

文章编号: 1000-0550(2013)02-0302-13

“白云石(岩)问题”与湖相白云岩研究^①

李红^{1,2} 柳益群^{1,2}

(1. 大陆动力学国家重点实验室 西北大学 西安 710069; 2. 西北大学地质学系 西安 710069)

摘要 近30年来,微生物白云石模式推动“白云石(岩)问题”前进了一大步,大量的实验和实例证明微生物(硫酸盐还原菌、产甲烷古菌、中度嗜盐有氧细菌等)的代谢活动对于促进白云石低温沉淀起了关键作用。微生物白云石特殊的微结构、微形貌和稳定同位素特征是其主要识别标志。然而,该模式在微生物成岩规模、诱导机制、是否存在纳米细菌化石以及现代微生物白云石成因模式能否用来解释古代白云石的成因等方面仍存在较大争议。我国古代湖相白云岩因其时空分布广、成因机制多样等特点可为“白云石问题”的研究提供良好的条件。

关键词 微生物白云石 低温沉淀 显微形貌 成岩规模 古代湖相白云岩

第一作者简介 李红 1975年出生 博士 讲师 沉积地质学 E-mail: lihong2008@nwu.edu.cn

中图分类号 P588.24⁺5 **文献标志码** A

白云石[CaMg(CO₃)₂]是沉积岩中常见的富镁碳酸盐矿物,它广泛分布于前寒武纪地层中,却在古生代以来的地层中逐渐减少。在现代自然环境仅少量存在于盐湖、潟湖、微咸水湖、深海沉积物、洞穴堆积物、地下水及钟乳石中。然而,这种普通碳酸盐矿物的形成机制却在沉积学和岩石学家的眼中是一个“谜”。迄今为止,科学家们始终无法在常温常压(近地表, < 50°C, 1atm)条件下合成具有化学计量意义(金属阳离子数之比为1:1)的无机白云石。可能还没有其它任何一种矿物或沉积岩能像白云石(岩)这样吸引人们对其成因进行如此热烈和孜孜不倦的探究。从1791年Déodat de Dolomieu首次详细描述白云石矿物的经典文章发表以来的两个多世纪,原生白云石的成因被称为“白云石(岩)问题”一直悬而未决^[1]。其中最著名的例子莫过于Land1998年的实验^[2],他的指导思想是当镁方解石溶解时,方解石的溶解度就会过饱和。此时一旦方解石沉淀下来,溶液的Mg/Ca比会增高,接下来就会达到白云石的饱和度。从1965年开始他利用红藻、苔藓虫、八方珊瑚、海胆、有孔虫、海绵等的粉末或碎片设计了在25°C条件下43个从稀溶液中沉淀白云石的试验。然而,32年过去了,没有析出白云石。据此,他认为“白云石问题”的核心在于动力学障碍(kinetics)。否则,现代环境早就应该处处分布白云石了。

1 近30年来“白云石问题”的进展

1980年,Mansfield^[3]在一名雄性达尔马提亚狗的尿结石中发现结石几乎全是由微球状和结核状高有序白云石(不是原白云石“protodolomite”)构成,这类白云石是在38°C、1个大气压下不超过8个月形成的,最大直径约8mm,每个结核又是由更微小的结核聚集而成,形貌与库龙地区一些现代白云石微球^[4](0.2~1μm)非常相似,此类白云石的医学和地球化学特征暗示它们很可能与缺氧环境中尿酶制造菌(urease-producing bacteria)或尿酸发酵菌(uric acid-fermenting bacteria)的代谢活动密切相关,据此,他指出微生物活动可能会成为解决“白云石之谜”的一个线索。1988年,Compton^[5]提出“有机白云石模式”,强调在富有机质沉积物中,硫酸盐还原细菌对有机质的厌氧降解可以升高碳酸盐碱度及降低硫酸根离子浓度从而促使细粒、低有序度的钙白云石沉淀。1995年,瑞士苏黎世理工大学Vasconcelos等^[6]报道了在实验室中由厌氧脱硫弧菌团(Desulfovibrio group)中的硫酸盐还原细菌(sulphate-reducing bacteria,简称SRB)参与下成功合成具有较高阳离子有序度的亚微米级球状含铁白云石(<1μm)。这是人类首次实现低温条件下高有序度白云石(不是原白云石或伪白云石“pseudo-dolomite”)实验合成的突破。随后,Vasconcelos和McKenzie1997年^[7]在对巴西Lagoa

^①国家自然科学基金项目(批准号:40802024 41272115 41272116),大陆动力学国家重点实验室自主研究课题(批准号:BJ11054)联合资助。
收稿日期:2012-06-08; 收修改稿日期:2012-12-10

Vermelha 瀉湖现代微生物白云石的研究中正式提出了微生物白云石模式(Microbial dolomite model),并着重强调厌氧微生物直接的媒介作用,即微生物调节自身微环境促使白云石在地表条件下发生沉淀。2004年,美国堪萨斯大学 Roberts 等^[8]报道了野外和室内在富甲烷的地下水中,产甲烷古菌促使高有序白云石沉淀的实验,并指出白云石在古菌细胞壁成核。2008年,Sánchez-Román 等^[9]报道了有氧环境中中度嗜盐喜氧细菌参与白云石沉淀(25℃,35℃)的突破性实验结果,她还指出构成微米级白云石球的纳米质点是白云石微晶初始成核阶段的产物。这些实验研究大大地丰富了诱导白云石沉淀的微生物种类。随后人们开始关注自然条件下微生物白云石的实例研究,大量的与微生物有关的现代、古代白云石被报道和重新认识^[1,3,4,6-28]。上述研究极大地促进了人们对微生物诱导白云石沉淀机理的探讨及认识,也推动“白云石问题”向前迈出了关键一步。因此,Bontognali^[27]认为,截止目前为止,微生物的媒介作用是唯一被证明的能促使白云石在地表条件下沉淀的机理。

2 微生物白云石的成因机理

与方解石相比,白云石的形成需要高 Mg/Ca 比,高 P_{CO_2} (CO_2 分压)、高碳酸盐碱度、高碳酸根离子浓度、高盐度及低的硫酸盐浓度^[29-33],这种苛刻的条件在自然环境中很难达到,这也许就是现代白云石稀少的原因之一。

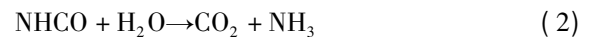
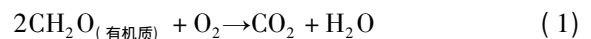
微生物(如中度嗜盐有氧细菌 moderately halophilic aerobic bacteria、硫酸盐还原细菌 SRB,产甲烷古菌 methanogenic Archaea 等)的代谢活动(如有机质降解、硫酸盐还原、甲烷厌氧氧化及甲烷生成等过程)能升高溶液 pH 值和碳酸根离子浓度,提高 P_{CO_2} 并降低 SO_4^{2-} 浓度^[7-9,16,24,34],由于微生物细胞壁及 EPS 均带负电荷,容易吸附金属阳离子并在其表面形成利于白云石沉淀的微环境,从而使白云石克服低温动力学障阻而沉淀。凝胶状的微生物细胞壁、代谢产物(EPS 等)或粘膜组织残片等还可以为白云石提供初始成核位点^[8,9,17,21,22,24]。大量科学实验证明胶状物质(有机或无机)可以使矿物晶体表面能的相对次序发生改变从而形成“矿物凝块(mineral boleks)”^[21,36-40]。因此,与微生物有关的白云石往往具有一系列不规则形貌。

在海底或湖底富有机质沉积物中,由微生物主导的生物成岩环境具有明显的分带性,自上而上可依次

分为细菌参与的氧化作用带、细菌参与的硫酸盐还原带、硫酸盐—甲烷转换带(Sulphate Methane Transition Zone,简称 SMTZ)、以及细菌参与的甲烷生成作用带(又称发酵带)^[41,42]等(图1)。

2.1 细菌氧化作用机理

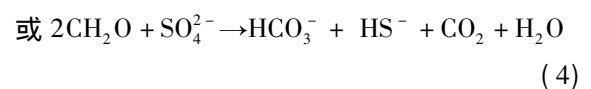
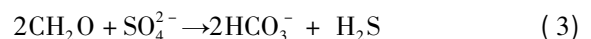
在沉积物与海、湖底层水接触处,水体中的可溶氧分子可以向下扩散进入细菌氧化带(埋深为 0~ 10^{-2} m)^[41],这个带内嗜盐有氧细菌的代谢活动产物包括 CO_2 ^[41] 和氨基酸氧化脱氨基作用产生的 NH_3 ^[34]。反应式如下:



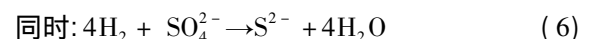
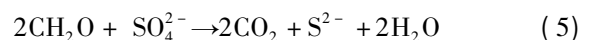
NH_3 可以在细胞周围形成一个碱性微环境,实验证实, NH_3 可将溶液的 pH 值由 7 提升到 8.5~9,而 CO_2 在碱性条件下可以溶解并转换为 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} ,在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在的情况下,一旦溶液达到了白云石的过饱和状态就能导致白云石的沉淀^[9,22]。

2.2 细菌硫酸盐还原作用机理

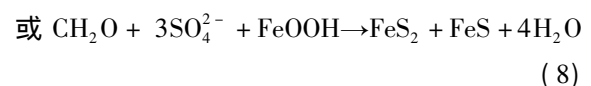
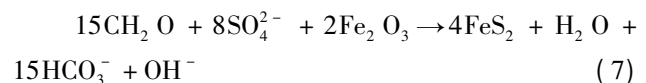
在缺氧的富有机质沉积物中,硫酸盐还原细菌在呼吸过程中利用溶解的四氧化硫(SO_4)中的氧作为氧化剂来分解有机质,如乳酸等。由于这些酸在沉积物中的浓度很低,因此,要使硫酸盐还原反应得以进行还需要与一个能使有机质发酵的厌氧微生物带(发酵带)保持密切的共生关系以及持续的溶解 SO_4^{2-} 的供给。而当孔隙水中可溶的 SO_4^{2-} 浓度变高及有机质供给受限时,硫酸盐还原反应能制造出一个稳定的 H_2 源以支持厌氧微生物新陈代谢活动^[41-43]。反应式如下:



也可表示为:



如果溶液中还有可利用的 Fe^{2+} ,则可以通过下列反应式生成黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿等一系列副矿物^[42]:

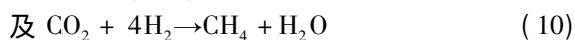
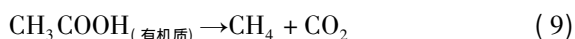


在海水或超盐度瀉湖环境中, SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 能组

成强离子对,而 Mg 是微生物细胞实现重大生理机能的必需元素。在上述反应中,硫酸盐还原细菌在还原硫酸根离子的过程中消耗了 SO_4^{2-} ,那么 Mg^{2+} 就能释放出来被细胞所利用,从而在微生物细胞体周围形成一个 Mg 离子过饱和的微环境,加之上述反应还提高了介质碱度,增加了 CO_2 分压等,因此,微生物周围就成为适宜白云石低温沉淀的最佳场所^[7,17,25,44]。

2.3 产烷古菌的甲烷生成作用机理

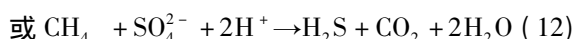
产甲烷古菌的代谢活动可以通过直接从有机质中脱氧来发酵碳水化合物,从而产生甲烷和二氧化碳^[42]。Games 等^[45] 1978 年提出,在缺氧环境中,约 70% 的甲烷可由微生物引起的醋酸异化作用产生(反应式 9),约 30% 的甲烷由微生物引起的二氧化碳的还原作用产生(反应式 10):



从反应式 9 中可以看出,产烷古菌的代谢活动所产生的 CO_2 可以提高溶液的 P_{CO_2} ,营造利于白云石沉淀的条件^[8,24,46]。

2.4 甲烷厌氧氧化作用机理

在沉积速度相对较慢的沉积物中,由于细菌参与的甲烷生成速度很快,因此,它们会向上扩散进入一个氧化带,在这里它们将被一些厌氧菌(包括硫酸盐还原菌和产烷古菌)^[47] 所消耗。这个带存在于缺氧沉积物细菌作用的硫酸盐还原带底部,往往与 SMTZ 一致^[46]。在这里,厌氧菌利用 SO_4^{2-} 作为末端电子受体使甲烷发生氧化作用转换为 CO_2 ,即甲烷的厌氧氧化作用(Aerobic Oxidation of Methane,简称 AOM)^[48,49],反应式如下。



这个反应消耗了可溶的硫酸盐,调节了孔隙水介质条件,有利于白云石的形成^[46,50]。

值得注意的是,微生物白云石模式之所以强调微生物的媒介作用,是因为实验过程中,在没有微生物存在的条件下,即使溶液达到了白云石过饱和条件也并不能保证白云石或其它碳酸盐沉淀下来^[8,17,22]。而在微生物的参与下,白云石微晶首先附着在细菌细胞壁或胞外聚合物上。因此微生物的媒介作用不仅体现在调节介质碱度、营造利于白云石沉淀的化学条件方面,更重要的是它们还能为白云石提供初始成核位置,促使白云石晶体发生沉淀。

3 微生物白云石的鉴别特征

截至目前,微形貌特征是判断微生物参与白云石低温沉淀的最重要识别标志。此外,微生物白云石的显微结构及稳定同位素特征也是重要的鉴别标志。

在白云石的微形貌方面,与微生物有关的白云石一般粒度较细,晶体形貌特征与典型的三方晶系菱面体白云石差异很大。主要包括:①微米、纳米级球、椭球及卵形白云石,直径由几十纳米到 20 μm 左右。具体包括实心球状,莓球状,空心球状、鸟巢状^[4,6-9,12-15,18,19,21-24,26-28,51-54];②微米级哑铃状或纺锤状白云石,单个哑铃直径从几微米到几十微米不等^[16,17,21,22,51];③微米级花椰菜状白云石^[20,25];④微米、亚微米级杆、棒、管状,长度约 200 nm 到 2 μm ,横截面直径一般几十纳米^[24,29];⑤丝状。菌丝直径约 200 nm 等,长度 < 2 μm ,常常缠绕成网状、团块状等,疑似矿化的放线菌的菌丝体,见于现代洞穴淡水白云石中^[26]。

微生物白云石往往具有独特的显微结构特征,包括:①粘膜状结构,保留了细胞组织粘膜或 EPS 矿化前的特征^[9,19,21,22,52];②纳米质点结构,由无数纳米微粒聚集粘结成球状或其它特殊形貌^[7,9,12,14-16,51,21,22,26-28,39];③纤维网状结构^[23,26];④粗糙疏松状结构,白云石晶体表面疏松多孔,常布满小瘤^[23,25,26];⑤放射状结构^[17,22,23];⑥簇状结构,主要由微杆状或棒状细菌聚集而成的类似晶簇的结构^[26];⑦纹层状结构^[22]等。

在稳定同位素特征方面,与微生物有关的白云石氧、碳同位素可以在一个很宽的范围内变动,尤其是 $\delta^{13}\text{C}$ 既可以表现为损耗也可以表现为富集,主要反映了不同微生物分区有机质转化过程中进入白云石的碳源、早先碳酸盐沉积物的溶解或溶液中的重碳酸盐^[42](图 1)。通常,与硫酸盐还原细菌、嗜盐嗜氧细菌及甲烷厌氧氧化作用有关的白云石 $\delta^{13}\text{C}$ 总体呈现偏负的特征,这是由于白云石的部分碳源来自于微生物降解有机质形成的贫 $\delta^{13}\text{C}$ 的重碳酸根^[7,23,42,44,55];而在产甲烷古菌参与的甲烷生成作用中,由于碳同位素的分馏作用,可形成贫 $\delta^{13}\text{C}$ 的 CH_4 和富 $\delta^{13}\text{C}$ 的 CO_2 ,从而形成 $\delta^{13}\text{C}$ 相对富集的碳酸盐矿物^[24,41,42,45]。

4 有关“微生物白云石”争论的焦点问题

尽管已有实验和实例表明微生物的代谢活动可

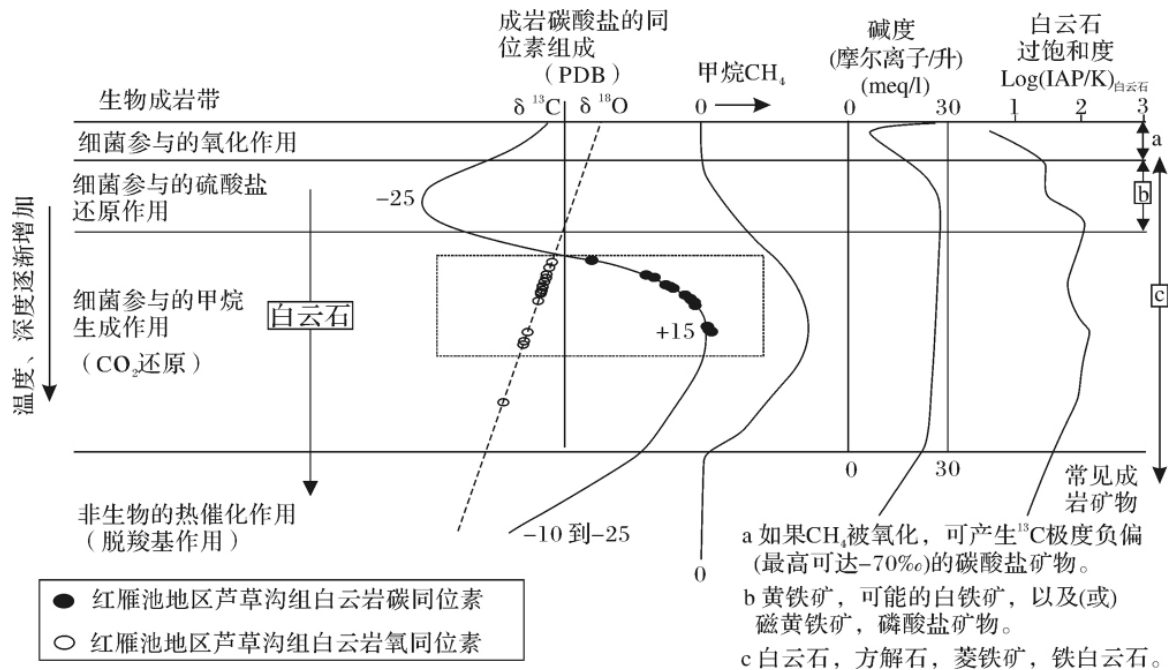


图1 缺氧、富有机质海相沉积物的成岩相带及地球化学特征变化趋势图及乌鲁木齐地区红雁池剖面中二叠统芦草沟组白云岩稳定同位素特征(底图译自 Mazzullo 2000)

Fig.1 Diagenetic zones in anoxic, organic-rich marine sediments and general geochemical trends, and the stable isotopes of Middle Permian Lucaogou dolostones in Hongyanchi section, Urumchi (The basemap was cited from Mazzullo 2000)

以营造适宜的动力学条件诱导白云石发生低温沉淀，然而，目前人们对微生物参与白云石成核的具体过程及成岩规模等仍了解不足并且存在较大争议。总体来看，主要包括以下五方面：

4.1 关于球状等微形貌能否作为鉴定古代微生物白云石可靠依据的争论

微生物白云石模式为我们认识现代环境中原生白云石的成因带来了全新的思路和可靠的证据。然而，这种模式能否应用于古代白云岩还存在巨大的争议。除了微形貌以外，目前在古代白云石中似乎还没有其它更确切的证据表明微生物的活动直接参与了白云石的形成。而特殊的微形貌却恰恰是某些学者对微生物白云石模式最大的质疑。有学者在实验室无机条件下，将硅质凝胶作为晶形调制剂^[57]，或者以 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 作为杂质^[58, 59]，合成了具有球状、哑铃状、棒状外貌和簇状、放射状结构的碳酸盐矿物(文石、方解石)，与现代微生物实验合成的白云石形貌极其相似。因此，他们认为上述特殊形貌的碳酸盐矿物根本不能作为微生物活动的可靠证据。Sánchez-Román^[22]2009年也谈到实验室中合成的微生物白云石也许不适于解释古代白云石中的类似情况。因此，关于古代微生物白云石的形貌特征还需要更深入地

探索和求证。

4.2 关于白云石初始成核位置的争论

Van Lith 等^[17]、Roberts 等^[8]、Wright 和 Wacey^[18]认为细菌的细胞壁可以为白云石微晶提供成核位点。Kenward 等^[24]、Sánchez-Román 等^[22]、Deng 等^[25]和 Jones^[26]通过微生物实验及实例观察也认为细胞壁、EPS 等均可作为白云石籽晶提供初始成核位置。而 Bontognali 等^[21, 27]通过实验及实例研究则认为硫酸盐还原菌的代谢产物 EPS 在白云石矿化过程中扮演了关键角色，纳米质点微晶是白云石在 EPS 内部初始成核的产物，微生物细胞位于矿化的 EPS 外是为了避免被矿化质点埋没，细胞壁不是初始成核的位置。

4.3 关于“纳米细菌(nanobacteria, <200 nm)”的争论

纳米质点(nanoparticles 或 nanoglobules)经常出现在微生物诱导白云石沉淀的实验和实例中，大量的纳米白云石微晶彼此聚集粘结构成了微米级球状、哑铃状、莓球状白云石的最基本单位。细菌诱导碳酸钙沉淀的实例和实验最早分别由 Chafetz 和 Folk^[60]、Chafetz 和 Buczynski^[61]提出，细菌参与形成的碳酸钙具有棒状(bacteria rods, 0.25 ~ 1 μm)和纳米级球状的微形貌，形态与球菌、杆菌非常类似，但个头却小得

多(比正常细菌小几倍至上百倍)。Folk^[62]1993年在热泉石灰华的研究中提出纳米质点为钙化的纳米细菌。他的观点还被作为火星陨石早期生命迹象的证据而引人关注^[63]。随即也引发了激烈的争论,原因在于这些纳米级微粒实在太小了,它们挑战了人们对于传统生命体系的认识。生物学家通过计算认为生命的下限为140~200 nm,而50 nm大约只能容纳2个核糖体、260个蛋白质和8个DNA^[64-68]。目前,关于纳米质点主要有以下几种解释:①钙化的超微细菌^[19,40,61,62,69-77];②白云石在EPS内成核的早期产物^[9,21,26,27,39];③成岩过程中的假化石或无机沉淀的矿物微晶^[78,79];④酸蚀和制样过程中的人造物等^[71,80]。

然而,医学领域科学家们培养出了活的具有自我复制功能的纳米细菌,它们对消毒、加热及抗生处理均有一定的抵抗能力^[68,81]。医学试验还证实,细胞培养实验中的一些大小在50~800 nm之间的矿物化合物与假定的“纳米细菌”在形态、大小、化学性质等方面非常一致。而且,不管它们是不是细菌、病毒、生命或非生命物质,它们对健康却至关重要,因为它们极大地加快了与病理相关的钙化(矿化)过程^[40,68,74,82]。因此,目前在医学领域“纳米细菌”用于动脉硬化、结石类、甚至癌症等疾病的研究方兴未艾。

截止目前,关于“纳米细菌”这场论跨世纪争论还远未结束,但是有一点可以肯定,它将会强有力地推动碳酸盐岩成因(灰岩、白云岩等)的研究。

4.4 硫酸根离子浓度对白云石的影响

普遍的观点认为硫酸根离子能够抑制白云石的沉淀,在硫酸盐还原菌作用下硫酸根离子被还原且浓度降低,使强离子对 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 被隔离,更多的游离 Mg^{2+} 会与重碳酸根离子结合从而使白云石发生沉淀^[5,18,30,16]。而且有实验证实在升高的温度条件下(200℃),即使溶液中存在少量的硫酸根离子也会影响方解石向白云石的转化^[30]。然而,Sánchez-Román等^[22]2009年在中度嗜盐有氧细菌参与白云石沉淀实验中发现硫酸根离子的存在与否并不影响白云石的形成,而且,现代一些发育白云石的萨布哈、盐湖、潟湖中硫酸根离子浓度与海水大致相当甚至更高^[83]。因此,有人质疑 SO_4^{2-} 对白云石的影响可能仅局限于高温无机合成条件,它是否适用于与微生物有关的低温白云石还得重新评价。

4.5 微生物白云石的成岩规模问题

有人认为现代微生物白云石模式的建立可以用

来解释古代白云石的成因^[7,23,44]。但是,不容回避的事实是,在已成功证实微生物诱导白云石沉淀的自然环境中,尽管介质的微环境有利白云石的低温沉淀,也有微生物的参与,但原生白云石的含量却依然稀少,大量的沉积物仍是以文石、方解石、镁方解石或其它矿物为主。因此,不禁令人产生疑问,微生物能产生大规模的白云岩吗?它们能用来解释前寒武纪地层中沉积的巨厚层白云岩吗?除了微生物模式和交代白云岩模式,地质历史时期是否根本不存在其它成因的原生白云石?Burns^[1]2000年曾提出,与其自身形成大量白云石的能力相比,微生物在制造适宜白云石沉淀的微环境以及为非生物白云石提供成核位置方面的贡献可能要大得多。而Kenward^[24]2009年通过实验也认为微生物诱导白云石的量很少,不足以形成古代大规模的厚层白云岩。笔者所在的课题组在乌鲁木齐红雁池地区和三塘湖盆地井下微晶白云岩的研究中也发现了具有典型微生物形貌的白云石只占极少数^[28],大量的是似乎与微生物无直接关系的微米级它形或半自生形白云石。因此,微生物诱导白云石的规模,以及它们能否用来解释地质历史时期大量存在的白云岩还有待进一步论证。

5 中国湖相微生物白云石的研究进展

湖相白云岩在“白云石(岩)问题”的研究中应有一席之地。就沉积环境而言,海相白云岩占据了绝对优势。然而,尽管湖泊白云岩的发育规模较小,其形成机制的多样性却不亚于海相白云岩^[84]。现代微生物成因白云石理论的提出和实验突破等一系列成果首先就是在潟湖环境下取得的^[6,7],大量的关于现代、古代盐湖、潟湖、淡水—半咸水湖泊中微生物参与原生白云石的报道也为微生物白云石理论的确立提供了强有力的实证支持^[7,12,15,16,20,25,28,52,85-92]。我国微生物成因湖相白云石的研究可追溯到上世纪八十年代,1984年,成都理工大学夏文杰教授在青海小柴旦盐湖全新世湖滩岩型硼质细砂岩中发现了直径约2~3 μm莓球状白云石,莓球又是由200~400 nm的球状及卵球形的超微白云石颗粒构成,他敏锐地认识到这是一种富有机质的菌藻成因的原生白云石^[10,11]。这项研究当时在国际上也非常超前,莓球状白云石的微形貌与纳米质点结构不仅与Rosen^[12]1988年在库龙地区Pellet湖中的莓球状白云石的形态及结构非常相似,并且与现代实验室有氧环境合成的微生物白云石^[9,22]也极其相似,为原生白云石的存

在提供了一定的证据。2007年中国地质大学于炳松、董海良教授的团队在青海湖湖底沉积物中发现了少量与微生物(SRB)细胞形态非常相似的球状、椭球状($1\sim 2\ \mu\text{m}$)白云石集合体。2010年他们在实验室内成功地合成了模拟青海湖底沉积物中有硫酸盐还原细菌和嗜盐喜氧细菌参与的白云石,并指出EPS与细胞壁均可作为白云石提供成核位点,这项研究不仅将原生白云石的形成环境由原先认为的蒸发高盐环境扩展到了内陆微咸水—咸水湖泊,而且弥补了内陆低盐湖泊环境微生物成因白云石沉淀的空白^[20-25]。对于地质历史时期淡水—半咸水湖泊白云石的成因,中国科学院兰州地质所张晓宝研究员等^[93-94]曾对新疆乌鲁木齐红雁池水库中二叠统芦草沟组黑色页岩中白云石夹层特殊的碳同位素组成进行了研究,认为厌氧条件下发酵带内细菌作用可能是使白云石中碳同位素高度富集的主要原因,从同位素地球化学特征角度暗示了细菌活动可能与白云石的沉淀有关。近几年,我国虽然在湖相热水喷流白云岩方面取得了较

快进展^[95-98],然而,对微生物白云石成因方面的研究仍非常薄弱。

我国地质历史时期湖相白云岩的分布广泛,北疆地区二叠系,库车坳陷古近系、青海沱沱河地区古近系、酒泉盆地下白垩统、内蒙古临河坳陷白垩系—古近系、二连盆地下白垩统、南—襄盆地泌阳凹陷古近系、江汉盆地潜江凹陷古近系、松辽盆地上白垩统、渤海湾盆地和辽东湾盆地古近系、广东三水盆地古近系等^[93-95, 97, 99-114]均有出露。初步统计,我国地质历史时期白云岩绝大多数发育在断陷湖盆滨岸—较深水环境,白云岩具有层薄、富有机质(往往与优质烃源岩共生)、与膏盐伴生、以泥晶白云岩为主等特点。尽管前人研究表明我国古代白云岩形成机制丰富多样,东部多与新生代以来的海侵作用有关,而中部则主要受干旱的古气候控制,但其相似的张性构造背景、盐度较高的沉积环境及矿物学、岩石学特征,使得它们完全能够进行成因的类比研究。古代白云岩可以为现代自然条件和实验室条件下的原生白云石提

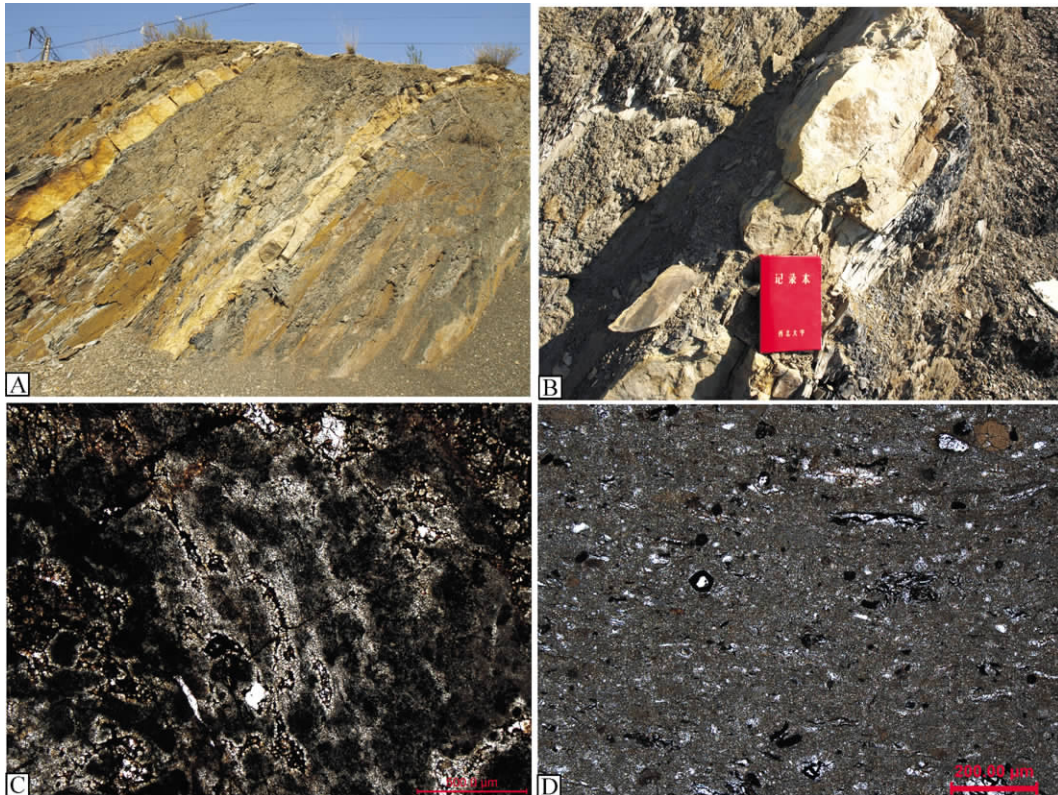


图2 乌鲁木齐地区红雁池剖面中二叠统芦草沟组微晶白云岩宏观及微观特征

A. 中二叠统芦草沟组中一薄层微晶白云岩与厚层黑色泥岩互层沉积,红雁池水库东侧剖面。B. 微晶白云岩与黑色页岩,红雁池水库东侧剖面。其中红色记录本长约17 cm,宽约11.7 cm。C. 微晶白云岩主要为微晶白云石($< 4\ \mu\text{m}$)和微亮晶白云石($4\sim 10\ \mu\text{m}$)构成,富有机质,放大倍数 5×10 ,单偏光,采样位置为红雁池水库南侧剖面。D. 微晶白云岩主要由微晶白云石构成,富有机质,放大倍数 10×10 ,单偏光,采样位置为红雁池水库东侧剖面。

Fig. 2 Exhibitions and photomicrographs of microcrystalline dolostones in Middle Permian Lucaogaou Formation, Hongyanchi sections, Urumchi

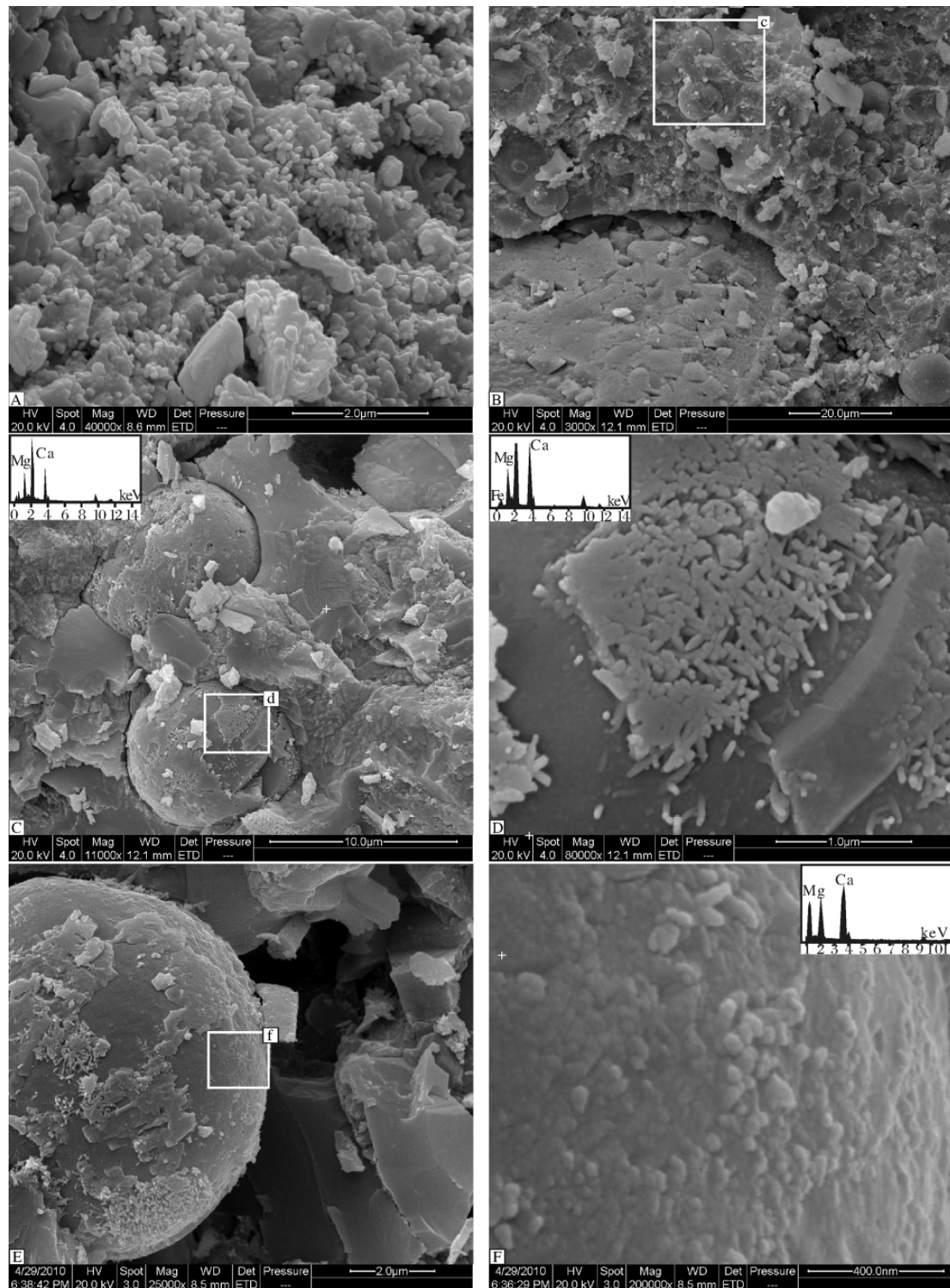


图 3 乌鲁木齐红雁池剖面芦草沟组微晶白云岩中微生物白云石的显微特征

A. 微簇状与纳米棒状白云石; B. 多个微米级球状白云石被它形白云石包围; C. 为照片 B 的局部放大视域。微球状白云石与半自形、他形白云石共存。微球状白云石具显微纹层结构, “+”为能谱分析点, 下同; D. 照片 C 的局部放大视域。可见微球状白云石表面分布的纳米棒状白云石。E - 微球状白云石, 具显微纹层结构, 最外侧分布有大量的纳米棒。F. 照片 E 的局部放大视域, 可见微球状白云石的显微纹层由无数纳米微粒聚集而成

注: 扫描电镜和能谱分析均由西北大学大陆动力学国家重点实验室完成, 仪器型号 FEI Quanta 400 FEG 型环境扫描电子显微镜系统和 OXFORD IE 350 型能谱仪。

Fig. 3 Micromorphologies of microbial dolomite in Lucaogou microcrystalline dolostones in Hongyanchi section, Urumchi

供现实、客观的参照,因此,开展地质历史时期湖相白云岩的成因研究非常必要。

6 乌鲁木齐地区中二叠统芦草沟组湖相微晶白云岩

新疆乌鲁木齐地区红雁池水库附近中二叠统芦草沟组发育陆相裂谷盆地背景下的浅—半深湖沉积,主要为一套中层—薄层状深灰色、灰色、灰白色微晶白云岩与微晶灰岩、鲕粒白云岩、砂岩、粉砂岩及中—厚层黑色泥岩、油页岩的互层沉积。白云岩颜色深,与油页岩互层,且富含有机质,暗示其可能形成于缺氧的较深水环境(图2A、B)。选取红雁池水库东侧和南侧两条芦草沟组剖面中的白云岩为研究对象,进行了初步的岩石学及地球化学特征分析,结果表明微晶白云石质较纯(含量介于60%~100%),且均主要由微晶(dolomicrostone^[115], <4 μm)及微亮晶白云石(dolomicrosparstone^[115], 4~10 μm)构成(图2C、D)。扫描电镜分析发现白云石主要存在5种微形貌:微簇状(micro-cluster, 100~300 nm)、微米级球状(micro-spheroids, 5~20 μm)、纳米微粒状(nanop-

articles, ~120 nm)、纳米棒状(nano-rods, 100~250 nm)和微米级(0.5~20 μm)他形及半自形状(图3)。

微米级球状白云石具有显微纹层结构,放大后可见显微纹层是由无数卵形及椭圆形纳米微粒聚集而成,这些纳米微粒是构成微米级白云石球的最小单位,纹层的最外层还分布着大量纳米棒状白云石(长约10~30 nm)。这类微球的显微形貌与Sánchez-Román报道的实验室嗜盐有氧细菌参与下形成的微球状白云石极为类似,反映了研究区上述具有特殊微形貌的白云石很可能与厌氧微生物的活动密切相关(图3C-F)。此外,还可见大量与纳米级簇状和微棒状共生的卵状、椭球状纳米微粒,它们没有聚集形成微球状外貌,反而与医学实验培养的纳米细菌^[40,75]及Chafetz和Folk等提出的“纳米细菌”化石^[19,60-62,76]非常类似(图3A)。从微晶白云岩的稳定同位素特征来看, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 介于-3‰~-12.1‰; $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 介于3.2‰~15.6‰之间,碳同位的正偏暗示白云石的形成可能与细菌参与的甲烷生成作用有关(表1,图1)。简言之,上述具有特殊微形貌的白云石很可能与微生物的活动密切相关。

表1 红雁池剖面芦草沟组白云岩稳定同位素组成

Table 1 Carbon and oxygen isotopes of Lucaogou dolostones in Hongyanchi sections

剖面位置	样品编号	岩性	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	
红雁池水库东侧剖面	NFG-8	白云质泥岩	-4.7	15.3	
	NFG-12	微晶白云岩	-5.2	14	
	NFG-15	微晶白云岩	-4.2	13.9	
	NFG-13	微晶含灰白云岩	-5.2	13.9	
	NFG-18	微晶含泥白云岩	-8.5	9.2	
	NFG-19	微晶含泥白云岩	-7.8	11.3	
	NFG-21	微晶白云岩	-3.5	15.1	
	NFG-22	微晶含泥白云岩	-3	15.6	
	红雁池水库南侧剖面	HYC-11*	鲕粒白云岩	-12.1	3.2
		HYC-23*	粉晶白云岩	-5	11.7
HYC-24*		微晶砂屑白云岩	-5.8	13.1	
HYC-26*		微晶白云岩	-5	13.6	
HYC-35*		粉晶白云岩	-5.3	13.8	
HYC-38*		微晶含灰白云岩	-4.1	11.9	
HYC-40*		微晶灰质白云岩	-8.5	9.9	

注:由中国科学院兰州油气资源研究中心地球化学测试部杨辉测试,检测依据GB/T 6041—2002,仪器型号MAT252质谱计,碳同位素精度为0.1‰,氧同位素精度为0.3‰。带*号数据见文献116。

然而,值得注意的是,除了特殊形貌的白云石外,研究区白云岩内还存在大量的微米级(0.5~20 μm)他形和半自形白云石,它们实际上是微晶白云岩的主体(图3B、C)。这些微米级他形、半自形白云石与目前已知的微生物白云石的形貌无直接相关性,具有晶

形较差、与特殊形貌碳酸盐矿物(微米级钙球、白云石球)共存、有序度偏低(<0.5)、微晶白云岩Sr、Fe、Mn等元素与同层位微晶灰岩相比含量持平或明显偏高等特征,说明该类白云石缺乏由先存的方解石交代而来的证据,也不同于文石或高镁方解石拟晶替代的

产物^[32,117,118],它们是早期白云化作用的产物还是从湖水中直接沉淀出的?其成因机理尚需进一步深入探讨。因此,尽管微生物白云石模式对于解释现代自然环境中原生白云石的成因获得了巨大的成功,但是,其成岩规模以及能否适用于古代白云岩的成因解释还需更深入的探讨。

7 未来展望

毋庸置疑,现在离真正解决“白云石问题”的道路依然很遥远(也许还需要第三个一百年)。但是,以发展的眼光来看,虽然目前微生物白云石的成因还存在较大争议,人们对有机、无机白云石形成机制及地球化学特征等的认识还并不全面,无机合成白云石仍没有实验突破,但是原生白云石成因这个古老的问题因微生物的参与毕竟向前迈出了重要和带有争议性的一大步。我国地质学家也已经在现代自然条件下和实验合成厌氧微生物白云石方面进行了实践性的探索。此外,我国的白云岩在时空分布(古代、现代)和形成环境(海相、陆相)的多样性方面拥有得天独厚的地质条件。这些天时地利结合在一起,为我们在这个领域的探索创造了机遇。因此,尽管原生白云石的成因研究难度很大,我国科研工作者在“白云石(岩)问题”领域应该而且也值得为推动它的前进付出努力。

参考文献(References)

- Burns S J, McKenzie J A, Vasconcelos C. Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic[J]. *Sedimentology*, 2000, 47: 49-61
- 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: 361-368
- Mansfield C F. A urolith of biogenic dolomite—another clue in the dolomite mystery[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 829-839
- von der Borch C C, Jones J B. Spherular modern dolomite from the Coorong area, South Australia[J]. *Sedimentology*, 1976, 23: 587-591
- Compton J S. Degree of supersaturation and precipitation of organogenic dolomite[J]. *Geology*, 1988, 16: 318-321
- 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: 220-222
- 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: 378-390
- Roberts J A, Bennett P C, González L A, et al. Microbial precipitation of dolomite in methanogenic groundwater[J]. *Geology*, 2004, 32: 277-280
- Sánchez-Román M, Vasconcelos C, Schmid T, et al. Aerobic microbial dolomite at the nanometer scale: implications for the geologic record[J]. *Geology*, 2008, 36: 879-882
- 夏文杰. 青海小柴旦盐湖湖滩岩中首次发现菌藻成因原生白云石[J]. *矿物岩石*, 1984, 5(1): 20 [Xia Wenjie. The discovery of primary dolomite related to cyanobacterial activities from beach rock in the Xiaochaidan salt lake of Qinghai[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 1984, 5(1): 20]
- 夏文杰, 李秀华. 青海小柴旦盐湖湖滩岩中原生白云石的发现及其意义[J]. *沉积学报*, 1986, 4(2): 19-24 [Xia Wenjie, Li Xiuhua. The discovery of primary dolomite from beach rock in the Xiaochaidan salt lake of Qinghai and its significance[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1986, 4(2): 19-24]
- Rosen M, Mise D, Warren J. Sedimentology, mineralogy, and isotopic analysis of Pellet Lake, Coorong region, South Australia[J]. *Sedimentology*, 1988, 35: 105-122
- Vasconcelos C, McKenzie J A, Warthmann R, et al. Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments[J]. *Geology*, 2005, 33: 317-320
- Nielsen P, Swennen R, Dickson J A D, et al. Spheroidal dolomites in a Viséan karst system: bacterial induced origin? [J]. *Sedimentology*, 1997, 44: 177-195
- Wright D T. The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region, South Australia[J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 126: 147-157
- Warthmann R, Van Lith Y, Vasconcelos C, et al. Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments[J]. *Geology*, 2000, 28: 1091-1094
- Van Lith Y, Warthmann R, Vasconcelos C, et al. Microbial fossilization in carbonate sediments: A result of the bacterial surface involvement in dolomite precipitation[J]. *Sedimentology*, 2003, 50: 237-245
- 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: 987-1008
- Perri E, Tucker M. Bacterial fossils and microbial dolomite in Triassic stromatolites[J]. *Geology*, 2007, 35: 207-210
- 于炳松, 董海良, 蒋宏忱, 等. 青海湖底沉积物中球状白云石集合体的发现及其地质意义[J]. *现代地质*, 2007, 21(1): 66-70 [Yu Bingsong, Dong Hailiang, Jiang Hongchen, et al. Discovery of spheric dolomite aggregations in sediments from the bottom of Qinghai Lake and its significance for dolomite problem[J]. *Geoscience*, 2007, 21(1): 66-70]
- Bontognali T R R, Vasconcelos C, Warthmann R J, et al. Microbes produce nanobacteria-like structures, avoiding cell entombment[J]. *Geology*, 2008, 36: 663-666
- Sánchez-Román M, McKenzie J A, de Luca Rebello Wagener A, et al. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite pre-

- cipitation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 285: 131-139
- 23 Sánchez-Román M, Romanek C S, Fernandez-Remolar D C, *et al.* Aerobic biomineralization of Mg-rich carbonates: Implications for natural environments[J]. *Chemical Geology*, 2011, 281: 143-150
- 24 Kenward P A, Goldstein R H, Gonzalez L A, *et al.* Precipitation of low-temperature dolomite from an anaerobic microbial consortium: the role of methanogenic Archaea[J]. *Geobiology*, 2009, 7: 556-565.
- 25 Deng S, Dong H, Lv G, *et al.* Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: Result from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China [J]. *Chemical Geology*, 2010, 278: 151-159
- 26 Jones B. The preferential association of dolomite with microbes in stactolites from Cayman Brac, British West Indies[J]. *Sedimentary Geology*, 2010, 226: 94-109
- 27 Bontognali T R R, Vasconcelos C, Warthmann R J, *et al.* Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates) [J]. *Sedimentology*, 2010, 57: 824-844
- 28 李红,柳益群,梁浩,等. 三塘湖盆地中二叠统芦草沟组湖相白云岩成因[J]. *古地理学报*, 2012, 14(1): 45-58 [Li Hong, Liu Yiqun, Liang Hao, *et al.* Origin of lacustrine dolostones of the Middle Permian Lucaogou Formation in Santanghu Basin of Xinjiang [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14(1): 45-58]
- 29 Folk R L, Land L S. Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite[J]. *AAPG Bulletin*, 1975, 59: 60-68
- 30 Baker P A, Kastner M. Constraints on the formation of sedimentary dolomite[J]. *Science*, 1981, 213: 214-216
- 31 Tucker M E. Precambrian dolomites: Petrographic and isotopic evidence that they differ from Phanerozoic dolomites [J]. *Geology*, 1982, 10: 7-12
- 32 Sibley D F, Dedoes R E, Bartlett T R. Kinetics of dolomitization[J]. *Geology*, 1987, 15: 1112-1114
- 33 De Deckker P, Last W M. Modern dolomite deposition in continental, saline lakes, western Victoria, Australia [J]. *Geology*, 1988, 16: 29-32
- 34 Slaughter M, Hill R J. The influence of organic matter in organogenic dolomitization[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1991, 61: 296-303
- 35 Wright D T. An organogenic origin for widespread dolomite in the Cambrian Eilean Dubh Formation, Northwestern Scotland[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1997, 67: 54-64
- 36 Buczynski C, Chafetz H S. Habit of bacterially induced precipitates of calcium carbonate and the influence of medium viscosity on mineralogy [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1991, 61: 226-233
- 37 Vali H, McKee M D, Ciftcioglu N, *et al.* Nanoforms: A new type of protein-associated mineralization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 63-74
- 38 崔福斋. 生物矿化[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007: 1-151 [Cui Fuzhai. *Biom mineralization* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007: 1-151]
- 39 Pedley M, Rogerson M, Middleton R. Freshwater calcite precipitates from in vitro mesocosm flume experiments: a case for biomediation of tufas[J]. *Sedimentology*, 2009, 56: 511-527
- 40 Martel J, Young J D -E. Purported nanobacteria in human blood as calcium carbonate nanoparticles [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105: 5549-5554
- 41 Irwin H, Curtis C, Coleman M. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments [J]. *Nature*, 1977, 269: 209-213
- 42 Mazzullo S J. Organogenic dolomitization in peritidal to deep-sea sediments[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2000, 70: 10-23
- 43 Oremland R S, Taylor B F. Sulfate reduction and methanogenesis in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42: 209-214
- 44 Wacey D, Wright D T, Boyce A J. A stable isotope study of microbial dolomite formation in the Coorong Region, South Australia: *Chemical Geology*, 2007, 244: 155-174
- 45 Games L M, Hayes J M. Methane-producing bacteria: natural fractionations of the stable carbon isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42: 1295-1297
- 46 Moore T S, Murray R W, Kurtz A C, *et al.* Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 229: 141-154
- 47 Hinrichs K, Hayes J M, Sylva S P, *et al.* Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments[J]. *Nature*, 1999, 398: 802-805
- 48 Reeburgh W S. Anaerobic methane oxidation: rate depth distributions in Skan Bay sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 47: 345-352
- 49 Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, *et al.* A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 2000, 407: 623-626
- 50 Pirlet H, Wehrmann L M, Foubert A, *et al.* Unique authigenic mineral assemblages reveal different diagenetic histories in two neighbouring cold-water coral mounds on Pen Duick Escarpment, Gulf of Cadiz [J]. *Sedimentology*, 2012, 59: 578-604
- 51 Alonso-Zarza A M, Martín-Pérez A. Dolomite in caves: Recent dolomite formation in oxic, non-sulfate environments, Casta ar Cave, Spain [J]. *Sedimentary Geology*, 2008, 205: 160-164
- 52 Sanz-Montero M E, Rodríguez-Aranda J P, Angeles García del Cura M. Bioinduced precipitation of barite and celestite in dolomite microbialites: Examples from Miocene lacustrine sequences in the Madrid and Duero Basins, Spain [J]. *Sedimentary Geology*, 2009, 222: 138-148
- 53 Mauger C L, Compton J S. Formation of modern dolomite in hypersaline pans of the Western Cape, South Africa [J]. *Sedimentology*, 2011, 58: 1678-1692
- 54 由雪莲,孙枢,朱井泉,等. 微生物白云岩模式研究进展[J]. *地质学前沿(中国地质大学; 北京大学)*, 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 (China University of Geosciences; Peking University)*, 2011, 18(4): 52-64]
- 55 李波,颜佳新,刘喜停,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]
- 56 Whitticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane [J]. Chemical Geology, 1999, 161: 291-314
- 57 Fernández-Díaz L, Astilleros J M, Pina C M. The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations [J]. Chemical Geology, 2006, 225: 314-321
- 58 Tracy S L, François C J P, Jennings H M. The growth of calcite spherulites from solution I. Experimental design techniques [J]. Journal of Crystal Growth, 1998a, 193: 374-381
- 59 Tracy S L, François C J P, Jennings H M. The growth of calcite spherulites from solution II. Kinetics of formation [J]. Journal of Crystal Growth, 1998b, 193: 381-388
- 60 Chafetz H S, Folk R L. Travertines: Depositional morphology and the bacterially constructed constituents [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1984, 54: 289-316
- 61 Chafetz H S, Buczynski C. Bacterially induced lithification of microbial mats [J]. Palaios, 1992, 7: 277-293
- 62 Folk R L. SEM imaging of bacteria and nanobacteria in carbonate sediments and rocks [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1993, 63: 990-999
- 63 McKay D S, Gibson Jr E K, Thomas-Keprta K L, *et al.* Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian Meteorite ALH84001 [J]. Science, 1996, 273: 924-930
- 64 Maniloff J. Nanobacteria: Size limits and evidences [J]. Science, 1997, 276: 1773
- 65 Nealson K H. Nanobacteria: Size limits and evidences [J]. Science, 1997, 276: 1774
- 66 Psenner R, Loferer M. Nanobacteria: Size limits and evidences [J]. Science, 1997, 276: 1775
- 67 Vogel G. Finding life's limits [J]. Science, 1998, 282: 1399
- 68 Çiftçioglu N, McKay D S, Mathew G, *et al.* Nanobacteria: Fact or Fiction? Characteristics, detection, and medical importance of novel self-replicating, calcifying nanoparticles [J]. Journal of Investigative Medicine, 2006, 54: 385-394
- 69 Pedone V A, Folk R L. Formation of aragonite cement by nanobacteria in the Great Salt Lake, Utah [J]. Geology, 1996, 24: 763-765
- 70 Folk R L. Nanobacteria and the precipitation of carbonate in unusual environments [J]. Sedimentary Geology, 1999, 126: 47-55
- 71 Kirkland B L, Lynch F L, Rahnis M A, *et al.* Alternative origins for nanobacteria-like objects in calcite: Geology, 1999, 27: 347-350
- 72 Casanova J, Bodéan F, Négrel P, *et al.* Microbial control on the precipitation of modern ferrihydrite and carbonate deposits from the C zallier hydrothermal springs (Massif Central, France) [J]. Sedimentary Geology, 1999, 126: 125-145
- 73 Gourmay J P, Kirkland B L, Folk R L, *et al.* Nanometer-scale features in dolomite from Pennsylvanian rocks, Paradox Basin, Utah [J]. Sedimentary Geology, 1999, 126: 243-252
- 74 Folk R L, Lynch F L. Organic matter, putative nanobacteria and the formation of ooids and hardgrounds [J]. Sedimentology, 2001, 48: 215-229
- 75 Kajander E O. Nanobacteria propagating calcifying nanoparticles [J]. Letters in Applied Microbiology, 2006, 42: 549-552
- 76 梅冥相. 关于“超微细菌”的争论: 灰岩成因研究的重要驱动力 [J]. 古地理学报, 2011, 13(4): 363-374 [Mei Mingxiang. Disputation of “nannobacteria”: an impetus promoting studies of origin of limestones [J]. Journal of Palaeogeography, 2011, 13(4): 363-374]
- 77 梅冥相. 从3个科学理念简论沉积学中的“白云岩问题” [J]. 古地理学报, 2012, 14(1): 1-12 [Mei Mingxiang. Brief introduction of “dolostone problem” in sedimentology according to three scientific ideas [J]. Journal of Palaeogeography, 2012, 14(1): 1-12]
- 78 Southam G, Donald R. A structural comparison of bacterial microfossils vs. nanobacteria and nanofossils [J]. Earth-Science Review, 1999, 48: 251-264
- 79 Bailey J V, Raub T D, Nele Meckler A, *et al.* Pseudofossils in relict methane seep carbonates resemble endemic microbial consortia [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2010, 285: 131-142.
- 80 Folk R L, Lynch F L. The possible role of nannobacteria (dwarf bacteria) in clay-mineral diagenesis and the importance of careful sample preparation in high-magnification SEM study [J]. Journal of Sedimentary Research, 1997, 67: 583-589
- 81 Çiftçioglu N, Kajander E O. Interaction of nanobacteria with cultured mammalian cells [J]. Pathophysiology, 1998, 4: 259-270
- 82 Young J D, Martel J. The rise and fall of nanobacteria [J]. Scientific American, 2010, 32: 52-59
- 83 Hardie L A. Dolomitization: A critical view of some current views [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1987, 57: 166-183
- 84 Last W M. Lacustrine dolomite—an overview of modern, Holocene, and Pleistocene occurrences [J]. Earth-Science Reviews, 1990, 27: 221-263
- 85 Gunatilaka A, Saleh A, Al-Temeemi A, *et al.* Occurrence of subtidal dolomite in a hypersaline lagoon, Kuwait [J]. Nature, 1984, 311: 450-452
- 86 Warren J K. Sedimentology and mineralogy of dolomite Coorong lakes, South Australia [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1990, 60: 843-858
- 87 Angeles García Del Cura M, Calvo J P, Ordóñez S, *et al.* Petrographic and geochemical evidence for the formation of primary, bacterially induced lacustrine dolomite: La Roda white earth (Pliocene, central Spain) [J]. Sedimentology, 2001, 48: 897-915
- 88 Wanas H A. Petrography, geochemistry and primary origin of spheroidal dolomite from the Upper Cretaceous/Lower Tertiary Maghra El-Bahari Formation at Gabal Ataqa, Northwest Gulf of Suez, Egypt [J]. Sedimentary Geology, 2002, 151: 211-224
- 89 Moreira N F, Walter L M, Vasconcelos C, *et al.* Role of sulfide oxidation in dolomitization: Sediment and pore-water geochemistry of a modern hypersaline lagoon system [J]. Geology, 2004, 32: 701-704
- 90 Bowen G J, Daniels A L, Bowen B B. Paleoenvironmental isotope ge-

- ochemistry and paragenesis of lacustrine and palustrine carbonates, Flagstaff Formation, Central Utah, U. S. A. [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2008, 78: 162-174
- 91 Sanz-Montero M E, Rodríguez-Aranda J P A, García del Cura M. Dolomite-silica stromatolites in Miocene lacustrine deposits from the Duero Basin, Spain: the role of organotemplates in the precipitation of dolomite [J]. *Sedimentology*, 2008, 55: 729-750
- 92 Meister P, Reyes C, Beaumont W, *et al.* Calcium and magnesium-limited dolomite precipitation at Deep Springs Lake, California: *Sedimentology*, 2011, 58: 1810-1830
- 93 张晓宝. 准噶尔盆地南缘东部中二叠统芦草沟组黑色页岩中白云岩夹层的成因探讨 [J]. *沉积学报*, 1993, 11(2): 132-138 [Zhang Xiaobao. Study on the origin of the dolomite intercalated in black shales in Middle Permian Lucaogou Formation along with eastern part of southern margin of Junggar Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1993, 11(2): 132-138]
- 94 张晓宝, 王志勇, 徐永昌. 特殊碳同位素组成白云岩的发现及其意义 [J]. *沉积学报*, 2000, 18(3): 449-452 [Zhang Xiaobao, Wang Zhiyong, Xu Yongchang. Finding of the dolostones with special carbon isotopic composition and its significance [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(3): 449-452]
- 95 郑荣才, 王成善, 朱利东, 等. 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 [J]. *成都理工大学学报: 自然科学版*, 2003, 30(1): 1-7 [Zheng Rongcai, Wang Chengshan, Zhu Lidong, *et al.* Discovery of the first example of “white smoke type” of exhalative rock (hydrothermal sedimentary dolostone) in Jiuxi Basin and its significance [J]. *Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition*, 2003, 30(1): 1-7]
- 96 郑荣才, 文华国, 范铭涛, 等. 酒西盆地下沟组湖相白烟型喷流岩岩石学特征 [J]. *岩石学报*, 2006, 22(12): 3027-3038 [Zheng Rongcai, Wen Huaguo, Fan Mingtao, *et al.* Lithological characteristics of sublacustrine white smoke type exhalative rock of the Xiagou Formation in Jiuxi Basin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(12): 3027-3038]
- 97 柳益群, 李红, 朱玉双, 等. 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 [J]. *沉积学报*, 2010, 28(5): 861-867 [Liu Yiqun, Li Hong, Zhu Yushuang, *et al.* Permian lacustrine eruptive hydrothermal dolomites, Santanghu Basin, Xinjiang Province [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2010, 28(5): 861-867]
- 98 柳益群, 焦鑫, 李红, 等. 新疆三塘湖跃进沟二叠系地幔热液喷流型原生白云岩 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2011, 41(12): 1862-1871 [Liu Yiqun, Jiao Xin, Li Hong, *et al.* Primary dolostone formation related to mantle-originated exhalative hydrothermal activities, Permian Yuejingou section, Santanghu area, Xinjiang, NW China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2012, 55: 183-192]
- 99 黄翠蓉, 张光荣, 王英华. 我国部分地区白云岩岩石矿物学研究及其意义 [J]. *地质论评*, 1987, 33(5): 449-461 [Huang Cuirong, Zhang Guangrong, Wang Yinghua. Petrological-mineralogical study of dolomite in some areas of China and its significance [J]. *Geological Review*, 1987, 33(5): 449-461]
- 100 王英华, 周书欣, 张秀莲. 中国湖相碳酸盐岩 [M]. 江苏徐州: 中国矿业大学出版社, 1993: 2-43 [Wang Yinghua, Zhou Shuxin, Zhang Xiulian. *China Lacustrine Dolostones* [M]. Xuzhou Shandong: China University of Mining and Technology Press, 1993: 2-43]
- 101 张玉宾. 济阳拗陷始新统藻白云岩成岩演化探讨 [J]. *石油实验地质*, 1994, 16(1): 53-59 [Zhang Yubin. A preliminary study on the evolution of dolomite-diagenesis in some formations of the Jiyang depression [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1994, 16(1): 53-59]
- 102 刘万洙, 王璞珺. 松辽盆地嫩江组白云岩结核的成因及其环境意义 [J]. *岩相古地理*, 1997, 17(1): 22-25 [Liu Wanzhu, Wang Pujun. Genesis and environmental significance of the dolomite concretions from the Nenjiang Formation in the Songliao Basin, north-eastern China [J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1997, 17(1): 22-25]
- 103 田景春, 尹观, 覃建雄, 等. 中国东部早第三纪海侵与湖相白云岩成因之关系——以东营凹陷沙河街组为例 [J]. *中国海上油气: 地质*, 1998, 12(4): 250-254 [Tian Jingchu, Yin Guan, Qin Jianxiong, *et al.* The relationship between the transgression of Eocene and the origin of lacustrine dolomite in eastern China [J]. *China Offshore Oil and Gas: Geology*, 1998, 12(4): 250-254]
- 104 席文祥, 裴放, 等主编. 河南省岩石地层 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1997: 190-195 [Xi Wenxiang, Pei Fang, *et al.* *Stratigraphy (Lithostratic) of Henan Province* [M]. Wu Han: China University of Geosciences Press, 1997: 190-195]
- 105 黄杏珍, 邵宏舜, 闫存凤, 等. 泌阳凹陷下第三系湖相白云岩形成条件 [J]. *沉积学报*, 2001, 19(2): 207-212 [Huang Xingzhen, Shao Hongshun, Yan Cunfeng, *et al.* Sedimentary condition of lacustrine dolomite in the lower Tertiary Biyang Depression [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(2): 207-212]
- 106 张永生, 侯献华, 张海清, 等. 江汉盆地潜江凹陷上始新统含盐岩系准原生白云岩的沉积学特征与形成机理 [J]. *古地理学报*, 2006, 8(4): 441-455 [Zhang Yongsheng, Hou Xianhua, Zhang Haiqing, *et al.* Sedimentary characteristics and formation mechanism of peneprimary dolostone in the Upper Eocene salt-bearing interval in Qianjiang Sag, Jianghan Basin [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2006, 8(4): 441-455]
- 107 李红, 柳益群, 朱玉双. 新疆三塘湖盆地二叠系湖相白云岩成因初探 [J]. *沉积学报*, 2007, 25(1): 75-80 [Li Hong, Liu Yiqun, Zhu Yushuang. Primary study on the origin of lacustrine dolostones of Permian, Santanghu Basin, Xinjiang [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(1): 75-80]
- 108 戴朝成, 郑荣才, 文华国, 等. 辽东湾盆地沙河街组湖相白云岩成因研究 [J]. *成都理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 35(2): 187-192 [Dai Chaoheng, Zheng Rongcai, Wen Huaguo, *et al.* Origin of lacustrine dolomite in the Paleogene Shahejie Formation of Liaodongwan Basin, China [J]. *Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition*, 2008, 35(2): 187-192]
- 109 李军鹏, 伊海生, 林金辉, 等. 青藏高原沱沱河地区新生代湖相白云岩特征及其环境意义 [J]. *湖泊科学*, 2008, 20(5): 613-622 [Li Junpeng, Yi Haisheng, Lin Jinhui, *et al.* Characteristics of

- Cenozoic lacustrine dolomite in central Tibetan Plateau and its environmental implications [J]. *Journal of Lake Science*, 2008, 20(5): 613-622]
- 110 廖静,董兆雄,翟桂云,等. 渤海湾盆地歧口凹陷沙河街组一段下亚段湖相白云岩及其与海相白云岩的差异[J]. *海相油气地质*, 2008, 13(1): 18-24 [Liao Jing, Dong Zhaoxiong, Zhai Guiyun, *et al.* Feature of Oligocene Shahejie lower-1st member lacustrine dolostones in Qikou Depression, Bohaiwan Basin, and difference of it from marine dolostone [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2008, 13(1): 18-24]
- 111 王国栋,程日辉,王璞,等. 松辽盆地嫩江组白云岩形成机理——以松科1井南孔为例[J]. *地质学报*, 2008, 82(1): 48-54 [Wang Guodong, Cheng Rihui, Wa Pu, *et al.* The forming mechanism of dolostones of Nengjiang Formation in Songliao Basin—example from CCSD-SKII [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(1): 48-54]
- 112 刘春,张惠良,张荣虎,等. 库车坳陷古近系白云岩地球化学特征及成因[J]. *沉积学报*, 2010, 28(3): 518-524 [Liu Chun, Zhang Huiliang, Zhang Ronghu, *et al.* Geochemistry characteristic and origin of Paleogene dolomite in Kuqa Depression, Tarim Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2010, 28(3): 518-524]
- 113 冯有良,张义杰,王瑞菊,等. 准噶尔盆地西北缘风城组白云岩成因及油气富集因素[J]. *石油勘探与开发*, 2011, 38(6): 685-692 [Feng Youliang, Zhang Yijie, Wang Ruiju, *et al.* Dolomites genesis and hydrocarbon enrichment of the Fengcheng Formation in the northwestern margin of Junggar Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2011, 38(6): 685-692]
- 114 郭强,钟大康,张放东,等. 内蒙古二连盆地白音查干凹陷下白垩统湖相白云岩成因[J]. *古地理学报*, 2012, 14(1): 59-68 [Guo Qiang, Zhong Dakang, Zhang Fangdong, *et al.* Origin of the lower Cretaceous lacustrine dolostones in Baiyinchagan Sag of Erlian Basin, Inner Mongolia [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14(1): 59-68]
- 115 Wright V P. A revised classification of limestones [J]. *Sedimentary Geology*, 1992, 76: 177-185
- 116 雷川,李红,杨锐,等. 新疆乌鲁木齐地区中二叠统芦草沟组湖相微生物成因白云石特征[J]. *古地理学报*, 2012, 14(6): 767-776 [Lei Chuan, Li Hong, Yang Rui, *et al.* Lacustrine microbial dolomite of the Middle Permian Lucaogou Formation in Urumqi, Xinjiang [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14(6): 767-776]
- 117 Kaldi J, Gidman J. Early diagenetic dolomite cements: examples from the Permian lower magnesian limestone of England and the Pleistocene carbonates of the Bahamas [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1982, 52: 1073-1085
- 118 Zhu J. Characteristics and origin of polycrystalline dolomite needles in the Triassic Jialingjiang Formation, Upper Yangtze Platform, southwest China [J]. *Sedimentary Geology*, 1998, 118: 119-126

“Dolomite Problem” and Research of Ancient Lacustrine Dolostones

LI Hong LIU Yi-qun

(1. State Key Laboratory of Continental Dynamics (Northwest University), Xi'an 710069;

2. Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract: In the past thirty years, microbial dolomite model provides a new insight into long-standing “Dolomite Problem”. Many experiments and cases demonstrated that the metabolic activities of microorganisms (sulfate-reducing bacteria, methanogenic Archaea, and moderately halophilic aerobic bacteria, etc.) played a key role in mediating the dolomite low-temperature precipitation. The characteristic microtexture, micromorphology and specific carbonate isotopes are the major distinguishing remarks of the microbial dolomite. However, there have still controversies on the scale of microbial dolomite, its mediation mechanism, whether there exist putative “nanobacteria” fossils, and whether the modern microbial dolomite model can be reliable criteria to ancient analogues. Ancient lacustrine dolostones widespread in China which show a diversity of mechanisms, offer good opportunities to better understand these intensive issues in comparison with the modern counterparts.

Key words: microbial dolomite; low-temperature precipitation; micromorphology; scale of microbial dolomite; ancient lacustrine dolostones