

· 环境矿物学 ·

## 多组分有机质作用下碳酸钙的矿化现象

王旭辉<sup>1,3</sup>, 董发勤<sup>2,3</sup>, 李琼芳<sup>1</sup>, 潘玲<sup>1</sup>, 宋娜<sup>1</sup>, 于璐嘉<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;  
3. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 采用 SEM、XRD、FT-IR 等手段对氨基酸、多糖以及有机酸混合体系中形成的碳酸钙晶体进行了表征, 进而比较了多组分有机质作用下碳酸钙的矿化现象。结果表明, 氨基酸-单糖体系(A-M)促进了碳酸钙的沉积, 其钙化速率相较于对照组提高了 36%; 有机酸则抑制了碳酸钙的沉积, 单糖-有机酸体系(M-O)、氨基酸-有机酸体系(A-O)和氨基酸-有机酸-单糖体系(A-O-M)的钙化速率分别下降了 33%、29%、17%。其次, A-M 体系合成的晶体以方解石为主, 包含少量的球霏石, M-O、A-O 和 A-O-M 体系则在柠檬酸的调控下合成了方解石。最后, A-M 体系合成了块状晶体(粒径为 10  $\mu\text{m}$ )及中空的环状晶体(粒径为 5  $\mu\text{m}$ ), 而 A-O 和 M-O 体系合成了棒状晶体(长轴径 5 ~ 15  $\mu\text{m}$ , 短轴径 3 ~ 5  $\mu\text{m}$ )。A-O-M 体系存在含量最高的有机质, 导致成核速率高于生长速率, 因此合成的晶体呈粒状(粒径 1 ~ 3  $\mu\text{m}$ )且发育不完整。研究揭示了多组分共存体系中的生物矿化现象, 阐明了柠檬酸在多组分体系中对晶体成核及生长的主导调控作用, 对研究黄龙高寒环境下的生物矿化机制具有重要意义。

**关键词:** 碳酸钙; 有机质; 多组分; 成核及生长

中图分类号: P591; P578.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)03-0291-07

## Mineralization of calcium carbonate under the action of multi-component organic matter

WANG Xu-hui<sup>1,3</sup>, DONG Fa-qin<sup>2,3</sup>, LI Qiong-fang<sup>1</sup>, PAN Ling<sup>1</sup>, SONG Na<sup>1</sup> and YU Lu-jia<sup>1</sup>

(1. School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** In this study, the mineralization of calcium carbonate in the mixed system with amino acid, polysaccharide and organic acid was comparatively studied, and  $\text{CaCO}_3$  crystals were characterized by SEM, XRD and FT-IR. The results showed that the deposition of  $\text{CaCO}_3$  was promoted by A-M, and the calcification rate was increased by 36% compared with the control group. The deposition of  $\text{CaCO}_3$  was inhibited by organic acids, and the calcification rate of M-O, A-O and A-O-M decreased by 33%, 29%, and 17%, respectively. In the A-M, the main crystal composition of  $\text{CaCO}_3$  was calcite, which also contained a small amount of vaterite. However, there was only calcite in M-O, A-O, A-O-M under the regulation of citric acid. The particle size of blocky calcite was 10  $\mu\text{m}$  in A-M, and the vaterite was like a hollow circle with a particle size of 5  $\mu\text{m}$ . Rod-shaped calcite with particle size of 5 ~ 15  $\mu\text{m}$  and 3 ~ 5  $\mu\text{m}$  was synthesized in A-O and M-O. A-O-M contained the most abundant organic matter, so that the nucleation rate was higher than the growth rate; the particle size of granular crystal was only 1 ~ 3  $\mu\text{m}$ , and

收稿日期: 2019-08-29; 接受日期: 2020-03-05; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41072035)

作者简介: 王旭辉(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境污染生物效应与生物修复, E-mail: 15351258435@163.com; 通讯作者: 董发勤(1963-), 男, 教授, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: fqdong@swust.edu.cn.

most crystals were incompletely developed. The research revealed the phenomenon of biomineralization in multi-component coexisting systems and emphasized the leading role of citric acid in regulating crystal nucleation and growth. The results obtained by the authors provide a reference for exploring the biomineralization mechanism in the subnival environment of Huanglong.

**Key words:** calcium carbonate; organic matter; multi-component; nucleation and growth

**Fund support:** National Natural Sciences Foundation of China(41072035)

黄龙处于高寒地区(平均海拔 3 300 m,年平均温度 7℃),其独特的钙华沉积方式引起了众多研究者的兴趣。与地质上的矿化作用不同,黄龙钙华的无机相结晶被生物体所分泌的有机质严格控制。有机质可以通过有机-无机界面的分子识别和协同作用(Sheng *et al.*, 2003)选择性地与无机相发生相互作用,从而对矿物的生长、取向、结构和形貌进行调控(Dmitrovic *et al.*, 2012)。矿化过程中,有机质的预组织是生物矿化的模板前提,Oaki 等(2012)利用有机酸诱导空心锥状碳酸盐晶体的预组织,氨基酸则能作为诱导  $\text{CaCO}_3$  成核的有机模板(Hu *et al.*, 2010)。当一个有预组织的沉积环境形成时, $\text{CaCO}_3$  在有机-无机界面处成核并开始生长,其生长取向及速度受有机质控制。Ping 等(2018)利用具有有机质特性的 chisifica 调控纳米球霰石由中心向边缘径向生长,共聚羧酸则能使方解石生长速率降低 92.7%(Chhim *et al.*, 2017)。此外,在无外力作用下, $\text{CaCO}_3$  晶体一般会自主地由亚稳定相转化为热力学最稳定的方解石结构,而通过改变有机质含量能够有效调控晶体结构和形态。乙酸和天冬氨酸均能抑制球霰石向方解石转化,通过改变天冬氨酸的浓度,能够调节球霰石的形状和大小(Tong *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2018)。Yang 等(2008)利用分子动力学模拟计算了几种低聚糖在方解石晶面上吸附的寡糖单元(半乳糖、甘露糖、鼠李糖、木糖等)含量,发现各糖类在不同晶面上被有选择性地吸附,据此可以预测晶体的形貌。

黄龙水体中生物多样性丰富(李琼芳等, 2015)。李琪言等(2013, 2014)曾从中分离出 2 株具有高产碳酸酐酶(CA)活力的嗜冷型菌株,并从其胞外组分中发现了 7 种有机酸,其中琥珀酸和柠檬酸能够抑制碳酸钙的沉积。嗜冷型菌株分泌的碳酸酐酶能在一定程度上调控碳酸钙的形貌(张文静等, 2016),其分泌的核糖及半胱氨酸不仅能促进碳酸钙的沉积,还能诱导文石的产生(陈超等, 2017; 于璐嘉等, 2018)。除了土著细菌,张存凯(2017)从黄龙

水体中检测出 88 种藻类,作为优势藻类,硅藻和黄藻既能为碳酸钙的沉积提供模板,其分泌的有机质对碳酸钙的成核也具有诱导作用。目前的研究多集中于单一有机质对无机矿物的调控方面,然而环境中的生物有机质复杂多样,其与无机离子之间的相互作用也非常复杂,单组分有机质对钙化过程的调控不足以完全揭示黄龙的生物矿化作用,多种有机质对矿物相成核及生长的调控作用仍需深入挖掘。因此,本文依据黄龙水体中嗜冷细菌的胞外产物进行室内模拟研究,建立多种有机酸、氨基酸和单糖共存的混合体系,监测其钙化动力学过程,观察产物形貌和结构,探究参与矿化的主要组分,欲揭示混合体系中有有机质对碳酸钙矿化过程的影响机理,这对于探究环境中的协同矿化作用具有重要指导意义。

## 1 材料和方法

### 1.1 母液配制

试剂有  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、柠檬酸、琥珀酸、L-酪氨酸、L-苯丙氨酸、L-半胱氨酸、D-葡萄糖和 D-核糖等,均为分析纯。

预先按照表 1 中的有机质成分及浓度配制 4 种混合母液各 1 L,依次命名为 A-M、A-O、M-O 和 A-O-M(A 为氨基酸, M 为单糖, O 为有机酸),再配制 0.03 M  $\text{CaCl}_2$  溶液和 0.07 M  $\text{NaHCO}_3$  溶液各 1 L,备用。

表 1 母液的成分及浓度

mM

Table 1 Composition and concentration of solution

|       | 柠檬酸 | 琥珀酸 | L-酪氨酸 | L-苯丙氨酸 | L-半胱氨酸 | D-葡萄糖 | D-核糖 |
|-------|-----|-----|-------|--------|--------|-------|------|
| A-M   | -   | -   | 0.32  | 1.8    | 1.9    | 1.8   | 2.1  |
| A-O   | 0.8 | 2.7 | 0.32  | 1.8    | 1.9    | -     | -    |
| M-O   | 0.8 | 2.7 | -     | -      | -      | 1.8   | 2.1  |
| A-O-M | 0.8 | 2.7 | 0.32  | 1.8    | 1.9    | 1.8   | 2.1  |

## 1.2 多组分体系的设置

体系溶液设置为 60 mL, 其中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的最终浓度参照黄龙水质分析结果(李骐言, 2014)分别设为 8.25 mM 和 16.39 mM。整个反应在静置的培养瓶(300 mL)中进行, 将洁净盖玻片置于瓶底以收集沉积物, 瓶口用封口膜密封, 使用规格 10 mL 的注射器取样。

实验组: 4 种混合母液各取 30 mL 分装至 4 个培养瓶, 每个培养瓶加入 15 mL  $\text{NaHCO}_3$  母液及 15 mL  $\text{CaCl}_2$  母液, 分别命名为 A-M、A-O、M-O 和 A-O-M。

对照组: 移取 30 mL 超纯水至培养瓶, 加入 15 mL  $\text{NaHCO}_3$  溶液和 15 mL  $\text{CaCl}_2$  溶液。

## 1.3 矿化动力学监测

采用台式数字酸度计(BANTE PHS-3CW), 分别于第 1、3、5、7、9 d 测试各体系 pH 值, 并用注射器取 5 mL 样品于离心管, 抽滤后采用等离子体发射光谱仪(ICP, ThermoFisher iCAP6500)检测  $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度, 波长范围 166 ~ 847 nm, CID 检测器, 制冷温度  $< -40^\circ\text{C}$ 。通过指数衰减方程  $\rho(\text{Ca}^{2+}) = e^{kt+b}$  拟合数据拟合体系的沉积动力学过程, 式中,  $\rho(\text{Ca}^{2+})$  为  $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度(mg/L),  $t$  为时间(d),  $k$  为钙化速率常数,  $b$  为截距。  $d[\rho(\text{Ca}^{2+})]/dt$  用来计算钙化速率(mg/d)。

## 1.4 沉积物相和形态的表征

沉淀物在  $80^\circ\text{C}$  的烘箱里干燥至恒重, 并研磨成粉末。通过 X 射线衍射仪(XRD, X Pert pro, PANa-

lytical B. V.) 表征沉积物的结构特征,  $2\theta$  角  $3^\circ \sim 80^\circ$ , 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描步宽  $0.02^\circ/\text{min}$ ; 使用 Jade 6.0 比对晶体物相; 采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum One, PE)分析化学结构, 光谱范围  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 信噪比 100 000:1, 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , DTGS 检测器; 采用扫描电镜(SEM, Ultra55, Carl zeissNTS GmbH)观察沉积物的形貌特征, 加速电压 25 kV, 探针电流 200 pA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CaCO}_3$ 的动力学过程

实验通过监测  $\text{Ca}^{2+}$  浓度和 pH 值来计算沉积速率, 进而比较各体系碳酸钙的沉积情况。结果显示,  $\text{CaCO}_3$  沉积的动力学特征因各体系组分的差异而不同。如图 1a 所示, 各体系的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在前 3 d 内均随时间急剧下降, 后趋于平缓, 但变化趋势以及最终浓度存在差异。在 A-M 体系中,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的下降趋势最明显, 并始终低于其它体系, 沉积速率较对照组提高了 36%。M-O、A-O 和 A-O-M 体系中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变化趋势略为平缓, 最终浓度均高于对照组, 钙化速率较对照组分别降低了 33%、29%、17% (图 1b), 说明氨基酸与多糖促进了  $\text{CaCO}_3$  的沉积, 而有机酸则具有抑制作用。同时, 由于在  $\text{CaCO}_3$  的沉积过程中会消耗体系中的  $\text{HCO}_3^-$  使得体系溶液的 pH 值升高 (图 1c), 相比于 M-O、A-O 和 A-O-M 体系, A-M 体系 pH 值变化较快, 由此也证明 A-M 体系沉积速率最快。

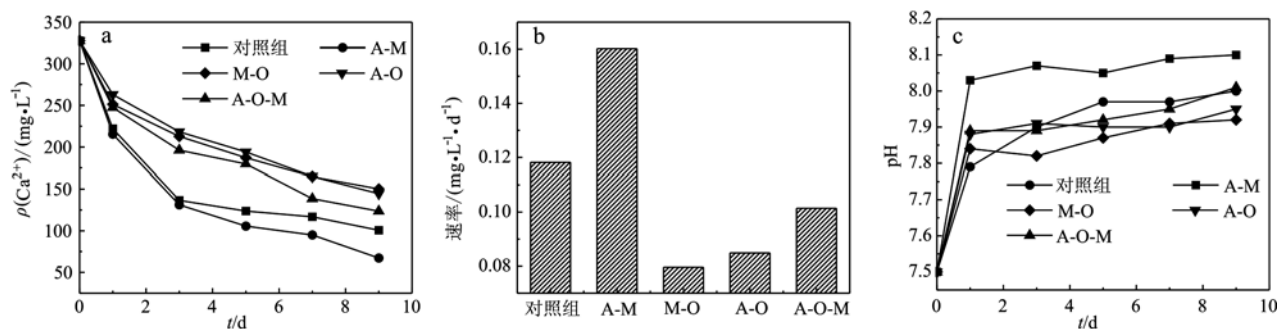


图 1 各体系中碳酸钙的沉积动力学特征

Fig. 1 Sedimentary kinetics of  $\text{CaCO}_3$  in various systems during deposition

通过分析实验结果, 认为 A-M 体系促进  $\text{CaCO}_3$  沉积主要有两个原因: ① 羧基和羟基为  $\text{CaCO}_3$  的沉积提供了成核位点(Cui *et al.*, 2008); ② 氨基酸的 pI 值与 pH 值不同时会上带电荷, 导致氨基酸与

$\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  之间发生电荷吸引(陈昕等, 2011)。酪氨酸(pI = 5.68)、半胱氨酸(pI = 5.05)、苯丙氨酸(pI = 5.48)的等电点均低于体系 pH 值, 氨基酸释放质子呈负电, 与溶液中的正电荷离子相互吸引, 在它

们相互靠近的过程中,由于溶液中的氨基酸带有大量的羧基,C=O的负电荷在向O移动时会形成强电场,电场对 $\text{Ca}^{2+}$ 具有强烈的吸引力(Jiang *et al.*, 2017),导致 $\text{Ca}^{2+}$ 的聚集,形成局部过饱和的微环境,因此提高了成核速率(于福家等, 2011)。此外,糖类添加剂所携带的大量—OH与 $\text{Ca}^{2+}$ 结合会降低成核活化能(马洁等, 2005),能有效协同氨基酸进一步促进晶体成核。

相较于A-M体系,M-O、A-O、A-O-M体系则抑制了 $\text{CaCO}_3$ 的沉积,分析原因可能是有机酸调控了钙化过程。李骥言等(2013)认为有机酸的加入会使体系形成酸性环境,从而抑制 $\text{HCO}_3^-$ 的解离,因此 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 则成为部分 $\text{Ca}^{2+}$ 的存在形式。此外,有机酸所携带的羧基在与 $\text{Ca}^{2+}$ 形成螯合物的同时,也降低了 $\text{Ca}^{2+}$ 的饱和度(张群等, 2012)。由此可以认

为,有机酸对 $\text{Ca}^{2+}$ 的消耗导致了 $\text{CaCO}_3$ 沉积量的减少,同时也减缓了其沉积速率。

## 2.2 沉积物的结构表征

通过XRD图谱对实验形成的沉淀产物的晶体结构进行了分析,结果发现,除A-M体系外的各体系中形成的 $\text{CaCO}_3$ 均为方解石,晶体均以(104)晶面为主,表明多组分体系并不影响晶面的优先生长(图2a)。而A-M体系,除了方解石,在 $2\theta$ 为 $24.9^\circ$ 和 $27.0^\circ$ 处存在球霏石的衍射峰,分别对应球霏石的(100)和(101)晶面(黄文艺等, 2017; 张晓蕾等, 2018),由Jade 6.0分析其含量仅为晶体总量的2.48%。红外光谱图中 $712$ 、 $875$ 及 $1422\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应方解石 $\text{CO}_3^{2-}$ 面内弯曲振动、面外弯曲振动及非对称伸缩振动(Park *et al.*, 2015)(图2b)。

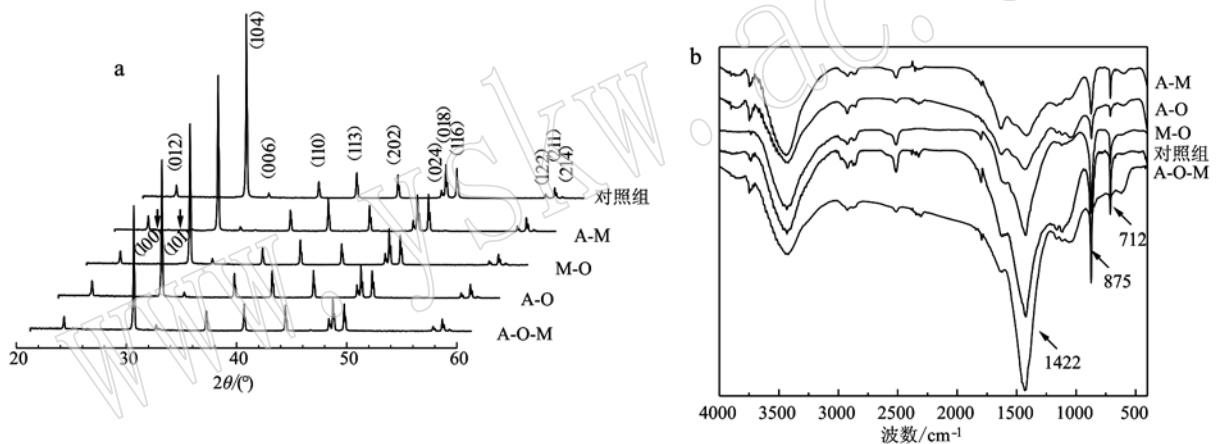


图2  $\text{CaCO}_3$ 的X射线衍射图谱及红外吸收光谱

Fig. 2 XRD spectra and FT-IR spectra of  $\text{CaCO}_3$  in various systems

氨基酸和单糖均能诱导球霏石和文石的形成(Jackson and Bischoff, 1971; Braissant *et al.*, 2003; 李磊等, 2017),A-M体系中存在少量的球霏石,说明该体系中存在能诱导球霏石形成的单组分有机质,但M-O、A-O、A-O-M体系的XRD结果显示,多种有机质共同参与钙化时仅形成了方解石一种晶体(图2a),这意味着有机酸抑制了球霏石的合成。此外,本课题组在前期工作中发现了琥珀酸能够诱导球霏石的生成(图3),排除了其对球霏石形成的抑制作用,因此可以推测为柠檬酸调控了 $\text{CaCO}_3$ 的晶型。Montanari等(2017)研究发现柠檬酸与 $\text{Ca}^{2+}$ 的比例会影响 $\text{CaCO}_3$ 结晶,该比值越高,对球霏石的抑制作用越强,方解石的粒径则越大,并且柠檬酸对文石生长的抑制作用相比于方解石更明显(Gopi *et al.*,

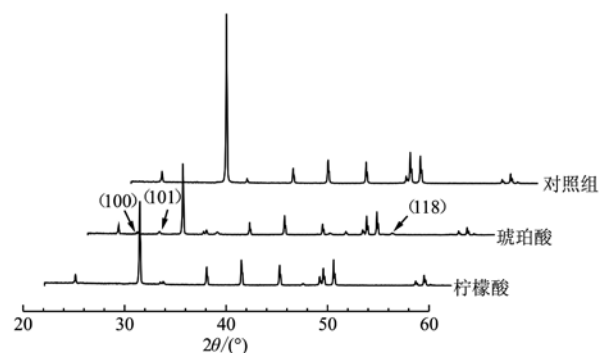


图3 琥珀酸与柠檬酸分别作用下 $\text{CaCO}_3$ 的X射线衍射图谱

Fig. 3 XRD spectra of  $\text{CaCO}_3$  under the action of succinic acid and citric acid

2015)。这与本文实验结果相符合。

### 2.3 沉积物的形态表征

通过观察扫描电镜图谱可以比较各体系对晶体形貌的调控效果。对照组合成了典型的菱面方解石(图4a)。A-M体系合成了粒径为5~10 μm的菱面方解石,晶体发育不全,呈台阶状,同时还存在中空环状晶体,粒径约5 μm(图4b),结合XRD图谱分析其为球霏石。球霏石含有两个带电荷的钙平面,其电荷密度为 $6.7 \text{ Ca}^{2+}/\text{nm}^2$ (Lippmann, 1973),带负电荷的-COOH引起的强电场有利于与带更强正电荷的晶面相互作用,从而引起结构变化(Tong *et al.*, 2004)。其中空环状的形貌形成过程可能为:①分子间力(如氢键、疏水作用或静电作用)重排分子,形成中空环状结构,亲水端(-OH)朝外,疏水末端( $\text{C}_6\text{H}_5^-$ )朝内;②环状结构形成后, $\text{Ca}^{2+}$ 通过静电作用吸附在亲水性末端,使晶粒沿着环形分子层的表面聚集,形成中空片状晶体(Takahashi *et al.*, 2004)。

M-O、A-O体系均合成长轴径为5~15 μm、短轴径为3~5 μm的棒状晶体,晶体在基底表面平铺一层,分散性好(图4c、4d)。研究表明,柠檬酸能够强烈抑制 $\text{CaCO}_3$ 晶体的生长(Karar *et al.*, 2015),其

分子中的羧基可通过配位键与 $\text{Ca}^{2+}$ 形成螯合物(柠檬酸钙),吸附在固-液界面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面,降低晶体的成核速率(伊昌等, 2011),导致M-O、A-O体系合成的晶体较少。其次,柠檬酸 $\alpha$ -C上的羟基取代基会选择性地吸附在晶体表面,不仅通过改变晶体表面的能量分布,诱导晶体沿c轴生长(林荣毅等, 2002; Westin and Rasmuson, 2005),而且形成空间位阻,减弱了晶体之间的吸引力,导致M-O和A-O中的晶体不团聚。

A-O-M体系中的晶体个数多、尺寸小(粒径约为1~3 μm),且晶体聚集成簇状(图4e)。与M-O、A-O体系晶体生长方式不同,氨基酸协同单糖提高了A-O-M体系的过饱和度,有效克服了柠檬酸对晶体成核的抑制作用。经典成核理论Gibbs-Thomson公式表明,保持溶液的过饱和微环境可以提高晶体的成核速率(Tong *et al.*, 2004)。当晶体的成核速率较高时,晶体的生长会相对受到抑制,有助于晶体的细化(Yang and Nan, 2010)。A-O-M体系中有有机质含量最高,既能提供充足的成核位点,还能促进过饱和和微环境的形成,以致晶体成核速率被提高,用于晶体生长的离子相对变少,因此形成的晶体粒径小。

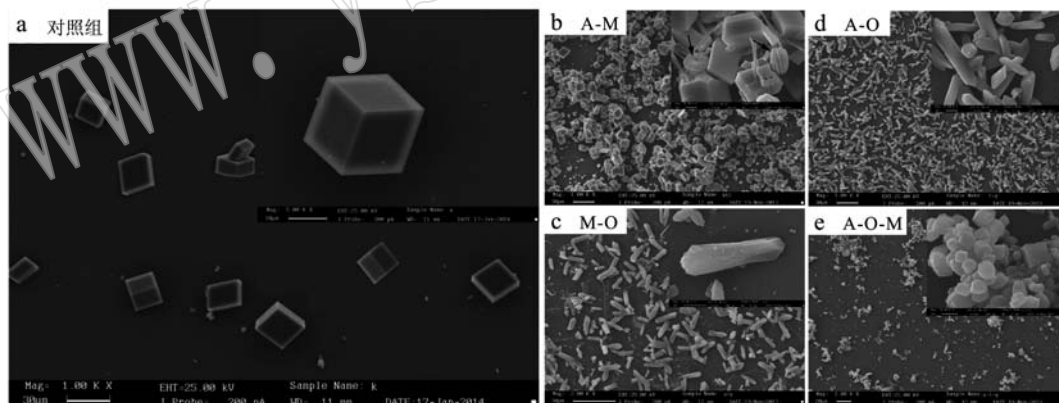


图4  $\text{CaCO}_3$ 的扫描电镜图像

Fig. 4 The SEM images of  $\text{CaCO}_3$  in various systems

## 3 结论

本文通过实验比较了多种有机质共同作用下碳酸钙的矿化现象,得到了以下结论:

(1)氨基酸协同单糖促进了 $\text{CaCO}_3$ 的沉积,并延长了中空环状球霏石的稳定时间;

(2)当氨基酸或单糖单独与有机酸混合参与矿化时,钙化速率大幅度降低,晶体的结构与形貌受柠

檬酸强烈调控;

(3)增加有机质含量能够有效克服柠檬酸对晶体成核的抑制作用。

## References

- Braissant O, Cailleau G, Dupraz C, *et al.* 2003. Bacterially induced mineralization of calcium carbonate in terrestrial environments: The role of exopolysaccharides and amino acids[J]. *Journal of Sedimenta-*

- ry Research, 73(3): 485 ~ 490.
- Chen Chao, Li Qiongfang, Zhang Qingming, *et al.* 2017. A simulation study on the effect of bacterial extracellular feature amino acids on calcium carbonate mineralization under low temperature[J]. Geological Journal of China Universities, 23(4): 606 ~ 614 (in Chinese with English abstract).
- Chen Xin, Ren Dongni, Feng Qingling, *et al.* 2011. Effect of several amino acids on the crystallization of  $\text{CaCO}_3$ [J]. Acta Mineralogica Sinica, 31(4): 692 ~ 697 (in Chinese with English abstract).
- Chhim N, Kharbachi C, Neveux T, *et al.* 2017. Inhibition of calcium carbonate crystal growth by organic additives using the constant composition method in conditions of recirculating cooling circuits[J]. Journal of Crystal Growth, 472: 35 ~ 45.
- Cui F Z, Wang Y, Caiand Q, *et al.* 2008. Conformation change of collagen during the initial stage of biomineralization of calcium phosphate [J]. Journal of Materials Chemistry, 18(32): 3 835 ~ 3 840.
- Dmitrovic V, Habraken G J M, Hendrix M R M, *et al.* 2012. Random poly(amino acid)s synthesized by ring opening polymerization as additives in the biomimetic mineralization of  $\text{CaCO}_3$ [J]. Polymers, 4(2): 1 195 ~ 1 210.
- Gopi S P, Subramanian V K and Palanisamy K. 2015. Synergistic effect of EDTA and HEDP on the crystal growth, polymorphism, and morphology of  $\text{CaCO}_3$ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(14): 3 618 ~ 3 625.
- Hu YanLi, Ma Yongjun, Luo Qingping, *et al.* 2010. Laminated structure control of  $\text{CaCO}_3$  micro-crystal by L-aspartic acid[J]. Journal of Synthetic Crystals, 39(3): 802 ~ 765.
- Huang Wenyi, Ma Lanyu, Cheng Hao, *et al.* 2017. Study on preparation of vaterite calcium carbonate microsphere and its transformational process in different solutions[J]. Inorganic Chemicals Industry, 49(5): 18 ~ 21 (in Chinese with English abstract).
- Jackson T A and Bischoff J L. 1971. The influence of amino acids on the kinetics of the recrystallization of aragonite to calcite[J]. Journal of Geology, 79(4): 493 ~ 497.
- Jiang Jiuxin, Wu Yue, He Yao, *et al.* 2017. Progress in tuning of metastable vaterite calcium carbonate[J]. Journal of Inorganic Materials, 32(7): 681 ~ 690.
- Karar A, Naamoune F and Kahoul A. 2015. Chemical and electrochemical study of the inhibition of calcium carbonate precipitation using citric acid and sodium citrate[J]. Desalination and Water Treatment, 57(35): 1 ~ 10.
- Li Lei, Li Fuchun, Liu Lu, *et al.* 2017. *Curvibacter* sp. strain HJ-1 induced the formation of aragonite under the condition of low Mg/Ca ratio[J]. Acta Microbiologica Sinica, 57(3): 434 ~ 446.
- Li Qiyan. 2014. The Effects of 2 Psychrophilic Bacteria Isolated from Huanglong on the: Calcification Process of Calcium Carbonate[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Li Qiyan, Li Qiongfang, Dai Qunwei, *et al.* 2013. The effects of extracellular succinic acid of psychrotrophic bacteria isolated from Huanglong on the calcification process of calcium carbonate at low temperatures [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 32(6): 773 ~ 781 (in Chinese with English abstract).
- Li Qiyan, Li Qiongfang, Wang Jianping, *et al.* 2014. Analysis of extracellular organic acid metabolic components of 2 indigenous bacteria isolated from Huanglong cold water[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 42(1): 274 ~ 277 (in Chinese with English abstract).
- Li Qiongfang, Dong Faqin, Li Qiyan, *et al.* 2015. Simulation experiment of citric acid impacts on mineralization of calcium carbonate in Huanglong[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 34(2): 294 ~ 300 (in Chinese with English abstract).
- Li Tianxiao, Hu Yulan and Zhang Bingjian. 2018. Biomineralization induced by *colletotrichum acutatum*: A potential strategy for cultural relic bioprotection[J]. Frontiers in Microbiology, 9: 1 884 ~ 1 892.
- Lin Rongyi, Zhang Jiayu, Zhang Peixin, *et al.* 2002. Growth characteristics and controlling mechanism of nanometer  $\text{CaCO}_3$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 12(2): 358 ~ 362 (in Chinese with English abstract).
- Lippmann F. 1973. Sedimentary carbonate minerals[J]. Chemical Geology, 12(3): 407 ~ 407.
- Ma Jie, Li Chunzhong, Chen Xuehua, *et al.* 2005. Effects of saccharide additives on morphology of calcium carbonate nanoparticles[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science), 31(6): 817 ~ 820 (in Chinese with English abstract).
- Montanari G, Rodriguezblanco J D, Bovet N, *et al.* 2017. Impact of citrate ions on the nucleation and growth of anhydrous  $\text{CaCO}_3$ [J]. Crystal Growth & Design, 17(10): 5 269 ~ 5 275.
- Oaki Y, Adachi R and Imai H. 2012. Self-organization of hollow-cone carbonate crystals through molecular control with an acid organic polymer[J]. Polymer Journal, 44(6): 612 ~ 619.
- Park H S, Ju S L, Han J Y, *et al.* 2015.  $\text{CO}_2$  fixation by membrane separated NaCl electrolysis[J]. Energies, 8(8): 8 704 ~ 8 715.
- Ping Hang, Wan Yamin, Xie Hao, *et al.* 2018. Organized arrangement of calcium carbonate crystals, directed by a rationally designed protein [J]. Crystal Growth & Design, 18(6): 3 576 ~ 3 583.
- Sheng X, Ward M D and Wesson J A. 2003. Adhesion between molecules

- and calcium oxalate crystals: Critical interactions in kidney stone formation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 125(10): 2 854 ~ 2 855.
- Takahashi K, Doi M, Kobayashi A, *et al.* 2004. Formation of 6-, 7- or 8-membered ring intra-side-chain NHO hydrogen bond toward Ca-binding oxyanion in poly(allylaminocarboxylate) ligands stabilizes CaCO<sub>3</sub> vaterite crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 263(1~4): 552 ~ 563.
- Tong Hua, Ma Wentao, Wang Leilei, *et al.* 2004. Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via a L-aspartic acid inducing process[J]. *Biomaterials*, 25(17): 3 923 ~ 3 929.
- Westin K J and Rasmuson A C. 2005. Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 282(2): 359 ~ 369.
- Yang Mingjun, Stipp S L S and Harding J. 2008. Biological control on calcite crystallization by polysaccharides [J]. *Crystal Growth & Design*, 8(11): 4 066 ~ 4 074.
- Yang Qianqian and Nan Zhaodong. 2010. Growth of vaterite with novel morphologies directed by a collodion membrane [J]. *Materials Research Bulletin*, 45(12): 1 777 ~ 1 782.
- Yi Chang, Zhu Yinyan, An Xueqin, *et al.* 2011. Effect of sucrose, citric acid and their mixture on formation of nano-sized calcium carbonate [J]. *Journal of Functional Materials*, 42(4): 589 ~ 592 (in Chinese with English abstract).
- Yu Fujia, Wang Zehong, Han Yuexin, *et al.* 2011. Effect of ultrasonic on the preparation of nanometer calcium carbonate [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 32(8): 1 182 ~ 1 185 (in Chinese with English abstract).
- Yu Lujia, Li Qiongfang, Chen Chao, *et al.* 2018. The effects of two kinds of extracellular monosaccharides on the mineralization of calcium carbonate [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(3): 395 ~ 403 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Cunkai. 2017. Community Structure Analysis of Algae in Huanglong and the Effect of Dominant Groups on Calcium Carbonate Deposition [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qun, Chen Min, Sun Xinyuan, *et al.* 2012. Preparation of CaCO<sub>3</sub> under the presence of sodium citrate [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 41(2): 539 ~ 543 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenjing, Li Qiongfang, Zhang Cunkai, *et al.* 2016. Effect of psychrophilic carbonic anhydrase producing bacteria on calcium carbonate deposition [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(3): 1 ~ 5 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiaolei and Qiu Yongbo. 2018. Study on synthesis and stability of vaterite calcium carbonate [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 50(2): 46 ~ 49 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 陈超, 李琼芳, 张清明, 等. 2017. 低温环境下两种氨基酸对碳酸钙矿化影响的研究 [J]. *高校地质学报*, 23(4): 606 ~ 614.
- 陈昕, 任冬妮, 冯庆玲, 等. 2011. 几种氨基酸对碳酸钙矿化的影响 [J]. *矿物学报*, 31(4): 692 ~ 697.
- 黄文艺, 马蓝宇, 程昊, 等. 2017. 球霏石型碳酸钙微球的制备及在不同溶液中转变过程的研究 [J]. *无机盐工业*, 49(5): 18 ~ 21.
- 李磊, 李福春, 刘璐, 等. 2017. 低 Mg/Ca 条件下丛毛单胞菌 HJ-1 菌株诱导文石的形成 [J]. *微生物学报*, 57(3): 434 ~ 446.
- 李骐言. 2014. 2 株黄龙嗜冷细菌胞外产物对碳酸钙矿化的影响 [D]. 绵阳: 西南科技大学.
- 李骐言, 李琼芳, 代群威, 等. 2013. 黄龙嗜冷细菌胞外琥珀酸组分对碳酸钙矿化的影响 [J]. *岩石矿物学杂志*, 32(6): 773 ~ 781.
- 李骐言, 李琼芳, 王建萍, 等. 2014. 2 株分离自黄龙冷水型水体中土著细菌的胞外有机酸代谢组分分析 [J]. *江苏农业科学*, 42(1): 274 ~ 277.
- 李琼芳, 董发勤, 李骐言, 等. 2015. 柠檬酸对黄龙碳酸钙矿化影响的模拟实验研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 34(2): 294 ~ 300.
- 林荣毅, 张家芸, 张培新. 2002. 纳米 CaCO<sub>3</sub> 的生长和控制机理 [J]. *中国有色金属学报*, 12(2): 358 ~ 362.
- 马洁, 李春忠, 陈雪花, 等. 2005. 糖类添加剂对纳米碳酸钙形貌的影响 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 31(6): 817 ~ 820.
- 伊昌, 朱银燕, 安学勤. 2011. 蔗糖、柠檬酸及其复配对合成纳米碳酸钙的影响 [J]. *功能材料*, 42(4): 589 ~ 592.
- 于福家, 王泽红, 韩跃新. 2011. 超声波对纳米碳酸钙合成过程的影响 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 32(8): 1 182 ~ 1 185.
- 于璐嘉, 李琼芳, 陈超, 等. 2018. 黄龙嗜冷细菌两种胞外单糖对碳酸钙矿化影响 [J]. *岩石矿物学杂志*, 37(3): 395 ~ 403.
- 张存凯. 2017. 黄龙藻类群落结构分析及优势类群对碳酸钙沉积的影响 [D]. 绵阳: 西南科技大学.
- 张群, 陈敏, 孙新园, 等. 2012. 柠檬酸钠作用下碳酸钙的制备 [J]. *人工晶体学报*, 41(2): 539 ~ 543.
- 张文静, 李琼芳, 张存凯, 等. 2016. 嗜冷型产碳酸酐酶菌对碳酸钙沉积的影响 [J]. *环境科学与技术*, 39(3): 1 ~ 5.
- 张晓蕾, 邱勇波. 2018. 球霏石碳酸钙的制备及其稳定性研究 [J]. *无机盐工业*, 50(2): 46 ~ 49.