第 42 卷 第 2 期 岩 石 矿 物 学 杂 志 Vol. 42, No. 2: 237~249
2023 年 3 月 ACTA PETROLOGICA ET MINERALOGICA Mar., 2023

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2023.0205

高温实验模拟 Mg/Ca 浓度对文石质生物碎屑白云石化过程的影响

吴松烨[1],王 瑞[1],覃秋爽[1],李兴池[1],余克服[1,2,3],吴 律[1]

(1. 广西大学 海洋学院, 中国珊瑚礁研究中心, 广西南海珊瑚礁研究实验室, 广西 南宁 530004; 2. 南方海洋科学与工程广东省实验室, 广东 珠海 519080; 3. 青岛海洋科学与技术国家实验室, 山东 青岛 266061)

摘 要: 高温(150℃以上)合成白云石实验被认为是了解自然条件下白云石成因的有效途径。选择自然条件下对白云石成因有重要影响的 Mg/Ca 值(摩尔浓度比)指标,分别采用鹿角珊瑚和大琵琶螺两种文石质生物碎屑为先驱反应物,在 220℃高温环境下对不同 Mg/Ca 值(0.5、0.7、1.0、1.2、1.5)和不同反应时间(0.5、1.0、1.5、2、3、6、8、14 h)条件下文石质生物碎屑的白云石化过程开展研究。结果表明,在高温条件下白云石化过程可分为诱导阶段、快速反应阶段和平稳阶段,这一反应过程未明显受到先驱文石质反应物的影响,反映了流体 Mg/Ca 浓度对白云石化产物具有明显的控制作用。随着反应溶液 Mg/Ca 值的提高,白云石化的诱导期缩短、速率加快,产物白云石中 $CaCO_3$ 的摩尔分数降低且有序度提高,表明高 Mg^{2+} 浓度能够促进 Mg^{2+} 快速交代文石中的 Ca^{2+} 并完成白云石的有序化过程。研究结果为解释自然条件下 Mg/Ca 浓度对白云石化过程的影响提供了基础理论支撑。

关键词: Mg/Ca 值; 白云石化; 高温实验; 文石质生物碎屑

中图分类号: P578.6+1; P579 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6524(2023)02-0237-13

Mg/Ca concentration effecting on dolomitization process of aragonitic bioclastics by high-temperature experimental simulation

WU Song-ye[1], WANG Rui[1], QIN Qiu-shuang[1], LI Xing-chi[1], YU Ke-fu[1,2,3] and WU Lü[1]

(1. School of Marine Sciences, Coral Reef Research Center of China, Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory, Zhuhai 519080, China; 3. Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: High-temperature (above 150℃) dolomite synthesis experiment is considered to be an effective way to understand the genesis of natural dolomites. Under the consideration of the Mg/Ca value (molar concentration ratio) index that has an important impact on the genesis of natural dolomites, our experiment used two kinds of aragonitic bioclasts (*Acropora*, *Ficus*) as the precursor reactants in the 220℃ conditions to study the dolomitization process under different Mg/Ca concentration ratios (0.5, 0.7, 1.0, 1.2, 1.5) and reaction times (0.5, 1.0, 1.5, 2, 3, 6, 8, 14 h) respectively. The results show that the dolomitization process under high temperature can be divided into induction stage, rapid reaction stage and stable stage. This reaction process was not obviously affected by the precursor aragonite reactants, implying that the Mg/Ca concentration should have an obvious influence

收稿日期: 2022-08-21; **接受日期:** 2023-01-28; **编辑:** 尹淑苹

基金项目: 广西自然科学基金(2021GXNSFAA220126); 国家自然科学基金(41962010, 42030502, 42090041)

作者简介: 吴松烨(2000-), 男, 汉族, 本科在读, 主要从事海洋地质学研究, E-mail: 1910010115@st.gxu.edu.cn; 通讯作者: 王 瑞(1983-), 男, 汉族, 博士, 副教授, 主要从事碳酸盐岩的成岩作用研究, E-mail: wrzfl@gxu.edu.cn; 余克服(1969-), 男, 汉族, 博士, 教授, 主要从事南海珊瑚礁地质、生态与环境研究, E-mail: kefuyu@scsio.ac.cn。

on the dolomitized products. With the increase of Mg/Ca ratio in the reaction solution, the induction period of dolomitization was shortened and the rate of dolomitization was accelerated, and the mole fraction of $CaCO_3$ in the product dolomile was reduced and the order degree was increased, which indicates that high Mg^{2+} concentration can rapidly promote the replacement of Ca^{2+} by Mg^{2+} in aragonite lattice and complete the ordering process of the dolomites. This results provide basic theoretical support for explaining the influence of Mg/Ca mole concentration on natural dolomitization process.

Key words: Mg/Ca molar concentration; dolomitization; high-temperature experiment; aragonitic bioclasts

Fund support: Guangxi National Science Foundation (2021GXNSFAA220126); National Natural Science Foundation of China (41962010, 42030502, 42090041)

由白云石[$CaMg(CO_3)_2$]组成的白云岩是油气、矿产资源的重要储集体,也是古环境、古气候、古水文变化情况的良好载体(Land, 1985; Warren, 2000; Gregg and Shelton, 2015; 尤东华等, 2018; 刘丽红等, 2021)。作为一种常见的碳酸盐岩或矿物,白云岩(石)在地质历史时期广泛发育,但在现代海洋环境中却很少出现,且在实验室下模拟低温海水条件也几乎无法合成,这就是经典的"白云岩(石)问题"(dolomite problem)(Land, 1985; Warren, 2000)。实验室模拟合成白云石一直是科学家开展"白云岩(石)问题"研究的重要方法。在25℃条件下,Land(1998)将含高镁方解石的过饱和富镁溶液置于常压下进行了长达32年的实验,但仍未能从1 000倍过饱和溶液中沉淀出白云石。Vasconcelos等(1995)提出了"微生物白云石化模式"来解释现代自然环境中低温白云石的成因,认为微生物的调节作用对低温白云石的形成至关重要。而后,陆续出现了多种微生物代谢能够介导白云石形成的报道,如硫酸盐还原菌、产甲烷菌、厌氧嗜甲烷古菌、中度嗜盐菌等(Roberts *et al.*, 2004; Sánchez-Román *et al.*, 2009)。但Gregg等(2015)和Kaczmarek等(2017)指出在接近自然环境条件下的许多微生物实验合成的并非真正的白云石,而是矿物的混合物,包括超高镁方解石(VHMC)。

高温白云石合成实验(150℃以上)可以合成或交代产生与自然环境中类似的有序的、菱形的白云石,被认为是解决"白云岩(石)问题"的一把钥匙(Gregg *et al.*, 2015)。高温合成白云石具有较长的历史,如Medlin(1959)利用尿素水解产生碳酸根,在220℃左右从氯化钙和氯化镁溶液"直接沉淀"出有序白云石;Graf等(1956)尝试以多种原料(包括海洋无脊椎动物高镁钙质骨骼粉末、钙镁碳酸盐凝胶和凝胶转化的结晶相)在热水条件(200℃)下合成白云石;Rodriguez-Blanco等(2015)在60~220℃用卤水溶液直接结晶得到白云石;Vandeginste等(2019)发现200℃下盐水中的锌会加速白云石化,锌浓度越高白云石化诱导时间越短。国内针对高温合成白云石的实验研究仍较薄弱,仅有低温条件下微生物合成前白云石实验的相关报道。例如,宋泉颖等(2014)用*L. sphaericus*和*S. psychrophile*两株菌分别加入尿素和氯化钙以及氯化镁进行矿化实验,结果显示在30℃常压好氧以及30℃高压微氧条件下*L. sphaericus*都能够介导形成白云石;马怡飞等(2013)通过氨气扩散法进行白云石的合成实验,但有序白云石的超结构衍射线并没有在矿化产物的谱图中出现。

白云石化过程中流体Mg/Ca值(摩尔浓度比)被认为对自然条件下白云石的形成有重要作用(Gaines, 1980; Morrow, 1987; 胡作维等, 2013),但其具体的影响仍不清楚。本文拟设置在多组不同Mg/Ca值的Mg-Ca-Cl溶液中加入0.1 g的文石质粉末作为前驱体开展高温高压实验,探讨高温条件下Mg/Ca值对白云石化过程的影响。本实验把温度设定在较适宜白云石生成的220℃[参考已有白云石高温合成文献,如Katz and Matthews(1977)、Sibley *et al.*(1987)、Kaczmarek and Sibley(2007, 2011, 2014, 2017)、Rodriguez-Blanco *et al.*(2015)、Gregg *et al.*(2015)、Kell-Duivestein *et al.*(2019)、Vandeginste(2019),认为220℃是兼具实验效率与效果的适宜温度],同时将高纯氧化铝内胆反应釜内的蒸汽压提升至2 MPa以上,通过调节$MgCl_2$、$CaCl_2$浓度参数,配制不同Mg/Ca摩尔浓度比值的反应溶液,更改前驱体反应物和设定反应时长,研究Mg/Ca值对白云石产率和特征方面的影响,可为自然条件下的白云石化条件提供参考,并对我国白云石高温模拟实验研究具有一定的理论意义。

1　材料与方法

参照 Kaczmarek 等(2007, 2011, 2014, 2017)经典高温合成白云石的实验方法,依据溶解-沉淀反应生成白云石的原理为:

$$2\ CaCO_3+Mg^{2+}=CaMg(CO_3)_2+Ca^{2+} \quad (1)$$

分别采用鹿角珊瑚和大琵琶螺两种文石质($CaCO_3$)前驱体为材料,在 220℃ 高温条件下,对不同 Mg/Ca 值以及不同反应时间下文石质生物碎屑的白云石化过程开展研究。鹿角珊瑚与大琵琶螺采自西沙群岛华光礁北侧海滩上。整个反应过程在容量 150 mL、耐压 10 MPa 的反应釜内进行。每个釜内装入 0.1 g 粒径<63 μm 的鹿角珊瑚枝或大琵琶螺的研磨粉末,与 50 mL 0.05 mol $CaCl_2$ 和 0.025 mol $MgCl_2$ (Mg/Ca=0.5)混合溶液在 220℃ 马弗炉中反应 4 h。

与上述实验步骤相同,保持 $CaCl_2$ 的量为 0.05 mol,分别配比出 Mg/Ca 值为 0.7、1.0、1.2 和 1.5 的混合液并进行实验,共进行 5 组 15 份实验(表 1、表 2);固定反应温度 220℃、Mg/Ca 值 1.0,设置 0.5、1、1.5、2、3、4、6、8、14 h 共 9 个时间梯度进行 9 组 18 份实验(表 1、表 2),时间梯度实验与上述步骤相同。

反应完毕取出反应釜冷却至室温,依次进行过滤、抽滤、1.5 h 60℃ 烘干操作。将反应所得的粉末进行密封保存,在各组实验完成后统一在广西南海珊瑚礁研究重点实验室利用 X 射线衍射仪 Ultima Ⅳ (ADS)进行分析,检测条件为:电压 40 kV、电流 20 mA、扫描范围 10°~70°,步长 0.02°。扫描完毕后利用 MDI jade 6 软件对获得的 XRD 图谱进行分析。利用公式:白云石 $d_{(104)}$ 标准化峰高/[白云石 $d_{(104)}$ 标准化峰高+方解石 $d_{(104)}$ 标准化峰高] 计算白云石含量(Royce *et al.*, 1971)、x(Ca)/%(产物白云石中 $CaCO_3$ 的摩尔分数)以及有序度(Goldsmith *et al.*, 1958; Fuctbauer and Goldschmidt, 1965)。

表 1　两个白云石化系列 220℃下不同 Mg/Ca 值和时间的实验条件设置

Table 1　Experimental conditions of synthetic dolomite under different Mg/Ca mole concentrations and time gradients at 220℃

反应原料	加热时间/h	初始 x(Mg)/x(Ca)
大琵琶螺	4	0.5
	4	0.7
	4	1.0
	4	1.2
	4	1.5
	0.5	1.0
	1	1.0
	1.5	1.0
	2	1.0
	3	1.0
	4	1.0
	6	1.0
	8	1.0
	14	1.0
鹿角珊瑚	4	0.5
	4	0.7
	4	1.0
	4	1.2
	4	1.5
	0.5	1.0
	1	1.0
	1.5	1.0
	2	1.0
	3	1.0
	4	1.0
	6	1.0
	8	1.0
	14	1.0

2　结果与分析

不同 Mg/Ca 值条件下所获产物的白云石含量、Ca 浓度和有序度结果见表 2。

2.1　白云石化反应过程

固定反应条件为 220℃、Mg/Ca=1.0 的时间梯度实验显示了以文石质生物碎屑为反应物的白云石化路径(图 1a、1b)。① 从特征峰从左向右偏移的情况来看,产物的矿物类型的转化顺序先后为文石质—方解石—无序白云石(亦称前白云石或超高镁方解石)(protodolomite)—有序白云石(图 2c、2d);② 白云石化经历 3 个阶段:诱导阶段(Sibley *et al.*, 1987)、快速反应阶段和平稳阶段,总体反应呈现 S 型曲线。诱导期与快速反应期根据白云石能否被 XRD 检测出来定义(Sibley *et al.*, 1987)。

(1) 诱导阶段:随着加热时间(大琵琶螺小于 3 h,鹿角珊瑚小于 4 h)的增加,样品的 XRD 图像形状及峰强度基本没有发生改变(图 2c、2d),矿物成分仍为文石,含少量方解石。

(2) 快速反应阶段:从 3~4 h 开始,随着文石消耗,白云石的含量生成曲线的斜率突增,为快速反应的阶段(图 1a、1b),矿物成分转化为前白云石,其 XRD 衍射图谱上缺乏(015)和(110)有序衍射峰(图

表 2 不同 Mg/Ca 值条件下文石质生物碎屑生成白云石的多指标参数

Table 2 Multi-index parameters of the dolomites formed by the aragonite bioclasts under different Mg/Ca mole concentrations

原料	初始 x(Mg)/x(Ca)	反应时间/h	$d_{(104)}$/Å	w(白云石)/%	$x(CaCO_3)$/%	有序度
大琵琶螺	0.5	4	2.941 7	8	69	0.00
	0.5	4	2.932 2	16	65	0.00
	0.7	4	2.947 4	10	70	0.00
	1.0	4	2.926 6	93	64	0.14
	1.2	4	2.926 6	96	64	0.13
	1.5	4	2.932 2	89	65	0.07
	1.5	4	2.889 7	100	51	0.24
	1.5	4	2.906 2	88	57	0.30
鹿角珊瑚	0.5	4	2.926 6	13	64	0.00
	0.5	4	2.943 5	27	69	0.00
	0.7	4	2.949 2	17	71	0.00
	0.7	4	2.926 6	93	64	0.06
	1.0	4	2.913 5	85	59	0.00
	1.2	4	2.919 1	87	61	0.12
	1.5	4	2.934 1	75	66	0.29
大琵琶螺	1.0	0.5	2.880 6	5	100	0.00
	1.0	1	2.869 9	5	100	0.00
	1.0	1.5	2.875 1	4	100	0.00
	1.0	2	2.886 0	6	100	0.00
	1.0	3	2.862 6	5	100	0.00
	1.0	4	2.928 8	59	64	0.00
	1.0	6	2.928 5	67	64	0.09
	1.0	8	2.908 1	100	57	0.28
	1.0	14	8.878 7	100	48	1.27
鹿角珊瑚	1.0	0.5	2.882 2	4	100	0.00
	1.0	1	2.878 8	4	100	0.00
	1.0	1.5	2.886 1	4	100	0.00
	1.0	2	2.867 8	4	100	0.00
	1.0	3	2.887 6	5	100	0.00
	1.0	4	2.922 9	7	100	0.00
	1.0	6	2.937 9	66	67	0.05
	1.0	8	2.900 6	98	55	0.21
	1.0	14	2.869 7	100	45	1.15

2c、2d)。

(3) 平稳阶段：从 8 h 之后,白云石的含量达到 90%以上;XRD 衍射图谱上出现(015)和(110)有序衍射峰(图 2c、2d),反映了有序白云石的出现。前人(Kaczmarek and Sibley, 2011; Kaczmarek and Thornton, 2017)的高温白云石合成模拟实验显示,在平稳阶段内白云石含量会缓慢增长至 100%、无序的白云石重结晶为有序的白云石。可见在加热 14 h 后已能获得处于稳定有序的白云石样品(图 2c、2d)。对曲线进行数据延伸,可以推测若适当增加反应时间,产物仍为白云石,速率降低,反应曲线趋于平缓(图 1a、1b)。

固定反应条件为 220℃、反应 4 h、不同初始 Mg/Ca 值(0.5、0.7、1.0、1.2 和 1.5)实验条件下,依据产物中白云石的含量变化,仍可将白云石的形成划分为 3 个阶段：第 1 阶段为平稳阶段,当初始 Mg/Ca<0.7 时,白云石含量在 7.98%~26.61%之间,矿物类型为文石或方解石。第 2 阶段为含量突变阶段,初始 Mg/Ca 值在 0.7~1.0 之间,白云石含量从约 7%快速增加至约 93%。结合 XRD 图谱(图 2a、2b),当白云石含量低时矿物成分中以文石为主导,方解石作为反应中间体出现含量不高于20%。其

www.yskw.ac.cn

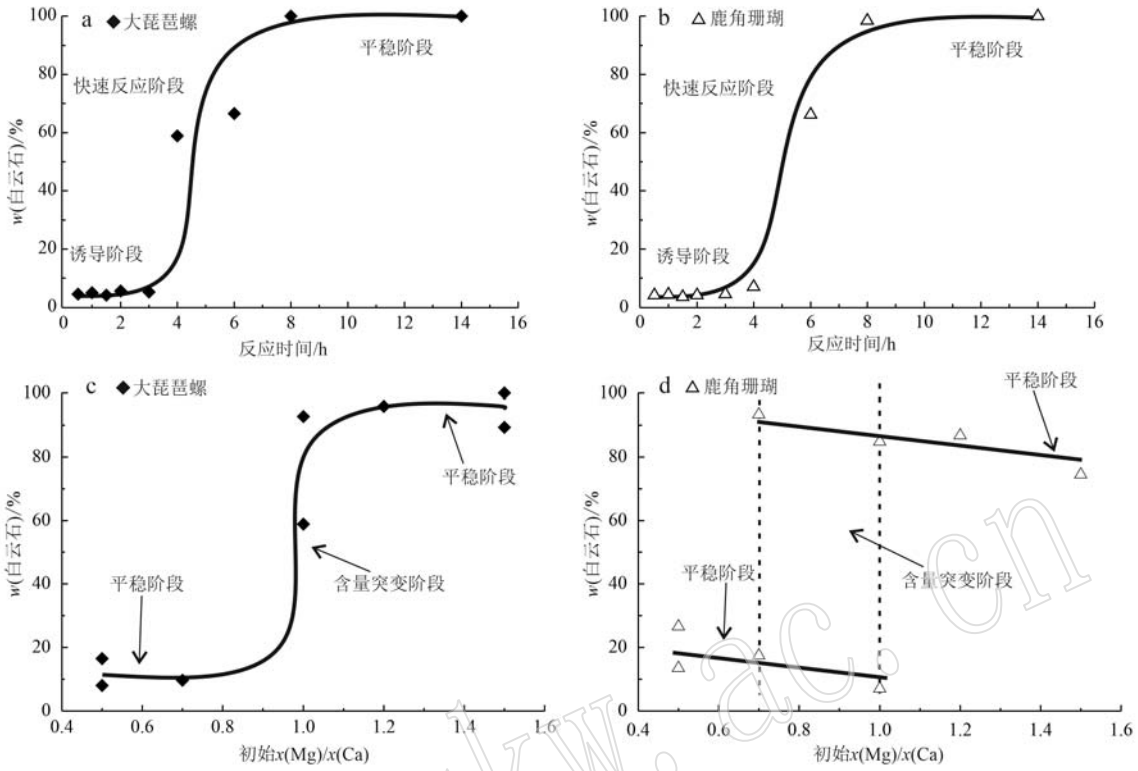


图 1　不同初始溶液 Mg/Ca 值和加热时间对生成白云石含量的变化影响

Fig. 1　Effects of different initial solution Mg/Ca concentration values and heating times on the content of dolomite

a、b—前 4 h 为反应的诱导阶段，两种原料的白云石含量都趋近于 0；4~8 h 为快速反应阶段，白云石含量快速增加接近 100%；8 h 后为平稳阶段，白云石含量达到 100%；c、d—初始 Mg/Ca 值于 0.5~0.7 间是平稳阶段，两种原料白云石含量都<20%；0.7~1.0 为快速反应阶段，样品白云石含量多分布于 10%以下或 90%以上两个端员；1.0~1.5 为平稳阶段，白云石含量多数>80%

a, b—the reaction had been in the induction stage before 4 h, and the dolomite content in the two raw materials is close to 0; the rapid reaction stage occurred in 4~8 h reaction time, and the dolomite content increases rapidly to nearly 100%. After 8 h, the dolomite content reached 100%; c, d—the initial Mg/Ca mole concentration during 0.5 to 0.7 is stable, and the dolomite content of both raw materials is less than 20%; Mg/Ca concentration during 0.7~1.0 is the rapid reaction stage, and the dolomite content of the sample is distributed at both end members of less than 10% or more than 90%; From 1.0 to 1.5 of Mg/Ca mole concentration, the dolomite content of the reaction products is more than 80%

中，图 1c 显示大琵琶螺反应物的白云石含量出现较为规律性的突增，曲线陡峭；图 1d 显示鹿角珊瑚反应物分别在 Mg/Ca 值为 0.7、1.0 时都有较为极端的白云石含量分布，不呈现明显的 S 型曲线分布特征。第 3 阶段为平稳阶段，初始 Mg/Ca>1.0，两种文石质生物碎屑产物中白云石平均含量在 80%以上（图 1c、1d）。

2.2　白云石产物中的 Ca 浓度

固定温度 220℃、反应时间 4 h 的不同 Mg/Ca 值下反应产物白云石中 $CaCO_3$ 的摩尔浓度变化见图 3a，整体表现为产物中 $CaCO_3$ 浓度与溶液 Mg/Ca 值呈负相关。结合图 1 的产物含量认为：① 诱导阶段，两类文石质生物碎屑产物中 $CaCO_3$ 的含量保持在 65%~71%，其中大琵琶螺产物含 7%~17%的白云石，鹿角珊瑚产物含 13%~26%的白云石；② 快速反应阶段，$CaCO_3$ 的含量下降至 56%~63%，而产物主要为无序白云石；③ 平稳阶段，$CaCO_3$ 的含量下降至 51%~63%，大琵琶螺产物含 89%~100%有序白云石，鹿角珊瑚产物含 74%~84%有序白云石。

在固定温度 220℃、Mg/Ca = 1.0、不同反应时间梯度条件下，$CaCO_3$ 的含量变化见图 3b。① 平稳阶段，两类原料为含少量方解石的文石，$CaCO_3$ 含量为 100%；② 快速反应阶段，两类原料 $CaCO_3$ 的含量保持在 62%~67%之间，大琵琶螺产物含 58%~67%无序白云石，鹿角珊瑚产物含 7%~67%无序白云石；③ 平稳阶段，$CaCO_3$ 含量保持下降至 54%~57%，两类原料白云石趋于 98%~100%。两类不同原料最后

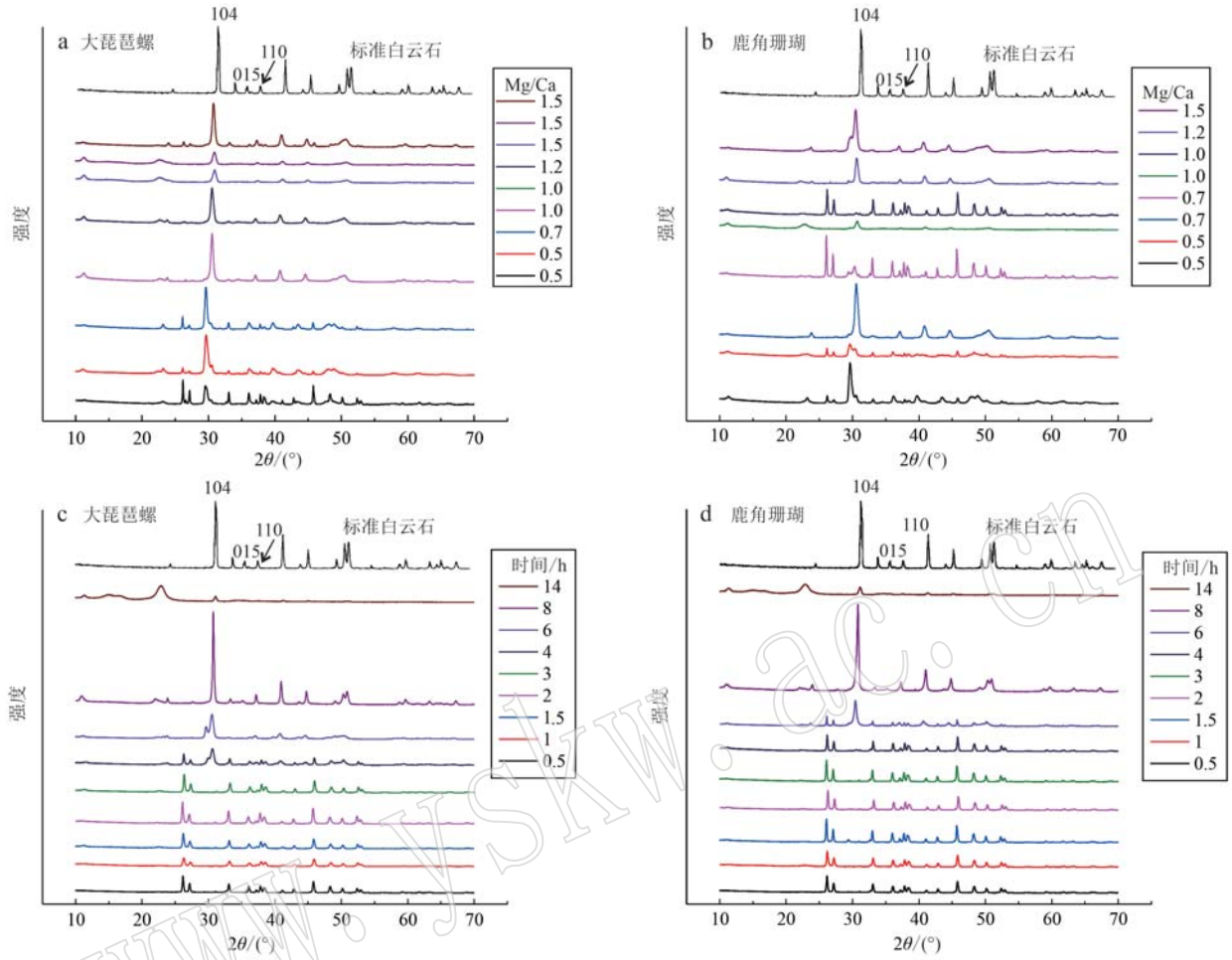


图 2 两种文石质生物碎屑白云石化产物的 XRD 图谱叠放

Fig. 2 Overlapping XRD patterns of dolomite products from two kinds of aragonite bioclastic precursor

a、b—以大琵琶螺、鹿角珊瑚为原料,在 Mg/Ca=0.5~1.5、反应时间 4 h 条件下反应产物的图谱与天然白云石图谱的对比; c、d—以大琵琶螺、鹿角珊瑚为原料,Mg/Ca=1.0、反应时间在 0.5~14 h 下反应产物的图谱与天然白云石图谱的对比; 随着 Mg 浓度的增加和加热时间的延长,样品的特征峰(104)峰向天然白云石标准(104)峰位置靠近,样品的(015)、(110)有序衍射峰逐渐出现

a, b—under the condition of Mg/Ca=0.5~1.5 and reaction time=4 h, the XRD spectra of reaction products compared with those of natural standard dolomite; c, d—under the condition of Mg/Ca=1.0 and reaction time=0.5~14 h, the XRD spectra of reaction products compared with those of natural standard dolomites; With the increase of Mg concentration and heating time, the characteristic peak (104) of the products approaches to the standard peak (104) of natural standard dolomite, and the ordered diffraction peaks (015) and (110) of the products appear gradually

生成含量>85%的白云石时,两者的 $CaCO_3$ 含量保持在 50%范围内,说明白云石接近有序的状态。如图 3c 所示,以两种文石质生物碎屑不同 Mg/Ca 值下产物中白云石的含量和 $CaCO_3$ 摩尔分数绘制散点图,在白云石含量<80%时,其 $CaCO_3$ 含量保持在 64%~72%。当白云石含量>80%后,其 $CaCO_3$ 含量下降至 55%~66%。其中在大琵琶螺的产物白云石含量达 100%时,$CaCO_3$ 含量降至 50%左右。这说明随着 Mg/Ca 值的提高,白云石生成量提高而其 $CaCO_3$ 摩尔分数却下降。

2.3 白云石有序度

有序度(δ)是用来鉴定白云石超结构衍射强度的方法,其定义为 XRD 检测结果的(015)峰与(110)峰的峰高比值(Füchtbauer and Goldschmidt, 1965),公式(2)如下:

$$\delta = I(015)/I(110) \quad (2)$$

由于无序白云石(高镁方解石)具有较高的镁钙化学计量比(通常为 $CaCO_3$ 摩尔含量>18%),但其初始阳离子有序衍射[(015)、(110)衍射峰]不存在,因此通常利用有序度的大小对白云石的有序程

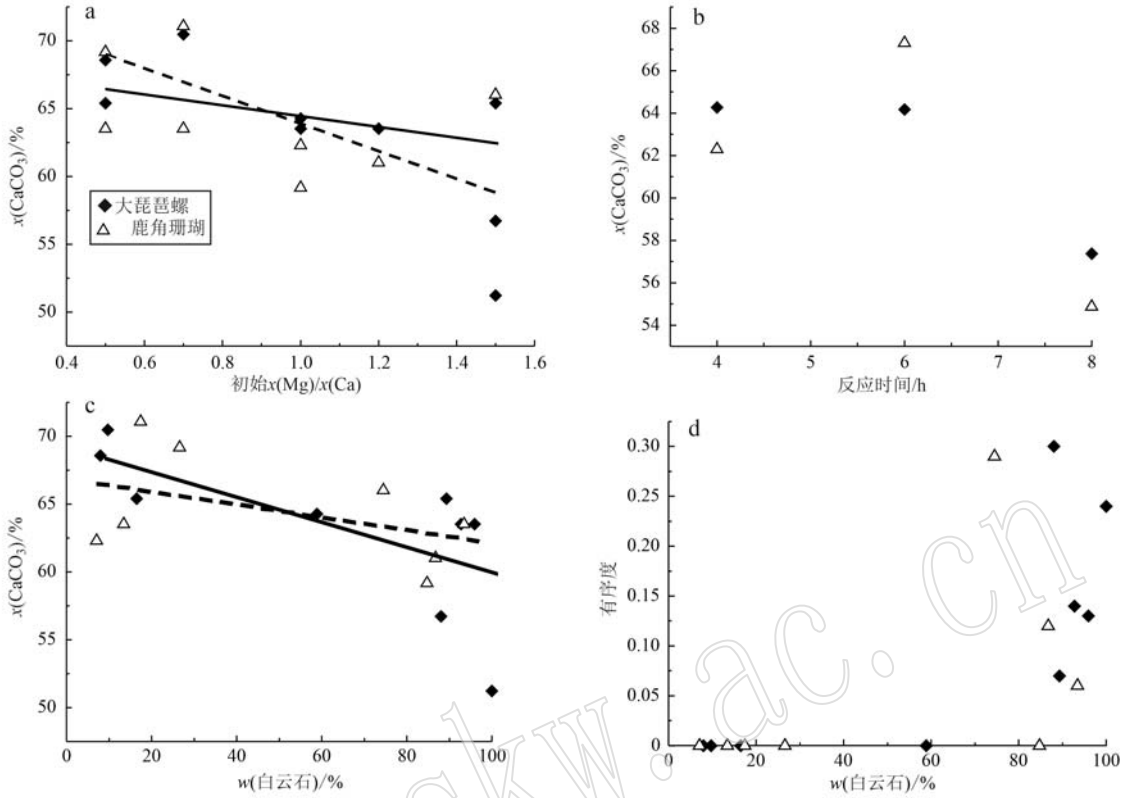


图 3　不同 Mg/Ca 值和反应时间梯度下产物中 $CaCO_3$ 摩尔含量的变化

Fig. 3　Variation characteristics of $CaCO_3$ molar content under different Mg/Ca values and reaction time gradients

a、b—产物中 $CaCO_3$ 含量随初始溶液 Mg/Ca 值、加热时间的变化(其中加热时间小于 4 h 时,白云石含量低于 10%,其 $CaCO_3$ 含量不计入研究); c—不同 Mg/Ca 值下 $CaCO_3$ 含量随文石质生物碎屑生成白云石含量的变化; d—不同 Mg/Ca 值下有序度随文石质生物碎屑生成白云石含量的变化

a, b—the change of $CaCO_3$ molar content in the product with the Mg/Ca value of the initial solution and the heating time (when the heating time is less than 4 h, the dolomite content is less than 10%, and the $CaCO_3$ content is not included in the study); c—the change of $CaCO_3$ molar content in the product with the content of dolomite at different Mg/Ca values; d—the change of order degree with the dolomite content at different Mg/Ca values

度进行鉴别。初始溶液 Mg/Ca 值的差异对于样品有序度 δ 在移除离群数据后存在着较强关联性(R^2 = 0.62~0.74),且两种文石质生物碎屑具有相似的上升斜率(0.22~0.25)(图 4a)。220℃、Mg/Ca = 1.0、反应时间≤4 h 时,反应产物几乎不表现出有序度,矿物成分仍为文石,含少量方解石;4 h 后随着反应时间的增加,两种生物碎屑的反应产物有序度呈现同步的上升趋势,此时产物为前白云石和有序白云石;在反应时间最长时(本次实验时间上限为 8 h),有序度仍保持在 0.3 以内(图 4b)。220℃、不同 Mg/Ca 值下在白云石含量达到 74%时观察到阳离子有序度(图 3d)。首先形成的是无序的白云石,产物 $CaCO_3$ 的摩尔含量普遍偏高,在文石几乎被白云石完全取代时(白云石含量>85%)有序度仍未超过 0.3(图 3d)。随着初始 Mg/Ca 值和反应时间的增加,逐渐在 X 衍射图谱中出现较弱的超结构衍射线(图 2),指示白云石的有序度有所增加。在文石完全转化前,白云石的有序度与 $CaCO_3$ 的含量之间存在一定的负相关关系,该变化趋势不会因为文石质生物碎屑的差异而改变(图 4c、4d)。

3　讨论

3.1　文石质生物碎屑的白云石化反应过程

Graf 等(1956)选用海洋无脊椎动物(高镁方解石)骨骼粉末未能通过热水直接沉淀出白云石,仅碳酸盐凝胶及凝胶转化的结晶相出现较弱的白云石超结构衍射。Land(1967)在文石质骨骼为原料(包括文石质珊瑚骨骼、软体动物和藻类)的水热实验中,提出更致密的非骨骼型文石的白云石化速率更快。本

www.yskw.ac.cn

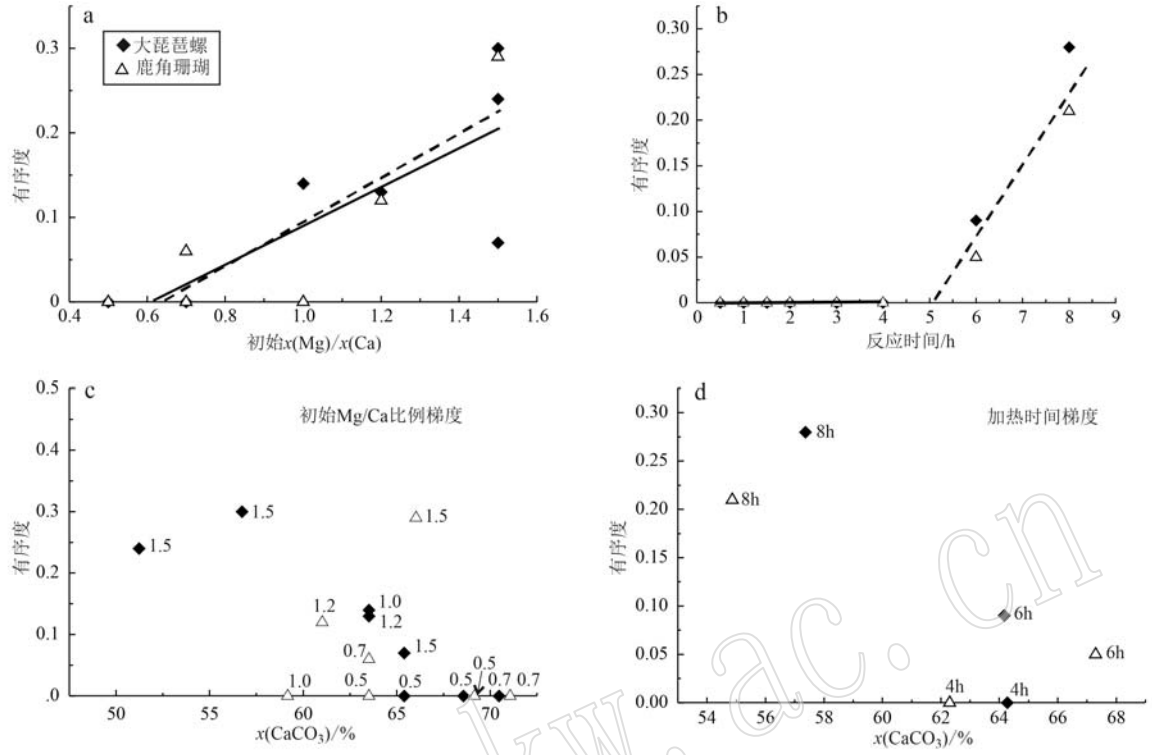


图 4 反应产物有序度随初始溶液 Mg/Ca 值(a)、反应时间(b)和 $CaCO_3$ 含量(c、d)的变化

Fig. 4 The order degree of the reaction products varies with initial solution Mg/Ca value (a), reaction time (b) and $CaCO_3$ content (c, d)

研究同样以海洋生物骨骼为原料,发现文石质生物碎屑粉末不仅在 220℃可以成功合成白云石,且经检测后文石质生物碎屑原料的不同不会明显影响白云石的交代过程(图 1a、1b)。这可能是由于本实验中先将两种原料研磨至粒径极微小,原料与环境接触表面积增大从而大幅缩短诱导时间(Sibley *et al.*, 1987),更易于 Mg^{2+} 的白云石晶格中 Ca^{2+} 的排出(张玉宾等, 1996),使得原始生物结构的影响变得微弱。

Kaczmarek 等(2011, 2014, 2017)对文石、方解石交代白云石化的过程进行了研究,提出由无序白云石取代无序高镁方解石、有序的白云石取代无序白云石的白云石化过程,其先后经历诱导阶段、快速反应阶段与白云石结晶阶段,这与本实验的观察结果基本一致。① 诱导阶段:是突破动力屏障的关键时期,影响诱导阶段的因素可能包括时间、温度、碱度等(Sibley *et al.*, 1987)。而本研究中不可忽视的决定性因素是高温 220℃,该实验下高温使白云石晶体成核、生长至可被检测出大约需要 4 h。当反应时间<4 h 时,反应产物的 XRD 图谱峰位置没有明显改变(图 2c、2d),白云石含量趋近于 0(图 1a、1b),与前人实验研究结果一致(Katz and Matthews, 1977; Rodriguez-Blanco *et al.*, 2015; Kaczmarek and Thornton, 2017)。② 快速反应阶段:通过 XRD 图谱叠放可以明显观察到矿物类型发生快速转变的时间区间为 4~8 h(图 2c、2d)。本研究吸收了 Katz 等(1977)的实验方案并对原料、反应条件进行更改,得到了与之相类似的反应过程:Katz 等(1977)在 252℃以文石质原料于 4~8 h 观察到了白云石的快速交代,期间检测到了低镁方解石与高镁方解石两种中间体的短时间存在;本实验条件下白云石的快速反应时间为 4~8 h,观察到方解石中间体的形成。对比之下说明即使反应参数改变,文石向白云石转化的过程是一致的。③ 平稳阶段:白云石含量逐步增加并保持在 100%(图 1a、1b),但含量不变并不意味着反应结束,此阶段白云石中 $MgCO_3$ 的摩尔含量与有序度仍会增加(Kaczmarek *et al.*, 2017),最终发育为符合化学计量比的有序白云石(Mg:Ca = 1:1)。本研究在固定浓度的时间梯度系列实验中,延长加热时间得出的数据与无序白云石取代高镁方解石的数据是

www.yskw.ac.cn

吻合的(图 1a、1b),最终合成出了有序白云石(在 XRD 扫描下显示出弱超结构衍射),这说明整个白云石化反应阶段是由文石转换成亚稳态的中间体(短暂存在的方解石)、再转换成无序白云石(前白云石或高镁方解石)、最后转化成有序白云石的过程。

3.2　Mg/Ca 值对白云石化过程的影响

3.2.1　反应速率

Kaczmarek 和 Sibley(2011)指出白云石化程度极大的依赖于溶液中的 Mg/Ca 值,即 Mg/Ca 值越高,整体白云石化的速率越快。本实验在此基础上发现初始 Mg/Ca 值对白云石交代过程的影响也存在 3 个阶段、呈现 S 型曲线的特征(图 1c、1d)。当 Mg/Ca 值较低(<0.7)时,白云石化产率较低(残留物仍以文石为主),对白云石化速率没有明显影响。当 Mg/Ca 值位于 0.7~1.0 区间,产物主体矿物成分呈现出由文石向白云石转换的过渡状态,即未完全反应的文石、中间态方解石和白云石共存,推断在 0.7~1.0 的 Mg/Ca 值区间存在白云石的快速生成。当 Mg/Ca 值较高(>1)时,白云石则快速生成、含量迅速增加至 100%。由于初始 Mg/Ca 值增大会导致诱导期缩短(Sibley *et al.*, 1987; Kaczmarek and Sibley, 2007),高温下反应釜内高 Mg/Ca 值反应液处于一种高饱和蒸发态,此时 Mg 更易从溶液中析出,富集到小粒径的反应物的表面,使反应速率加快,缩短诱导期,更加有利于白云石的产生。自然环境中也存在着高 Mg/Ca 值环境下更易形成白云石的实例,如在蒸发环境中发现了形成的接近化学计量数的沉积白云岩(Morrow, 1978; Lumsden and Chimahusky, 1980; Sass and Katz, 1982; Langbein *et al.*, 1984; Gregg and Shelton, 1990)。所以,当 Mg/Ca 值较低(<0.7)时,反应时间(4 h)可能还停留在诱导期内,造成白云石含量极低;当 Mg/Ca 值较高(>1)时,反应时间(4 h)已足够满足文石快速转化为白云石的条件;而当 Mg/Ca 值为 0.7~1.0 时,可能由于该浓度处于白云石化由慢速到快速的过渡带,造成了白云石含量两极化的现象(图 1c、1d)。

3.2.2　白云石的 $CaCO_3$ 含量

本实验研究表明 Mg/Ca 值与产物中 $CaCO_3$ 摩尔含量具有很好的负相关性(图 3a),该负相关性与 Kaczmarek 和 Sibley(2011)实验所得出的曲线相似,证实了初始溶液的 Mg/Ca 值对晶体中的 Mg、Ca 含量的控制作用(Gaines, 1974; Sibley, 1990; Sibley *et al.*, 1994)。同时,白云石含量的增加也与 $CaCO_3$ 摩尔含量具有负相关性(图 3c)。如前所述,随着 Mg/Ca 值的上升,两种生物碎屑产物中生成的白云石含量上升,说明 220℃高温条件下,溶液中 Mg 元素的富集会加速反应进程、促进白云石由高 $CaCO_3$ 含量向低 $CaCO_3$ 含量转化,反映了 Mg^{2+} 不断替换白云石矿物晶格中 Ca^{2+} 的过程。在此过程中,$CaCO_3$ 含量逐渐降低(对应于 Mg 含量则逐渐增加)(图 3c)与 Kell-Duivestein 等(2019)的 Mg 含量变化趋势是一致的,即 Mg 含量随着白云石含量的增加而变大。然而 Kaczmarek 等(2017)的数据表明直至白云石近乎完全交代前,Mg 的含量基本保持不变;白云石含量约 95%后,Mg 含量陡然增加至 50%。这种白云石含量和 Mg 含量演化路径的差异可能与实验条件设置的差异相关。Kaczmarek 等(2017)所使用的混合溶液为 $CaCl_2$ 与 $MgCl_2$,而 Kell-Duivestein 等(2019)所使用的混合溶液为 $NaHCO_3$ 与 $MgCl_2$,缺乏 Ca^{2+} 来源,极大影响了溶液中离子与碳酸钙质原料的结合。图 3a 和图 1c、1d 表明 $CaCO_3$ 含量的下降贯穿整个白云石化反应过程,$CaCO_3$ 含量的下降没有明显的诱导期与快速反应时期,意味着 Mg^{2+} 进入白云石晶格的白云石化动态过程是一个先形成晶格中 Mg、Ca 的随机分布(无序)、后发育 Mg、Ca 的交替顺序排列(有序)的渐进的过程。此外,两种文石质生物碎屑原料在实验下生成白云石的最终 $CaCO_3$ 含量差异不显著,说明原料、Mg/Ca 值和时间对白云石化反应过程虽然有较大影响,但对最终产物的 $CaCO_3$ 含量影响差异不显著(图 3a),即反应产物最终都会由无序白云石转化为有序的白云石($CaCO_3$ 含量约为 50%)。

3.2.3　有序度

220℃、不同 Mg/Ca 值下合成的白云石含量达到 74%时观察到阳离子有序度(图 3d)。在白云石含量小于 74%时,未观察到产物 XRD 图谱中存在超衍射峰[(015)、(110)峰],说明此时产物中形成的为无序白云石(前白云石或超高镁方解石),Mg^{2+} 以一种无序的方式替换文石晶格中的 Ca^{2+}。在白云石含量大于 74%时,白云石有序度开始增加,说明产物晶格中 Mg^{2+}、Ca^{2+} 开始出现有序排列。此外,有序度与初始 Mg/Ca 值存在正相关性,且两种生屑参与各自反应的产物有序度上升斜率近乎相同(图 4a)[部分样品有序度不随初始 Mg/Ca 值增大而上升,除了偶然因素外,由于低有序度导致部分样品 XRD 图谱中(015)峰的缺失,在分析时认为它们的有序度为 0]。

这种关系在许多高温实验中均未提到(Sibley *et al.*, 1987; Kaczmarek and Sibley, 2011; Kell-Duivestein *et al.*, 2019)。本实验中的生物碎屑颗粒粒径较小(<63 μm),与反应溶液接触表面积增大,表明生物碎屑结构对产物有序度的影响可以忽略。此外,有序度与 $CaCO_3$ 含量有负相关关系,且该变化趋势不因反应生物碎屑的不同而变化(图3c),这说明溶液Mg/Ca值对白云石有序度起到了至关重要的控制作用,可能反映了溶液中高Mg浓度能使更多 Mg^{2+} 进入产物的矿物晶格中,进而导致镁钙离子有序排列的机会增多。

在220℃、初始Mg/Ca=1.0的条件下,当反应时间<4 h时,矿化产物几乎不表现出有序度,在4~8 h有序度发生突跃,且随着时间增加而线性增大(图4b)。这说明白云石一旦开始形成之后,随着白云石化时间的增长,白云石最终会向着计量的有序白云石转化(有序度为1)。本实验中在文石几乎被白云石完全取代时(白云石含量>85%)有序度仍未超过0.3(图3d),此外,随着白云石中 $CaCO_3$ 含量的下降(Mg含量的上升),白云石的有序度升高(图4c、4d),表明Mg进入白云石矿物晶格中的量越多,Mg^{2+}、Ca^{2+} 的排列越趋于有序。Kaczmarek 等(2017)观察到有序度在0.05~0.25间与Mg含量呈正相关关系; Kell-Duivestein 等(2019)实验的数据则显示有序度在0.2~0.4间与Mg含量呈正线性关系,还进一步提出该线性关系与温度、碱度以及原料无关;高子颉等(2018)对非准同生白云石有序度及其Mg含量进行了测定,结果表明有序度与Mg含量有正相关的线性关系。结合三者的实验结果及本实验的研究可以发现,有序度与Mg含量的正相关性说明在白云石化的过程中随着白云石中 Mg^{2+} 含量的增加,白云石的有序度会逐步升高直至达到稳定有序的状态。

3.3 对自然环境下白云石化的指示意义

在应用高温模拟实验结果解释自然条件下白云石化过程时,可能需考虑以下因素: ① 实验室温度(220℃)明显高于大多数自然白云石的形成温度; ② 实验中使用的反应物(文石)与自然环境中的反应物(文石、高镁或低镁方解石)存在差异; ③ 实验中使用的溶液成分(主要是Mg-Ca-Cl)与实际的白云岩化流体(如海水)存在显著差异; ④ 白云石合成实验中的反应发生在密闭的反应容器中,而自然白云石通常形成于开放系统中; ⑤自然白云石的形成可能有微生物的参与; ⑥ 自然白云石的形成时间远大于本次实验最大时长(14 h)。然而,Kaczmarek 和 Sibley(2007)对高温实验模拟合成的白云石进行微观观察,发现高温实验合成的白云石具有与天然白云石与相同的表面纳米形貌,推断两者形成方式类似,进而提出高温合成白云石反应在一定程度上可以模拟自然条件下的白云石化过程。

渗透回流白云岩化模式(Adams and Rhodes, 1960; 刘丽红等, 2021)认为,Mg/Ca值升高的蒸发水在密度差作用下流经台地或台地沉积物(回流作用)时,更容易导致先驱沉积物发生白云石化; 因此,黄思静(2010)明确白云石化模式的形成机制需要考虑白云石化流体是否有足够的Mg/Ca值;同时,自然界高Mg/Ca值的蒸发环境中也见到矿化出沉积白云石(岩)(Morrow, 1978; Lumsden and Chimahusky, 1980; 白璇等, 2022)。本实验数据表明,随着溶液Mg/Ca值的增加,白云石化速率加快,这从实验的角度为Mg/Ca值与白云石化速率的关系提供了直接证据。此外,本实验显示,提高反应溶液的Mg/Ca值时,产物有序白云石的 $CaCO_3$ 含量(表2)与自然白云石中 $CaCO_3$ 含量相近。如广布于太平洋、中国南海、加勒比海的新生代的碳酸盐岩岛礁白云岩(石)被认为是早期白云石化的产物,后期成岩作用对其改造不显著;其 $CaCO_3$ 含量为50%~62%,平均含量约为52%~56%(Jones, 2001; Jones and Luth, 2002; Budd and Park, 2017; Ren and Jones, 2018; Wang *et al.*, 2018)。早期有学者认为岛礁白云岩(石)是在高蒸发海水(Mg/Ca值升高)条件下形成的(Lucia and Major, 1994; Goldstein, 1996),但目前认为这些白云岩(石)可能是在正常或轻微改造海水条件下形成的(Budd, 1997; Ren and Jones, 2018; Wang *et al.*, 2022)。本实验也显示 $CaCO_3$ 平均含量52%~56%的岛礁白云岩(石)应当不是在极高Mg/Ca值条件下(高蒸发卤水)形成的,进而支持了白云石化流体为正常或轻微改造海水的观点。从实验数据看出有序度随Mg/Ca值的上升呈类似线性的增加(图4a),直到原料被白云石完全取代,此时的有序度≈0.3。这与许多早期自然白云石的有序度相似(最低值为0.38)(Kaczmarek *et al.*, 2017),表明早期白云石化过程形成的白云石有序度通常较低。本次实验最大的实验时长为14 h时,模拟合成的白云石有序度最终可达到1,与许多古代白云石的有序度类似。因此,在高温埋藏的地层环境中,地质时间的累积应

能够促进无序白云石向有序白云石的转化。综合而言，在考虑自然白云石的含量、计量学和有序度的成因解释时，白云石化流体的 Mg/Ca 值应该是一个重要的环境因子。

本实验全程在高温反应釜中模拟白云石化作用，其中两个影响因素不可忽略：① 蒸气压力对白云石化过程的影响并未考虑；② 加热结束后取出反应釜冷却至室温的中间温度变化的对于釜内产物的影响无法进行干预。若优化这两个影响因素，可以为后续开展高温模拟实验研究提供更多思路。

4　结论

在 220℃下利用两种文石质生物碎屑（大琵琶螺、鹿角珊瑚）分别在 Mg/Ca 值梯度和反应时间梯度实验条件下探讨了白云石化过程和特征。结果显示白云石化大致可分为以文石矿物未转化的诱导阶段、文石转变为无序白云石的快速反应阶段和有序白云石生成的平稳阶段。原始溶液的 Mg/Ca 值越高，白云石化速率越快，反应产物表现为白云石含量的增加、$CaCO_3$ 摩尔含量的降低以及有序度的增加，反映了高 Mg^{2+} 浓度的溶液能够促进 Mg^{2+} 快速交代文石中的 Ca^{2+} 以及完成白云石的有序化过程。在反应时间上，当白云石化越过诱导期之后，白云石有序度的增加与白云石化阶段无明显联系。两种文石质生物碎屑白云石化所得产物的数据结果相似，反映了原始文石质反应物的材料差异对白云石化过程没有明显影响。本实验可为 Mg/Ca 摩尔浓度对自然白云石的形成速率、$CaCO_3$ 含量和有序度的控制作用提供启示意义。

References

Adams J E and Rhodes M L. 1960. Dolomitization by seepage refluxion [J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 44(12): 1 912~1 920.

Bai Xuan, Zhong Yijiang, Huang Keke, *et al*. 2022. Recrystallization of dolomite and its geological significance[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 41(4): 804~817(in Chinese with English abstract).

Budd D A. 1997. Cenozoic dolomites of carbonate islands: Their attributes and origin[J]. Earth Science Reviews, 42(1): 1~47.

Budd D A and Park A J. 2017. Formation of bed-scale spatial patterns in dolomite abundance during early dolomitization: Part I. Mechanisms and feedbacks revealed by reaction-transport modelling[J]. Sedimentology, 65(1): 209~234.

Füchtbauer H and Goldschmidt H. 1965. Beziehungen zwischen calciumgehalt und bildungsbedingungen der dolomite[J]. Geologische Rundschau, 55(1): 29~40.

Gaines A M. 1974. Protodolomite synthesis at 100℃ and atmospheric pressure[J]. Science, 55: 84~101.

Gaines A M. 1980. Dolomitization kinetics: Recent experimental studies [C]//Zenger D H, Dunham J B and Rthington R L. Concept and Models of Dolomitization. Society Economie Paleontologists and Mineralogists, Special Publication, 28: 81~86.

Goldsmith J R, Graf D L, Chodos A A, *et al*. 1958. Relation between latticeconstants and composition of Ca-Mg carbonates[J]. American Mineralogist, 43(1-2): 84~101.

Goldstein R H. 1996. Dolomite from reflux of moderate salinity brine, Enewetak Atoll[J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 5: 54.

Graf D L and Goldsmith J R. 1956. Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite[J]. The Journal of Geology, 64(2): 173~186.

Gregg J M, Bish D L, Kaczmarek S E, *et al*. 2015. Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review[J]. Sedimentology, 62: 1 749~1 769.

Gregg J M and Shelton K L. 1990. Dolomitization and dolomite neomorphism in the back reef facies of the Bonneterre and Davis formations (Cambrian), southeastern Missouri[J]. Journal of Sedimentary Research, 60(4): 549~562.

Gao Zijie and Zhu Shifa. 2018. The controlling factors of order degree of dolomite[J]. Science and Technology Innovation Herald, 15(8): 33~39(in Chinese with English abstract).

Hu Zuowei, Huang Sijing, Li Zhiming, *et al*. 2013. Ca/Mg ratio estimation of the dolomitizing fluids in Triassic Feixianguan formation, northeastern Sichuan basin[J]. Acta Geologica Sinica, 87(1): 110~118(in Chinese with English abstract).

Huang Sijing. 2010. Carbonate Diagenesis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 226~230(in Chinese with English abstract).

Jones B. 2001. Powder X-ray diffraction analysis of homogeneous and heterogeneous sedimentary dolostones[J]. Journal of Sedimentary Research, 71(5): 790~799.

Jones B and Luth R W. 2002. Dolostones from Grand Cayman, British West Indies[J]. Journal of Sedimentary Research, 72(4): 559~

569.

Kaczmarek S E, Gregg J M, Bish D L, *et al*. 2017. Dolomite, very-high magnesium calcite, and microbes: Implications for the microbial model of dolomitization[C]//MacNeil A, Lonnee J, and Wood R. Characterization and Modeling of Carbonates-Mountjoy Symposium. United States: SEPM Special Publications, 1: 7~20.

Kaczmarek S E and Sibley D F. 2007. A comparison of nanometer-scale growth and dissolution features on natural and synthetic dolomite crystals: Implications for the origin of dolomite[J]. Journal of Sedimentary Research, 77(5): 424~432.

Kaczmarek S E and Sibley D F. 2011. On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: An alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites[J]. Sedimentary Geology, 240(1): 30~40.

Kaczmarek S E and Sibley D F. 2014. Direct physical evidence of dolomite recrystallization[J]. Sedimentology, 61(6): 1 862~1 882.

Kaczmarek S E and Thornton B P. 2017. The effect of temperature on stoichiometry, cation ordering, and reaction rate in high-temperature dolomitization experiments[J]. Chemical Geology, 468: 32~41.

Katz A and Matthews A. 1977. The dolomitization of $CaCO_3$: An experimental study at 252~295℃ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 41(2): 297~308.

Kell-Duivestein I J, Baldermann A, Mavromatis V, *et al*. 2019. Controls of temperature, alkalinity and calcium carbonate reactant on the evolution of dolomite and magnesite stoichiometry and dolomite cation ordering degree—An experimental approach[J]. Chemical Geology, 529(3): 119292.

Land L S. 1967. Diagenesis of skeletal carbonates[J]. Journal of Sedimentary Research, 37(3): 914~930.

Land L S. 1985. The origin of massive dolomite[J]. Journal of Geological Education, 33(2): 112~125.

Land L S. 1998. Failure to precipitate dolomite at 25℃ from dilute solution despite 1000-fold oversaturation after 32 years[J]. Aquatic Geochemistry, 4(3): 361~368.

Langbein R, Landgraft K F and Milbrodt E. 1984. Calciumüberschüsse im dolomit als Indikator des sedimentationsmilieus in devonischen Karbonatgesteinen[J]. Chemie der Erde, 43: 217~227.

Liu Lihong, Gao Yongjin, Wang Dandan, *et al*. 2021. The impact of gypsum salt rock on Cambrian subsalt dolomite reservoir in Tarim Basin[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 40(1): 109~120 (in Chinese with English abstract).

Lucia F J and Major R P. 1994. Porosity evolution through hypersaline reflux dolomitization[J]. Blackwell Scientific Publications, 21: 325~341.

Lumsden D N and Chimahusky J S. 1980. Relationship between Dolomite Nonstoichiometry and Carbonate Facies Parameters[M]. United States: Society Economie Paleontologists and Mineralogists, Special Publications, 28: 123~137.

Ma Yifei, Yao Qizhi and Zhou Gentao. 2013. Low temperature synthesis of disordered dolomite[M]//China Society of mineral and rock geochemistry. Abstract of the 14th Annual Meeting of China Society of mineral and rock geochemistry. Nanjing: Geological Journal of China Universities, 19: 29(in Chinese).

Medlin W L. 1959. The preparation of synthetic dolomite[J]. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 44(9~10): 979~986.

Morrow D W. 1978. The influence of the Mg/Ca ratio and salinity on dolomitization in evaporite basins[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 26: 389~392.

Ren M and Jones B. 2018. Genesis of island dolostones[J]. Sedimentology, 65: 2 003~2 033.

Roberts J A, Bennett P C, González L A, *et al*. 2004. Microbial precipitation of dolomite in methanogenic groundwater[J]. Geology, 32(4): 277~280.

Rodriguez-Blanco J D, Shaw S and Benning L G. 2015. A route for the direct crystallization of dolomite[J]. American Mineralogist, 100(5~6): 1 172~1 181.

Royse C F, Wadell J S and Petersen L E. 1971. X-Ray determination of calcite-dolomite: An evaluation[J]. Journals of Sedimentary Research, 41(2): 483~448.

Sánchez-Román M, McKenzie J A, Wagener A L R, *et al*. 2009. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation[J]. Earth and Planetary Science Letters, 285(1~2): 131~139.

Sass E and Katz A. 1982. The origin of platform dolomites[J]. American Journal of Science, 282: 1 184~1 213.

Sibley D F, Dedoes R E and Bartlett T R. 1987. Kinetics of dolomitization[J]. Geology, 15(12): 1 112~1 114.

Sibley D F, Nordeng S H and Borkowski M L. 1994. Dolomitization kinetics in hydrothermal bombs and natural settings[J]. Journal of Sedimentary Research, 64(3a): 630~637.

Sibley D F. 1990. Unstable to stable transformations during dolomitization[J]. The Journal of Geology, 98: 739~748.

Song Quanying, Xu Jun and Zhang Yu. 2014. Dolomite precipitation me-

www.yskw.ac.cn

diated by *Lysinibacillus sphaericus* and *Sporosarcina psychrophila* [J]. Microbiology China, 41(10): 2 155~2 165(in Chinese with English abstract).

Vandeginste V, Snell O, Hall M R, *et al*. 2019. Acceleration of dolomitization by zinc in saline waters[J]. Nature Communications, 10(1): 1 851~1 859.

Vasconcelos C, McKenzie J A, Bernasconi S, *et al*. 1995. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures[J]. Nature, 377(6 546): 220~222.

Wang R, Xiao Y, Yu K F, *et al*. 2022. Temperature regimes during formation of Miocene island dolostones as determined by clumped isotope thermometry: Xisha Islands, South China Sea[J]. Sedimentary Geology, 429: 106079.

Wang R, Yu K F, Jones B, *et al*. 2018. Evolution and development of Miocene "island dolostones" on Xisha Islands, China South Sea [J]. Marine Geology, 406: 142~158.

Warren J. 2000. Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations[J]. Earth-Science Reviews, 52(1~3): 1~81.

You Donghua, Wang Liang, Hu Wenxuan, *et al*. 2018. Formation of deep dolomite reservoir of Well TS1: Insights from diagenesis and alteration investigations[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 37(1): 34~46(in Chinese with English abstract).

Zhang Yubin, Liang Xiangji and Song Guoqi. 1996. A trial-discussion on the another implication of dolomitization—calcium-discharge action [J]. Petroleum Geology & Experiment, 18(4): 402~405(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

白　璇, 钟怡江, 黄可可, 等. 2022. 白云石重结晶作用及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 41(4): 804~817.

高子颉, 朱世发. 2018. 白云石有序度的控制因素[J]. 科技创新导报, 15(8): 33~39.

胡作维, 黄思静, 李志明, 等. 2013. 川东北地区三叠系飞仙关组白云化流体的 Ca/Mg 比定量估算 [J]. 地质学报, 87(1): 110~118.

黄思静. 2010. 碳酸盐岩的成岩作用 [M]. 北京: 地质出版社, 226~230.

刘丽红, 高永进, 王丹丹, 等. 2021. 塔里木盆地寒武系膏盐岩对盐下白云岩储层的影响[J]. 岩石矿物学杂志, 40(1): 109~120.

马怡飞, 姚奇志, 周根陶. 2013. 无序白云石的低温合成 [C]//中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第 14 届学术年会论文摘要专辑. 南京: 高校地质学报, 19: 29.

宋泉颖, 徐　俊, 张　宇. 2014. 球形赖氨酸芽孢杆菌(*Lysinibacillus sphaericus*)和嗜冷芽孢八叠球菌(*Sporosarcina psychrophila*)介导形成白云石晶体 [J]. 微生物学通报, 41(10): 2 155~2 165.

尤东华, 王　亮, 胡文瑄, 等. 2018. 从成岩-蚀变特征探讨塔深 1 井白云岩储层成因[J]. 岩石矿物学杂志, 37(1): 34~46.

张玉宾, 梁祥济, 宋国齐. 1996. 试论白云岩化的另一种含义——排钙作用 [J]. 石油实验地质, 18(4): 402~405.

www.yskw.ac.cn