

# 微生物与黏土矿物对碳酸盐矿物沉淀的影响

贺海燕<sup>1</sup>, 王勇<sup>1,2</sup>, 刘沛杰<sup>1</sup>, 孟兴平<sup>1</sup>, 施泽进<sup>3</sup>, 田亚铭<sup>1</sup>

(1. 成都理工大学地球科学学院地球化学系, 四川成都 610059; 2. 地学核技术四川省重点实验室, 四川成都 610059;  
3. 成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川成都 610059)

**摘要:** 为分析微生物和黏土矿物对碳酸盐矿物沉淀量、矿物类型和机制等方面的影响, 本文选取可诱导白云石沉淀的枝芽孢菌和伊利石作为外源因子, 在模拟适合枝芽孢菌生存的海洋溶液中开展了碳酸盐矿物诱导沉淀实验。实验中使用  $Mg^{2+}/Ca^{2+} = 8$  的营养肉汤培养液, 在 30°C 的恒温箱中, 设置了 1、3、5、10、15 天的不等培养期, 培养结束后采样、测量 pH 值和  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  浓度, 并收集沉淀物进行扫描电镜观察 (SEM)、能谱分析 (EDS) 和 X 射线衍射分析 (XRD), 观察了不同沉淀体系对碳酸盐矿物沉淀的影响。实验结果表明, 微生物沉淀体系下的沉淀物种类较多, 包括高镁方解石和微米级原白云石矿物, 而在黏土矿物沉淀体系下, 沉淀物主要表现为高镁方解石、方解石和纳米级原白云石。在共同沉淀体系中, 多项测试分析的结果更贴近黏土矿物体系, 沉淀物主要为方解石和白云石纳米球集合体, 说明黏土矿物不利于促进微生物诱导形成碳酸盐矿物。在微生物适宜的环境中, 枝芽孢菌对碳酸盐矿物沉淀数量和速率的影响比伊利石大, 可能与微生物能够不断向溶液中提供碳酸根离子, 从而加速碳酸盐矿物沉淀有关。

**关键词:** 碳酸盐矿物; 微生物; 黏土矿物; 沉淀

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)01-0194-13

## Effects of microorganisms and clay minerals on carbonate mineral precipitation

HE Hai-yan<sup>1</sup>, WANG Yong<sup>1,2</sup>, LIU Pei-jie<sup>1</sup>, MENG Xing-ping<sup>1</sup>, SHI Ze-jin<sup>3</sup> and TIAN Ya-ming<sup>1</sup>

(1. School of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China; 2. Sichuan Provincial Key Laboratory of Geoscience and Nuclear Technology, Chengdu, 610059, China; 3. State Key Laboratory of Reservoir Geology and Development Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China)

**Abstract:** To analyze the effects of microorganisms and clay minerals on the amount, mineral type, and mechanism of carbonate mineral precipitation, *Cladosporium* and illite, which can induce dolomite precipitation, were used as exogenous factors to simulate the conditions suitable for the survival of *Cladosporium*. The induced precipitation of carbonate minerals in marine solutions was investigated through an experiment, using a nutrient broth culture medium with  $Mg^{2+}/Ca^{2+} = 8$ , at 30°C. The culture period was set to 1, 3, 5, 10, and 15 days. Following the culture, the pH value was recorded, and  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  concentrations were sampled and measured, whereupon the precipitates were collected for analysis via scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction to examine the effects of different precipitation systems on the precipitation of carbonate minerals. The experimental results revealed many types of precipitates underlying the microbial precipitation system, including

收稿日期: 2023-09-17; 接受日期: 2024-04-18; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41872137); 四川省自然科学基金项目(2023NSFSC0759)

作者简介: 贺海燕(1999-), 女, 硕士生, 研究方向: 地球化学, E-mail: 417086465@qq.com; 通讯作者: 王勇(1979-), 男, 副教授, 研究方向: 沉积学、沉积地球化学, E-mail: wangyong10@cdut.edu.cn。

网络首发时间: 2024-07-24; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20240723.1705.002.html>

high-magnesium calcite and micron-sized protodolomite minerals. In clay mineral precipitation, the precipitates comprised mainly high-magnesium calcite, calcite, and nanoscale protodolomite. In the co-precipitation system, where the results of multiple tests were similar to those obtained in the clay mineral system, the precipitates were primarily calcite and dolomite nanospheres, suggesting that clay minerals do not promote the formation of carbonate minerals induced by microorganisms. Therefore, as a microorganism, *Cladosporium* has a greater impact on the quantity and rate of carbonate mineral precipitation than illite, and this may be because microorganisms can continuously provide carbonate ions into the precipitation system solution, thus accelerating the precipitation of carbonate minerals.

**Key words:** carbonate minerals; microorganisms; clay mineral; precipitation

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41872137); Natural Science Foundation of Sichuan Province (2023NSFSC0759)

碳酸盐岩是沉积岩的重要组成部分(钟宁宁等, 1995), 在地质历史中扮演着重要的角色, 记录了地球演化的历程, 也为我们研究地球科学提供了重要的依据。目前已知的碳酸盐矿物已逾 100 种, 碳酸

盐岩主要的矿物包括方解石、白云石、菱镁矿和文石等。白云石、方解石和菱镁矿在组成成分、沉积环境等多方面具有相似之处, 因此它们在成矿过程中常常共生, 矿物学特征和区别见表 1。

表 1 方解石、白云石和菱镁矿的矿物学特征和区别  
Table 1 Mineralogical characteristics and differences of calcite, dolomite and magnesite

	白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	方解石 $\text{CaCO}_3$	菱镁矿 $\text{MgCO}_3$
结构	三方晶系, 晶体常呈菱面体, 有时见柱状或板状, 晶面常弯曲成马鞍状, 聚片双晶常见。集合体通常呈粒状、致密块状, 有时呈多孔状	三方晶系, 常见完好晶体, 晶体为菱面体板状、片状、六方柱状等。集合体可以是一簇簇的晶体, 也可以是粒状、块状、纤维状、钟乳状及土状等	晶体呈菱面体状、短柱状或偏三角面体状。集合体呈粒状、土状、致密块状等
光学性质	纯者为白色或无色, 含铁时呈灰色, 风化后呈褐色, 玻璃光泽	无色或白色, 玻璃光泽	富 Mg 端呈白色或浅黄白色、灰白色, 有时带淡红色调, 富 Fe 者呈黄至褐色、棕色; 玻璃光泽
解理程度	具有完全的菱面体解理	三组完全解理, 易沿解理面分裂成为菱面体	完全解理
莫氏硬度	3.5~4	3	3.5~4.5
相对密度	2.85	2.6~2.9	2.9~3.1
区别	白云石遇冷稀盐酸起泡但不明显, 如粉末遇冷稀盐酸则强烈起泡	方解石遇冷稀盐酸强烈起泡	菱镁矿粉末加冷 HCl 不起泡或作用极慢, 加热 HCl 则剧烈起泡

碳酸盐矿物是重要的非金属矿物原料, 也是 Fe、Mg、Mn、Zn、Ca 等金属、放射性元素和稀土元素的载体矿物, 同时碳酸盐岩也是油气、矿产资源的重要储集体(Gregg *et al.*, 2015; 尤东华等, 2018; 刘丽红等, 2021), 全球剩余可采油气储量的 47.5%来自碳酸盐岩(童晓光等, 2018), 具有重要的经济意义。碳酸盐岩的成因是多种多样的, 但都与碳酸盐物质的沉积、化学反应和变质作用有关, 这些过程需要长时间的作用和压实, 最终才能形成碳酸盐矿物(叶德胜, 1985)。

但近年来, 围绕微生物在碳酸盐形成过程中的作用, 众多研究者开展了大量的野外观察和实验室研究工作, 发现许多碳酸盐矿物的沉淀与微生物作用有关(Vasconcelos *et al.*, 1995; 于炳松等, 2007; Dupraz *et al.*, 2009; 蒋启财等, 2017; 郑剑锋等, 2021), 揭示了微生物作用对碳酸盐矿物的形成起积极作用。Vasconcelos 和 McKenzie(1997)通过培养硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, 简称 SRB)成功在常温常压下诱导形成了碳酸盐矿物沉淀, 并由此提出了“微生物白云石模式”, 发现了微生物碳酸

盐矿物相对可靠的形态判别标志。研究发现,微生物不仅可以通过其自身菌群的作用影响碳酸盐矿物的沉淀,还可以通过改变沉淀环境、胞外聚合物(EPS)和新陈代谢中的特定官能团(如羧基、磷酸基和羟基)等多种方式促进多种类型的碳酸盐矿物沉淀(王勇等,2023)。此外,在现代极少数湖泊和高盐潟湖中也观察到了微生物介导形成的碳酸盐矿物(Wright, 1999; van Lith *et al.*, 2002; Bontognali *et al.*, 2012),上述沉淀在现代其他自然环境中难以产生,但在实验室微生物作用下却可以有效形成多种碳酸盐矿物晶体结构。因此,微生物对碳酸盐矿物的元素组成、晶体结构及形貌特征等方面具有重要影响(吴涛等, 2007; 李为等, 2009)。

与微生物诱导碳酸盐矿物沉淀的研究相比,自然发生的非生物矿物诱导碳酸盐矿物沉淀的研究也被越来越多的学者关注。黏土矿物和碳酸盐矿物形成之间存在密切关系已在碱性湖泊(Wanas and Sallam, 2016)、洞穴(Polyak and Güven, 2000; Martín Pérez *et al.*, 2015)和土壤(Díaz-Hernández *et al.*, 2013; Casado *et al.*, 2014; Köster and Gilg, 2015; Cuadros *et al.*, 2016)中记录。Liu等(2019a)首次在实验室低温环境下,利用高负电荷黏土(如伊利石和蒙脱石)成功诱导形成碳酸盐矿物沉淀。原白云石形态显示出由纳米级颗粒组成的颗粒状纹理,形态上与生物沉淀过程形成的颗粒相似。这一发现为黏土矿物在碳酸盐矿物形成中的催化作用提供了依据。随后,Molnár等(2021)通过对浅层淡水系统的模拟,利用膨胀黏土矿物在镁钙摩尔比为4:1的条件下诱导出了纤维状纳米晶体高镁方解石,证明了黏土矿物会影响含镁碳酸盐矿物的形成。

黏土矿物和微生物共同诱导碳酸盐矿物沉淀也得到了更多学者研究的关注。Mather等(2023)在澳大利亚西北部半干旱的Pilbara地区发现微生物的胞外聚合物EPS与黏土矿物和碳酸盐矿物之间存在密切联系。在自然界中,微生物与黏土矿物共存的情况应该还是比较常见的,但这种体系对碳酸盐矿物的形成的影响如何,目前尚不得而知。本文选取了特定的微生物和黏土矿物,通过实验分析了微生物体系、黏土矿物体系及微生物与黏土矿物共存体系下碳酸盐矿物形成的种类及数量,以便于我们更好地了解微生物与黏土矿物共存体系对碳酸盐矿物沉

淀的影响。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

本文选择枝芽孢菌(*Virgibacillus marismortui*)作为实验细菌。该细菌为革兰氏阳性杆状体,高度2~4 μm,宽度0.8~1.2 μm,内有圆形或椭圆形孢子形成。枝芽孢菌属于海水种属,是严格异养好氧细菌,在溶液总盐度为5%~25%、温度为15~50℃,pH值为6~9的环境下能够适宜生长(Arahal *et al.*, 1999),能较好地利用葡萄糖、果糖、乳糖、甘油、蔗糖和淀粉等各种碳源,耐受10%的NaCl。菌种来自中国农业微生物菌种保藏管理中心,菌种编号ACCC 02632。

本文选择伊利石作为实验黏土矿物。伊利石主要由长石和云母类矿石风化分解而成,其性质与白云母类似,晶格结构为顶端氧对应2个硅氧四面体夹1个铝八面体构成的2:1型结构,属于单斜晶系(陈涛,2012)。伊利石不仅富含SiO<sub>2</sub>,同时还有较高的Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>和K<sup>+</sup>。本次实验所使用的黏土矿物伊利石样品含87.6%的伊利石和12.4%的石英,来自古丈县矿物产品有限公司,编号Illite-01。

### 1.2 培养基配制

本文采用固态和液态两种培养基进行实验,在对细胞进行活化传代过程中使用营养琼脂(NA培养基),在矿物沉淀实验中使用营养肉汤(NB培养基)。两种培养基营养琼脂(HB0109)和营养肉汤(HB0108)均来自青岛海博生物技术有限公司。营养肉汤培养基物质成分及其对应成分如下:蛋白胨(10 g/L)、牛肉浸粉(3 g/L)、氯化钠(5 g/L)。营养琼脂培养基物质成分为:蛋白胨(10 g/L)、牛肉浸粉(3 g/L)、氯化钠(5 g/L)、琼脂(15 g/L)。按照上述配方准确称量各成分,并加入适量的水,经过加热溶解、调节pH值、灭菌等步骤后,即可得到固态和液态两种培养基。这两种培养基广泛应用于微生物学实验和研究中,为微生物的生长和繁殖提供了良好的环境。

实验分为微生物沉淀组、黏土矿物沉淀组与共同沉淀组3个平行实验组,另外设置4个对照组,各组具体溶液配置如表2所示。

表 2 实验所用溶液配比

g/L

Table 2 Mass of the corresponding substance in solution

组别	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	营养肉汤培养液粉末	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	伊利石粉末
微生物沉淀体系	1.11	16.26	9	15	-	-
黏土矿物沉淀体系	1.11	16.26	9	15	0.83	1
共同沉淀体系	1.11	16.26	9	15	-	1
对照组 1	1.11	16.26	-	15	-	1
对照组 2	1.11	16.26	9	15	-	-
对照组 3	1.11	16.26	-	35	-	-
对照组 4	1.11	16.26	-	0	-	-

### 1.3 实验方法和过程

本次实验分为微生物沉淀体系、黏土矿物沉淀体系和共同沉淀体系这 3 个实验体系,分别命名为 A、B 和 C,每个实验体系按实验天数 1、3、5、10 和 15

天分为 5 组,并按顺序标号,另外设置 4 个不同的对照组,命名为 D,对照组的实验时间为 15 天,具体各组设置如表 3 所示。

考虑到枝芽孢菌最适宜生长的温度为 30℃ 左

表 3 实验体系设置及编号

Table 3 Experimental system setting and numbering

组别	培养天数/天	沉淀体系	编号
实验组 A	1、3、5、10、15	纯微生物沉淀体系	A-1、A-2、A-3、A-4、A-5
实验组 B	1、3、5、10、15	纯黏土矿物沉淀体系	B-1、B-2、B-3、B-4、B-5
实验组 C	1、3、5、10、15	微生物与黏土矿物公共沉淀体系	C-1、C-2、C-3、C-4、C-5
对照组 1	15	黏土矿物沉淀体系(不含培养基)	D-1
对照组 2	15	纯培养基沉淀(无菌)	D-2
对照组 3	15	高浓度盐水	D-3
对照组 4	15	蒸馏水	D-4

右,故本实验在 30℃ 下进行。在培养基中加入镁钙摩尔比为 8:1 的镁钙离子,以求尽量模拟海洋沉积环境。实验具体步骤如下:

(1) 菌种的活化及传代:细菌的活化与传代利用平板划线法,用接种环划线至新培养皿,50 h 后观察其菌落形态,与 ACCC 提供的菌种形态照片做对比,确认细菌活化传代成功。

(2) 准备实验溶液:在 500 mL 透气塑料组培瓶中加入实验所需物质,后加蒸馏水灌满组培瓶,将各瓶溶液充分搅拌,在高压灭菌锅内进行灭菌处理,随后待温度降至 25℃,测量其 pH 值。使用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值至 7.00,以达到模拟化学沉淀环境的目的。

(3) 添加黏土矿物、接种微生物:在含黏土沉淀体系的 10 个实验组与对照组 D-2 中加入称量好的伊利石粉末,待伊利石粉末结块散开后,用高温杀菌后的接种环将平板划线法得到的枝芽孢菌菌落逐一接种至含微生物沉淀体系的 10 个实验组中,接种完成后放置在保温箱中 30℃ 恒温培养。

(4) pH 值测量:实验过程中,对培养 15 天的实验组每两天进行一次取样,记录其 pH 值变化曲线,对照组则根据对比需要,每天取样一次,其他组别都只对实验结束时的最终 pH 值进行记录。

(5) 实验结束后沉淀物的处理:培养期结束后,将各组上层溶液移去,将剩余固体培养物转移至 100 mL 离心管中,经灭菌处理后离心,将所得固体物质用蒸馏水清洗,重复离心步骤 2~3 次。最后将剩余固体物质放入 60℃ 恒温培养箱,烘干残余水分,24 h 后取出。

实验结束后,分别收集培养溶液中的上清液与沉淀物并检测其 pH 值以及钙、镁离子的浓度,随后分离固体沉淀并利用 X 射线衍射(XRD)、能谱分析(EDS)与扫描电镜(SEM)等检测手段分析矿物形态与矿物类型。溶液 pH 值所用仪器为 PHSI-3CT 型 pH 计(上海锦幻仪器仪表有限公司),误差为±0.01;X 射线衍射分析所用仪器为日本理学 D/MAX-IIIIC,阳极铜靶采用 K $\alpha$  辐射,Ni 滤波片滤光;元素分析所用仪器为电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES



(美国 PE 公司), 型号为 8300V; 扫描电镜所用仪器为飞纳台式扫描电子显微镜 (PHENOM PROX)。实验室温度为 30℃。

## 2 实验结果

### 2.1 菌落观察分析

微生物沉淀体系与黏土矿物沉淀体系对比可见, 黏土矿物沉淀体系在实验过程中没有明显菌落形成(图 1a), 组培瓶中培养液味道与初始的味道相同, 呈营养肉汤培养液特殊香味。而微生物沉淀体

系, 则会在溶液表面看到明显菌落分布(图 1b), 并伴有强烈的刺鼻气味, 这主要是细菌自身代谢作用所产生的味道。共同沉淀体系较为复杂, 实验天数为 3 天的组别有强烈刺鼻气味, 实验天数为 5 天的组别只可闻到轻微刺鼻气味, 在这之后的组别则只有营养肉汤培养液的特殊气味, 这可能是由于伊利石表面吸附了营养物质, 阻碍枝芽孢菌汲取, 致使枝芽孢菌的繁殖受阻, 活性减弱, 无法大量产生铵根离子而导致的(田智宇等, 2014)。另外共同沉淀体系培养 15 天后, 培养溶液则明显较开始时浑浊(图 1c), 推测可能为失去活性的菌落菌体。



图 1 不同实验体系溶液表面特征

Fig. 1 Surface characteristics of solutions in different experimental systems

a—黏土矿物沉淀体系; b—微生物沉淀体系; c—共同沉淀体系

a—clay mineral precipitation system; b—microbial precipitation system; c—co-precipitation system

### 2.2 溶液 pH 值

各组培养实验 pH 值数据如表 4 所示。实验结果表明, 在 30℃ 的溶液中, 无论是微生物沉淀体系、

黏土矿物体系还是微生物与黏土矿物共同沉淀体系, 实验组的 pH 值均呈下降趋势, 而对照组高浓度盐水和蒸馏水体系则几乎没什么变化。

表 4 培养实验各组最终 pH 值

Table 4 Final pH values of each group in the culture experiment

微生物沉淀体系		黏土矿物沉淀体系		共同沉淀体系		对照组	
组别	pH 值	组别	pH 值	组别	pH 值	组别	pH 值
A-1	6.72	B-1	6.74	C-1	6.66	D-1	6.22
A-2	6.48	B-2	6.51	C-2	6.46	D-2	6.93
A-3	6.33	B-3	6.35	C-3	6.37	D-3	7.02
A-4	6.30	B-4	6.32	C-4	6.38	D-4	7.00
A-5	6.31	B-5	6.31	C-5	6.27		

### 2.3 溶液阳离子浓度

在培养液中, 阳离子主要有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Na}^{+}$ , 阴离子主要有  $\text{Cl}^{-}$ 。各实验组结束时样品主要离子浓度如图 2 所示。微生物沉淀体系中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓

度呈下降趋势; 黏土矿物沉淀体系  $\text{Ca}^{2+}$  浓度呈稳定状态, 而  $\text{Mg}^{2+}$  浓度呈下降趋势; 共同沉淀体系  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓度呈缓慢下降趋势; 对照组的离子变化则基本维持在相对稳定的状态。

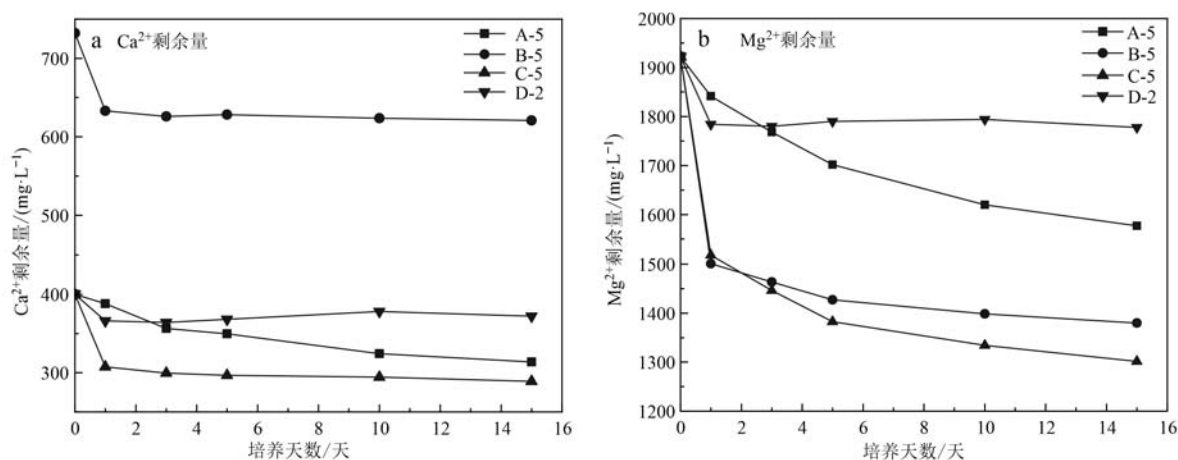


图 2 各实验组离子浓度变化图

Fig. 2 Diagrams of ion concentration changes in each experimental group

## 2.4 SEM 及 EDS 分析

扫描电镜下可以观察到微生物沉淀体系形成了很多矿物颗粒(详见讨论部分),沉淀矿物的种类和形貌随时间在不断发生变化。在扫描电镜中可以看到大小各异的纳米级晶粒,粒径从几十纳米到几百纳米不等,这些小颗粒吸附在枝芽孢菌菌体和胞外聚合物 EPS 表面。随着实验天数的增加,样品中沉淀出了球形的碳酸盐矿物,且矿物整体较为完整,颗粒直径达到 4  $\mu\text{m}$ ,除此之外样品中还沉淀出花椰菜和哑铃形的碳酸盐矿物,颗粒直径约为 500 nm。EDS 图谱显示,沉淀物中含有较多的菱镁矿和方解石。在扫描电镜中黏土矿物沉淀体系相对于微生物沉淀体系难以找出粒径较大的碳酸盐矿物沉淀。黏土矿物体系中,黏土矿物表面部分已凝聚为微小的球形原白云石,EDS 结果显示主要成分为高镁方解石;共同沉淀体系扫描电镜下可见大量微生物残骸、胞外聚合物 EPS 残片与少量矿物颗粒,随着实验天数的增加,扫描电镜结果显示只剩部分胞外聚合物 EPS 残片,沉淀矿物基本聚集于黏土矿物表面,EDS 结果显示主要成分为白云石。

## 2.5 X 射线衍射 (XRD) 分析

本次实验分别选取微生物沉淀体系下的 A-1、A-5 和黏土矿物沉淀体系下的 B-1、B-5 这 4 组实验组的沉淀物进行 XRD 分析检测(详见讨论部分)。在实验天数为 1 天的 A-1 组衍射图中,沉淀物主要由  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{NaCl}$  组成,在实验天数为 15 天的 A-5 组衍射图中,出现了类白云石结构的衍射波峰。黏土矿物沉淀体系内的碳酸盐矿物沉淀主要由方解石

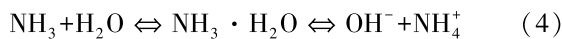
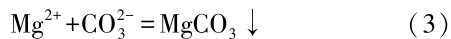
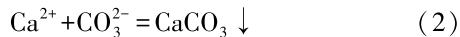
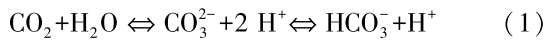
与高镁方解石组成。

## 3 讨论

### 3.1 沉淀体系中 pH 值的变化

对实验过程中实验组 pH 值的变化进行分析,发现微生物体系中营养肉汤溶液配置静置 3 天后,其 pH 值迅速降低到 5 左右。在图 3 中可以看出,接种了微生物的 A-5 组和未接种微生物的 D-1 组在前 4 天内 pH 值均明显降低,这表明在静置与实验开始这段时间内,溶液的 pH 值变化与微生物关系不大,而是溶液自身的特性所致。营养肉汤溶液中蛋白质含量丰富,而蛋白质在水中可以被酸、碱或蛋白酶催化水解,水解过程中,蛋白质逐渐降解为分子量更小的肽碎片,最终成为游离氨基酸的混合物(Lim *et al.*, 2018; 王勇等, 2023),这些氨基酸是导致溶液 pH 值下降的主要原因。在实验的 4~8 天内,含有营养肉汤溶液的组别 pH 值持续降低,但降低的幅度明显变小,这是因为蛋白质水解作用已经或将要达到平衡,溶液本身属性对溶液 pH 值影响持续降低;接种了微生物的实验组 pH 值则下降幅度对比未接种微生物的对照组更大,这是因为微生物的呼吸作用产生了  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  溶于水会形成  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{HCO}_3^-$ ,这不但为沉淀碳酸盐矿物提供了条件,也进一步降低了培养液的 pH 值(式 1、2 和 3)(Slaughter and Hill, 1991)。在实验的 8~15 天内,实验组与对照组的 pH 值出现了较为明显的差异。实验组的 pH 值趋于平缓并缓慢上升,对照组的 pH 值则继续缓慢下降。其原因可

能是对照组未接种微生物,其 pH 值变化主要受到培养液中蛋白质水解的作用影响,而在实验组中 pH 值缓慢上升是因为溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度随着碳酸盐矿物的沉淀而减少,且枝芽孢菌与其他微生物分解培养溶液中的氮源所产生的  $\text{NH}_3$  的浓度也在升高,进而改变溶液的 pH 值(式 4)(Dittrich and Obst, 2004)。



枝芽孢菌是靠自身主动的代谢活动来改变溶液的 pH 值,而黏土矿物则无法进行类似的活动,但是在已有的研究中,黏土矿物也会造成溶液 pH 值的下降,其主要原因是溶液内碳酸盐矿物的沉淀导致  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度下降(Liu *et al.*, 2019b)。而在本次实验中,黏土矿物体系的 pH 值变化过程如图 3(B-5)所示,只含黏土矿物的对照组 D-2 在实验期内 pH 值也有较小幅度的降低。含有营养肉汤的实验组 B-5 则与对照组 D-1 的变化规律类似,但是每个阶段的下降幅度都小于对照组 D-1 的变化,其主要可能是因为伊利石表面负电荷密度较大,这些电荷可以与培养溶液中的营养物质或蛋白质水解后的多肽结合(Santoro and Stoltzky, 1967; Ding and Henrichs, 2002; 荣兴民等, 2008),减缓了溶液 pH 值的变化。

共同沉淀体系 pH 值变化过程如图 3(C-5)所示。在实验开始的 4 天内, pH 值与 A-5 同样急剧降低,这归因于营养肉汤溶液的自身特性;在第 4~8 天

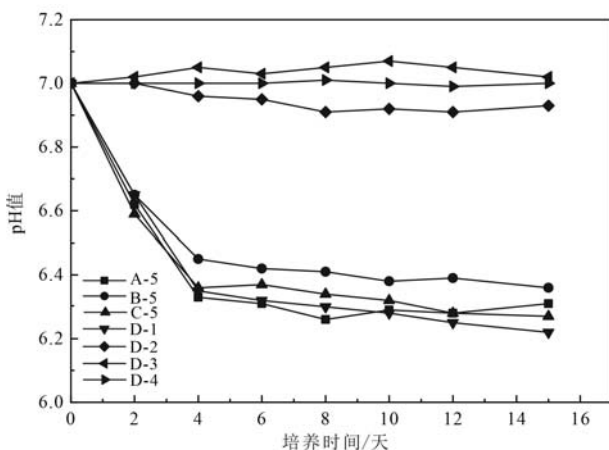


图 3 微生物、黏土矿物、共同沉淀体系与对照组 pH 值变化图

Fig. 3 Diagram of pH changes in microorganisms, clay minerals, co-precipitation system, and control group

内,溶液 pH 值产生微小波动,其主要原因是实验的组培瓶内游离可摄取的营养物质较多,微生物相对活跃,其间接产生的  $\text{CO}_3^{2-}$  会迅速被其表面或伊利石表面微环境聚集的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  捕捉,这会导致体系中  $\text{NH}_3$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  不平衡从而使溶液 pH 值产生波动。而在实验进行到第 7~8 天后,溶液中的营养物质多数被伊利石捕捉(邹翔等, 2017; Yan *et al.*, 2021),微生物可用于代谢繁殖的营养物质越来越少,微生物活动强度也迅速降低。实验进行到第 10 天,共同沉淀体系中的刺鼻性气味基本消失,这表明溶液中的微生物活动基本消失,培养溶液的 pH 值变化曲线也趋于与 B-5 和 D-1 类似的缓慢下降状态。

### 3.2 沉淀体系中主要阳离子变化

各组实验体系中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的变化情况如图 4 所示,在各个沉淀体系中,镁离子的消耗量都远高于钙离子,这主要是由于实验体系中镁离子的浓度本身高于钙离子,这使得镁离子更容易与碳酸根离子结合。同时,微生物及其代谢产物与黏土矿物表面会形成阳离子浓度超饱和的水化学条件(Braissant *et al.*, 2007),这样的微环境中,镁离子的浓度也高于钙离子浓度,从而使得镁离子更容易抢占外源因子提供的成核位点(Rivadeneira *et al.*, 2000)。这是微生物和黏土矿物可以帮助镁离子进入方解石晶格、协助原白云石沉淀的重要原因之一。

在黏土矿物沉淀体系下(图 4),实验天数为 1 天的主要离子消耗量总和( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  消耗量)为 600 mg/L,远大于微生物沉淀体系同样时间的离子消耗量。但进一步对比后期离子消耗量的变化,发现黏土矿物沉淀体系的变化量小于微生物沉淀体系的变化量。其主要原因是伊利石表面上带有大量的负电荷(邱鸿鑫等, 2020),这使得溶液中的大量正电荷游离在黏土矿物表面,而且随着实验时间的延长,溶液中悬浮的黏土矿物会结合溶液中的营养物质形成团簇沉入瓶底,这会使瓶底的阳离子浓度高于上层溶液中的阳离子浓度,致使离子消耗量上升(Molnár *et al.*, 2021)。而微生物能够在溶液中不断繁殖增长,其细胞外聚合物也能额外地提供新的结合位点,吸引阳离子的聚集(Qiu *et al.*, 2017),使得随着实验时间的增加,离子消耗量也随之增加。

共同沉淀体系的离子消耗量随实验时间的延长出现了两个不同的特征,实验时间为 1、3 和 5 天的实验组的  $\text{Ca}^{2+}$  消耗量与黏土矿物沉淀体系的  $\text{Ca}^{2+}$  消



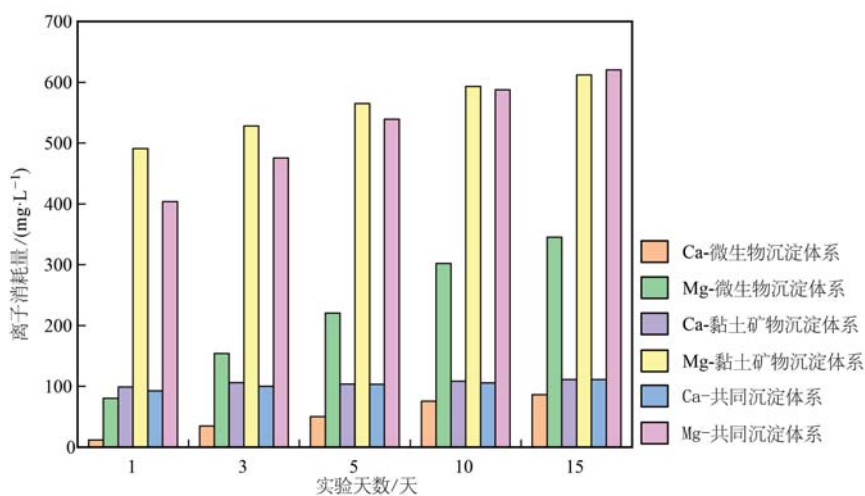


图 4 不同沉淀体系离子消耗量直方图

Fig. 4 Histograms of ion consumption in different precipitation systems

耗量类似,而黏土矿物沉淀体系中  $Mg^{2+}$  消耗量却略高于共同沉淀体系  $Mg^{2+}$  消耗量;在 10 天与 15 天的实验组中,两种体系的  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  消耗量近乎一样。故将共同沉淀体系中的活动分为两个阶段,实验开始的 1~5 天是有生物活动时间,5~15 天则是无生物活动时间或少量生物活动时间。在生物活动中,溶液中生活的微生物与黏土矿物都可吸附阳离子,而生物活动与黏土矿物不处在同一水环境下,黏土由于重力作用多聚集在培养液底部,而微生物则多活动于溶液上部,所以采集上层清液时更容易获

得更多阳离子,从而体现离子消耗量较少的特征。在无生物活动时间内,溶液中主要为黏土矿物对阳离子的影响,因此其与黏土矿物沉淀体系的消耗量持平。

由图 5 可以发现,在微生物沉淀体系下,镁钙消耗比例随实验天数的增加而有所降低。而黏土矿物沉淀体系与共同沉淀体系的镁钙消耗比较为稳定。这是因为微生物沉淀体系中微生物一直保持活跃状态,可以持续向溶液中提供碳酸根离子,从而促使其表面微环境中一部分高浓度阳离子 ( $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$ ) 先

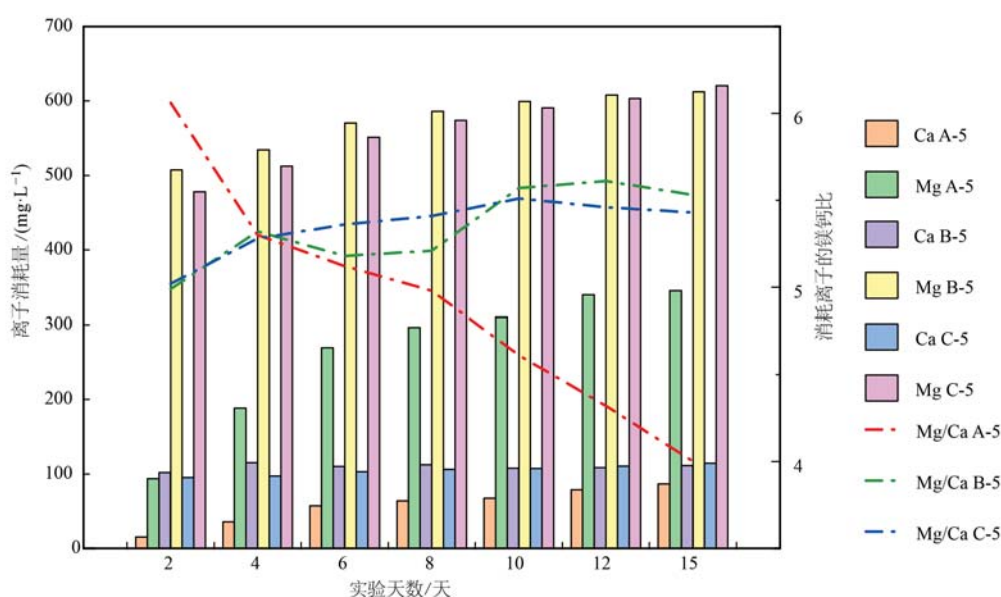


图 5 不同沉淀体系镁钙离子消耗比例变化图

Fig. 5 Changes in the proportion of magnesium and calcium ion consumption in different precipitation systems



行沉淀,随后,镁离子会进入碳酸盐矿物晶核,形成高镁方解石或原白云石,而由于微生物本身特性,其不会被沉淀所掩埋(Sánchez-Román *et al.*, 2008),且溶液中的镁钙消耗比越高,高镁方解石与原白云石沉淀的量越多。

黏土矿物则不具备这种特性,由于其没有生命活动,所以其表面微环境中的水化学条件很难出现多次变化,特别是在其表面微环境中的碳酸根离子消耗完全后,其水化学条件将不再发生变化,故无论是黏土矿物沉淀体系还是共同沉淀体系的镁钙消耗比都是初期较低,随后上升。尽管这种相对稳定的水化学条件不是促进碳酸盐岩矿物沉淀的有利因素,但由于黏土矿物表面带有大量的负电荷,可以聚集溶液中的阳离子,这种局部超高的阳离子浓度可能是诱导碳酸盐矿物沉淀重要原因。

### 3.3 沉淀物形貌特征及类型

图6a、6b和6c是微生物体系不同阶段沉淀颗粒SEM图片。从图中可以看出,沉淀的种类及形貌随时间而发生改变。EDS分析图谱表明沉淀中镁离子与钙离子的浓度接近于1:1且占比较高,这说明(原)白云石沉淀程度较高,结合微生物沉淀体系的衍射图(图7a),沉淀物主要由 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 与 $\text{NaCl}$ 组成,且出现了类白云石结构的衍射波峰,说明矿物类型为原白云石。因此,可以判定微生物沉淀体系在实验设计时间内可以沉淀出粒径达到几微米的(原)白云石,且在微生物沉淀组中,微生物菌群数量与碳酸盐矿物沉淀结晶数量、程度都随着时间的增加而增加。

图6d为黏土矿物沉淀体系扫描电镜图片,图中可以看出黏土矿物表面附着有微小的球形原白云石矿物,这些原白云石与 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 和含镁方解石混杂在黏土矿物的表面与缝隙中,形貌与实验早期微生物沉淀体系出现的原白云石相似。但是在实验过程中,未见其形貌有随实验天数变化的特征。在目前已有的黏土矿物诱导白云石沉淀研究中,虽然出现了类似于纳米球集合的特殊微观形貌,但是其主要是依附于黏土矿物表面生长,形成一层特殊的“白云石-方解石”膜,一些特殊集合(菜花状、哑铃状)的大小也在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间(Liu *et al.*, 2019a)。相比之下,微生物随着培养时间可以沉淀出粒径几十微米的原白云石球(Bontognali *et al.*, 2008; Sánchez-Román *et al.*, 2009; 陈安超, 2020),这与微生物能够为溶液持续提供碳酸根离子相关。黏土矿物沉淀

体系XRD结果如图7b所示,从图中可见体系中含有少量石英。在海洋环境中,海洋生物硅质骨架含有大量的硅,如海绵骨针、放射虫和硅藻等,在微生物碳酸盐岩微观结构中,也常见晶形完整的自生石英发育(Luo *et al.*, 2016),这些硅质的存在对碳酸盐岩矿物沉淀是否有影响,目前尚不清楚。由于黏土矿物与碳酸盐矿物沉淀较难分离,故衍射结果具有明显的黏土矿物衍射特征,且碳酸盐矿物沉淀的峰值随时间变化不明显。结合扫描电镜和能谱分析结果可以得出,黏土矿物沉淀体系在实验期内沉淀的碳酸盐矿物主要为方解石和高镁方解石,这两种矿物都是原白云石沉淀的前置矿物(Rodríguez-Blanco *et al.*, 2015)。

共同沉淀体系表现出实验前期与微生物沉淀体系类似的特征,而实验后期与黏土矿物沉淀组相似。如图6e所示,扫描电镜下可见大量微生物残骸、胞外聚合物EPS残片与少量矿物颗粒。在实验开始时间段内,共同沉淀体系中的微生物活动相对旺盛,这些微生物不会被矿物所掩埋,其表面也沉淀出了少量纳米级的矿物,主要成分是方解石。EDS结果显示,在该阶段镁离子尚未大量进入方解石的晶格。随着实验天数的增加,微生物残骸几乎消失(图6f),扫描电镜中只能观察到部分胞外聚合物EPS残片,沉淀矿物基本聚集于黏土矿物表面,矿物主要由白云石组成,这也证明了在共同沉淀组内,本实验中黏土矿物的存在反而会抑制微生物的活性,影响碳酸盐矿物的形成。

## 4 结论

(1) 微生物沉淀体系溶液pH值呈先急速下降再缓慢上升的特点,而黏土矿物体系的pH值呈持续下降趋势,共同沉淀组的pH值则呈先急速下降再缓慢下降趋势,3种不同体系pH值的变化表明,枝芽孢菌对pH值的调节作用可能对原白云石快速沉淀有正向的影响。共同沉淀组的pH值变化说明了伊利石对枝芽孢菌的生长存在负向作用。

(2) 随着实验天数的增加,微生物体系的钙镁离子消耗量也快速增加,而黏土矿物体系的钙离子消耗量无明显变化,镁离子消耗量逐渐增大,共同沉淀组的钙离子消耗量也没有明显的变化,镁离子消耗量呈增大趋势。离子消耗情况表明,微生物组诱导形成碳酸盐矿物的效果最佳。

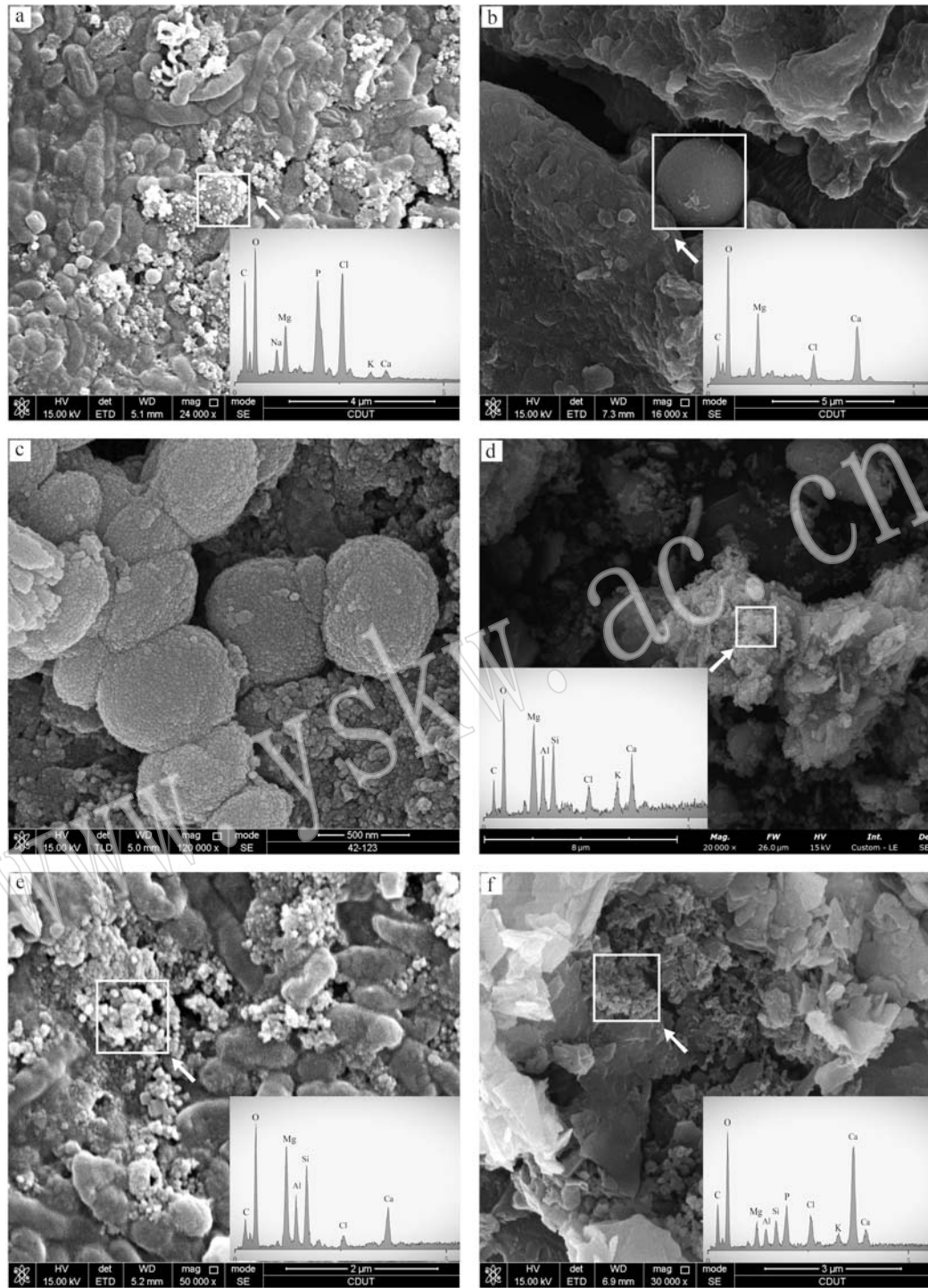


图 6 不同沉淀体系下碳酸盐矿物的 SEM 及 EDS 图

Fig. 6 SEM and EDS images of carbonate minerals in different precipitation systems

a—以  $MgCO_3$  与  $MgO$  为主的纳米颗粒(微生物沉淀体系 A-1 组); b—球形碳酸盐矿物(微生物沉淀体系 A-3 组); c—花椰菜和哑铃形碳酸盐矿物(微生物沉淀体系 A-5 组); d—微小的球形原白云石(黏土矿物沉淀体系 B-4 组); e—微生物残骸、胞外聚合物 EPS 残片与少量碳酸盐矿物颗粒(共同沉淀体系 C-1 组); f—微小的原白云石矿物(共同沉淀体系 C-5 组)

a—nanoparticles mainly comprising  $MgCO_3$  and  $MgO$  (group A-1 in microbial precipitation system); b—spherical carbonate minerals (group A-3 in microbial precipitation system); c—cauliflower and dumbbell-shaped carbonate minerals (group A-5 in microbial precipitation system); d—minute spherical protodolomite (group B-4 in clay mineral precipitation system); e—microbial remains, extracellular polymer EPS fragments, and a small quantity of carbonate mineral particles (group C-1 in co-precipitation system); f—minute protodolomite minerals (Group C-5 in Co-precipitation system)

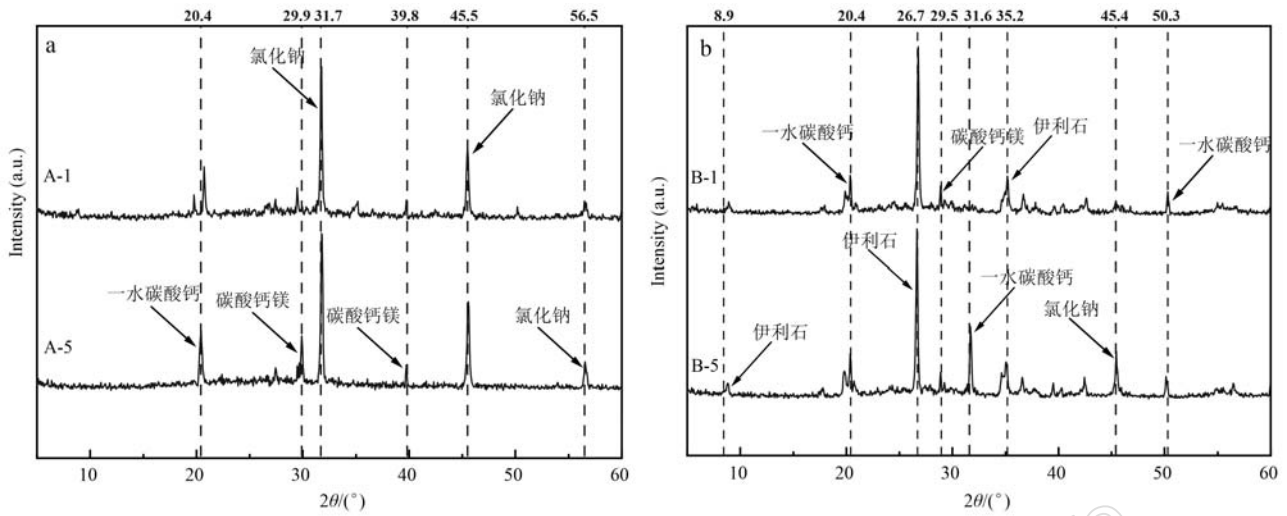


图7 不同沉淀体系下碳酸盐矿物的XRD衍射图

Fig. 7 XRD diffraction patterns of carbonate minerals in different precipitation systems

a—微生物沉淀体系; b—黏土矿物沉淀体系

a—microbial precipitation system; b—clay mineral precipitation system

(3) 微生物沉淀体系下的沉淀物包括高镁方解石和微米级原白云石矿物。而在黏土矿物沉淀体系下,沉淀物主要为高镁方解石、方解石和纳米级原白云石。在共同沉淀体系中,多项测试分析的结果更贴近黏土矿物体系,沉淀物主要为方解石和白云石纳米球集合体。故同等条件下,微生物沉淀体系能够更快形成镁钙比接近1:1的原白云石。在微生物适宜的环境中,枝芽孢菌对碳酸盐矿物沉淀数量和速率的影响比伊利石大,因为微生物能够不断向溶液中提供碳酸根离子,从而加速碳酸盐矿物沉淀。

(4) 共同沉淀体系的各项测试分析结果与黏土矿物沉淀体系更加类似,对比微生物沉淀体系,枝芽孢菌和伊利石协同诱导碳酸盐矿物沉淀的效果较差,说明在本实验条件下黏土矿物和微生物共存的体系中,对碳酸盐矿物的沉淀而言,两者并不能叠加促进碳酸盐矿物的形成,黏土矿物的存在反而会抑制微生物的活性,影响碳酸盐矿物的形成。

## References

- Arahal D R, Márquez M C, Volcani B E, *et al.* 1999. *Bacillus marismortui* sp. nov., a new moderately halophilic species from the Dead Sea [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 49(2): 521~530.
- Bontognali T R R, Vasconcelos C, Warthmann R J, *et al.* 2008. Microbes produce nanobacteria-like structures, avoiding cell entombment[J]. *Geology*, 36(8): 663~666.
- Bontognali T R R, Vasconcelos C, Warthmann R J, *et al.* 2012. Dolomite-mediating bacterium isolated from the sabkha of Abu Dhabi (UAE)[J]. *Terra Nova*, 24(3): 248~254.
- Braissant O, Decho A W, Dupraz C, *et al.* 2007. Exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: Interactions with calcium at alkaline pH and implication for formation of carbonate minerals[J]. *Geobiology*, 5(4): 401~411.
- Casado A I, Alonso-Zarza A M and La Iglesia Á. 2014. Morphology and origin of dolomite in paleosols and lacustrine sequences. Examples from the Miocene of the Madrid Basin [J]. *Sedimentary Geology*, 312: 50~62.
- Chen Anchao. 2020. Effects of Different Temperature and Mg-Ca Ratio on Microbial Carbonate Mineral Precipitation [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Chen Tao. 2012. Study on Microstructure Characteristics of Illite [M]. Beijing: Science Press (in Chinese with English abstract).
- Cuadros J, Diaz-Hernandez J L, Sanchez-Navas A, *et al.* 2016. Chemical and textural controls on the formation of sepiolite, palygorskite and dolomite in volcanic soils [J]. *Geoderma*, 271: 99~114.
- Díaz-Hernández J L, Sánchez-Navas A and Reyes E. 2013. Isotopic evidence for dolomite formation in soils [J]. *Chemical Geology*, 347: 20~33.
- Ding X L and Henrichs S M. 2002. Adsorption and desorption of proteins and polyamino acids by clay minerals and marine sediments [J]. *Marine Chemistry*, 77(4): 225~237.
- Dittrich M and Obst M. 2004. Are picoplankton responsible for calcite precipitation in lakes? [J]. *Ambio*, 33(8): 559~564.
- Dupraz C, Reid R P, Braissant O, *et al.* 2009. Processes of carbonate



- precipitation in modern microbial mats[J]. *Earth-Science Reviews*, 96(3): 141~162.
- 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(6): 1 749~1 769.
- Jiang Qicai, Liu Bo, Guo Rongtao, *et al.* 2017. Microbial mechanism of lacustrine primary dolomite[J]. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 19(2): 257~269 (in Chinese with English abstract).
- Köster M H and Gilg H A. 2015. Pedogenic, palustrine and groundwater dolomite formation in non-marine bentonites (Bavaria, Germany) [J]. *Clay Minerals*, 50(2): 163~183.
- Li Wei, Liu Liping, Cao Long, *et al.* 2009. Research status and prospect of biological precipitation of carbonate[J]. *Advances in Earth Science*, 24(6): 597~605 (in Chinese with English abstract).
- Lim A, Doyle B L, Kelly G M, *et al.* 2018. Characterization of a cathepsin D protease from CHO cell-free medium and mitigation of its impact on the stability of a recombinant therapeutic protein[J]. *Biotechnology Progress*, 34(1): 120~129.
- Liu D, Xu Y Y, Papineau D, *et al.* 2019a. Experimental evidence for abiotic formation of low-temperature proto-dolomite facilitated by clay minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 247: 83~95.
- Liu D, Yu N, Papineau D, *et al.* 2019b. The catalytic role of planktonic aerobic heterotrophic bacteria in protodolomite formation: Results from Lake Jibuhulanguu Nuur, Inner Mongolia, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 263: 31~49.
- Liu Lihong, Cao 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).
- Luo M, Chen Z Q, Shi G R, *et al.* 2016. Upper Lower Triassic stromatolite from Anhui, South China: Geobiologic features and paleoenvironmental implications[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 452: 40~54.
- Martín Pérez A, Alonso-Zarza A M, La Iglesia Á, *et al.* 2015. Do magnesian clays play a role in dolomite formation in alkaline environments? An example from Castañar Cave, Cáceres (Spain) [J]. *Geogaceta*, 57: 15~18.
- Mather C C, Lampinen H M, Tucker M, *et al.* 2023. Microbial influence on dolomite and authigenic clay mineralization in dolocrete profiles of NW Australia[J]. *Geobiology*, 21(5): 644~670.
- Molnár Z, Pekker P, Dódoni I, *et al.* 2021. Clay minerals affect calcium (magnesium) carbonate precipitation and aging[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 567: 116971.
- Polyak V J and Güven N. 2000. Authigenesis of trioctahedral smectite in magnesium-rich carbonate speleothems in Carlsbad cavern and other caves of the Guadalupe Mountains, new Mexico[J]. *Clays and Clay Minerals*, 48(3): 317~321.
- Qiu Hongxin, Chen Zherui and Wang Guanghui. 2020. Analysis of adsorption mechanism of water molecules on illite surface[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (3): 197~202, 196 (in Chinese with English abstract).
- Qiu X, Wang H M, Yao Y C, *et al.* 2017. High salinity facilitates dolomite precipitation mediated by *Haloferax volcanii* DS52[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 472: 197~205.
- Rivadeneira M A, Delgado G, Soriano M, *et al.* 2000. Precipitation of carbonates by *Nesterenkonia halobia* in liquid media [J]. *Chemosphere*, 41(4): 617~624.
- Rodríguez-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.
- Rong Xingmin, Huang Qiaoyun, Chen Wenli, *et al.* 2008. Interaction mechanisms of soil minerals with microorganisms and their environmental significance[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 28(1): 376~387 (in Chinese).
- Santoro T and Stotzky G. 1967. Effect of electrolyte composition and pH on the particle size distribution of microorganisms and clay minerals as determined by the electrical sensing zone method[J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 122(3): 664~669.
- Sánchez-Román M, McKenzie J A, de Luca Rebello Wagener A, *et al.* 2009. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 285(1~2): 131~139.
- Sánchez-Román M, Vasconcelos C, Schmid T, *et al.* 2008. Aerobic microbial dolomite at the nanometer scale: Implications for the geologic record[J]. *Geology*, 36(11): 879~882.
- Slaughter M and Hill R J. 1991. The influence of organic matter in organogenic dolomitization [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 61(2): 296~303.
- Tian Zhiyu, Li Fuchun and Li Yong. 2014. Optimization of measurement method for bacterial number absorbed on the surface of clay minerals [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 33(6): 778~783 (in Chinese with English abstract).
- Tong Xiaoguang, Zhang Guangya, Wang Zhaoming, *et al.* 2018. Distribution and potential of global oil and gas resources[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 45(4): 727~736(in Chinese).
- van Lith Y, Vasconcelos C, Warthmann R, *et al.* 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: Two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil) [J]. *Hydrobiologia*, 485(1): 35~49.
- Vasconcelos C and Mckenzie J A. 1997. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa vermelha, Rio de Janeiro, Brazil) [J]. *Journal of Sedimentary Re-*



- search, 67(3): 378~390.
- 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: 220~222.
- Wanas H A and Sallam E. 2016. Abiotically-formed, primary dolomite in the mid-Eocene lacustrine succession at Gebel El-Goza El-Hamra, NE Egypt: An approach to the role of smectitic clays[J]. *Sedimentary Geology*, 343: 132~140.
- Wang Yong, Liu Peijie, Meng Xingping, *et al.* 2023. Changes of pH value and major cations in solution mediated by microorganisms during carbonate mineral synthesis and their geological significance[J]. *Mineralogy and Petrology*, 43(1): 118~130 (in Chinese with English abstract).
- Wright D T. 1999. The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region, South Australia[J]. *Sedimentary Geology*, 126(1~4): 147~157.
- Wu Tao, Chen Jun and Lian Bin. 2007. Advance in studies on the function of microbes to the weathering of silicate minerals[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26(3): 263~268, 275 (in Chinese with English abstract).
- Yan X H, Wei L B, Meng Q, *et al.* 2021. A study on the mechanism of calcium ion in promoting the sedimentation of illite particles[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 42: 102153.
- Ye Desheng. 1985. Research status of diagenesis of carbonate rocks abroad[J]. *Mineralogy and Petrology*, 5(4): 106~114 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Yu Bingsong, Dong Hailiang, Jiang Hongchen, *et al.* 2007. Discovery of spheric dolomite aggregations in sediments from the bottom of Qinghai Lake and its significance for dolomite problem[J]. *Geoscience*, 21(1): 66~70 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Jianfeng, Shen Anjiang, Yang Hanxuan, *et al.* 2021. Geochemistry and geochronology characteristics and their geological significance of microbial dolomite in Upper Sinian, NW Tarim Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(7): 2 189~2 202 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Ningning and Qin Yong. 1995. Organic Petrology of Carbonate Rocks: Micro-component Characteristics, Genesis, Evolution and Its Relationship with Oil and Gas [M]. Beijing: Science Press (in Chinese with English abstract).
- Zou Xiang, Sun Shiyong, Lin Sen, *et al.* 2017. An experimental study of co-culturing marine clay minerals and *Emiliana huxleyi* [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(2): 274~280 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 陈安超. 2020. 不同温度、镁钙比对微生物成因碳酸盐矿物沉淀的影响[D]. 成都: 成都理工大学.
- 陈涛. 2012. 伊利石的微结构特征研究[M]. 北京: 科学出版社, 1~123.
- 蒋启财, 刘波, 郭荣涛, 等. 2017. 湖相原生白云石的微生物成因机理探讨[J]. *古地理学报*, 19(2): 257~269.
- 李为, 刘丽萍, 曹龙, 等. 2009. 碳酸盐生物沉积作用的研究现状与展望[J]. *地球科学进展*, 24(6): 597~605.
- 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.
- 邱鸿鑫, 陈浙锐, 王光辉. 2020. 水分子在伊利石表面的吸附作用机理分析[J]. *矿产综合利用*, (3): 197~202, 196.
- 荣兴民, 黄巧云, 陈雯莉, 等. 2008. 土壤矿物与微生物相互作用的机理及其环境效应[J]. *生态学报*, 28(1): 376~387.
- 田智宇, 李福春, 李永. 2014. 细菌在黏土矿物表面吸附量测定方法的优化[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 33(6): 778~783.
- 童晓光, 张光亚, 王兆明, 等. 2018. 全球油气资源潜力与分布[J]. *石油勘探与开发*, 45(4): 727~736.
- 王勇, 刘沛杰, 孟兴平, 等. 2023. 微生物介导碳酸盐矿物合成过程中溶液pH值及主要阳离子变化及其地质意义[J]. *矿物岩石*, 43(1): 118~130.
- 吴涛, 陈骏, 连宾. 2007. 微生物对硅酸盐矿物风化作用研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 26(3): 263~268, 275.
- 叶德胜. 1985. 国外碳酸盐岩成岩作用研究现状[J]. *矿物岩石*, 5(4): 106~114.
- 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.
- 于炳松, 董海良, 蒋宏忱, 等. 2007. 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*, 21(1): 66~70.
- 郑剑锋, 沈安江, 杨翰轩, 等. 2021. 塔里木盆地西北缘震旦系微生物白云岩地球化学、年代学特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 37(7): 2 189~2 202.
- 钟宁宁, 秦勇. 1995. 碳酸盐岩有机岩石学: 显微组分特性、成因、演化及其与油气关系[M]. 北京: 科学出版社.
- 邹翔, 孙仕勇, 林森, 等. 2017. 海洋粘土矿物与颗石藻 *Emiliana huxleyi* 共培养的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 36(2): 274~280.