

砷矿物演化与矿物生态初探

唐鸣昊¹, 滕辉¹, 陆现彩², 王汝成², 朱翔宇^{1*}

1. 天津大学 地球系统科学学院, 天津 300072; 2. 南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210023

摘要: 矿物是行星演化重要的记录者。地球演化过程中一系列重大的地质事件都是通过研究矿物所记载的相关信息得到证实的。砷(As)是对生命最危险的有毒元素之一,也是指示地球化学环境演变过程的灵敏元素,目前发现的砷矿物超过760种。本文基于“矿物演化”和“矿物生态学”的概念,研究砷矿物多样性,分析其深时演化过程。结果发现,随着地质历史的演进,砷矿物多样性呈现幕式增长特点,其增长期与超大陆碰撞期以及大氧化期相对应。这主要和超大陆碰撞期热液和风化活动增强促进As的迁移转化,以及大氧化期As从还原态向成矿及迁移能力更强的氧化态转变有关。另外,根据现有砷矿物产地-砷矿物种类数据,基于泊松-对数正态分布LNRE(大量罕见事件)模型,预测地壳中至少存在1958种砷矿物,其中263种出现的概率超过95%,其形成主要受“决定性因素”控制;而大部分砷矿物出现概率较小,其中184种出现的概率甚至低于0.1%,形成主要受“偶然性因素”控制。

关键词: 砷; 砷矿物; 矿物演化; 矿物生态学; 矿物多样性

中图分类号: P571.1 文章编号: 1007-2802(2024)02-0418-10 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240012

A preliminary study on the evolution and ecology of arsenic minerals

TANG Ming-hao¹, TENG hui¹, LU Xian-cai², WANG Ru-cheng², ZHU Xiang-yu^{1*}

1. School of Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

Abstract: Minerals serve as recorders of planetary evolution. A series of significant geological events in the evolution process of the earth were confirmed based on researches of relevant information recorded in minerals. Arsenic is one of the most toxic elements to life, functioning as a sensitive indicator of evolutionary processes of the geochemical environment. Over 760 distinct arsenic minerals have been identified up to date. Based on concepts of "mineral evolution" and "mineral ecology," in this study, we have investigated the diversity and deep-time evolutionary process of arsenic minerals. The results reveal that the diversity of arsenic minerals has expanded episodically with the evolution of geological history. Notably, the growth stage of arsenic minerals is corresponded with stages of supercontinent collisions and the great oxygenation events (GOE). This phenomenon is mainly attributed to the migration and transformation of arsenic facilitated by the enhancement of active hydrothermal and weathering processes during the supercontinent collision periods and the transformation of arsenic from reduced state to oxidized state with relatively strong capabilities of mineralization and migration during the GOE period. Furthermore, by utilizing data of the locations and distributions of arsenic minerals, based on the Poisson Lognormal distribution LNRE (Large number of Rare Events) model, it is predicted that there are at least 1958 kinds of arsenic minerals within the Earth's crust. Among these, the probability of occurrence for 263 kinds of arsenic minerals is over 95%, indicating that their formations were mainly controlled by deterministic factors. Conversely, the probability of occurrence for most of arsenic minerals is relatively low, especially, that of 184 kinds of arsenic

收稿编号: 2023-182, 2023-8-6 收到, 2023-9-1 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42272039, 41830859, 41972041); 国家重点研发计划项目(2019YFC1804402)

第一作者简介: 唐鸣昊(1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 生物矿化. E-mail: 2021231017@tju.edu.cn.

*通信作者简介: 朱翔宇(1989—), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 矿物结晶热动力学. E-mail: Xiangyu.zhu@tju.edu.cn.

引用此文:

唐鸣昊, 滕辉, 陆现彩, 王汝成, 朱翔宇. 2024. 砷矿物演化与矿物生态初探. 矿物岩石地球化学通报, 43(2): 418–427. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240012

Tang M H, Teng H, Lu X C, Wang R C, Zhu X Y. 2024. A preliminary study on the evolution and ecology of arsenic minerals. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 43(2): 418–427. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240012

minerals is even lower than 0.1%, suggesting that their formations were mainly controlled by contingent factors.

Key words: arsenic; arsenic mineral; mineral evolution; mineral ecology; mineral diversity

0 引言

行星的诞生及演化是宇宙约138亿年演化历史的重要一环,组成行星的矿物随着行星的演化而不断变化,其多样性可反映行星物理化学特征的演变(Hazen et al., 2008)。尽管前人已经意识到目前观察到的矿物种类多样性与地质历史时期不尽相同,但直到2008年Hazen等(2008)才提出了“矿物演化”这一概念,他们指出,目前地球上能够观察到的矿物及其多样性是在地球形成及演化历史进程中一系列物理、化学以及生物作用参与下不断形成的,并会随着地球环境的改变进一步演化。矿物中包含的各种信息(如主微量元素、价态、同位素特征、矿物结构和晶形、包裹体以及其它特殊性质等)为人们研究行星的演化提供了重要的信息来源。将矿物的个性、特征及多样性冠以时间的框架去研究有利于科学家们揭开地球乃至其它星体的演变奥秘(Hazen et al., 2011; Hazen and Morrison, 2020; Prabhu et al., 2021)。

不同于传统矿物学和地球化学以科学问题为驱动的研究范式,矿物演化研究采用大数据驱动研究范式,需要整合目前已有的矿物数据库,建立适用于矿物演化研究的新数据库,同时辅以先进数据分析与可视化技术手段,从而在相互关联的矿物数据中挖掘出过去未曾注意过的知识(Hazen, 2014)。如针对辉钼矿中氧化还原敏感元素铼(Re)的含量以及锰矿物价态信息的深时变化研究,初步揭示了大气氧含量上升以后大陆氧逸度总体发生变化的时间明显滞后,滞后时间和地壳深度密切相关(Golden et al., 2013; Hummer et al., 2022); Liu等(2017)整合并分析了时间维度下高温矿物的分布以及全球火成岩微量元素含量的变化特征,揭示了罗迪尼亚超级大陆独特的构造活动特征。由此可见,矿物演化的研究依赖于全面可靠的矿物数据库。目前可以利用的矿物数据库主要包括:①国际矿物学学会矿物数据库(IMA Database of Mineral Properties; <https://rruff.info/ima>),包含了所有经国际矿物协会批准认可的矿物类型;②Mindat数据库(<https://zh.mindat.org>),记录了包括世界各地以及其它行星和陨石上近30万个矿物产地和近100万张矿物照片(Prabhu et al., 2021);③RRUFF数据库(<http://rruff.info>),包含了各类矿物的晶体结构、化学成分、拉曼光谱、X射线衍射数据等(Hazen et al., 2019b);④Web

mineral数据库(<https://webmineral.com>),包含了4714个矿物的详细描述及相关图片(2012年5月9日后停止更新)。目前正在整合和初步建设完成的数据库包括矿物演化数据库MED(Mineral Evolution Database; <https://rruff.info/Evolution>)、矿物性质数据库MPD(The Mineral properties Database; <https://odr.io/MPD>)、矿物演化系统数据库ESMD(Evolutionary System of Mineralogy Database; <https://odr.io/esmd>)和行星生物化学数据库PSB(Planetary Systems Biochemistry; <https://odr.io/psb>)。

在众多的矿物信息中,矿物的多样性与分布特征是反映地质构造条件以及地球化学条件的有力指标(Hazen et al., 2011)。例如,前人对汞、铍、锂等矿物多样性及其分布特征随时间变化的系统研究,反映出矿物的大规模出现与超大陆碰撞事件在时空上存在相关性(Hazen et al., 2012, 2013, 2014; Grew and Hazen, 2014; Grew et al., 2019)。除此以外, Hazen等(2015a)更进一步的探讨了影响矿物多样性的因素,同时定量地描述了矿物演化过程中决定性因素与偶然性因素对矿物多样性的影响,在该过程中应用到的大量罕见事件(LNRE, Large Number of Rare Events)统计学模型则促进与催生出了“矿物生态学”相关领域的研究与发展。该领域旨在研究各类矿物的多样性特征及它们的空间分布格局(Hazen et al., 2015a; Hystad et al., 2019b),为矿物多样性预测(即对如今尚未被发现矿物的预测)等相关问题的研究带来了新的机遇(Hazen et al., 2016, 2017)。此外,矿物多样性的演化特征往往是其它深时演化信息的载体(Golden et al., 2013; Liu et al., 2017; Hummer et al., 2022),因而矿物多样性特征及其演化过程的研究是矿化演化最重要与最基础的环节。近期, Hazen(2019)还致力于在IMA矿物分类的基础上推动基于矿物共生模式在时间维度上的划分方案,该方案将传统意义上的矿物分类扩展至不同共生模式的“自然种”(nature kinds),旨在减少分类过程中人为意志的干扰而保留更多能够响应地球深时演变过程的矿物信息。总而言之,合理开发利用矿物的这些信息并以此去揭示地球乃至其它行星的演化历史构成了矿物演化研究的核心。

“矿物生态学”作为矿物深时演化的最终结果,是对“矿物演化”的重要补充,目前主要集中对矿物种类及其产出地数量关系进行研究。Hystad等(2015b)基

于2014年的矿物/地点数据(135 415个产地中的4831种矿物),通过对比不同的LNRE模型,发现逆高斯-泊松分布(inverse Gauss-Poisson distribution, GIGP) LNRE模型与矿物的频率分布拟合度最高,并估计地壳中至少存在6394种矿物。Hystad等(2019a)进一步引入了贝叶斯方法以提高对地壳中矿物种类数的预测,并在该方法的基础上引入了更多LNRE函数模型,相比于先前采用的模型在拟合时只考虑到了频率数小于或等于11的频谱(Hystad et al., 2015b),这些模型可以与矿物的所有频谱进行拟合。通过综合对比多种LNRE模型后发现泊松-对数正态分布LNRE模型与现有的矿物频率分布拟合程度最高,从而将地壳上存在矿物种类数估算量修正为9308种(Hystad et al., 2019b)。此外, LNRE模型也被应用于各元素矿物及其子集“缺失矿物”的预测上,如Liu等(2018)采用fZM (finite Zipf-Mandelbrot) LNRE模型拟合钒矿物及其子集的频率分布并分别预测了它们的缺失矿物种类数; Hazen等(2016, 2017)则采用了GIGP LNRE模型对碳、钴等元素的缺失矿物种类数做出了预测。

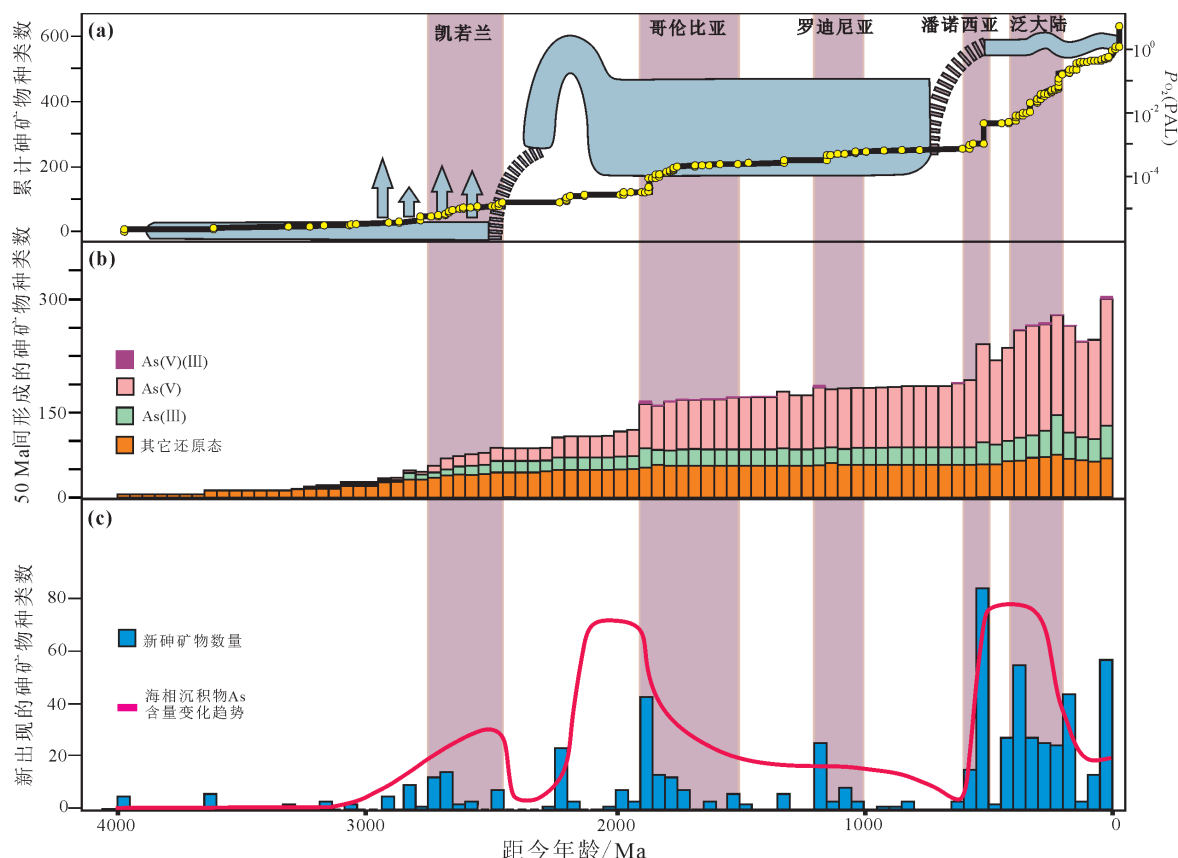
砷(As)是一种微量元素,在地壳中的丰度较低($<1.8 \times 10^{-6}$) (Bhattacharya et al., 2002),然而截至2023年7月已经有超过760种砷矿物被发现(<https://rruff.info/ima>),这种反差在很大程度上是由于砷的矿化对地质环境变化有着灵敏的响应(Majzlan et al., 2014)。同时, As有强烈的生物毒性,自20世纪八九十年代以来,地下水以及土壤中的砷污染一直是全球学者关注的焦点。实际上自然界发生砷污染的本质是砷矿物发生演变的结果,该过程通常伴随着原生砷矿物的氧化溶解,砷的释放以及次生砷矿物的形成(Smedley et al., 2002),因此研究环境中砷矿物多样性的演化及其分布规律对于推进全球砷污染问题的研究也具有一定意义。本文从砷矿物多样性入手,基于MED数据库,对砷矿物的多样性深时演变特征及其制约因素进行了初步分析;同时根据砷矿物种类数和其出产地关系的分析,对最可能发现新砷矿物的地点以及目前地壳中可能存在的砷矿物种类数进行预测,定量分析了偶然性因素与决定性因素在砷矿物演化过程中起到的作用,并以此展示矿物演化领域目前尚存在的问题,对以后的发展方向进行了初步预测。

1 研究方法

本文所涉及到的砷矿物的年龄及产地等信息均在MED数据库中下载获取,剔除产地和年龄数据不全的矿物及人工合成矿物后,最终得到690种砷矿物的年龄与产地信息。

砷矿物的多样性深时演变曲线主要以3种图形呈现(Grew and Hazen, 2014; Grew et al., 2019):图1a为砷矿物的矿物多样性累积曲线图,依据砷矿物各自记录的最大年龄与对应时期砷矿物的累积种类数绘制,反映了在相应地质年代下砷矿物的累积种类数;图1b是每50 Ma内能够形成的砷矿物种类数的预测,是基于这些砷矿物被记录的最大年龄、最小年龄及在这一时间段内出现的频率数绘制而成;图1c展示了相应的地质历史区间内,每50 Ma出现的新砷矿物种类数。

地壳中砷矿物种类数的预测主要利用LNRE模型。LNRE模型最初被应用于诸如一本书中词汇概率分布特征的研究(Baayen, 2001; Evert and Baroni, 2007)。在一本书中通常有几个单词和短语出现频率很高(如“a”和“the”),但大多数单词和短语却仅仅出现过一两次,属于罕见事件。在这种情况下, LNRE模型可以帮助科学家们利用有限的样本空间去估计总体中各个词汇类型的概率分布特征,同时推断出更大样本空间乃至总体的词汇类型总数(Evert and Baroni, 2007)。将矿物种类类比为词汇类型,矿物产地总数量($1 \times$ 产地数为1的矿物种类数 $+2 \times$ 产地数为2的矿物种类数 $+\dots$)视为样本的词数即样本空间,可以发现矿物的频率分布特征与语言学中词汇概率分布特征类似,即少数矿物在地壳中占据主导地位,其分布十分广泛。据mindat.org数据库的记录,约有100多种矿物其产地数量超过1000,相反,大多数矿物种类都很稀有,仅出现过少数几次,超过半数的矿物种类产地数量不超过5个,34%的矿物种类仅出现过1次(Hystad et al., 2015a; Hazen et al., 2016)。设 S 为地壳中砷矿物的种类数, N 为砷矿物总产地数,以某类矿物的产出地点数 m 对这 S 种矿物进行分类, $V_m(N)$ 为在 N 中出现次数为 m 的矿物种类数,那么 $V_1(N)$, $V_2(N)$,即为矿物的观测频谱。Hystad等(2015b)证明了矿物观测频谱符合LNRE模型,随着 m 的增加 $V_m(N)$ 呈断层式下降;Hystad等(2019a)在贝叶斯统计学的基础上进一步证明了矿物的频率分布与泊松-对数正态分布的拟合程度最高。因此,本文使用Hystad等(2019a)提供的方法,在贝叶斯统计学的基础上对待估参数 S 进行估计。与经典统计学方法将参数看作是定值不同的是,贝叶斯统计学方法中的参数都有其概率分布,而对其估计都是基于它们的后验分布进行的。此处采用泊松-对数正态分布[包含多余参量 $\theta(\mu, \sigma)$],同时在使用 S 与 θ 参照先验的基础上便可构建出 S 与 θ 的联合后验分布,使用马尔可夫链蒙特卡洛的方法模拟从其后验分布函数中抽取样品,从而直接获得对 S 与 θ 的估计和推断(Hystad et al., 2019a)。 S 种砷矿物在地壳中出现概率的计算方法如下:



(a)黄色点线代表砷矿物种类数累计曲线,蓝色模块代表大气中氧气含量的变化趋势,箭头表明可能存在区域性氧气含量的上升; P_{O_2} (PAL)代表过去大气中氧气含量水平与现今大气氧含量水平(PAL)的比值(Lyons et al., 2014);(b)基于现有砷矿物年龄及产地数据得到的每50 Ma期间地质环境中可孕育出的砷矿物种类数的估计值,其中“其它还原态”主要包括零价与负价态的砷矿物;(c)每50 Ma期间新出现的砷矿物种类数;品红色曲线为海相沉积物中砷含量(As/Fe值)随时间的变化趋势(Chi Fur et al., 2015);淡紫色长方形对应5个超大陆的碰撞时期(Hazen, 2014)

图1 砷矿物种类数的深时演变图

Fig.1 Variations of arsenic mineral diversities in the past 4 billion years

利用函数 $g(\pi) = \frac{f(\pi)}{\pi}$ (为对数正态分布)构造

出结构类型分布函数, $G(\rho) = \int_{\rho}^1 g(\pi) d\pi$,代表总体S中

出现概率大于等于 ρ 的矿物种数(Baayen, 2001)。用

牛顿-拉夫逊方法解出方程 $G(\rho_k) = k$ 得到 $\rho_k, k=1, 2, \dots, S$ 。

通过解积分公式 $\pi_1 = \int_{\rho_1}^1 \pi g(\pi) d\pi$ 与 $\pi_k = \int_{\rho_k}^{\rho_{k-1}} \pi g(\pi) d\pi$ 便能求出总体S中第K种砷矿物出现的概率为 $\pi_k, k=1, 2, \dots, S$ (Hystad et al., 2017),进而利用二项分布计算出这些矿物在N个随机矿物-地点对中至少出现1次的概率。其中所有的计算均在R中完成和实现,详细的方法和代码可参考Hystad等(2019a)的方法。

2 结果与讨论

2.1 砷矿物演化

根据砷矿物多样性深时演变曲线(图1)和Hazen

等(2008)所划分的地球矿物演化的10个阶段以及砷的地球化学行为,推测砷矿物的演化主要分为以下几个阶段:

(1)约3800 Ma,地球演化早期(冥古宙时期),由于受到陨石的撞击以及广泛的火山作用,局部地区的热液循环系统发育,这有利于高溶解度和高挥发性的砷从围岩中活化及富集,导致当时地球表面可能比现在更加富集砷(Oremland et al., 2009)。结合地球早期为厌氧环境,预测早期地球存在至少13种还原态的原生砷矿物,其中包含最常见的自然砷(As)、毒砂($FeAsS$)、雌黄(As_2S_3)和雄黄(AsS)以及含铜、铁、镍等金属离子的砷化物与硫代砷化物。这些矿物主要通过热液蚀变、低温变质和火山气孔处的蒸发结晶作用形成(Hazen, 2013)。

(2)约3800~3000 Ma,最原始生命出现,它们一方面可以通过自身新陈代谢改变地球环境,从而间接改变矿物多样性。如产氧光合细菌,开始释放氧气到原始地球环境中,通过与还原性物质反应逐步改变早期

地球的还原环境,并促使局部地区出现氧化态砷矿物。如As(V)矿物Segnitite[$\text{PbFe}_3\text{AsO}_4(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$], 砷铜铅矿[$\text{PbCuAsO}_4(\text{OH})$], 铬砷铅铜矿[$\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})$]和砷铅矿[$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$]的最老年龄都超出3200 Ma(<https://rruff.info/ima>)。另一方面,生物可以直接代谢砷,促使砷的形式发生改变,进而控制砷矿物的形成。如部分微生物能够通过特定的代谢途径氧化和还原砷,为其自身提供能量或是降低砷的生物毒性,从而控制环境中As(V)/As(III)之间的相互转化(Croal et al., 2004; Amend et al., 2014),影响砷矿物的形成;再如细菌*Desulfotomaculum auripigmentum*可以同时还原As(V)和S(VI)为As(III)和S(-II),从而诱导雌黄(As_2S_3)的形成(Newman et al., 1997);许多铁的氧化菌在酸性与高温条件下能够诱导臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的形成(Ehrlich et al., 2021)。

(3)约3000~2500 Ma,板块运动启动,砷的地球化学循环进一步增强,使得砷能够发生更为复杂与广泛的迁移,有利于砷的选择和富集,同时也增加了砷与其他元素“相遇”并成矿的机会,从而促进砷矿物种类的增加(图1)。具体来说,砷矿物多样性增长最快的时期与地质历史时期5个超级大陆发生碰撞的时期相吻合(凯若兰超大陆:2800~2500 Ma;哥伦比亚超大陆:1900~1700 Ma;罗迪尼亚超大陆:1200~1000 Ma;潘诺西亚超大陆:600~500 Ma;泛大陆:430~250 Ma)(Hazen et al., 2014)。前人对汞、铜、铍、硼、锂、碳及锰等元素构成矿物的多样性随时间的演化研究也都发现类似的规律(Hazen et al., 2012, 2014, 2019a; Golden et al., 2013; Grew and Hazen, 2014; Grew, 2017; Grew et al., 2019; Hummer et al., 2022)。这是因为在超大陆的形成过程中,活动大陆边缘广泛的岩浆、热液以及俯冲活动创造出了更加多元与复杂的压力-温度环境,所以导致了矿物多样性的激增(Hummer et al., 2022)。但是,相较于其它超大陆碰撞期,罗迪尼亚超大陆碰撞时期砷矿物多样性的增长并不明显(图1a)。一是因为罗迪尼亚超大陆相关的碰撞带所形成的造山带发生了强烈的风化和变质作用,导致其上部地壳以及中部地壳的地质记录没有被很好的保存下来(Goldfarb et al., 2001)。二是因为罗迪尼亚超大陆碰撞期活动大陆板块边缘地热活动较弱(Liu et al., 2017),同时造山运动近乎停止(Tang et al., 2021),因而削弱了砷在各地质环境下发生迁移、富集与成矿的能力。类似地,休伦冰期(2490~2100 Ma)与成冰期(850~580 Ma)海相沉积物中砷的含量出现最低值(图1c),表明砷地球化学循环近乎停止(Chi Fru et al., 2015)。这两段时期内也几

乎没有新的砷矿物形成。

(4)约2500~500 Ma,大氧化事件之后,氧气含量的增加极大地改变了表生地球化学环境,变价元素开始以一种或多种形式的氧化态出现在表生矿物中,导致矿物多样性的迅速增长(Hazen et al., 2008; Sverjensky and Lee, 2010)。如图1所示,新砷矿物两次集中形成的时间基本和两次大氧化事件对应(略微滞后)。具体过程可能为:①还原态的原生砷矿物如毒砂(FeAsS)、斜方砷铁矿(FeAs_2)等暴露在氧化环境中时,易被氧化分解,释放出砷。砷由稳定的矿物相转变为以亚砷酸盐[As(III)]或砷酸盐[As(V)]为主的离子态,进入水体并被重新吸附在矿物表面或形成新的次生砷矿物。这些次生砷矿物主要是一些砷的含氧盐矿物,包括Fe-As(V)- H_2O 、Ca(K, Ba, Na)-Fe(III)-As(V)- H_2O 、Fe(III)-As-S(VI)- H_2O 、Ca, Mg-As(V)- H_2O 、 $\text{Pb} \pm \text{Fe(III)-As(V)} \pm \text{S(VI)-H}_2\text{O}$ 、As(III)-O等类型的砷矿物(Drahota and Filippi, 2009)。②除了通过表生作用形成外,砷的含氧盐矿物也能通过岩浆分异与变质作用等形成。如岩浆分异末期富砷的高温流体可与同期形成的磷钇矿等磷酸盐矿物相互作用形成磷酸盐-砷酸盐固溶体序列,较高氧逸度下,As(V)甚至可以进入硅酸盐矿物中(Vergasova et al., 2004);含锰的沉积型矿床如美国富兰克林-斯特林山以及瑞士韦姆兰地区出产的锰矿床,在变质峰期后富砷变质流体的改造下可形成种类丰富的锰砷酸盐、锰亚砷酸盐以及锰As(III)(V)矿物(Jonsson and Broman, 2002; Majzlan et al., 2014);③富砷含氧热液在近地表对围岩矿化蚀变以及含砷煤层燃烧等过程也是不可忽视的砷的含氧盐矿物成矿模式(Majzlan et al., 2014)。在这些砷的含氧盐矿物中砷酸盐矿物最为重要,可占有砷矿物的60%以上,亚砷酸盐以及砷的简单氧化物(As_2O_3)等约占8%(Majzlan et al., 2014; Chi Fru et al., 2019)。砷酸盐矿物之所以能够成为砷矿物种类多样性的主要贡献者,与砷酸根独特的地球化学性质有直接的关系。砷酸根在水溶液中以 H_3AsO_4 、 H_2AsO_4^- 、 HASO_4^{2-} 或 AsO_4^{3-} 的形式存在(Smedley and Kinniburgh, 2002)。 $(\text{AsO}_4)^{3-}$ 四面体可以与过渡金属阳离子、Pb(II)等2价金属阳离子以及 OH^- 、 Cl^- 等阴离子相结合,这种多元的键合模式倾向于创造相对开放的结构,允许广泛的阴、阳离子,络合物基团以及水分子的相互替代(O'Day, 2006),因此形成了种类繁多的砷酸盐矿物。

(5)约500 Ma,伴随着寒武纪生命大爆发,生物多样性急速增加,植物通过根系系统、微生物通过胞外聚合物及代谢产物等与岩石圈发生相互作用,促进土壤形成,以前所未有的速度改变着地球环境,造成矿物种

类的爆发性增长。该时期同时还发生的潘诺西亚超大陆的形成及第二次大氧化事件,推测这些因素共同引起了地质历史期间规模最大的一次新砷矿物的产生(图1; Hazen and Morrison, 2022)。典型的土壤淋滤环境下形成的砷矿物包括Arsenogorceixite $[\text{BaAl}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6]$ 、Arsenogoyazit $[\text{SrAl}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6]$ 、绿砷钡铁矿 $[\text{BaFe}_3^{3+}(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6]$ 等;可能由生物埋藏石化过程(如木化石)形成的砷矿物有Ambrinoite $\{[\text{K}, (\text{NH}_4)]_2(\text{As}, \text{Sb})_6(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ 、Borisenkoite $\{\text{Cu}_3[(\text{V}, \text{As})\text{O}_4]_2\}$ 、红硫锑钠矿 $[\text{Na}_2(\text{Sb}, \text{As})_8\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 等(Hazen and Morrison, 2022)。

总体来说,地质事件和生命活动虽会对地球环境进行改造和创新,增加矿物的多样性。但也要认识到地质事件本身所导致的“保存偏差”也会一定程度影响矿物多样性。例如,超大陆碰撞旋回期间,形成于碰撞阶段的矿床相较于俯冲汇聚以及裂解两个阶段更易于保存(Cawood and Hawkesworth, 2015)。这种由于地质因素造成的记录不完善和偏差进一步加强了矿物多样性在超大陆碰撞期间呈幕式增长的现象。除了地壳对矿物存在“保存偏差”以外,部分矿物在演化过程中“绝迹”也会对矿物多样性的观测结果造成一定的影响。这些矿物往往形成于火山气孔以及热泉等蒸发环境下,或是一些在表生环境下形成的次生矿物,它们相对缺乏稳定性而难以被长时间保存下来。例如,前寒武时期很难发现硼、汞以及锂等元素的蒸发盐类矿物,相反,与这些矿物相关的记录都主要集中在显生宙时期(Grew et al., 2011, 2019; Hazen et al., 2012; Grew and Hazen, 2014; Grew, 2017)。不仅如此,形成时间较老的矿物在后续过程中会随着地球化学环境的变化以及地质活动等因素而发生改造或丢失。如随着地球大气中氧气含量不断升高,地壳变得更有利于氧

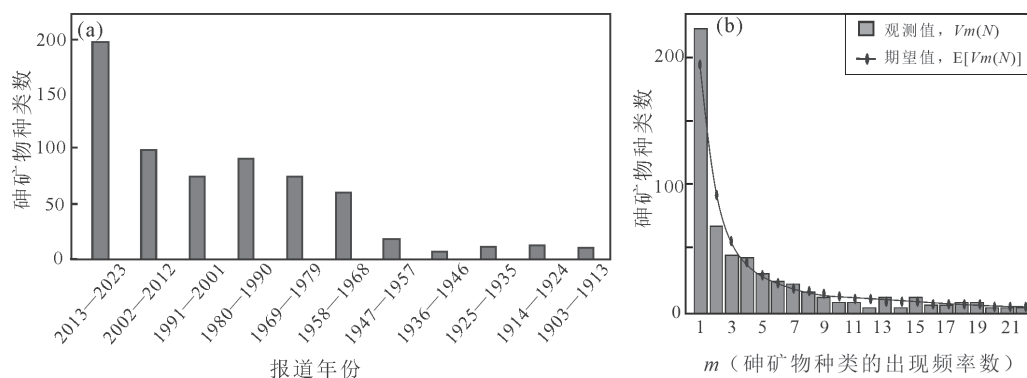
化态矿物的保存,形成时间更老的还原态矿物则难以保存(Hummer et al., 2022; Moore et al., 2022)。因此,砷矿物多样性在显生宙时期相对较高(图1c)的原因不仅与年龄较大的砷矿物在壳幔相互作用的过程中逐渐丢失相关,还与砷矿物易被氧化、易发生溶解的性质有关。综上所述,形成时间相对较早矿物的消失甚至“绝迹”会夸大矿物多样性所表现出的长期增长的趋势(Mills and Christy, 2019)。除此以外,矿物的颜色、光泽、结晶程度以及是否具有经济价值等也会直接影响人们对矿物的发现与记录(Hazen et al., 2015b)。

2.2 砷矿物生态学

2.2.1 砷矿物的产出特点

砷矿物首次发现年代统计分析结果表明,1958年以前,平均每年发现的新砷矿物数为1.24种,1958—2012年,随着X射线衍射仪及微区矿物学鉴定手段的普及,平均每年发现的新砷矿物数增至6.75种;最近10年,随着矿物生态学的提出及从事矿物学研究人员的不断增加,平均每年发现的新砷矿物数激增增至19.9种(图2a)。

现有砷矿物种类及其赋存地点的分析表明,仅在1个地点发现的砷矿物种类数有223种,仅在2个地点发现的砷矿物种类数有67种,在10个以下地点发现的砷矿物种类约占67%。这些特征表明砷矿物的分布特征符合LNRE模型(图2b)。进一步分析发现,除少量常见砷矿物的分布范围比较广泛外,大量罕见的砷矿物都集中产出在特定地点。这些地点除了富含砷矿物外,还兼具矿物元素成分复杂,矿物多样性高的特点。它们往往位于地热活动较为活跃的地点,如造山带、俯冲带等,伴随着后期地质流体的交代及氧化还原作用,具有高度复杂的化学环境与成矿条件(Raber and Roth, 2018; Pekov et al., 2020)。例如,俄罗斯托尔巴奇克火山地区(Mindat ID 20412)不仅化学环境复杂,还具备高温、低压、高氧逸度、渐变的化学梯度等以火



计算与统计数据来源于MED数据库(<https://rruff.info/ima>)

图2 (a)近100年间每10年报道的新砷矿物种类数;(b)砷矿物的频率分布图

Fig.2 (a) New arsenic minerals that reported per decade in the last 100 years;(b)The frequency distribution of arsenic minerals

山气孔环境为代表的独特成矿条件,使得该地产出了37种元素的228种独立矿物,其中56种砷矿物为砷酸盐矿物,有47种在此地首次被发现并报道。这些砷酸盐矿物比较独特,形成于高温环境而不含羟基,同时以含Cu、Mg、Al、Fe、Ti、Zn、Ca、Na、K等金属阳离子为特征(Pekov et al., 2020)。此外,该地还发现有长石族新砷矿物(Filatovite)[K(Al,Zn)₂(As,Si)₂O₈],其中As替换Si进入了硅酸盐矿物,此类现象十分罕见,仅能在具有较高氧逸度条件下的特殊成矿环境下发生(Vergasova et al., 2004)。再如,瑞士的Lengenbach采石场(Mindat ID 3207),截止2023年7月,共发现41种元素形成的172种独立矿物,其中包括砷矿物74种。该区域成矿前期存在稀有元素Tl的富集(Raber and Roth, 2018),使得该区产出34种Tl矿物,包括30种砷矿物,其中24种在该地第一次被发现。综上所述,富砷矿物产地的形成一方面受到基本的岩浆、热液事件的控制,同时也兼具独特的成矿过程与成矿环境。基于此,从矿物生态学的角度出发,本文预测了较易发现新砷矿物的地点,并根据近20年发现的新砷矿物种类数和总发现的新砷矿物种类数的比值对每个地点发现新砷矿物的可能性进行了排名(表1,比值越大排名越靠前),这些地点具备以下两个特点:①总砷矿物种类比较多,表明此地富砷,符合砷矿物的基本成矿条件且具有一定的复杂程度;②近20年发现新砷矿物种类比较多,代表此地具有一定特殊性,比如富集某种稀有元素或是成矿条件较为特殊,具有良好的发现新砷矿物的潜力。

2.2.2 砷矿物种类数预测 同其他复杂系统类似(Hazen et al., 2015a; Hazen, 2017),矿物多样性演化的本质是在满足物理化学规则的条件下,多元的地质环境选择并富集不同的元素,使得它们能够组合形成不同的矿物(Hazen and Eldredge, 2010),该过程同时受到大概率事件(必然性因素)和随机事件(偶然性因素)的共同影响(Grew and Hazen, 2014; Hazen et al., 2015a, 2015b; Hystad et al., 2015a)。例如,在岩浆作用或热液活动的过程中,一些富集程度较高且亲和性较强的元素大概率会优先结合并形成满足相关物理化学规律的矿物,这些矿物往往是分布十分广泛的造岩矿物;另一方面,一些随机事件可能会促使成矿元素与一些稀有元素相遇并在特定的地球化学条件下结晶,在这样的情况下形成的矿物往往是分布在特定区域的稀有矿物(Hystad et al., 2015a)。

砷矿物的多样性同样也受到这两种因素的共同影响,如毒砂、含铁砷黝铜矿[Cu₆(Cu₄Fe₂)As₄S₁₃]、砷铅矿等矿物的产出十分广泛(产地数>1000, <https://rruff.info/ima>),这是因为S与As、Fe、Cu、Pb等元素具有较高的亲和性,且这些元素在常见成矿流体中较为富集(Hazen et al., 2015a),导致它们相遇并成矿是大概率事件,即这些矿物的形成主要受控于“必然性因素”;也有许多砷矿物出现概率较低,仅分布于特定矿点,它们多形成于理化条件特殊的成矿环境(详见2.2.1节),且只有当这些矿物“足够幸运”的在地质历史中被保存下来才有可能被人们发现记录,此类事件

表 1 可能发现新的砷矿物的地点及其相关特性汇总

Table 1 Summary of localities where new arsenic minerals may be found and their relevant properties						
发现新砷矿物可能性排名	地点名称 (Mindat编号)	总砷矿物数	已发现新砷矿物数	近20年发现的新砷矿物数	成矿环境	备注
1	智利Torrecillas矿区 (190910)	38	18	18	已发现29种元素形成的78种独立矿物	富氯、镁砷矿物
2	俄罗斯托尔巴奇克火山(20412)	56	47	43	氧化环境下火山气孔处的升华、交代变质作用以及氧气参与下的次生风化;已发现37种元素形成的228种独立矿物	编号251235的子矿点富含砷酸盐矿物
3	捷克Jáchymov地区 (777)	115	19	11	已发现42种元素形成的375种独立矿物	富铜、镍、铀等元素的砷矿物
4	瑞士Lengenbach采石场(3207)	78	46	20	富As、Tl、Cu等元素的变质流体交代作用(Raber and Roth, 2018),已发现41种元素形成的172种独立矿物。	富铊砷矿物
5	法国Cap Garonne矿区(1747)	74	8	3	氧化环境热液交代砂/砾岩层而引起的矿化,已发现38种元素形成的184种独立矿物	富铜、铝砷矿物
6	纳米比亚Tsumeb矿区 (2428)	118	45	7	地质流体交代碳酸盐岩层形成的Cu-Pb-Zn多金属硫化物矿床(Pitiya and Journal, 2021),已发现45种元素形成的342种独立矿物	富铜、铅、锌、铁砷矿物
7	瑞典Långban矿区(3167)	61	30	4	含锰变质流体的高温交代及其分异末期浅层裂隙中的低温蚀变与沉积(Jonsson and Broman, 2002),已发现42种元素形成的316种独立矿物	富锰砷矿物

为小概率事件,这类砷矿物的产生与发现是偶然的。因此,有理由相信在尚未被开采的矿床或地壳深处仍然有大量的砷矿物未被发现(Hazen et al., 2015a)。

利用Hystad等(2019a)提出的基于贝叶斯方法的泊松-对数正态分布LNRE模型,本文预测地球表层中可能存在的砷矿物种类数有1958种(图3a)。进一步利用Hystad等(2017)提供的计算大小为 N (矿物物种-地点对)的随机样本中物种出现概率的方法,可以得到这1958个砷矿物在 $N=35603$ 个随机样本中至少出现1次的概率(图3b)。结果表明,至少有263种砷矿物在地球上出现的概率超过95%,其形成受“决定性因素”控制;大多数砷矿物的出现概率较低,其中有184种砷矿物在地球上出现的概率甚至小于0.1%,其形成主要受“偶然性因素”的影响。

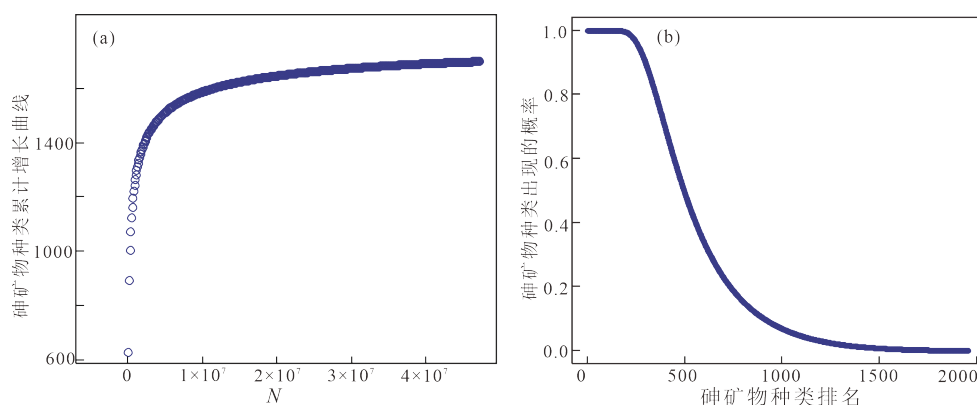
3 结论

(1)目前,已发现的砷矿物有760多种,在地球演化初期这些砷矿物大都不存在,随着地质历史的演进,砷矿物多样性呈现幕式增长特点。大多数砷矿物的形成与超大陆碰撞及大氧化事件相关,这得益于地质事件对表层地球化学环境的创新,增强的热液、风化活动驱动砷大规模地发生迁移,并最终在不同的地球化学环境下发生富集和沉淀。生命活动也间接或直接地影响着砷矿物的创新。其中最为显著的是蓝细菌产氧光合作用对于大气氧含量的调控,促进了砷从成矿模式相对单一且迁移能力较差的还原态向体系开放包容且迁移能力较强的砷酸盐发生转化,从而间接地促进了大部分砷矿物的出现。广泛分布于环境中的砷呼吸细

菌则直接促使砷发生氧化还原状态的转换,还能够引发生物矿化作用,进而控制着砷矿物的转变。需要注意的是,超大陆碰撞期间对矿物的“保存偏差”、矿物自身的稳定性以及人为采样偏差都会不同程度上地造成砷矿物种类数据偏离实际情况,从而对研究结果造成影响。如何定量地描述上述因素带来的影响是未来的研究重点(Morrison et al., 2020)。

(2)砷矿物的分布特点符合LNRE模型,即少数砷矿物分布广泛,而绝大多数砷矿物十分稀有,它们只在少数矿点集中产出,这些矿点除了存在基本的热液事件、富砷以外,还以富集稀有元素或是地球化学环境特殊为特征,预测它们是今后发现新砷矿物最具潜力的矿点。

(3)矿物多样性演化的本质是不同元素在多样的环境下富集并组合形成矿物的过程,该过程同时受到“必然性因素”与“偶然性因素”的影响。在常见的地质环境中富集程度较高且具有亲和性的元素相遇并成矿的可能性大,属于“必然性因素”;与稀有元素相遇或是在特殊环境下产生富集并成矿的可能性则小,属于“偶然性因素”。砷矿物演化过程同样也受到该规律的调控。通过使用对数泊松分布LNRE模型预测得到地壳中至少存在1958种砷矿物,其中大部分砷矿物在地球上的出现概率较小,甚至低于0.1%,代表多数砷矿物的形成具有偶然性。然而,LNRE模型十分依赖于现存数据的完整性以及现有鉴定矿物的手段(Grew et al., 2017),基于LNRE的预测往往低于实际值(Hystad et al., 2015a, 2019a)。开发更为精细的技术手段,提高对矿物种类数预测的准确度是矿物生态学领域将来研究的重点之一。



计算所用数据来源于MED数据库(<https://rruff.info/ima>)

图3 (a)利用泊松-对数分布模型建立起的砷矿物种类数随样本空间(N)大小变化的累计曲线图;(b)样本空间大小 $N=35603$ 时1958种砷矿物在地球表面上至少出现1次的概率及相应的排名

Fig.3 (a) Accumulation curve for the variation of arsenic mineral species versus numbers of sample localities (N) estimated on the basis of the Poisson lognormal LNRE model; (b) The occurrence probabilities that 1958 arsenic mineral species are present at least one time on the surface of the earth at sample localities of $N=35603$

(4)矿物演化的核心在于如何利用矿物在演化过程中记录下的信息去发掘知识,随着矿物学、生物学及其他交叉学科信息的日益丰富与完善,网络分析(network analysis)等先进的信息处理工具的快速发展(Morrison et al., 2017),这种信息“诱导”式发现知识的研究理念势必会让地球科学的发展迎来新的纪元。

作者贡献声明: 唐鸣昊,研究设计、数据分析、撰写论文;朱翔宇,研究设计、论文审阅、校对、统稿;滕辉、陆现彩、王汝成,论文修改。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

致谢: 感谢审稿专家对本文提出的宝贵意见。

参考文献 (References):

- Amend J P, Saltikov C, Lu G S, Hernandez J. 2014. Microbial arsenic metabolism and reaction energetics. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79(1): 391–433
- Baayen R H. 2001. Word frequency distributions. Dordrecht: Springer
- Bhattacharya P, Jacks G, Frisbie S H, Smith E, Naidu R, Sarkar B. 2002. Arsenic in the Environment: A global perspective. In: Sarkar B, ed. *Heavy Metals in The Environment*. Boca Raton: CRC Press
- Cawood P A, Hawkesworth C J. 2015. Temporal relations between mineral deposits and global tectonic cycles. *Geological Society, London, Special Publications*, 393(1): 9–21
- Chi Fru E, Arvestål E, Callac N, El Albani A, Kilias S, Argyraki A, Jakobsson M. 2015. Arsenic stress after the Proterozoic glaciations. *Scientific Reports*, 5(1): 17789
- Chi Fru E, Somogyi A, El Albani A, Medjoubi K, Aubineau J, Robbins L J, Lalonde S V, Konhauser K O. 2019. The rise of oxygen-driven arsenic cycling at ca. 2.48 Ga. *Geology*, 47(3): 243–246
- Croal L R, Gralnick J A, Malasarn D, Newman D K. 2004. The genetics of geochemistry. *Annual Review of Genetics*, 38(1): 175–202
- Drahota P, Filippi M. 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International*, 35(8): 1243–1255
- Ehrlich H, Bailey E, Wysokowski M, Jesionowski T. 2021. Forced Biomineralization: A review. *Biomimetics*, 6(3): 46
- Evert S, Baroni M. 2007. *zipfR*: Word frequency distributions in R. In: Ananiadou S ed. *Proceedings of the 45th Annual Meeting of the ACL on Interactive Poster and Demonstration Sessions*. Prague: Association for Computational Linguistic, 29–32
- Golden J, McMillan M, Downs R T, Hystad G, Goldstein I, Stein H J, Zimmerman A, Sverjensky D A, Armstrong J T, Hazen R M. 2013. Rhenium variations in molybdenite (MoS₂): Evidence for progressive subsurface oxidation. *Earth and Planetary Science Letters*, 366: 1–5
- Goldfarb R J, Groves D I, Gardoll S. 2001. Orogenic gold and geologic time: A global synthesis. *Ore Geology Reviews*, 18(1-2): 1–75
- Grew E S, Bada J L, Hazen R M. 2011. Borate minerals and origin of the RNA world. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 41(4): 307–316
- Grew E S, Hazen R M. 2014. Beryllium mineral evolution. *American Mineralogist*, 99(5-6): 999–1021
- Grew E S. 2017. Boron: from cosmic scarcity to 300 minerals. *Elements*, 13(4): 225–229
- Grew E S, Hystad G, Hazen R M, Krivovichev S V, Gorelova L A. 2017. How many boron minerals occur in Earth's upper crust? *American Mineralogist*, 102(8): 1573–1587
- Grew E S, Hystad G, Toapanta M P C, Eleish A, Ostroverkhova A, Golden J, Hazen R M. 2019. Lithium mineral evolution and ecology: comparison with boron and beryllium. *European Journal of Mineralogy*, 31(4): 755–774
- Hazen R M, Papineau D, Bleeker W, Downs R T, Ferry J M, McCoy T J, Sverjensky D A, Yang H. 2008. Mineral evolution. *American Mineralogist*, 93(11-12): 1693–1720
- Hazen R M, Eldredge N. 2010. Themes and variations in complex systems. *Elements*, 6(1): 43–46
- Hazen R M, Bekker A, Bish D L, Bleeker W, Downs R T, Farquhar J, Ferry J M, Grew E S, Knoll A H, Papineau D, Ralph J P, Sverjensky D A, Valley J W. 2011. Needs and opportunities in mineral evolution research. *American Mineralogist*, 96(7): 953–963
- Hazen R M, Golden J, Downs R T, Hystad G, Grew E S, Azzolini D, Sverjensky D A. 2012. Mercury (Hg) mineral evolution: A mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere. *American Mineralogist*, 97(7): 1013–1042
- Hazen R M. 2013. Paleomineralogy of the Hadean Eon: A preliminary species list. *American Journal of Science*, 313(9): 807–843
- Hazen R M, Sverjensky D A, Azzolini D, Bish D L, Elmore S C, Hinnov L, Milliken R E. 2013. Clay mineral evolution. *American Mineralogist*, 98(11-12): 2007–2029
- Hazen R M. 2014. Data-driven abductive discovery in mineralogy. *American Mineralogist*, 99(11-12): 2165–2170
- Hazen R M, Liu X M, Downs R T, Golden J, Pires A J, Grew E S, Hystad G, Estrada C, Sverjensky D A. 2014. Mineral evolution: Episodic metallogenesis, the supercontinent cycle, and the coevolving geosphere and biosphere. In: Kelley K D, Golden H C, eds. *Building Exploration Capability for the 21st Century*. Littleton: Society of Economic Geologists
- Hazen R M, Grew E S, Downs R T, Golden J, Hystad G. 2015a. Mineral ecology: Chance and necessity in the mineral diversity of terrestrial planets. *The Canadian Mineralogist*, 53(2): 295–324
- Hazen R M, Hystad G, Downs R T, Golden J J, Pires A J, Grew E S. 2015b. Earth's "missing" minerals. *American Mineralogist*, 100(10): 2344–2347
- Hazen R M, Hummer D R, Hystad G, Downs R T, Golden J J. 2016. Carbon mineral ecology: Predicting the undiscovered minerals of carbon. *American Mineralogist*, 101(4): 889–906
- Hazen R M. 2017. Chance, necessity and the origins of life: A physical sciences perspective. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375(2109): 20160353
- Hazen R M, Hystad G, Golden J J, Hummer D R, Liu C, Downs R T, Morrison S M, Ralph J, Grew E S. 2017. Cobalt mineral ecology. *American Mineralogist*, 102(1): 108–116
- Hazen R M. 2019. An evolutionary system of mineralogy: Proposal for a classification of planetary materials based on natural kind clustering. *American Mineralogist*, 104(6): 810–816
- Hazen R M, Bromberg Y, Downs R T, Eleish A, Falkowski P G, Fox P, Giovannelli D, Hummer D R, Hystad G, Golden J J, Knoll A H, Li C, Liu

- C, Moore E K, Morrison S M, Muscente A D, Prabhu A, Ralph J, Rucker M Y, Runyon S E, Warden L A, Zhong H. 2019a. Deep carbon through deep time: Data-driven insights. In: Orcutt B N, Daniel I, Dasgupta R, eds. *Deep Carbon: Past to Present*. Cambridge: Cambridge University Press, 620–652
- Hazen R M, Downs R T, Eleish A, Fox P, Gagné O C, Golden J J, Grew E S, Hummer D R, Hystad G, Krivovichev S V, Li C, Liu C, Ma X, Morrison S M, Pan F, Pires A J, Prabhu A, Ralph J, Runyon S E, Zhong H. 2019b. Data-Driven discovery in mineralogy: Recent advances in data resources, analysis, and visualization. *Engineering*, 5(3): 397–405
- Hazen R M, Morrison S M. 2020. An evolutionary system of mineralogy. Part I: Stellar mineralogy (>13 to 4.6 Ga). *American Mineralogist*, 105(5): 627–651
- Hazen R M, Morrison S M. 2022. On the paragenetic modes of minerals: A mineral evolution perspective. *American Mineralogist*, 107(7): 1262–1287
- Hummer D R, Golden J J, Hystad G, Downs R T, Eleish A, Liu C, Ralph J, Morrison S M, Meyer M B, Hazen R M. 2022. Evidence for the oxidation of Earth's crust from the evolution of manganese minerals. *Nature Communications*, 13(1): 960
- Hystad G, Downs R T, Grew E S, Hazen R M. 2015a. Statistical analysis of mineral diversity and distribution: Earth's mineralogy is unique. *Earth and Planetary Science Letters*, 426: 154–157
- Hystad G, Downs R T, Hazen R M. 2015b. Mineral species frequency distribution conforms to a large number of rare events model: prediction of earth's missing minerals. *Mathematical Geosciences*, 47(6): 647–661
- Hystad G, Downs R T, Hazen R M, Golden J J. 2017. Relative abundances of mineral species: a statistical measure to characterize earth-like planets based on earth's mineralogy. *Mathematical Geosciences*, 49(2): 179–194
- Hystad G, Eleish A, Hazen R M, Morrison S M, Downs R T. 2019a. Bayesian estimation of earth's undiscovered mineralogical diversity using non-informative priors. *Mathematical Geosciences*, 51(4): 401–417
- Hystad G, Morrison S M, Hazen R M. 2019b. Statistical analysis of mineral evolution and mineral ecology: The current state and a vision for the future. *Applied Computing and Geosciences*, 1: 100005
- Jonsson E, Broman C. 2002. Fluid inclusions in late-stage Pb-Mn-As-Sb mineral assemblages in the Langban Deposit, Bergslagen, Sweden. *The Canadian Mineralogist*, 40(1): 47–65
- Liu C, Knoll A H, Hazen R M. 2017. Geochemical and mineralogical evidence that Rodinian assembly was unique. *Nature Communications*, 8(1): 1950
- Liu C, Eleish A, Hystad G, Golden J J, Downs R T, Morrison S M, Hummer D R, Ralph J P, Fox P, Hazen R M. 2018. Analysis and visualization of vanadium mineral diversity and distribution. *American Mineralogist*, 103(7): 1080–1086
- Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*, 506(7488): 307–315
- Majzlan J, Drahota P, Filippi M. 2014. Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79(1): 17–184
- Mills S J, Christy A G. 2019. Mineral extinction. *Mineralogical Magazine*, 83(5): 621–625
- Moore E K, Golden J J, Morrison S M, Hao J, Spielman S J. 2022. The expanding network of mineral chemistry throughout earth history reveals global shifts in crustal chemistry during the Proterozoic. *Scientific Reports*, 12(1): 4956
- Morrison S M, Liu C, Eleish A, Prabhu A, Li C, Ralph J, Downs R T, Golden J J, Fox P, Hummer D R, Meyer M B, Hazen R M. 2017. Network analysis of mineralogical systems. *American Mineralogist*, 102(8): 1588–1596
- Morrison S M, Buongiorno J, Downs R T, Eleish A, Fox P, Giovannelli D, Golden J J, Hummer D R, Hystad G, Kellogg L H, Kreylos O, Krivovichev S V, Liu C, Meredith A, Prabhu A, Ralph J, Runyon S E, Zahirovic S, Hazen R M. 2020. Exploring carbon mineral systems: Recent advances in c mineral evolution, mineral ecology, and network analysis. *Frontiers in Earth Science*, 8: 482049
- Newman D K, Beveridge T J, Morel F. 1997. Precipitation of arsenic trisulfide by desulfotomaculum auripigmentum. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(5): 2022–2028
- O'Day P A. 2006. Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, 2(2): 77–83
- Oremland R S, Saltikov C W, Wolfe-Simon F, Stolz J F. 2009. Arsenic in the evolution of earth and extraterrestrial ecosystems. *Geomicrobiology Journal*, 26(7): 522–536
- Pekov I V, Agakhanov A A, Zubkova N V, Koshlyakova N N, Shchipalkina N V, Sandalov F D, Yapaskurt V O, Turchkova A G, Sidorov E G. 2020. Oxidizing-type fumaroles of the tolbachik volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Russian Geology and Geophysics*, 61(5-6): 675–688
- Pitiya R P, Jacob L B. 2021. A review on the deposit geology and mineralization mechanism of Tsumeb Polymetallic Deposit, Namibia. *Open Access Library Journal*, 8(11): 1–13
- Prabhu A, Morrison S M, Eleish A, Zhong H, Huang F, Golden J J, Perry S N, Hummer D R, Ralph J, Runyon S E, Fontaine K, Krivovichev S, Downs R T, Hazen R M, Fox P. 2021. Global earth mineral inventory: A data legacy. *Geoscience Data Journal*, 8(1): 74–89
- Raber T, Roth P. 2018. The lengenbach quarry in switzerland: Classic locality for rare thallium sulfosalts. *Minerals*, 8(9): 409
- Smedley P L, Kinniburgh D G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517–568
- Sverjensky D A, Lee N. 2010. The great oxidation event and mineral diversification. *Elements*, 6(1): 31–36
- Tang M, Chu X, Hao J, Shen B. 2021. Orogenic quiescence in Earth's middle age. *Science*, 371(6530): 728–731
- Vergasova L P, Krivovichev S V, Britvin S N, Burns P N, Ananiev V V. 2004. Filatovite, $K[(Al, Zn)_2(As, Si)_2O_8]$, a new mineral species from the Tolbachik Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *European Journal of Mineralogy*, 16(3): 533–536

(本文责任编辑: 谭亲平, 龚超颖; 英文审校: 张兴春)