

微生物与矿物的相互作用是地质微生物学领域重要的研究方向之一,近年来取得了许多突破性的进展,尤其是微生物在地表温度下合成原生白云石的研究,已成为揭示地学领域白云石之谜的一把钥匙,深化了人们对原生白云石成因机理的认识。

王红梅

微生物成因的碳酸盐矿物研究进展

王红梅* 吴晓萍 邱轩 刘邓

(中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室 湖北 武汉 430074)

摘要: 微生物诱导碳酸盐类矿物沉淀是地质微生物学的研究热点之一。微生物主要通过其代谢活动促进细胞周围微环境 pH 值及水体 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的升高,最终表现为碳酸盐类矿物饱和指数的增加。此外,微生物及其分泌的胞外聚合物可作为碳酸盐晶核的成核位点,为碳酸盐矿物晶体的生长进一步提供有利条件。微生物成因与纯化学成因的碳酸盐类矿物相比具有不同的矿物特征(如形貌、微量元素含量及碳同位素等)。深入了解微生物诱导碳酸钙沉淀的行为对理解地质时期微生物活动及其在二氧化碳的地质封存中的潜在应用具有指导意义。本文综述了微生物诱导碳酸盐矿物沉淀的机理、代谢过程,总结了该领域的最新进展,探讨了生物成因以及化学成因碳酸盐矿物的区别,最后指出了该项研究在微生物岩以及 CO_2 地质封存上的一些可能的拓展方向。

关键词: 微生物, 碳酸盐沉淀, 胞外聚合物, 微生物岩, 二氧化碳地质封存

收稿日期: 国家重点基础研究发展计划项目(No. 2011CB808800); 国家自然科学基金项目(No. 41130207, 41072253); 中央高校基本科研业务费专项项目(No. CUG090103, CUG100502, CUG120103)

*通讯作者: Tel: 86-27-67883158; 信箱: wanghmei04@163.com

收稿日期: 2012-12-14; 接受日期: 2012-12-26

Microbially induced carbonate precipitation: a review

WANG Hong-Mei^{*} WU Xiao-Ping QIU Xuan LIU Deng

(State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: Microbially induced carbonate formation has attracted much attention in the field of geomicrobiology. Microorganisms have been demonstrated to be effective agents to produce polymorphous carbonate minerals by enhancing pH and CO_3^{2-} concentration, both of which are the essential factors controlling the saturation index of carbonate minerals. Furthermore, microorganisms themselves and the secreted extracellular polymeric substances can also facilitate carbonate precipitation via serving as nucleation sites for mineral growth. Compared with abiotic carbonate minerals, microbially induced carbonate exhibits special properties on mineral morphology, trace elements content and carbon isotope composition. Understanding of microbially induced carbonate and their special signatures is of unequivocal significance to probe the microbial activities throughout the earth history and provide application to geologic CO_2 sequestration. Here we reviewed the latest progress on microbially induced carbonate precipitation, the related microbe metabolism processes and, the differences between biogenic and chemogenic carbonate, possible application of microbially induced carbonate on microbialite and CO_2 sequestration were discussed finally.

Keywords: Microorganisms, Carbonate precipitation, Extracellular polymeric substances, Microbialite, CO_2 sequestration

微生物与矿物相互作用(Microbe-mineral interactions)是地质微生物学领域近几十年来蓬勃发展的方向之一^[1], 其主要涵盖微生物对矿物分解的促进作用及微生物对矿物形成的调控作用^[1]。前者被称为微生物风化, 主要表现为, 微生物通过其代谢产物如有机酸等腐蚀岩石, 或者通过呼吸作用氧化还原矿物中的变价元素(如Fe、Mn、S、As等), 导致矿物结构的破坏和一些有害金属的释放^[2]。与此相对的是微生物矿化作用, 主要包含微生物控制矿化及微生物诱导矿化两种形式。前者形成的矿物对微生物的生理活动具有重要作用, 而后者形成的矿物则是微生物生理

代谢活动的副产品。在矿物学及沉积学领域中, 微生物矿化研究已取得了一系列重要进展: 趋磁细菌的发现及其胞内磁小体的研究已经使该类细菌成为生物控制矿化的模式生物^[3-4]; 低温下硫酸盐还原菌促进纳米闪锌矿的形成^[5]及白云石的沉淀^[6]极大地提高了人们对原生白云石成因的认识; 分离于微生物岩(Microbialite)中的蓝细菌在碱性条件下能够在细胞内部合成无定形碳酸盐^[7]补充了微生物诱导矿物形成的途径。这些突破性的发现改变了人们对矿物形成的物理化学过程的固有认识, 促使地质学家和微生物学家重新审视微生物在矿物形成中的作用。

目前已知的碳酸盐矿物已逾 100 种, 碳酸盐矿物是重要的非金属矿物原料, 亦是提取 Fe、Mg、Mn、Zn、Ca 等金属和非金属元素及放射性元素 Th、U 和稀土元素的重要矿物原材料, 具有重要的经济意义。碳酸盐矿物的主要阴离子成分是碳酸根, 根据阳离子成分不同, 可将碳酸盐矿物分为不同的矿物类型。例如与钙结合则可形成方解石、文石和球霏石等三种同质异构体的结晶形式。除此之外, 还有一种无定形或非晶质的碳酸钙(ACC)以及几种水合物的形式(单水方解石和六水碳钙石)。碳酸根与钙、镁以相同比例结合则可形成白云石, 或者根据矿物中镁含量的高低又可分为高镁方解石和低镁方解石; 与钙、铜结合则可形成蓝铜矿、孔雀石等矿物类型。

包含方解石、文石及球霏石等 3 种同质多象变体的碳酸钙矿物是岩溶洞穴沉积物、钙华、泉华等再沉积及海相碳酸盐岩的主体成分, 是自然界分布最广的矿物之一。诱导碳酸钙形成过程的微生物作用一直是地质微生物学的重要研究内容。自 1911 年 Drew 就发现温、热带海域反硝化细菌在碳酸钙沉淀中扮演重要角色^[8]。而提供微生物诱导矿物沉淀的最早直接证据则来自 Thompson 及 Ferris^[9]的室内模拟实验。他们结合透射电镜、培养基化学组分变动探讨了蓝细菌 *Synechococcus* sp. 诱导方解石、石膏及菱镁矿沉淀的光合作用行为。随后, 有关蓝细菌^[10]、绿藻^[11]、硫酸盐还原菌^[12-13]等微生物, 甚至微生物复杂群落如生物席^[14]的模拟工作均相继证实诸多微生物在碳酸钙沉淀中起着巨大作用。Boquet 等^[15]则认为几乎所有的细菌均具备沉淀碳酸钙的能力。相比较而言, 有关光合微生物及硫酸盐还原菌的微生物成矿研究工作较多。

1 微生物诱导碳酸盐类矿物沉淀机理

碳酸盐类矿物晶体的形成必须具备两个必要

条件: (1) 水体中碳酸盐达到饱和, 即碳酸盐的饱和系数必须大于 0; (2) 有足够的有效成核位点^[16]。矿物的饱和系数 SI (Saturation index) 反映水体沉淀或溶解矿物的趋势。计算公式如为: $SI = \lg(IAP/K_{SP})$, 其中 IAP 为离子活度乘积, K_{SP} 为离子溶度积。以方解石为例, $IAP_{\text{方解石}} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$, $a_{Ca^{2+}}$ 为钙离子活度, $a_{CO_3^{2-}}$ 为碳酸根离子活度; $K_{SP(\text{方解石})} = 3.36 \times 10^{-9}$ (25 °C)。SI>0 时水体趋于沉淀矿物; SI=0 时, 矿物沉淀和溶解达到平衡; SI<0 时, 水体趋于溶解矿物。

由上述碳酸盐类矿物形成的必要条件可知, 凡能提高矿物饱和指数并且能提供其晶核结晶位点的微生物理论上均能促进碳酸盐沉淀的形成。这些微生物促进碳酸盐类矿物沉淀机理可简述为: 1) 在高 DIC (Dissolved inorganic carbon) 含量的水体中, 提高水体 pH 值, 增加水体 $[CO_3^{2-}]$; 2) 在低 DIC 含量的水体中, 产生 CO_2 提高整个水体的 DIC, 进而提高 $[CO_3^{2-}]$; 3) 合成胞外聚合物(Extracellular Polymeric Substances, 简称 EPS), 进而吸附 Ca^{2+} 等阳离子并能作为有效结晶位点。

1.1 微生物代谢活动对水化学条件的改变

1.1.1 改变水体的 pH 值: 微生物活动对水体 pH 值的改变受控于特定的代谢类型。一般来讲, 在有氧条件下, 光合作用提高 pH 值, 而有氧呼吸作用则降低 pH 值; 在无氧条件下, 以氧化态的铁、氮、硫、碳作为电子受体, 以还原态的无机物作为电子供体的反应会提高 pH 值(化能自养微生物), 而以有机物作为电子供体时则要视具体情况而定(化能异养微生物, 表 1)。例如, 硫酸盐还原菌利用氢气和甲酸盐作为电子供体时, 会提高 pH 值, 而以乙酸盐及乙醇等作为电子供体时则会降低 pH 值^[17]。

需要指出的是, 微生物代谢改变最为显著的是细胞周围微环境的 pH 值, 尽管在整体偏酸性的环境中, 也不妨碍微生物存在的地方形成碳酸

表 1 与水体 pH 值相关的微生物代谢过程 Table 1 Microbial metabolic processes associated with environmental pH variation		
	自养微生物 Autotrophic microorganism	异养微生物 Heterotrophic microorganism
有氧 Aerobic	1. 产氧光合作用(蓝细菌) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{CH}_2\text{O}] + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	1. 有氧呼吸 $\text{O}_2 + [\text{CH}_2\text{O}] \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
	2. 硫氧化作用(硫氧化细菌) $2\text{O}_2 + \text{HS}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	
	3. 氨氧化作用(氨氧化细菌/古菌) $3\text{O}_2 + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	
厌氧 Anaerobic	4. 不产氧光合作用(绿硫细菌) $2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{CH}_2\text{O}] + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	2. 发酵作用 $3[\text{CH}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{H}^+$
	5. 硝酸盐还原(硝酸盐还原菌, HS^- 作为电子供体) $4\text{NO}_3^- + \text{HS}^- \rightarrow 4\text{NO}_2^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	3. 硝酸盐还原(硝酸盐还原菌, 有机物作为电子供体) $4\text{NO}_3^- + 5[\text{CH}_2\text{O}] \rightarrow 2\text{N}_2 + 5\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
	6. 硫酸盐还原(硫酸盐还原菌, H_2 作为电子供体) $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}_2 + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$	4. 硫酸盐还原(硫酸盐还原菌, 乙酸作为电子供体) $\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{HS}^- + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
	7. 铁还原作用(异化铁还原菌, H_2 作为电子供体) $2\text{FeOOH} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^-$	5. 铁还原作用(异化铁还原菌, 有机物作为电子供体) $4\text{FeOOH} + [\text{CH}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 7\text{OH}^-$
	8. 产甲烷作用(产甲烷菌, H_2 作为电子供体) $\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	6. 产甲烷作用(产甲烷菌, 乙酸作为电子供体) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

盐矿物。如在西班牙 Ri6 Tino 酸性矿坑水地区的生物席中仍发现有碳酸盐矿物的沉淀^[18]。

1.1.2 微生物代谢活动改变水体的[CO₃²⁻]: 一方面,微生物通过新陈代谢活动改变 pH 值,破坏水体中[CO₃²⁻]的化学平衡,使得水体[CO₃²⁻]发生改变。另一方面,光合微生物消耗二氧化碳,而呼吸作用产生二氧化碳,这两个过程均能改变水体的[CO₃²⁻]。在低二氧化碳浓度下,微生物能通过二氧化碳的浓缩机制^[19],提高二氧化碳的利用效率,维持细胞周围微环境高浓度的[CO₃²⁻],进而促进碳酸盐矿物的沉淀。

1.2 胞外聚合物(EPS)与碳酸钙沉淀

大多数微生物生长过程中会向水体中释放大量的胞外聚合物。菌株在染色之后可看到在其胞膜外有类似多糖的包埋物,不同的菌株包埋物的厚度、粘稠度及外观上均不同。依据这些结构可将 EPS 分为三种类型,分别为胶鞘(Sheath)、束囊(Capsule)和粘液(Slime)。EPS 的主要成分为多糖、

糖醛酸及蛋白质等。不同微生物释放 EPS 产量具有差异,以蓝细菌为例, *Cyanothece* sp. CA 3 及 *Cyanothece* sp. IR20 各培养 8 d 后 EPS 平均日产量分别为 19 mg/L 和 80 mg/L^[20]。此外,蓝细菌 *Synechococcus elongates* 释放 EPS 的量还与水体的盐度正相关^[21]。

1.2.1 EPS 吸附阳离子: EPS 所含有机分子具有大量带负电的官能团如羧基、羟基、羰基等,它们能够有效螯合 Ca²⁺、Mg²⁺等阳离子,进而促进碳酸盐矿物的沉淀。例如,提取硫酸盐还原菌的 EPS,将其置于 pH 9 含 Ca²⁺溶液中,每克 EPS 吸附 Ca²⁺量可达 0.12–0.15 g^[13]。

1.2.2 EPS 提供晶核位点: EPS 吸附阳离子后,成为碳酸钙晶核沉淀及生长的有效位点^[22],晶核逐渐长大,形成矿物颗粒。这种成核模式驱动的成矿过程会使微生物体本身被包被^[23],而地质历史时期如前寒武、三叠纪的微生物岩中却鲜有保存的菌藻类化石,因此微生物诱导下的成核过程

和晶体沉淀过程有可能发生在不同的位置。这一推论被 Aloisi 和 Gloter 的工作所证实。他们提出碳酸钙沉淀的成核阶段发生在细菌表面,脱离细胞后才独立长大形成晶体颗粒^[24]。但晶核是如何从细胞表面脱落目前仍不清楚。此外,硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio brasiliensis* 的培养实验表明,碳酸钙成核就直接发生在细胞外的胞外聚合物上,这种方式可避免细胞被沉淀的矿物包被^[25]。这表明微生物促进成核可能不涉及代谢过程,只是依赖于细胞壁和胞外聚合物的有机分子提供阳离子的结合位点,与细胞的死活无关^[26]。随后的研究证实了这一观点,即蓝细菌 *Synechococcus leopoliensis* strain PCC 7942 促进碳酸钙成核是一个不依赖光合作用的过程,细胞的存在使得晶体成核的界面自由能降低了 18%,但与是否发生光合作用无关^[27]。

需要指出的是,与碳酸根相比,EPS 的羧基等官能团能更快地吸附钙离子。过量的 EPS 能够吸附、络合大量的阳离子,从而形成团聚体将钙离子包裹,降低其在水溶液中的活度,抑制碳酸钙的沉淀^[23,28]。此时微生物能通过对 EPS 的降解作用抵消这种抑制作用。Dupraz 等研究表明:理论上,需氧异养微生物能局部降解胞外聚合物,提高微环境的碱性,促进碳酸钙沉淀的析出。与此同时,这种降解作用还能导致胞外聚合物的脱羧基化,消除 EPS 中羧基基团对于钙离子的吸附,释放更多的钙离子从而利于沉淀^[29]。

2 典型微生物代谢活动对碳酸盐矿物沉淀的影响

2.1 光合作用与碳酸钙沉淀

蓝细菌及微藻等产氧光合微生物,能够利用水体 $[\text{HCO}_3^-]$ 进行同化作用,致使胞外 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 升高($2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$)^[30]。因此光合微生

物的生理活动尤其是光合作用能够主动促进碳酸钙生成。与沉淀碳酸钙相关的蓝细菌光合行为包含 CO_2 浓缩机制(CCM),胞内外碳酸酐酶(CA)释放等。通过 CCM 将胞外 HCO_3^- 及 CO_2 转运至细胞内部,在胞内 CA 作用下将 HCO_3^- 进一步转化为 CO_2 ,从而有利于效能较低的光合羧化酶——1,5-二磷酸核酮糖羧化酶(Rubisco)更有效地同化 CO_2 ^[20,31-32]。光合作用吸收 HCO_3^- 的同时释放出 OH^- ($\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$),导致胞外碱度增加,有利于碳酸钙晶核的形成(图 1)。同时晶核的形成能够有效地防止胞外小生境 pH 值进一步升高,对 HCO_3^- 离子泵起到保护作用^[10]。

光合作用中的 CCM 是生物长期适应地质环境演化的结果。地质历史的早期,随着大气的演化, CO_2 逐步减少, O_2 含量逐渐增加。元古代(距今约 25–5.45 亿年)时, $p\text{CO}_2$ 降低至约 0.4% (现今 $p\text{CO}_2$ 的 10 倍)从而诱发 CCM 出现^[32-33]。最早出现 CCM 的蓝细菌生态类群可能是浅海底栖类群,随后浮游种演化的结果可能是早期赤潮暴发而导致海水 DIC 急剧降低,浮游群落为维持光合作用,CCM 得到一定演化^[32]。

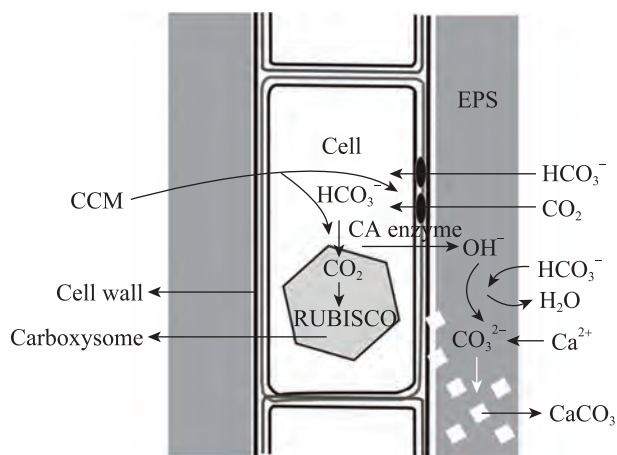


图 1 蓝细菌光合作用中的 CO_2 浓缩机制及其诱导碳酸钙沉淀的形成(据 Riding^[32]修改)

Fig. 1 CO_2 concentrating mechanism in cyanobacteria coupling with the precipitation of calcium carbonate (after Riding, 2006^[32] with modification)

值得注意的是, 根据 CA 与 Rubisco 类型可将蓝细菌大致分为两个类群: α 型蓝细菌及 β 型蓝细菌^[33]。但由于这两种类群的划分是根据生境而定的, 因此即使同属的蓝细菌也并不一定归于同一类群, 例如 *Synechococcus* WH7803 为 α 型蓝细菌, 而 *Synechococcus* PCC6803 为 β 型蓝细菌^[33]。 α 型蓝细菌分布于贫营养型海水中^[34], β 型蓝细菌出现于生物膜、生物席、河口及泻湖环境中^[33]。二者中, 以 β 型蓝细菌 CCM 较为完善, 诱导碳酸钙沉淀能力较强。

2.2 硫酸盐还原与碳酸盐矿物的沉淀

硫酸盐还原细菌(SRB)能够利用硫酸盐作为电子受体, 同时氧化有机质, 其反应方程为: $4[\text{CH}_2\text{O}] + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ (完全反应), $24[\text{CH}_2\text{O}] + 4\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 8\text{CO}_2 + 4\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- + 16[\text{CH}_2\text{O}]^*$ (不完全反应), 其中 $[\text{CH}_2\text{O}]$ 为乳酸盐, $[\text{CH}_2\text{O}]^*$ 为醋酸盐^[35]。因此, 硫酸盐还原细菌还原硫酸盐的过程中造成周围水体 pH 值上升, 进一步影响碳酸钙的饱和系数 SI, 诱导碳酸钙沉淀^[35]。此外, 硫酸盐还原菌以低分子量的乳酸盐、醋酸盐作为电子供体, 进而利于胞外水体中 Ca^{2+} 摆脱羧酸根离子束缚, 提高 Ca^{2+} 浓度^[13,36]。

硫酸盐还原菌在白云石的沉淀研究中也起到了先锋作用。以白云石为主的白云岩在地质历史上尤其是在前寒武纪(距今 5.45 亿年之前)分布广泛, 但白云石的原生成因一直是困惑地质学家的难题^[37]。在纯化学体系中, 在地球表层条件下(低于 50 °C)无论白云石的饱和系数多高都很难形成白云石^[38]。近年来, 随着地质微生物学的发展, 微生物被引入了白云石合成的实验体系中, 通过室内实验人们证实微生物的参与可能是原生白云石形成的一个重要机制^[39-40]。随后在一些特定的高盐度环境如泻湖中, 人们也证实了 SRB 在原生白云石形成中的作用^[41-44]。事实上包括 SRB

在内的其它微生物也被证实能够诱导白云石的形成, 如中等嗜盐的异养细菌^[45-46]。

SRB 能够诱导白云石的形成, 其原因是 SRB 能够提高体系的碱度, 形成有利于白云石沉淀的碱性条件; 消耗体系中的 SO_4^{2-} , 降低 SO_4^{2-} 对白云石形成的动力学抑制作用^[47], 此外它们分泌的 EPS 在晶体成核过程中也起了重要作用^[43,48-50]。

3 微生物成因与非生物成因碳酸盐矿物的区别: 以碳酸钙为例

区分微生物成因与非生物成因碳酸盐矿物对识别地质历史时期微生物的作用具有重要意义。尽管人们对微生物诱导碳酸盐矿物的机理研究上取得了突破性的进展, 但如何在地质体中确切识别微生物成因与非生物成因碳酸盐矿物之间的区别仍然是一个难点。这是因为微生物成因矿物的一些特征经过成岩作用会逐渐消失, 因此寻求那些能够稳定保存在矿物中的信息成为识别微生物作用下碳酸盐矿物的重要研究内容。

对室内模拟及现代环境样品的研究发现, 微生物成因的碳酸钙在形态^[51-53]、成分和同位素组成上与非生物成因的碳酸钙有一定的区别。微生物细胞介导的碳酸钙^[54]呈现出球状、哑铃状的形态(图 2A, B), 这是在细胞表面成核、生长的结果。微生物席生长诱导的碳酸钙沉淀整体上可表现为层状和褶皱状(图 2C, D)。虽然也有报道称层状结构在纯化学体系里也能形成^[36], 微生物呼吸作用形成的二氧化碳, 其碳、氧同位素都明显负偏^[6], 被碳酸钙晶体继承后表现为负偏的碳、氧同位素, 可以作为微生物成因的标志。最近 Fernández-Remolar 等工作也证实经微生物膜诱导形成的碳酸盐类矿物的碳同位素比没有生物膜存在的碳酸盐矿物的碳同位素偏负约 10‰^[18]。

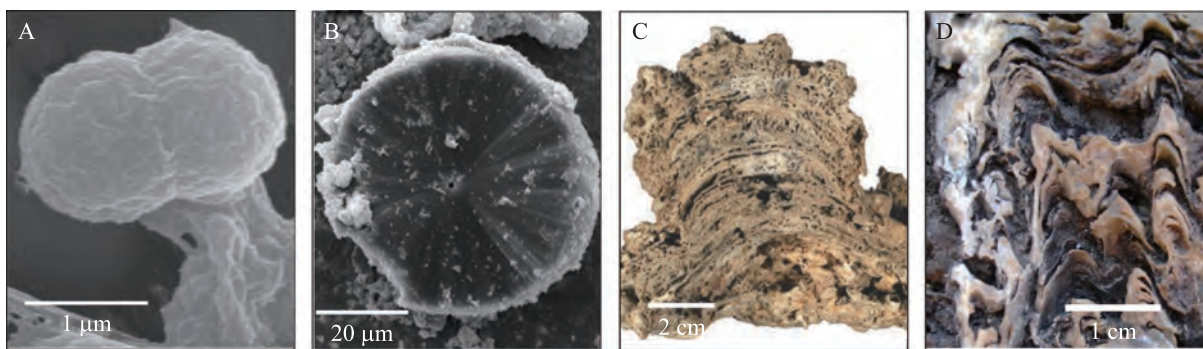


图2 微生物成因碳酸钙的形态

Fig. 2 The morphology of microbially induced carbonate

注: A 哑铃状; B 球状; C 层状(据 Spadafora[55]); D 锥状(据 NASA 网站, <https://astrobiology.nasa.gov>).

Note: A: dumbbell; B: Spherical; C: Laminar (altered from Spadafora^[55]); D: Conical (from NASA website, <http://astrobiology.nasa.gov>).

海洋微生物诱导的碳酸钙沉淀与非生物成因的碳酸钙相比,其矿物中稀土元素分布呈现如下特征:1) 相对富集重稀土元素而排斥轻稀土元素;2) 总体上稀土元素的含量较高^[55]。由于同位素和微量元素等能够在矿物中稳定地保存下来,比形态特征更具有地质识别意义。

4 展望

微生物沉淀碳酸盐矿物的研究目前仍处于方兴未艾的阶段,与前期大量的室内模拟实验研究相比,有关微生物沉淀碳酸盐矿物的行为在地质及环境上的应用尚为薄弱。在此,仅以显生宙(5.45 亿年以来)微生物岩丰度波动的可能机制及利用微生物沉淀碳酸钙实现 CO₂ 的地质封存为切入点,简述该项研究可能的拓展方向。

微生物岩是由分布于浅海环境中的底栖微生物席粘结沉积颗粒及诱导碳酸钙沉淀形成的生物沉积岩,包括叠层石、核形石、树形石、凝块石、某些鲕粒、团粒、球粒和泥晶等类型^[57]。微生物岩广泛发育于元古代,以叠层石为代表。显生宙以后,随着后生动物演化微生物岩逐渐衰退,但在特定的动物大绝灭时期以后,微生物岩得以复苏^[58]。因此探讨显生宙微生物岩波动及其

对环境变化的响应已成为地质学家致力研究内容之一。

此外,在全球变暖的背景下如何实现碳减排及碳储存已经成为一项重要的国际议题^[59]。有学者尝试向地下含水层注入 CO₂ 以达到储碳目的^[60]。而微生物沉淀碳酸钙能够将原本呈无机态或有机态的碳转化为矿物相,可能会在 CO₂ 的捕获及封存上发挥一定作用^[61-62]。因此,如何利用栖息于地下的土著微生物将注入的 CO₂ 转化为更为稳定的碳酸钙意义重大。

参考文献

- [1] Dong H. Mineral-microbe interactions: a review[J]. *Frontiers of Earth Science in China*, 2010, 4(2): 127-147.
- [2] Lu X, Wang H. Microbial oxidation of sulfide tailings and the environmental consequences[J]. *Elements*, 2012, 8: 119-124.
- [3] Bazylinski DA, Frankel RB. Magnetosome formation in prokaryotes[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2004, 2(3): 217-230.
- [4] Lefèvre CT, Pósfai M, Abreu F, et al. Morphological features of elongated-anisotropic magnetosome crystals in magnetotactic bacteria of the Nitrospirae phylum and the Deltaproteobacteria

- class[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312(1): 194–200.
- [5] Labrenz M, Druschel GK, Thomsen-Ebert T, et al. Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria[J]. *Science*, 2000, 290(5497): 1744–1747.
- [6] Vasconcelos C, McKenzie JA, Bernasconi S, et al. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures[J]. *Nature*, 1995, 377(6546): 220–222.
- [7] Couradeau E, Benzerara K, Gérard E, et al. An early-branching microbialite cyanobacterium forms intracellular carbonates[J]. *Science*, 2012, 336(6080): 459–462.
- [8] Drew GH. The Action of some denitrifying bacteria in tropical and temperate seas, and the bacterial precipitation of calcium carbonate in the sea[J]. *Methods*, 1911, 1(4): 3.
- [9] Thompson J, Ferris F. Cyanobacterial precipitation of gypsum, calcite, and magnesite from natural alkaline lake water[J]. *Geology*, 1990, 18(10): 995–998.
- [10] Dittrich M, Müller B, Mavrocordatos D, et al. Induced calcite precipitation by cyanobacterium *Synechococcus*[J]. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 2003, 31(2): 162–169.
- [11] Santomauro G, Baier J, Huang W, et al. Formation of calcium carbonate polymorphs induced by living microalgae[J]. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2012, 3(4): 413–420.
- [12] Baumgartner LK, Reid R, Dupraz C, et al. Sulfate reducing bacteria in microbial mats: changing paradigms, new discoveries[J]. *Sedimentary Geology*, 2006, 185(3): 131–145.
- [13] Braissant O, Decho A, Dupraz C, et al. Exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: Interactions with calcium at alkaline pH and implication for formation of carbonate minerals[J]. *Geobiology*, 2007, 5(4): 401–411.
- [14] Ries J, Anderson M, Hill R. Seawater Mg/Ca controls polymorph mineralogy of microbial CaCO_3 : a potential proxy for calcite-aragonite seas in Precambrian time[J]. *Geobiology*, 2008, 6(2): 106–119.
- [15] Boquet E, Boronat A, Ramos-Cormenzana A. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon[J]. *Nature*, 1973, 246: 527–529.
- [16] Borowitzka MA. Mechanisms in algal calcification[J]. *Progress in phycological research*, 1982, 1: 137–177.
- [17] Gallagher K, Kading T, Braissant O, et al. Inside the alkalinity engine: the role of electron donors in the organomineralization potential of sulfate-reducing bacteria[J]. *Geobiology*, 2012, 10(6): 518–530.
- [18] Fernández-Remolar DC, Preston LJ, Sánchez-Román M, et al. Carbonate precipitation under bulk acidic conditions as a potential biosignature for searching life on Mars[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 351: 13–26.
- [19] Badger MR, Price GD. CO_2 concentrating mechanisms in cyanobacteria: molecular components, their diversity and evolution[J]. *Journal of experimental botany*, 2003, 54(383): 609–622.
- [20] De Philippis R, Vincenzini M. Exocellular polysaccharides from cyanobacteria and their possible applications[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1998, 22(3): 151–175.
- [21] Qiu X, Wang H, Liu D, et al. The physiological response of *Synechococcus elongates* to salinity: a potential biomarker for ancient salinity in evaporative environments[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2012, 29:477–483.
- [22] Riding R. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms[J]. *Sedimentology*, 2002, 47(s1): 179–214.
- [23] Stocks-Fischer S, Galinat JK, Bang S. Microbiological precipitation of CaCO_3 [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, 31(11): 1563–1571.
- [24] Aloisi G, Gloter A, Krüger M, et al. Nucleation of calcium carbonate on bacterial nanoglobules[J]. *Geology*, 2006, 34(12): 1017–1020.
- [25] Bontognali TRR, Vasconcelos C, Warthmann RJ, et al. Microbes produce nanobacteria-like structures, avoiding cell entombment[J]. *Geology*, 2008, 36(8): 663–666.
- [26] Bosak T, Newman DK. Microbial nucleation of

- calcium carbonate in the Precambrian[J]. *Geology*, 2003, 31(7): 577–580.
- [27] Obst M, Wehrli B, Dittrich M. CaCO_3 nucleation by cyanobacteria: laboratory evidence for a passive, surface-induced mechanism[J]. *Geobiology*, 2009, 7(3): 324–347.
- [28] Rhee SH, Lee JD, Tanaka J. Nucleation of hydroxyapatite crystal through chemical interaction with collagen. *Journal of the American Ceramic Society*[J]. 2000, 83: 2890–2892.
- [29] Dupraz C, Visscher PT, Baumgartner LK, et al. Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas)[J]. *Sedimentology*, 2004, 51: 745–765.
- [30] Altermann W, Kazmierczak J, Oren A, et al. Cyanobacterial calcification and its rock-building potential during 3.5 billion years of Earth history[J]. *Geobiology*, 2006, 4(3): 147–166.
- [31] Price GD, Sültemeyer D, Klughammer B, et al. The functioning of the CO_2 concentrating mechanism in several cyanobacterial strains: a review of general physiological characteristics, genes, proteins, and recent advances[J]. *Canadian Journal of Botany*, 1998, 76(6): 973–1002.
- [32] Riding R. Cyanobacterial calcification, carbon dioxide concentrating mechanisms, and Proterozoic-Cambrian changes in atmospheric composition[J]. *Geobiology*, 2006, 4(4): 299–316.
- [33] Badger MR, Hanson D, Price GD. Evolution and diversity of CO_2 concentrating mechanisms in cyanobacteria[J]. *Functional Plant Biology*, 2002, 29(3): 161–173.
- [34] Partensky F, Hess W, Vaulot D. *Prochlorococcus*, a marine photosynthetic prokaryote of global significance[J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 1999, 63(1): 106–127.
- [35] Visscher PT, Stolz JF. Microbial mats as bioreactors: populations, processes, and products[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 219(1): 87–100.
- [36] Dupraz C, Visscher PT. Microbial lithification in marine stromatolites and hypersaline mats[J]. *Trends in microbiology*, 2005, 13(9): 429–438.
- [37] McKenzie JA, Vasconcelos C. Dolomite Mountains and the origin of the dolomite rock of which they mainly consist: historical developments and new perspectives[J]. *Sedimentology*, 2009, 56: 205–219.
- [38] Land LS. Failure to precipitate dolomite at 25°C from dilute solution despite 1000-fold oversaturation after 32-years[J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, 4: 361–368.
- [39] Vasconcelos C, McKenzie JA, Bernasconi S, et al. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures[J]. *Nature*, 1995, 377: 220–222.
- [40] Warthmann R, Van Lith Y, Vasconcelos C, et al. Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments[J]. *Geology*, 2000, 28: 1091–1094.
- [41] Vasconcelos C, McKenzie JA. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil)[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1997, 67: 378–390.
- [42] Van Lith Y, Vasconcelos C, Warthmann R, et al. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil)[J]. *Hydrobiologia*, 2002, 485: 25–49.
- [43] Van Lith Y, Vasconcelos C, Warthmann R, et al. Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation[J]. *Geobiology*, 2003, 1: 71–79.
- [44] Wright DT, Wacey D. Precipitation of dolomite using sulphate-reducing bacteria from the Coorong Region, South Australia: significance and implications[J]. *Sedimentology*, 2005, 52: 987–1008.
- [45] Sanchez-Roman M, Vasconcelos C, Schmid T, et al. Aerobic microbial dolomite at the nanometer scale: Implications for the geologic record[J]. *Geology*, 2008, 36: 879–882.
- [46] Sanchez-Roman M, McKenzie JA, deLuca Rebello W, et al. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation[J]. *Earth Planetary Science Letters*, 2009, 285: 131–139.
- [47] Budd DA. Cenozoic dolomites of carbonate islands: Their attributes and origin[J]. *Earth-Science*

- Reviews, 1997, 42: 1–47.
- [48] Bontognali TRR, Vasconcelos C, Warthmann RJ, et al. Microbes produce nanobacteria-like structures, avoiding cell entombment[J]. *Geology*, 2008, 36: 663–666.
- [49] Bontognali TRR, Vasconcelos C, Warthmann R, et al. Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates)[J]. *Sedimentology*, 2010, 57: 824–844.
- [50] Krause S, Liebetrau V, Gorb SN, et al. Microbial nucleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances (EPS) under anoxic modern seawater salinity: new insight into an old enigma[J]. *Geology*, 2012, 40: 587–590.
- [51] Knorre H, Krumbein WE. Bacterial calcification//*Microbial Sediments*[M]. (Eds. Riding RE, Awramik SM)[J]. Springer, Berlin, 2000: 25–31.
- [52] Braissant O, Callileau G, Dupraz C, et al. Bacterially induced mineralization of calcium carbonate in terrestrial environments: the role of expolysaccharides and amino acids[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2003, 73, 485–490.
- [53] Wang H, Zeng C, Liu Q, et al. Calcium carbonate precipitation induced by a bacterium strain isolated from an oligotrophic cave in Central China[J]. *Frontiers of Earth Science in China* 2010, 4(2):148–151.
- [54] Bin Lian, Qiaona Hu, Jun Feng Ji, et al. Carbonate Biomineralization Induced by Soil Bacteria *Bacillus megaterium*[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(22): 5522–5535.
- [55] Guido A, Mastandrea A, Tosti F, et al. Importance of rare earth element patterns in discrimination between biotic and abiotic mineralization[J]. *Advances in Stromatolite Geobiology*, 2011: 453–462.
- [56] Spadafora A, Perri E, McKenzie JA, et al. Microbial biomineralization processes forming modern Ca:Mg carbonate stromatolites[J]. *Sedimentology*, 2009, 57(1): 27–40.
- [57] 王永标, 童金南, 王家生, 等. 华南二叠纪末大绝灭后的钙质微生物岩及其古环境意义[J]. *科学通报 (Chinese Science Bulletin)*, 2005, 50(6): 552–558.
- [58] Riding R. A hard life for cyanobacteria[J]. *Science*, 2012, 336(6080): 427–428.
- [59] 丁仲礼, 段晓男, 葛全胜, 等. 国际温室气体减排方案评估及中国长期排放权讨论[J]. *中国科学 (D 辑: 地球科学) (Science in China (Earth Sciences))*, 2009, 39(12): 1659–1671.
- [60] Haszeldine RS. Carbon capture and storage: how green can black be?[J]. *Science*, 2009, 325: 1647–1652.
- [61] Mitchell AC, Dideriksen K, Spangler LH, et al. Microbially enhanced carbon capture and storage by mineral-trapping and solubility-trapping[J]. *Environmental science & technology*, 2010, 44(13): 5270–5276.
- [62] 连宾, 袁道先, 刘再华. 岩溶生态系统中微生物对岩溶作用影响的认识[J]. *科学通报 (Chinese Science Bulletin)*, 2011, 56(26): 2158–2161.