethanol-water solutions: The solvation effect and implications[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(1): 281-292.
- [28] Meng R R, Han Z Z, Gao X, et al. Dissolved ammonia catalyzes proto-dolomite precipitation at Earth surface temperature[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2024, 646: 119012.
- [29] Han Z Z, Li J, Zhao Y Y, et al. Dissolved  $Mn^{2+}$  promotes microbially-catalyzed protodolomite precipitation in brackish oxidized water[J]. *Chemical Geology*, 2024, 650: 121986.
- [30] Chen T, Qiu X, Liu D, et al. Dissolved silicon as a beneficial factor for biomineralization of disordered dolomite by a halophilic cyanobacterium[J]. *Chemical Geology*, 2024, 670: 122435.
- [31] Vandeginste V, Snell O, Hall M R, et al. Acceleration of dolomitization by zinc in saline waters[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1851.
- [32] Hardie L A. Dolomitization: A critical view of some current views[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1987, 57(1): 166-183.
- [33] Kastner M. Sedimentology: Control of dolomite Formation[J]. *Nature*, 1984, 311(5985): 410-411.
- [34] Liebermann O. Synthesis of dolomite[J]. *Nature*, 1967, 213(5073): 241-245.
- [35] Morrow D W, Ricketts B D. Chemical controls on the precipitation of mineral analogues of dolomite: The sulfate enigma[J]. *Geology*, 1986, 14(5): 408-410.
- [36] Morrow D W, Ricketts B D. Experimental investigation of sulfate inhibition of dolomite and its mineral analogues[M]//Shukla V, Baker P A. *Sedimentology and geochemistry of dolostones*. SEPM Society for Sedimentary Geology, 1988: 27-38.
- [37] Slaughter M, Hill R J. The influence of organic matter in organogenic dolomitization[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1991, 61(2): 296-303.
- [38] Compton J S. Degree of supersaturation and precipitation of organogenic dolomite[J]. *Geology*, 1988, 16(4): 318-321.
- [39] Brady P V, Krumhansl J L, Papenguth H W. Surface complexation clues to dolomite growth[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(4): 727-731.
- [40] Burns S J, McKenzie J A, Vasconcelos C. Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic[J]. *Sedimentology*, 2000, 47(Suppl. 1): 49-61.
- [41] Holland H D, Zimmermann H. The dolomite problem revisited[J]. *International Geology Review*, 2000, 42(6): 481-490.
- [42] Kah L C, Lyons T W, Frank T D. Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere[J]. *Nature*, 2004, 431(7010): 834-838.
- [43] Li M T, Song H J, Algeo T J, et al. A dolomitization event at the oceanic chemocline during the Permian-Triassic transition[J]. *Geology*, 2018, 46(12): 1043-1046.
- [44] Li M T, Wignall P B, Dai X, et al. Phanerozoic variation in dolomite abundance linked to oceanic anoxia[J]. *Geology*, 2021, 49(6): 698-702.
- [45] Gregg J M, Kaczmarek S E, Bish D L, et al. A dolomitization event at the oceanic chemocline during the Permian-Triassic transition: COMMENT[J]. *Geology*, 2019, 47(7): e467.
- [46] Rivers J M, Ryan B H, Manche C J, et al. Phanerozoic variation in dolomite abundance linked to oceanic anoxia: COMMENT[J]. *Geology*, 2021, 49(9): e534.
- [47] Frear G L, Johnston J. The solubility of calcium carbonate (calcite) in certain aqueous solutions at 25 ° [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1929, 51(7): 2082-2093.
- [48] Busenberg E, Plummer L N. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of  $SO_4^{2-}$  and  $Na^+$  in calcites and selected aragonites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(3): 713-725.
- [49] Wang X L, Chou I M, Hu W X, et al. *In situ* observations of liquid-liquid phase separation in aqueous  $MgSO_4$  solutions: Geological and geochemical implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 103: 1-10.
- [50] Wang X L, Chou I M, Hu W X, et al. Kinetic inhibition of dolomite precipitation: Insights from Raman spectroscopy of  $Mg^{2+}$ - $SO_4^{2-}$  ion pairing in  $MgSO_4/MgCl_2/NaCl$  solutions at temperatures of 25 to 200°C[J]. *Chemical Geology*, 2016, 435: 10-21.

- [51] Baker P A, Burns S J. Occurrence and Formation of dolomite in organic-rich continental margin sediments[J]. AAPG Bulletin, 1985, 69(11): 1917-1930.
- [52] McCaffrey M A, Lazar B, Holland H D. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br (super-) and K (super+) with halite[J]. Journal of Sedimentary Research, 1987, 57(5): 928-937.
- [53] Akilan C, Rohman N, Hefter G, et al. Temperature effects on ion association and hydration in MgSO<sub>4</sub> by dielectric spectroscopy[J]. ChemPhysChem, 2006, 7(11): 2319-2330.
- [54] Liu D, Fan Q G, Papineau D, et al. Precipitation of protodolomite facilitated by sulfate-reducing bacteria: The role of capsule extracellular polymeric substances[J]. Chemical Geology, 2020, 533: 119415.
- [55] Eigen M, Tamm U K. Schallabsorption in elektrolytlösungen als folge chemischer relaxation II. Meßergebnisse und relaxationsmechanismen für 2—2-wertige elektrolyte[J]. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1962, 66(2): 107-121.
- [56] Rivadeneyra M A, Delgado R, Delgado G, et al. Precipitation of carbonates by *Bacillus* sp. isolated from saline soils[J]. Geomicrobiology Journal, 1993, 11(3/4): 175-184.
- [57] Rivadeneyra M A, Delgado G, Soriano M, et al. Precipitation of carbonates by *Nesterenkonia halobia* in liquid media[J]. Chemosphere, 2000, 41(4): 617-624.
- [58] Rivadeneyra M A, Párraga J, Delgado R, et al. Biomineralization of carbonates by *Halobacillus trueperi* in solid and liquid media with different salinities[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2004, 48(1): 39-46.
- [59] Jones B F. The hydrology and mineralogy of deep springs lake, Inyo county, California[R]. Reston: USGS, 1965: 56.
- [60] Jagniecki E A, Berg M D V, Boyd E S, et al. Sulfate-rich spring seeps and seasonal formation of terraced, crystalline mirabilite mounds along the shores of Great Salt Lake, Utah: Hydrologic and chemical expression during declining lake elevation[J]. Chemical Geology, 2023, 636: 121650.
- [61] Engstrom D R, Nelson S R. Paleosalinity from trace metals in fossil ostracodes compared with observational records at Devils Lake, North Dakota, USA[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1991, 83(4): 295-312.
- [62] Last W M, Deleqiat J, Greengrass K, et al. Re-examination of the recent history of meromictic Waldsea Lake, Saskatchewan, Canada[J]. Sedimentary Geology, 2002, 148(1/2): 147-160.
- [63] Lyons W B, Hines M E, Last W M, et al. Sulfate reduction rates in microbial mat sediments of differing chemistries: Implications for organic carbon preservation in saline lakes[M]//Renaut R W, Last W M. Sedimentology and geochemistry of modern and ancient saline lakes models. SEPM Society for Sedimentary Geology, 1994: 13-20.
- [64] Strang D, Aherne J, Shaw P D. The hydrochemistry of high-elevation lakes in the Georgia Basin, British Columbia[J]. Journal of Limnology, 2010, 69(1s): 56-66.
- [65] Wright D T, Wacey D. Precipitation of dolomite using sulphate-reducing bacteria from the Coorong Region, South Australia: Significance and implications[J]. Sedimentology, 2005, 52(5): 987-1008.
- [66] Jacobson G, Jankowski J. Groundwater-discharge processes at a central Australian playa[J]. Journal of Hydrology, 1989, 105(3/4): 275-295.
- [67] Pirlo M C, Giblin A M. Application of groundwater-mineral equilibrium calculationsto geochemical exploration for sediment-hosted uranium: Observations from the Frome Embayment, South Australia[J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2004, 4(2): 113-127.
- [68] Tweed S, Leblanc M, Cartwright I, et al. Arid zone groundwater recharge and salinisation processes;an example from the Lake Eyre Basin, Australia[J]. Journal of Hydrology, 2011, 408(3/4): 257-275.
- [69] Papineau M, Haemmerli J. Changes in water quality in the Laflamme Lake watershed area, Canada[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1992, 61(1): 95-105.
- [70] Simon B, Kucserka T, Anda A. Investigation of *Salix alba* and *Populus tremula* leaf litter decomposition in the area of Lake Balaton and Kis-Balaton Wetland[J]. Acta Agraria Debreceniensis, 2018, 74: 159-162.

- [71] Lopez P L, Mandado J M. Experimental evaporation of superficial brines from continental playa-lake systems located in Central Ebro Basin (northeast Spain)[M]//Schreiber B C, Lugli S, Babel M. Evaporites through space and time. London: Geological Society of London, 2007: 143-154.
- [72] Hidalgo M C, Cruz-Sanjulián J. Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrital aquifer (Baza Basin, southern Spain)[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(7/8): 745-758.
- [73] Camur M Z, Mutlu H. Major-ion geochemistry and mineralogy of the Salt Lake (Tuz Gölü) Basin, Turkey[J]. Chemical Geology, 1996, 127(4): 313-329.
- [74] Kuşçu M, Şener Ş, Tuncay E B. Recharge sources and hydro geochemical evaluations of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deposits in the Acıgöl Lake (Denizli, Turkey)[J]. Journal of African Earth Sciences, 2017, 134: 265-275.
- [75] Reimer A, Landmann G, Kempe S. Lake Van, eastern Anatolia, hydrochemistry and history[J]. Aquatic Geochemistry, 2009, 15(1): 195-222.
- [76] Alipour S. Hydrogeochemistry of seasonal variation of Urmia salt lake, Iran[J]. Saline Systems, 2006, 2(1): 9.
- [77] Dzhetimov M, Andasbayev E, Esengabylov I, et al. Physical and chemical research of processes of salt Formation in the water of Balkhash lake[C]//CIBU international conference on integration and innovation in science and education. Prague: CIBU, 2013: 400-411.
- [78] Borzenko S V, Zamana L V, Usmanova L I. Basic Formation mechanisms of Lake Doroninskoye soda water, East Siberia, Russia[J]. Acta Geochimica, 2018, 37(4): 546-558.
- [79] Liu D, Yu N, Papineau D, et al. The catalytic role of planktonic aerobic heterotrophic bacteria in protodolomite Formation: Results from Lake Jibuhulangtu Nuur, Inner Mongolia, China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 263: 31-49.
- [80] Fan Q S, Lowenstein T K, Wei H C, et al. Sr isotope and major ion compositional evidence for Formation of Qarhan Salt Lake, western China[J]. Chemical Geology, 2018, 497: 128-145.
- [81] Cioni R, Fanelli G, Guidi M, et al. Lake Bogoria hot springs (Kenya): Geochemical features and geothermal implications[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1992, 50(3): 231-246.
- [82] Yan J P, Hinderer M, Einsele G. Geochemical evolution of closed-Basin lakes: General model and application to Lakes Qinghai and Turkana[J]. Sedimentary Geology, 2002, 148(1/2): 105-122.
- [83] Hategekimana F, Ndikuryayo J D, Habimana E, et al. Lake Kivu water chemistry variation with depth over time, Northwestern Rwanda[J]. Rwanda Journal of Engineering, Science, Technology and Environment, 2020, 3(1): 1-20.
- [84] Cheng J R, Meng X Q, Zhang E L, et al. An early Holocene primary dolomite layer of abiotic origin in Lake Sayram, Central Asia[J]. Geophysical Research Letters, 2021, 48(23): e2021GL096309.
- [85] Warthmann R, Van Lith Y, Vasconcelos C, et al. Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments[J]. Geology, 2000, 28(12): 1091-1094.
- [86] Van Lith Y, Warthmann R, Vasconcelos C, et al. Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite Formation[J]. Geobiology, 2003, 1(1): 71-79.
- [87] Corzo A, Luzon A, Mayayo M J, et al. Carbonate mineralogy along a biogeochemical gradient in recent lacustrine sediments of Gallocanta Lake (Spain)[J]. Geomicrobiology Journal, 2005, 22(6): 283-298.
- [88] Brennan S T, Lowenstein T K, Cendón D I. The major-ion composition of Cenozoic seawater: The past 36 million years from fluid inclusions in marine halite[J]. American Journal of Science, 2013, 313(8): 713-775.
- [89] Bathurst R G C. Carbonate Sediments and their Diagenesis[M]. Amsterdam: Elsevier, 1972: 1-658.
- [90] Lerman A. Lakes: Chemistry, geology, physics[M]. New York: Springer, 1978: 237-289.
- [91] Nesbitt H W. The study of some mineral-aqueous solution interactions[D]. Baltimore: Johns PapineauHopkins University, 1974: 173.
- [92] Siegel F R. Factors influencing the precipitation of dolomitic carbonates[J]. Bulletin (Kansas Geological Survey), 1961(152): 129-158.

- [93] Deng S C, Dong H L, Lv G, et al. Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: Results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China[J]. *Chemical Geology*, 2010, 278(34): 151-159.
- [94] Wells A J. Recent dolomite in the Persian gulf[J]. *Nature*, 1962, 194(4825): 274-275.
- [95] Chilingar G V, Bissell H J. Formation of dolomite in sulfate-chloride solutions[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1963, 33(3): 801-803.
- [96] Hsü K J, Siegenthaler C. Preliminary experiments on hydrodynamic movement induced by evaporation and their bearing on the dolomite problem[J]. *Sedimentology*, 1969, 12(1/2): 11-25.
- [97] Illing L V, Wells A J, Taylor J C M. Penecontemporary dolomite in the Persian gulf[M]//Pray L C, Murray R C. Dolomitization and limestone diagenesis. Tulsa: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1965: 89-111.
- [98] Butler G P. Modern evaporite deposition and geochemistry of coexisting brines, the sabkha, Trucial Coast, Arabian Gulf[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1969, 39(1): 70-89.
- [99] Brauchli M, McKenzie J A, Strohmenger C J, et al. The importance of microbial mats for dolomite Formation in the Dohat Faishakh sabkha, Qatar[J]. *Carbonates and Evaporites*, 2016, 31(3): 339-345.
- [100] DiLoreto Z A, Bontognali T R R, Al Disi Z A, et al. Microbial community composition and dolomite Formation in the hypersaline microbial mats of the Khor Al-Adaid sabkhas, Qatar[J]. *Extremophiles*, 2019, 23(2): 201-218.
- [101] 袁鑫鹏, 刘建波. 回流渗透模式白云岩研究历史与进展[J]. *古地理学报*, 2012, 14(2): 219-228. [Yuan Xinpeng, Liu Jianbo. Research history and progress on reflux seepage dolostone[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14(2): 219-228.]
- [102] 朱光有, 李茜. 白云岩成因类型与研究方法进展[J]. *石油学报*, 2023, 44(7): 1167-1190. [Zhu Guangyou, Li Xi. Progress in genetic types and research methods of dolomite[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, 44(7): 1167-1190.]
- [103] 王金艺, 金振奎. 微生物白云岩形成机理、识别标志及存在的问题[J]. *沉积学报*, 2022, 40(2): 350-359. [Wang Jinyi, Jin Zhenkui. Formation mechanism, identification markers, and questions regarding microbial dolomite[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2022, 40(2): 350-359.]
- [104] Perri E, Tucker M. Bacterial fossils and microbial dolomite in Triassic stromatolites[J]. *Geology*, 2007, 35(3): 207-210.
- [105] 王小林, 胡文瑄, 陈琪, 等. 塔里木盆地柯坪地区上震旦统藻白云岩特征及其成因机理[J]. *地质学报*, 2010, 84(10): 1479-1494. [Wang Xiaolin, Hu Wenxuan, Chen Qi, et al. Characteristics and Formation mechanism of Upper Sinian algal dolomite at the Kalpin area, Tarim Basin, NW China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(10): 1479-1494.]
- [106] 由雪莲, 孙枢, 朱井泉. 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[J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(8): 1777-1790. [You Xuelian, Sun Shu, Zhu Jingquan. Significance of fossilized microbes from the Cambrian stromatolites in the Tarim Basin, Northwest China[J]. *Science China Earth Sciences*, 2014, 44(8): 1777-1790.]
- [107] 胡文瑄, 朱井泉, 王小林, 等. 塔里木盆地柯坪地区寒武系微生物白云岩特征、成因及意义[J]. *石油与天然气地质*, 2014, 35(6): 860-869. [Hu Wenxuan, Zhu Jingquan, Wang Xiaolin. Characteristics, origin and geological implications of the Cambrian microbial dolomite in Keping area, Tarim Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2014, 35(6): 860-869.]
- [108] Liu S A, Liu P P, Lv Y W, et al. Cu and Zn isotope fractionation during oceanic alteration: Implications for Oceanic Cu and Zn cycles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 257: 191-205.
- [109] Campbell K A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 232(2/3/4): 362-407.
- [110] Orphan V J, House C H, Hinrichs K U, et al. Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis[J]. *Science*, 2001, 293(5529): 484-487.
- [111] Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3/4): 443-467.
- [112] Ritger S, Carson B, Suess E. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1987, 98(2): 147-156.
- [113] Aloisi G, Gloter A, Krüger M, et al. Nucleation of calcium carbonate on bacterial nanoglobules[J]. *Geology*, 2006, 34(12): 1017-1020.

- [114] Rivadeneyra M A, Delgado R, Párraga J, et al. Precipitation of minerals by 22 species of moderately halophilic bacteria in artificial marine salts media: Influence of salt concentration[J]. *Folia Microbiologica*, 2006, 51(5): 445-453.
- [115] Tong H P, Feng D, Peckmann J, et al. Environments favoring dolomite Formation at cold seeps: A case study from the gulf of Mexico[J]. *Chemical Geology*, 2019, 518: 9-18.
- [116] 张亦凡. 类白云石结构碳酸盐的低温合成及微结构研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020: 1-151. [Zhang Yifan. Study on the low-temperature syntheses and microstructure of dolomite-analogous carbonates[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020: 1-151.]
- [117] Farkas L, Bolzenius B H, Will G. Powder diffraction data and unit cell of kutnohorite[J]. *Powder Diffraction*, 1988, 3(3): 172-174.
- [118] Beran A, Zemann J. Refinement and comparison of the crystal structures of a dolomite and of an Fe-rich ankerite[J]. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1977, 24(4): 279-286.
- [119] Rosenberg P E, Champness P E. Zincian dolomites and associated carbonates from the Waryński Mine, Poland: An AEM investigation[J]. *American Mineralogist*, 1989, 74(3/4): 461-465.
- [120] Lippmann F. Syntheses of BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Norsethite) at 20 °C and the Formation of dolomite in sediments[M]/Müller G, Friedman G M. Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe. Berlin: Springer, 1968: 33-37.
- [121] Effenberger H, Zemann J. Single crystal X-ray investigation of norsethite, BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: One more mineral with an aplanar carbonate group[J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1985, 171(3/4): 275-280.
- [122] Secco L, Lavina B. 1999. Crystal chemistry of two natural magmatic norsethites, BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, from anmg-carbonatite of the alkaline Carbonatitic complex of Tapira (Se Brazil)[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 1999(2): 87-96.
- [123] Effenberger H, Pippinger T, Libowitzky E, et al. Synthetic norsethite, BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Revised crystal structure, thermal behaviour and displacive phase transition[J]. *Mineralogical Magazine*, 2014, 78(7): 1589-1611.
- [124] Lippmann F. PbMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ein neues rhomboedrisches Doppelcarbonat[J]. *Naturwissenschaften*, 1966, 53(24): 701.
- [125] Goldsmith J R. Cadmium dolomite and the system CdCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>[J]. *The Journal of Geology*, 1972, 80(5): 617-626.
- [126] Froese E. A note on strontium magnesium carbonate[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1967, 9(1): 65-70.
- [127] Bragg W L. The analysis of crystals by the X-ray spectrometer[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1914, 89(613): 468-489.
- [128] Kharaka Y K, Barnes I. SOLMNEQ. Solution-mineral equilibrium computations. [Equilibrium distribution of aqueous species in natural waters at 0 to 350/sup 0/][D]. Berkeley: University of California, 1973.
- [129] Dean J A. Lange's handbook of chemistry[M]. New York: McGraw-Hill, 1999.

## ‘Sulfate Enigma’ in Dolomite Genesis: Review and Perspectives

LIANG ZiHeng<sup>1,2,3,4</sup>, NING Meng<sup>1,2,3,4</sup>, WEN HuaGuo<sup>1,2,3,4</sup>, SHEN Bing<sup>5</sup>

1. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

3. Key Laboratory of Deep-Time Geography and Environment Reconstruction and Applications of Ministry of Natural Resources, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

4. Branch of Key Laboratory of Carbonate Reservoirs of CNPC, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

5. MOE Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract:** [Significance] The dolomite problem remains one of the most contentious and prominent issues in the field of sedimentology. Previous studies have demonstrated that the direct precipitation of ordered dolomite under low-temperature, inorganic conditions is challenging both in laboratory settings and modern natural sedimentary environments. The formation of dolomite is a kinetically controlled process, and several crucial factors have been identified, including the hydration of  $Mg^{2+}$ , presence of sulfate inhibitor, nucleation sites, and ordering of cations. The role of sulfate in the formation of dolomite has garnered considerable attention, yet it remains a subject of substantial debate. The hypothesis that sulfate inhibits the formation of dolomite has long been widely accepted by geologists, serving as an explanatory framework for determining the evolution of dolomite abundance and seawater properties throughout geological history. [Progress] With the advancement of research, particularly in ongoing investigations into the formation mechanism of microbial dolomite, a contentious debate has arisen regarding the role of sulfate, as several scholars have argued that the presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation. The controversy regarding the role of sulfate arises from: (1) the large variation in  $SO_4^{2-}$  concentration in modern natural sedimentary environments where dolomite is precipitated; (2) the distinct roles of  $SO_4^{2-}$  that vary under inorganic and organic, high-temperature and low-temperature conditions; and (3) the limitations of applying conceptual patterns derived from laboratory contexts with singular factors to complex sedimentary environments. The ‘sulfate enigma’ remains an unresolved issue in understanding the dolomite genesis. [Conclusions and Prospects] Here, we present a systematic review of the diverse perspectives regarding the role of sulfate in dolomite formation from the past 60 years. First, we elaborate on the two prevailing perspectives regarding how  $SO_4^{2-}$  inhibits dolomite formation. Subsequently, we assess the efficacy of  $SO_4^{2-}$  as an inhibitor under various conditions and reinterpret its role within the microbial dolomite model. Finally, we summarize the role of sulfate in the laboratory synthesis of dolomite analogs while addressing existing challenges and limitations. This study aims to enhance the understanding of the ‘dolomite problem’ and provide theoretical support for further determination of the relationship between dolomite abundance in geological history and the evolution of paleoceanic properties.

**Key words:** dolomite problem; kinetic barrier; sulfate; inhibiting mechanism; facilitating mechanism; microbial dolomite