

董发勤,陈禹衡,代群威,等. 钙华体次生有机体系的界面结晶作用研究[J]. 中国岩溶, 2021, 40(1): 34-43.
DOI: 10. 11932/karst20210104

钙华体次生有机体系的界面结晶作用研究

董发勤^{1,2}, 陈禹衡^{1,2}, 代群威², 郑飞^{1,2}, 刘明学³, 蒋忠诚⁴, 张强⁴, 李博文⁵,
Alper Baba⁶, Mike O'Driscoll⁷, Anelka Plenkovic-Moraj⁸

(1. 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; 2. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 3. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 4. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004; 5. Department of Materials Science and Engineering, Michigan Technological University, Houghton 49931, MI USA; 6. Izmir Institute of Technology, Engineering Faculty, Department of International Water Resources, TR-35430 Izmir, Turkey; 7. Department of IMFORMED Industrial Mineral Forums & Research Ltd., Epsom KT17 4RH, UK; 8. Department of Biology, Faculty of Science, University of Zagreb, Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Croatia)

摘要: 本文总结了钙华体次生有机体系中生物群落特征和界面结晶行为, 根据生物在碳酸盐沉积中的角色, 将钙华体中次生有机体系的界面结晶矿化类型分为生物控制矿化沉积和生物诱导矿化沉积。分述了碳酸钙沉积矿化相关的五种生物代谢活动, 讨论了生物胞外聚合物(EPS)对碳酸钙矿物晶型和形貌的影响。针对目前钙华研究中存在的问题, 今后应深入研究生物体主要构成元素、生物小分子和生物体内部组织在钙华形成或退化中的作用, 进一步厘清钙华体与次生有机体系的多界面溶化方式, 为钙华保护修复及钙华退化治理措施提供科学依据。

关键词: 钙华; 次生有机体系; 界面结晶作用; 生物; 代谢活动

中图分类号: P255.245 文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2021)01-0034-10 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

由植物、动物、微生物及其代谢产物构成的次生有机体系广泛分布于湖泊、河流或泉水等常见的钙华沉积环境中, 对钙华微岩相结构和地球化学特征产生重要影响^[1]。钙华的结晶矿化和溶蚀分解过程都有次生有机体系参与。钙华在生物作用下沉积, 可以形成具有生物结构的多孔和松散的生物凝灰岩^[2]。然而, 当生物组分分解时, 钙华的生物骨架很容易坍塌, 生物分解过程产生的有机物还会加速钙华的溶蚀。钙华的界面结晶作用涉及多种生物的共同参与, 主要分为三类: ①改变水动力条件, 如灌丛、

草丛和植物残体等使得水流条件发生改变, 产生紊流, 从而促进 CO₂ 逸出, 引发钙华沉积^[3]; ②同化作用, 如细菌、藻类及苔藓植物等通过自身代谢活动(光合作用、硫酸盐氧化还原作用、尿素分解等作用)或通过分泌产物(胞外聚合物 EPS)来诱导沉积的发生或是对矿物晶型和形貌进行多样的调控^[4]; ③生物构架作用和植物结壳作用^[5], 如灌木丛、草丛、苔藓、藻类等既作为钙华沉积的重要组分(基质), 又作为钙华沉积依附的骨架而起支撑作用。

本文讨论了次生有机体系钙华沉积环境中的作用过程, 归纳了次生有机体系中与钙华沉积相关的

基金项目: 国家自然科学基金项目(41831285, 41877288); 四川灾后重建先导科研项目第130-1-1

第一作者简介: 董发勤(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境矿物学、固体废弃物处理及资源利用。E-mail: fqdong@swust.edu.cn。
收稿日期: 2020-09-20

生物群落、钙华沉积界面的生物结晶行为和钙华生物沉积作用类型,厘清了次生有机体系中的生物群落特征和界面结晶作用类型对钙华沉积和退化的影响,对补充及完善生物沉积碳酸钙机理、钙华景观的保护和可持续利用具有重要的科学价值。

1 钙华地质体的生物群落特征与界面结晶行为

微生物遍布于地球的各个环境中,常常通过自身的繁殖与代谢活动,影响着矿物的沉积及成岩过程。微生物由于具有高度的环境适应性及生态多样性,微环境下的生物群落的物种组成、分布及新陈代谢类型总是与其生长环境相对应的。李华举等^[3]发现黄石国家公园的钙华沉积是由地热活动形成的,而黄龙风景区海拔较高,处于寒冷地区,钙华沉积发

生在冷水中。这两个地方的微生物种类有明显的差异。与钙华相关的微生物种类是丰富多样的,微生物群落的差异会促使形成不同特征类型的钙华。刘明学等^[6]从采集的黄龙钙华水样中鉴定出蓝藻门3属3种,金藻门1属1种,黄藻门1属5种,裸藻门1属1种,硅藻门12属33种,绿藻门5属10种,总计23属53种淡水藻类。因此,不同的生物群落及其生物群落产生的代谢物质,影响着钙华的形貌形成和发育,在钙华的沉积及成岩过程中起着不可忽视的作用。

1.1 钙华地质体的生物群落特征

生物群落在调节钙华的组成和形态方面起着重要作用。生物群中的原核生物和真核生物都参与了钙华和钙华生物微相的沉积成岩作用,形成具有微生物特点的孔隙结构、管状结构和层状结构等(图1)^[7-8]。

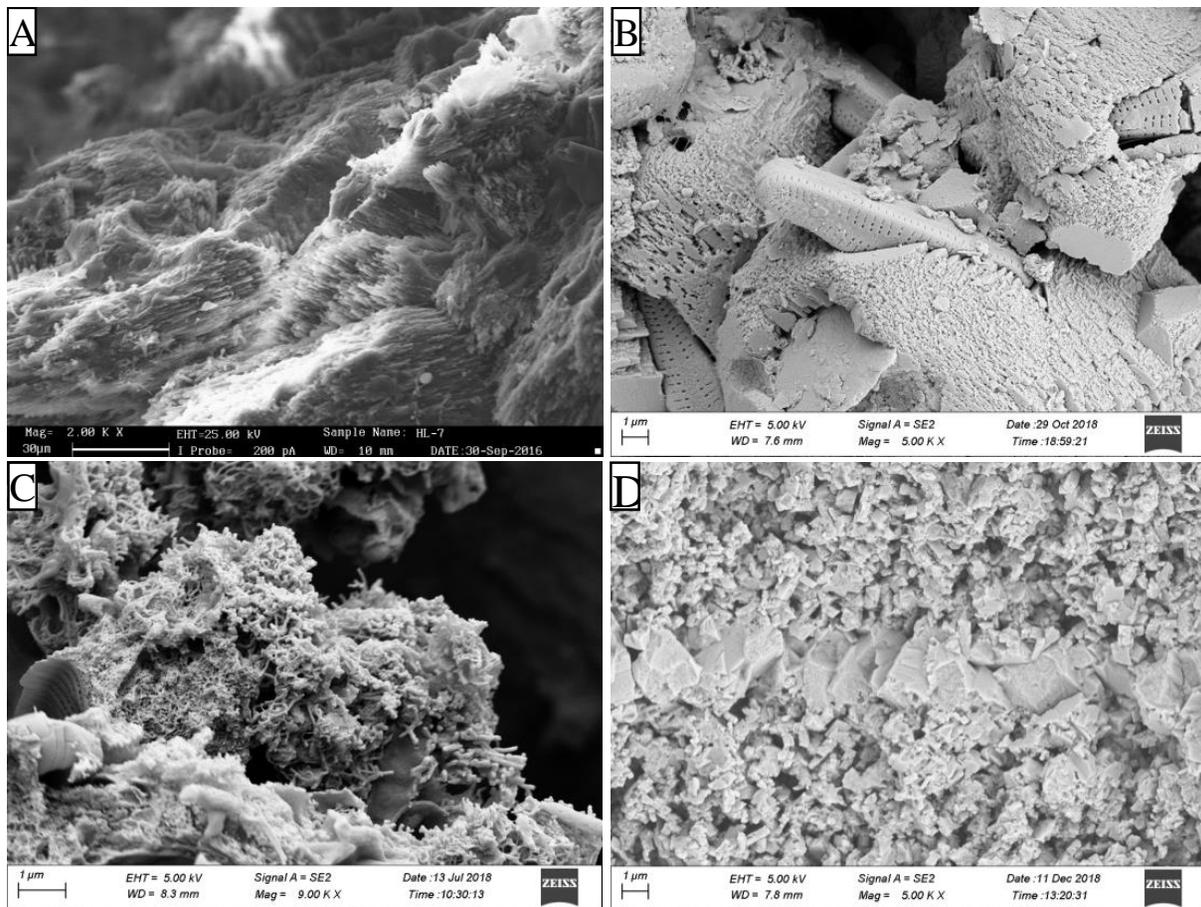


图1 黄龙钙华地质体的扫描电镜图像 (A. 纹层钙华, B. 维管钙华, C. 丛状钙华, D). 钙华鲕粒)

Fig. 1 SEM image of travertine geological body in Huanglong (A. Laminary travertine, B. Vascular travertine, C. Cluster travertine, D. Travertine oolite)

与钙华形成相关的原核生物主要包括古菌、细菌和蓝藻,它们以不同的方式影响着钙华的结晶过

程^[9]。古菌生活在极端的生态环境中,常见于火山附近的地热泉水中。细菌大多生长于裸露的钙华地质

体表层,通过有氧代谢活动获得能量,如假单胞菌、芽孢杆菌、纤毛菌和放线菌等^[10]。细菌本身的代谢活动会影响水体中的CO₂分压,从而改变溶液中溶解无机碳(DIC)和pH,对碳酸钙饱和度起到调控作用,进而决定沉积或溶蚀作用的发生与否。Sanchez-Moral等^[11]研究认为细菌的活性在碳酸钙沉积的最初阶段起到了诱导沉积的作用,有机质和胞外聚合物能够调控碳酸钙沉积。蓝藻是一种能够进行产氧性光合作用的单细胞原核生物。钙华中识别出的蓝藻多达上百种,如色球藻目、宽球藻目、颤藻目、念珠藻目和真枝藻目等^[11]。田友萍等发现蓝藻可以通过黏结、捕获等方式促使CaCO₃在藻体上进行原位沉积^[12]。

与钙华形成相关的真核生物主要包括真核藻类、真菌、苔藓、维管束植物和无脊椎动物。硅藻和绿藻是钙华中常见的真核藻类,一些小型的硅藻含有胶质管和胶质柄等黏性结构,可直接附着在钙华、大型藻类或苔藓的表面。Perri^[13]从意大利北部的卡拉布里亚和英格兰东北部的钙华上发现了许多藻类群落和原核生物群落,主要包括硅藻、绿藻(轮藻目和双星藻目)、丝状蓝细菌和放线菌等(图2)。钙华中的苔藓植物主要生长在溪流和陡峭的瀑布附近。中国西南地区已发现了60多种钙华藓类,如真藓属、凤尾藓属和石灰藓属等^[14-15]。钙华沉积环境中的维管束植物和无脊椎动物种类丰富,如蕨类、被子植物和昆虫等,一方面钙华为它们提供生存和栖息的场所,另一方面它们的残体和代谢产物又会促进钙华的沉积^[11]。

1.2 钙华沉积界面(水-生物环境)的生物结晶行为

钙华成因主要有非生物因素(如岩溶水、当地气候、地质背景、水化学特征和水动力条件)和生物因素(包括绿藻、硅藻、其他微生物和苔藓)两大类。可形成两种不同类型的钙华:具有生物构造的多孔状较疏松生物钙华和具有良好晶型的致密、成层结晶钙华^[16]。

藻类通过光合作用、胶结和钙化诱导或控制矿化,影响钙华沉积,从而在钙华的形成中发挥着重要作用。丝状藻类、硅藻和矿物颗粒是黄龙藻类沉积的基本单位并在钙华表面形成一个藻席网络。矿物颗粒表面有明显的齿状物,反映了藻类方解石晶体的网络侵蚀效应(图3)^[17]。硅藻作为一种主要的生物因子参与钙华沉积过程,可通过光合作用提升局

部微环境的pH和方解石饱和指数,使液相水环境呈碱性,促进碳酸钙大片沉积,结晶出较大的方解石颗粒。藻类在促进碳酸盐沉积的过程中也参与了钙华的侵蚀和破坏。硅藻的生长和代谢产生胞外聚合物(EPS),对原有碳酸钙基质或方解石微晶进行溶蚀再结晶,导致方解石晶体微观形貌发生显著变化。此外,藻席作为一种特殊的钙华,是藻类与钙华颗粒共同生长的附着结构体,在钙华颗粒的表面有明显的凹痕,反映出藻席中的藻类对方解石晶体有明显的蚀刻作用。

黄龙地区植被茂盛,落入水中的水生植物、灌木、草和树木可以为钙华的沉积提供良好的载体(图4)^[14]。藻类、苔藓、维管植物和无脊椎动物都参与钙华的沉积过程,并为钙华积累提供基本的骨架,从而形成松散的多孔结构。藻席因光合作用、脱水和腐烂产生的气泡通常也会形成平行于钙华纹层面分布的孔隙。无脊椎动物,如摇蚊和石蛾幼虫,可以钻入新鲜的石灰华中,形成弯曲的、能穿透沉积层理的孔隙^[18]。

2 生物介导的矿化类型与钙华形成

地球生物不仅调节了生态环境中的化学元素循环,也对碳酸盐矿物的组成和形貌起着重要的调控作用。生物活动所介导的碳酸盐矿化类型可分为生物控制型矿化和生物诱导型矿化^[4,19]。

2.1 生物控制型矿化与钙华沉积

生物控制型矿化(Biologically-controlled mineralization)是指细胞活动直接对晶体的成核、取向、生长、形貌及矿物的最终定位进行调控^[20]。它发生在圈定的局限空间内(如脂质囊泡内),形成的生物矿物有机物质含量高,能够结晶出习性独特,大小均匀,形状一致,排列规则的生物矿化结构,如珍珠层、骨骼、蛋壳等^[21-22]。Mainn等^[21]研究发现了鲍鱼贝壳的棱柱层主要成分为方解石,而珍珠层主要由文石构成。Weiner等^[23]研究发现珍珠层中的有机基质(蛋白质、几丁质)与文石之间存在一定的取向关系。Feng等^[24]分别研究发现从贻贝壳珍珠层提取的可溶性蛋白可以诱导文石和方解石的形成,而棱柱层提取的可溶性蛋白仅能诱导方解石的合成。Aizenberg等^[22]研究发现从海鞘骨架中的方解石层提取的有机大分子可以促进方解石的合成,而从ACC(无定型碳酸钙)层提取的有机大分子却抑制了方解石的形成。

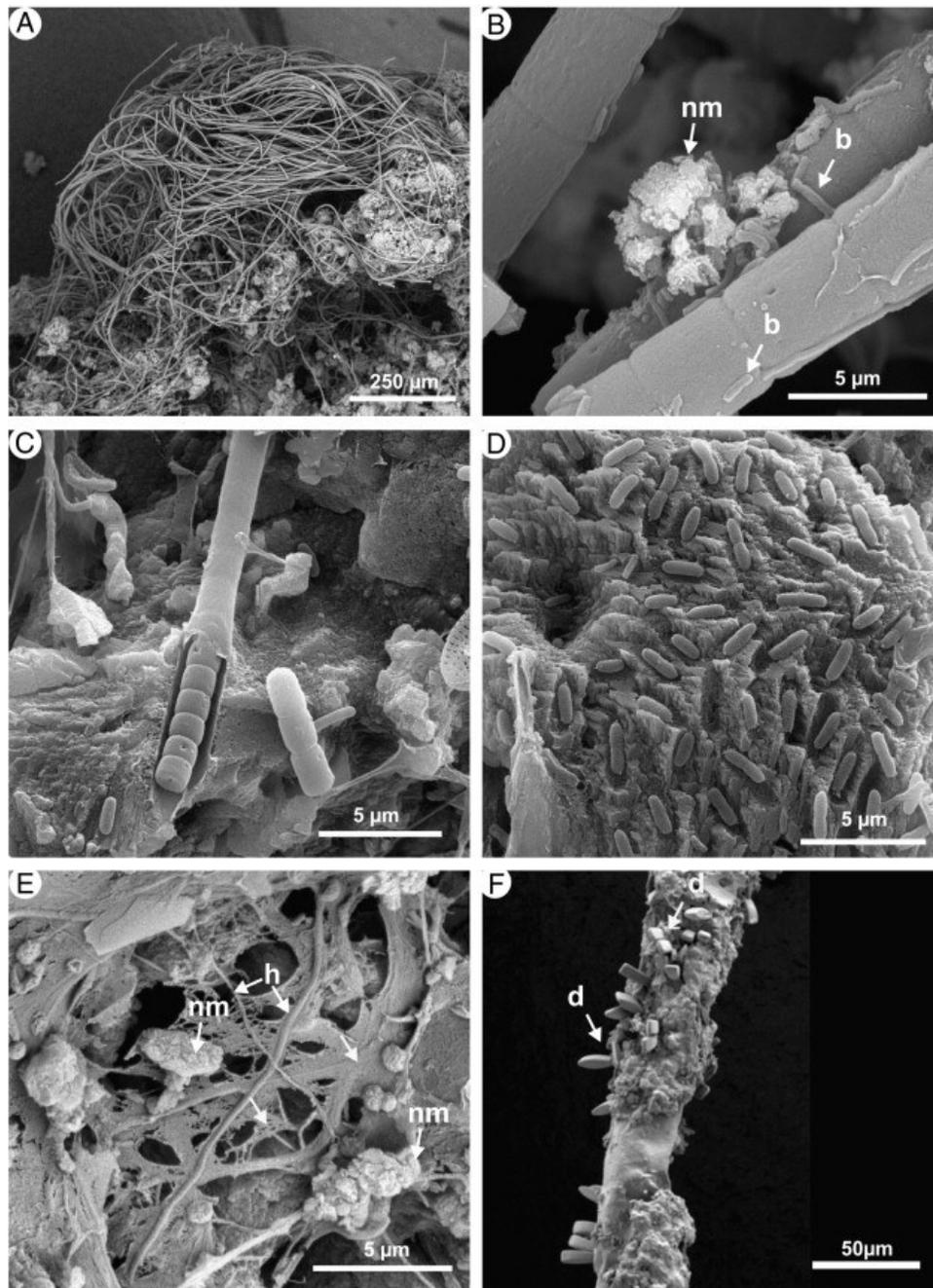


图2 石灰华中的微生物群落^[13](A. 蓝藻菌落, B. 具有蓝细菌毛状体特征的等径细胞, C. 被内部毛状体包裹在厚鞘中的蓝细菌, D. 方解石表面的原核生物群, E. 放线菌和真菌群落, F. 被硅藻定殖的桃叶珊瑚细丝, b. 单细胞细菌, nm. 新形成的矿物, h. 放线菌和真菌的菌丝, d. 硅藻)

Fig. 2 Microbial communities in travertine^[13] (A. Cyanobacterial colony, B. Isometric cells with cyanobacterial trichome characteristics, C. Cyanobacteria enclosed in thick sheath by the internal trichome, D. Prokaryotes on the surface of calcite, E. Actinomycetes and fungi communities, F. Vaucheria filament partially colonized by diatoms, b. Single-cell bacteria, nm. Neo-formed mineral, h. Actinomycetes/fungal hyphae, d. Diatoms)

此外,当水溶液满足饱和条件时,生物体表面突起、微生物细胞壁等都能为碳酸钙晶体提供成核及生长位点,从而捕捉、黏附或沉积碳酸钙矿物颗粒,例如灌木、草、苔藓、藻类等的生物框架和外壳效应,既作为钙华沉积的重要组分(基质),又作为钙华沉积依

附的骨架而起支撑作用。此外,藻类及其分泌黏液对方解石微晶还有黏结作用^[25]。

2.2 生物诱导型矿化与钙华沉积

生物诱导型矿化(Biologically-induced mineral-

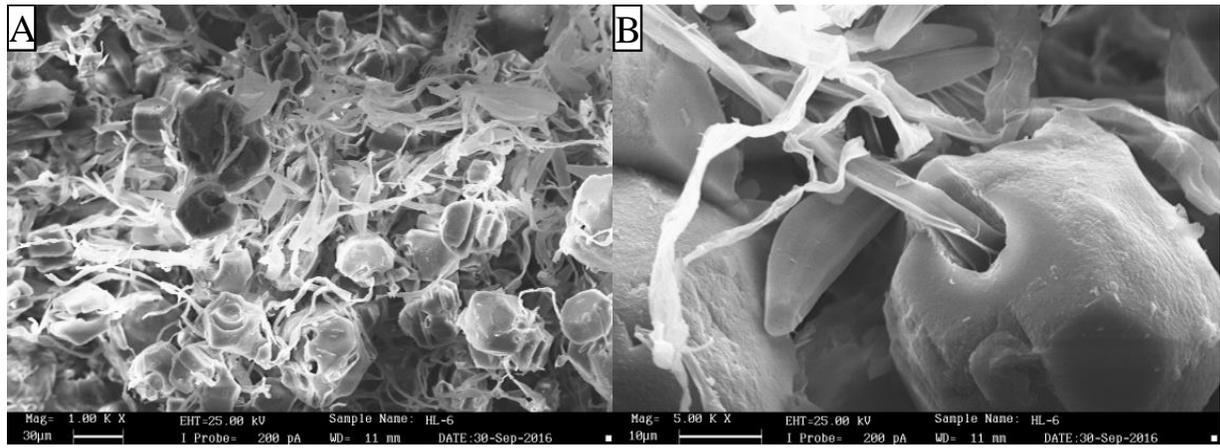


图3 中国黄龙钙华区藻席样品的扫描电镜图像^[17](A. 钙华表面的网状藻席, B. 藻席蚀刻方解石晶体)

Fig. 3 SEM images of algal mat samples from travertine region of Huanglong, China^[17](A. Algal mat on the surface of travertine, B. Algal mat etching calcite crystal)

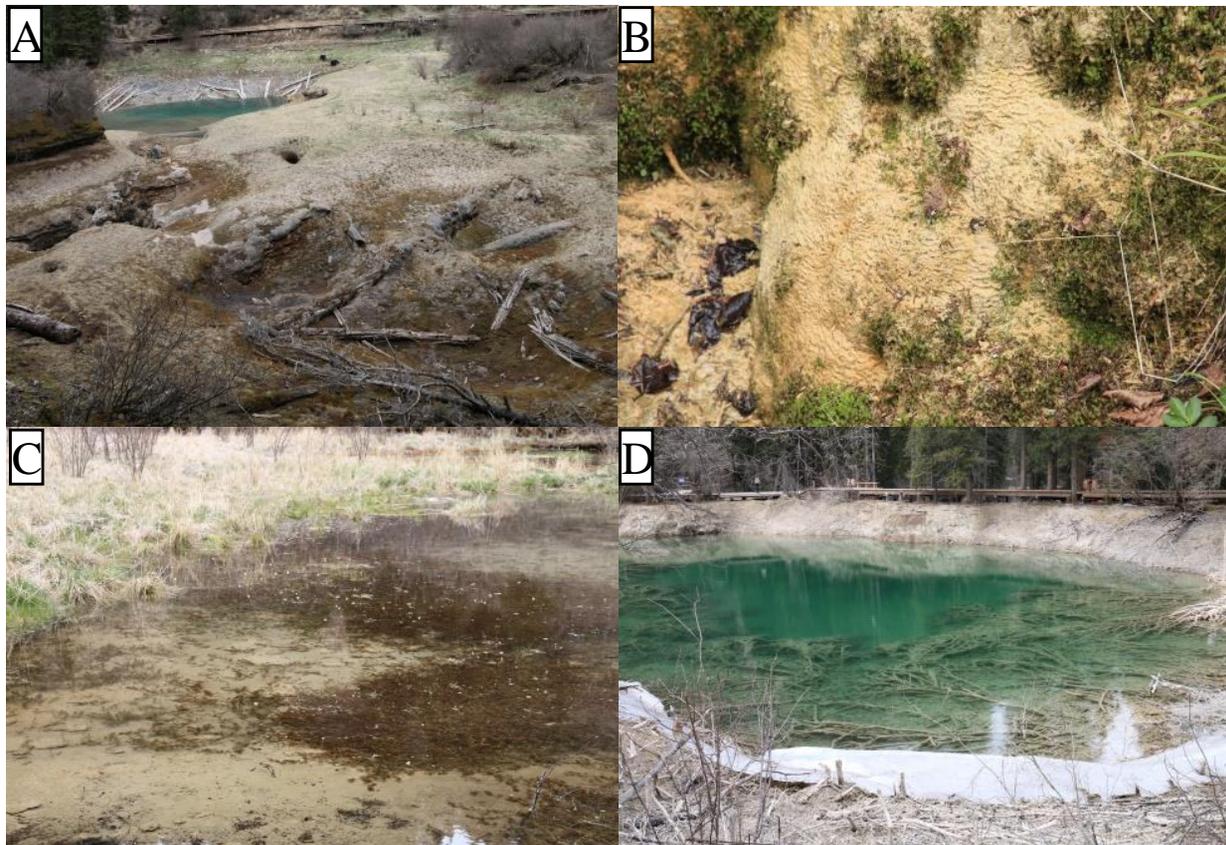


图4 中国黄龙地区植物的钙华沉积作用(A. 钙华中的树木残体, B. 钙华中的苔藓植物, C. 钙华池中的草和灌木, D. 水中的树根为钙华的沉积提供良好的载体)

Fig. 4 Travertine deposition of plants in Huanglong, China(A. Tree debris in travertine, B. Bryophytes in travertine, C. Grasses and shrubs in travertine pool, D. The roots in water provide a good carrier for Travertine deposition)

ization)是由生物的生理活动引起周围环境物理化学条件改变而发生的生物矿化作用^[4]。一方面通过自身代谢活动(光合作用^[26]、硫酸盐氧化还原作用^[27]、尿素分解等作用^[28])来诱导沉积的发生。另一方面,

还可通过分泌产物,如胞外聚合物(EPS)等对矿物晶型和形貌进行多样地调控^[29]。这类矿化没有固定的空间,没有专门的细胞组织或生物大分子引导,所形成的晶体任意取向,缺乏独特形态。

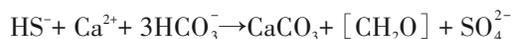
2.2.1 代谢活动诱导结晶作用

代谢活动介导的碳酸钙沉积作用的发生主要由溶液的过饱和度(SI)决定,而过饱和度主要取决于碳酸盐碱度和游离钙浓度^[4, 26]。微生物群落代谢活动会改变碳酸盐沉积的微环境,不同的代谢活动对碳酸盐沉淀的影响不同。例如,一些苔藓植物可以利用茎和枝的毛细水进行表面蒸发(即使CO₂脱气),这会导致水中碳酸钙的溶解度降低,促使碳酸钙在苔藓植物茎下部沉积^[30]。蓝藻的光合作用^[31]和硫酸盐细菌的还原作用^[27]可以介导碳酸钙SI升高,促进碳酸盐沉积。无氧光合作用及尿素分解作用也能提高SI^[28],有利于碳酸钙的形成。相比之下,水生植物呼吸产生的CO₂会造成碳酸钙的溶解。硫化物氧化和发酵作用会降低碳酸盐沉积环境中的硅含量,导致碳酸钙溶解。与碳酸钙沉积作用相关的生物代谢活动可分为以下五种:

(1)生物—光合协同固碳作用。光合生物(包括大型沉水植物、藻类和光合细菌等)进行光合作用能够吸收周围水环境中的CO₂,在一定程度上提高微环境碳酸盐饱和度并引发碳酸钙沉积。如蓝藻生活水域中pH常年在7~10范围,因而溶解无机碳主要以HCO₃⁻组分存在,代谢过程中蓝藻细胞内的HCO₃⁻在碳酸酐酶的催化下生成CO₂,为光合作用提供了碳源。同时,释出的OH⁻升高了叶鞘细胞微环境pH,进而又加速了碳酸钙的沉积^[32]。

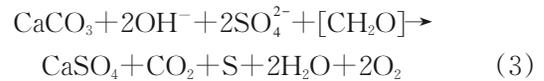
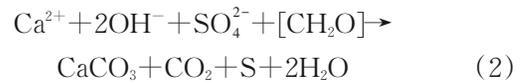
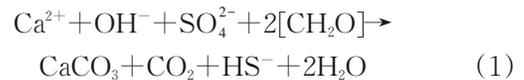
通过研究黄龙沟嗜冷微生物硅藻在钙华沉积中的作用也发现,硅藻通过光合作用转移液相环境中CO₂,导致水环境中pH上升,碳酸钙溶解度降低,促使钙离子沉淀,加速了钙华的沉积^[17]。

(2)生物—不产氧光合作用。不产氧光合细菌(如紫硫细菌和绿硫细菌)进行光合作用主要是利用HS⁻作为电子供体,这个反应能够提高周围微环境的pH进而产生碳酸钙沉积,反应化学方程式如下:



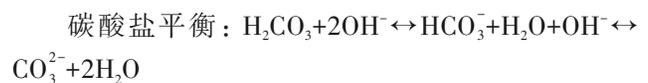
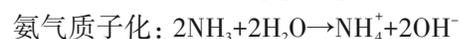
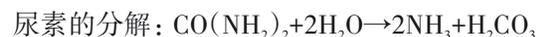
研究发现,即使整体是偏酸性的环境,这个过程也能诱导碳酸钙沉积^[33]。

(3)生物—硫酸盐还原作用。硫酸还原细菌通过氧化降解水体中有机质,升高水体中HCO₃⁻含量,改变溶液碱度,或受温度影响诱导多样的沉积作用,形成不同的产物组合。在近岸海湖碱性环境形成碳酸钙的如化学式(1):



Arp等^[34]研究发现,停滞缺氧水中,高效的硫酸盐还原作用可以促使碱性底层水的生成,为碳酸盐沉积提供条件。Visscher等人^[27]测量了叠层石席中微生物群落主要呼吸过程的相对速率,发现硫酸盐还原速率(增高SI)远高于需氧呼吸速率(降低SI),从而介导了层叠石的形成。课题组九寨沟夏莫泉的研究中还发现低温中或弱碱性环境中硫酸还原细菌作用生成硫磺或碳酸钙(见化学式(2))而在西昌含硫热泉在高温、酸性或中性环境中,原生碳酸钙被硫酸还原细菌作用生成硫磺或硫酸钙(图5,见化学式(3))。

(4)生物—尿素分解作用。尿素分解菌在脲酶的作用下,将尿素转变为氨气,而氨气的质子化作用将提高溶液的pH,从而诱导了碳酸钙的沉积。其诱发沉积机制如下^[4, 33];



Sondi和Matijevi等人^[35]利用脲酶催化分解特性,在含有尿素和氯化钙的反应体系中合成了大量的球霏石。Stocks-Fischer等人^[36]研究发现巴氏杆菌中的脲酶能够诱导方解石的生成,同时在方解石晶体中也发现了巴氏杆菌菌体细胞,证实了菌株为碳酸钙的成核提供了大量的位点。

(5)生物—离子交代作用。Ca²⁺是生物代谢的关键阳离子,但细胞内高浓度的Ca²⁺离子抑制了生物的生长^[37-38]。因此,当细胞内Ca²⁺浓度过高时,细胞内Na⁺和H⁺与Ca²⁺发生交换,使钙沉淀生成生物的钙质骨架,诱发碳酸钙沉积^[39]。本课题组通过研究黄龙典型硅藻的生长代谢,发现黄龙硅藻的壳成分由硅质硅藻逐渐变为钙质硅藻,也证实了离子交换有利于碳酸钙的沉积(图6)^[17]。

与上述促进碳酸钙沉积的代谢作用相反,水生植物的呼吸作用产生的CO₂进入水体后会减缓碳酸

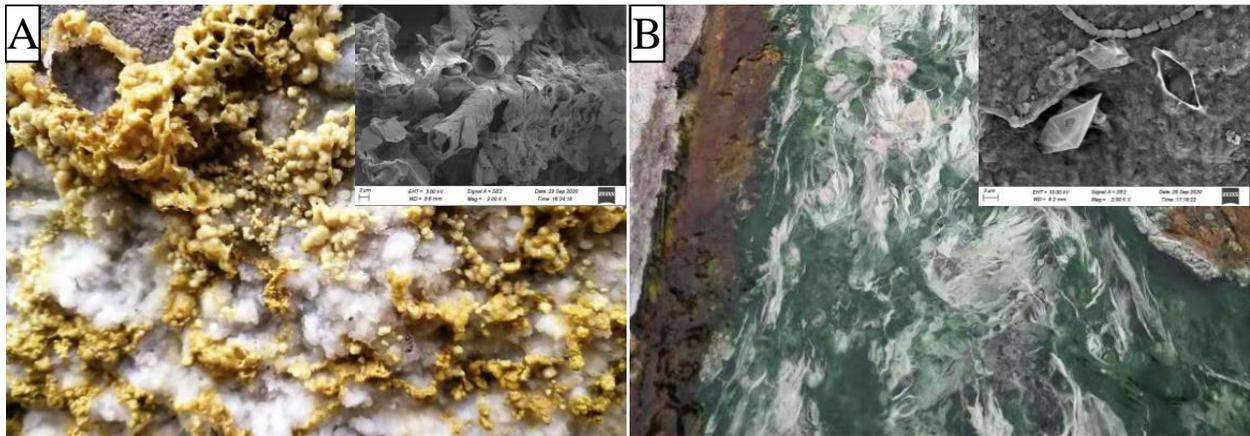


图5 西昌含硫热泉景观及扫描电镜图像(A. 热泉中的黄色硫磺颗粒,B. 泉水中的白色硫酸钙絮状物,注:热泉位于凉山州喜德县红莫镇热水河流域)

Fig. 5 Landscape and SEM images of sulfur-containing hot spring in Xichang, China(A. Yellow sulfur particles; B. White calcium sulfate flocs, Note: Hot spring is located in the hot water river basin of Hongmo Town, Xide County, Liangshan Prefecture)

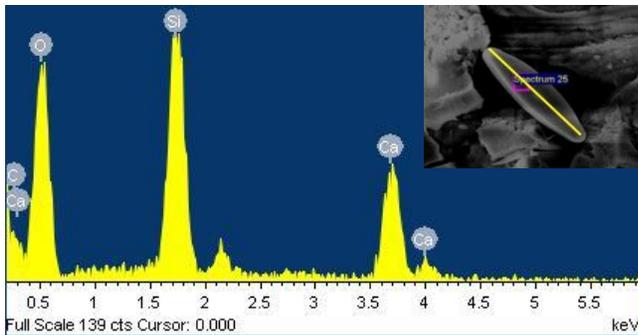
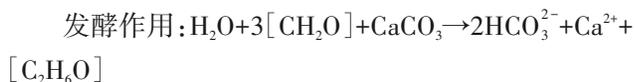
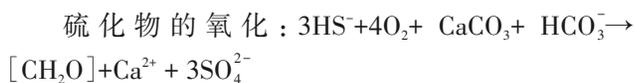
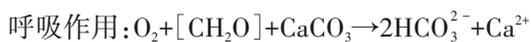


图6 钙华藻壳的成分和线扫描分析^[17](高钙水环境下硅藻壳体, Si/Ca 为 9.80; 钙华原样中硅藻壳体, Si/Ca 为 1.13)

Fig. 6 Analysis of the composition and line scanning of diatom shell in travertine^[17](A. Diatom shell in high calcium water environment and the Si/Ca ratio is 9.80, B. Diatom shell in travertine and the Si/Ca ratio is 1.13)

钙沉积。硫化物氧化和发酵作用则降低了SI,导致碳酸钙的溶解,其机制如下,



此外,部分微生物还可通过分泌有机酸或增加溶解无机碳来降低溶液pH,促进碳酸盐岩溶蚀作用的发生^[4]。

2.2.2 生物胞外聚合物(EPS)诱导结晶作用

胞外聚合物(EPS)是附着于微生物细胞表面及

细胞间的一类有机多聚物,化学组分复杂,包括多糖、蛋白质、氨基酸、核酸、脂质等聚合物^[4]。胞外多糖成分中,蛋白质和多糖含量最高,约占聚合物总量的70%~80%。EPS含有大量的负电基团,包括羧基、羟基、磷酸基及硫酸基以及大量正电荷官能团。这些官能团通过静电、氢键作用以及螯合作用对无机矿物的成核及形貌进行调控,为碳酸钙晶体的成核及沉积颗粒的捕捉提供了大量的位点^[29]。并且,部分藻类叶片上分泌的胶状ESP也会对水体中的Ca²⁺或CaCO₃颗粒进行捕捉,生成的CaCO₃会被藻类通过黏结、捕获等方式使其在藻体上进行原位沉积,从而促使碳酸钙能够成片的沉积,结晶出较大的方解石颗粒^[30]。

近年来,关于EPS对碳酸钙矿物晶型和形貌的调控研究成果已被相继报道。Brassant通过化学滴定法证实了EPS中不同的官能团对游离钙离子络合能力不同^[40]。李刚^[17]研究发现硅藻的生长代谢活动产生胞外聚合物(EPS)对原有碳酸钙基底或方解石微晶进行溶蚀再结晶,使得方解石晶体微观形貌发生较大改变。Paulo等^[41]也发现Khor Al-Adaid sabkha(Qatar)地区的白云石主要以小白云石团(<2μm)的形式出现,嵌在密集的蓝细菌胞外聚合物基质中,表明胞外多糖能促进钙质沉积物的沉积。课题组Sun等^[42]研究发现嗜冷硅藻的代谢作用会促进黄龙钙华在极端环境中的形成及溶解。嗜冷硅藻在水结冰前低温缓慢流动时,通过吸附钙华颗粒促进钙华沉积。冰雪覆盖下的嗜冷硅藻可能通过新陈代谢诱导钙从

钙离子颗粒中溶解。嗜冷硅藻的胞外多糖保护钙华免受 HCO_3^- 侵蚀,并在温暖天气中水再次流动时提供形成石灰华的模板。李刚^[17]模拟了冷水中嗜冷硅藻对钙华沉积的影响,发现了嗜冷硅藻可以调节钙华沉积速率和方解石晶体的生长。另外,方解石晶体在沉积过程中具有一定的刻蚀作用。张存凯^[43]研究了硅藻和黄藻的EPS对碳酸钙晶型和形貌的调控作用,发现硅藻和黄藻的EPS对沉积物形貌具有一定的调控作用,使硅藻系统产生环状和立方晶体,并在黄藻门系统中形成晶面的蚀刻图形。其中糖类和蛋白质都作为矿化模板来影响和调节碳酸钙晶体的晶体形状、形态和晶体取向。研究表明,实验菌株产生的EPS溶液诱导合成了环状晶体(5~10 μm)和立方晶体(5~20 μm)的嵌合体;高浓度葡萄糖(80、160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)可诱导合成梭状、簇状形貌的文石型碳酸钙;氨基酸和单糖体系促进合成了少量环状晶片层层堆叠的蛋糕状球霏石晶体^[17]。

3 结论与展望

(1)淡水藻类微生物参与了黄龙钙华地质体的沉积成岩过程,并形成了纹层结构、维管结构、丛状结构和球粒结构的钙华。

(2)黄龙硅藻在钙华沉积的过程中扮演着重要的生物诱导作用,硅藻通过代谢活动使其壳的成分由硅质硅藻逐渐变为钙质硅藻,促使碳酸钙沉积与钙华体的堆积构筑。

(3)硫酸还原细菌的代谢活动氧化降解水体中有机质,升高水体中 HCO_3^- 含量,改变溶液酸碱度,或受温度影响诱导多样的结晶作用,在钙华中沉积共存硫磺和石膏。

生物及其代谢产物参与了钙华的结晶矿化和溶蚀分解过程,生物活动影响着矿物晶体的成核、生长及晶体形态、形貌。但是生物介导的钙华结晶矿化过程十分复杂,以下几方面还需更深入地研究:

(1)需要深入研究人类活动、大气成分变化对生物体内部氮、磷、钾等元素的作用关系及其对钙华结晶作用的影响;

(2)对氨基酸、核苷酸、单糖等生物小分子对钙华的协同调控作用研究较少,也不深入;

(3)在一定条件下,碳酸钙能够渗透到树木组织

中,形成“钙化木”化石,因此,有必要深入探讨钙华与生物体内部组织的交代作用;

(4)碳酸钙晶体从纳米级颗粒堆砌到宏观形貌的钙华景观,这一过程中生物参与的堆垛方式与构筑力学关系还有待挖掘。

参考文献

- [1] Li Q, Dong F, Dai Q, et al. The Microbial Factor of Travertine Deposition between Yellowstone National Park (YNP), USA and Huanglong Scenic, Sichuan[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 518-523: 136-139.
- [2] Li Q, Liu D, Chen C, et al. Experimental and Geochemical Simulation of Nickel Carbonate Mineral Precipitation by Carbonate-laden Ureolytic Fungal Culture Supernatants[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6: 1866-1875.
- [3] 李华举, 廖长君, 姜殿强, 等. 钙华沉积机制的研究现状及展望[J]. *中国岩溶*, 2006, 25(1): 57-62.
- [4] Dupraz C, Reid R P, Braissant O, et al. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 286(3): 141-162.
- [5] Brasier A T. Searching for travertines, calcretes and speleothems in deep time: Processes, appearances, predictions and the impact of plants[J]. *Earth-Science Reviews*, 2011.
- [6] 刘明学, 董发勤, 孙仕勇, 等. 黄龙钙华水体藻多样性及分布规律研究[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(1): 182-186.
- [7] 汪智军, 殷建军, 蒲俊兵, 等. 钙华生物沉积作用研究进展与展望[J]. *地球科学进展*, 2019, 34(6): 606-617.
- [8] 代群威, 党政, 彭启轩, 等. 钙华天然海绵地质体多孔特性及其对水循环调节意义:以四川黄龙为例[J]. *矿物学报*, 2019, 39(2): 219-225.
- [9] Michel J, Borgomano J, Reijmer J J G. Heterozoan Carbonates: When, Where and Why? A Synthesis on Parameters Controlling Carbonate Production and Occurrences[J]. *Earth-Science Reviews: The International Geological Journal Bridging the Gap between Research Articles and Textbooks*, 2018, 182: 50-67.
- [10] Fouke B W, Bonheyo G T, Sanzenbacher B, et al. Partitioning of bacterial communities between travertine depositional facies at Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U. S.A.[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2003, 40(11): 1531-1548.
- [11] Sanchez-Moral S, Portillo M, Janices I, et al. The role of microorganisms in the formation of calcitic moonmilk deposits and speleothems in Altamira cave.[J]. *Geomorphology*, 2012, 139(4): 285-292.
- [12] 田友萍, 何复胜. 贵州盘县凤洞藻席蓝藻群落生态初探[J].

- 中国岩溶, 1996, 15(3): 28-33.
- [13] Perri E, Manzo E, Tucker M. E. Multi-scale study of the role of the biofilm in the formation of minerals and fabrics in calcareous tufa[J]. *Sedimentary Geology*, 2012, 263-264: 16-29.
- [14] 张朝晖, 陈家宽. 桂西南喀斯特瀑布水生苔藓植物生物多样性与生态沉积类型研究[J]. *沉积学报*, 2007(4): 603-611.
- [15] Xie J, Strobel G, Xu W F, et al. Fungi as Architects of the Rimstone Dams in Huanglong, NSD, Sichuan, China[J]. *Microbial Ecology*, 2017, 73: 29-38.
- [16] 田友萍, 何复胜. 石灰华的生物成因研究: 以四川九寨沟和贵州黄果树等地石灰华为例[J]. *中国岩溶*, 1998, 17(1): 3-5.
- [17] 李刚. 高原冷水环境黄龙典型硅藻的钙华复合沉积作用研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
- [18] Drysdale R. N, Carthew K. D, Taylor M. P. Larval Caddisfly Nets and Retreats: a Unique Biosedimentary Paleocurrent Indicator for Fossil Tufa Deposits[J]. *Sedimentary Geology*, 2003, 161: 207-215.
- [19] Willem D M, Nele D B, Willy V. Microbial Carbonate Precipitation in Construction Materials: A review[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36: 118-136.
- [20] Barabesi C, Galizzi A, Mastromei G, et al. Bacillus Subtilis Gene Cluster Involved in Calcium Carbonate Biomineralization[J]. *Journal of Bacteriology*, 2007, 189: 228-235.
- [21] Mann K, Siedler F, Treccani L, Heinemann F, Fritz M. Perlinhibin, a Cysteine-, Histidine-, and Arginine-rich Miniprotein from Abalone (*Haliotis laevis*) Nacre, Inhibits in Vitro Calcium Carbonate Crystallization [J]. *Biophysical Journal*, 2007, 93: 1246-1254.
- [22] Aizenberg J, Lambert G, Weiner S, et al. Factors Involved in the Formation of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate: A Study of an Ascidian Skeleton[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 32-39.
- [23] Weiner S, Traub W. X-ray diffraction study of the insoluble organic matrix of mollusk shells [J]. *Febs Letters*, 1980, 111(2): 316.
- [24] Feng Q L, Pu G, Pei Y, et al. Polymorph and morphology of calcium carbonate crystals induced by proteins extracted from mollusk shell [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 216(1/4): 459-465.
- [25] Brasier A T. Searching for travertines, calcretes and speleothems in deep time: Processes, appearances, predictions and the impact of plants [J]. *Earth-Science Reviews*, 2011, 104(4): 213-239.
- [26] Liu H, Liu Z, Macpherson G L, et al. Diurnal Hydrochemical Variations in a Karst Spring and Two Ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: Biological Pump Effects [J]. *Hydrology*, 2015, 522: 407-417.
- [27] Dupraz C, Visscher P T. Microbial Lithification in Marine Stromatolites and Hypersaline Mats [J]. *Trends in Microbiology*, 2005, 13: 429-438.
- [28] Krajewska B. Urease-aided Calcium Carbonate Mineralization for Engineering Applications: A review [J]. *Journal of Advanced Research*, 2018, 13: 59-67.
- [29] Tourney J, Ngwenya B T. The Role of Bacterial Extracellular Polymeric Substances in Geomicrobiology [J]. *Chemical Geology*, 2014, 386: 115-132.
- [30] Braissant O, Decho A W, Przekop K M, et al. Characteristics and Turnover of Exopolymeric Substances in a Hypersaline Microbial Mat [J]. *Fems Microbiology Ecology*, 2009, 67: 293-307.
- [31] Beer D D, Larkum A W D. Photosynthesis and Calcification in the Calcifying Algae *Halimeda Discoidea* Studied with Microsensors [J]. *Plant, Cell Environment*, 2001, 24: 209-217.
- [32] Li W, Liu L, Chen W, et al. Calcium carbonate precipitation and crystal morphology induced by microbial carbonic anhydrase and other biological factors [J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(6): 1017-1021.
- [33] David C Fernández-Remolar, Preston L J, Mónica Sánchez-Román, et al. Carbonate precipitation under bulk acidic conditions as a potential biosignature for searching life on Mars [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2012, 351-352: 13-26.
- [34] Arp G, Reimer A, Reitner J. Microbialite Formation in Seawater of Increased Alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2003, 73(1): 105-127.
- [35] Sondi I, Matijevi E. Homogeneous Precipitation of Calcium Carbonates by Enzyme Catalyzed Reaction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 238(1): 208-214.
- [36] Stocks-Fischer S, Galinat J K, Bang S S. Microbiological precipitation of CaCO₃ [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1999, 31(11): 1563-1571.
- [37] Gagnon A C, Adkins J F, Fernandez D P, et al. Sr/Ca and Mg/Ca Vital Effects Correlated with Skeletal Architecture in a Scleractinian Deep-sea Coral and the Role of Rayleigh Fractionation [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2007, 261: 280-295.
- [38] Chen T, Yu K, Chen T. Sr/Ca-sea Surface Temperature Calibration in the Coral *Porites Lutea* from Subtropical Northern South China Sea [J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2013, 392: 98-104.
- [39] Kaźmierczak J, Ittekkot V, Degens E. T. Biocalcification through Time: Environmental Challenge and Cellular Response [J]. *Paläontologische Zeitschrift*, 1985, 59: 15-33.
- [40] Wang L, Wang L, Ren X, et al. pH dependence of structure and surface properties of microbial EPS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 737-744.

- [41] Paulo C, Ditttrich M. 2D Raman spectroscopy study of dolomite and cyanobacterial extracellular polymeric substances from Khor Al-Adaid sabkha (Qatar) [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44 (11): 1563-1569.
- [42] Sun S, Dong F, Ehrlich H, et al. Metabolic Influence of Psychrophilic Diatoms on Travertines at the Huanglong Natural Scenic District of China [J]. *International journal of environmental research and public health*, 2014, 11: 13084-13096.
- [43] 张存凯. 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, 2017.

Research progress on interfacial crystallization of travertine in secondary organic system

DONG Faqin^{1,2}, CHEN Yuheng^{1,2}, DAI Qunwei², ZHENG Fei^{1,2}, LIU Mingxue³, JIANG Zhongcheng⁴, ZHANG Qiang⁴, LI Bowen⁵, Alper Baba⁶, Mike O'Driscoll⁷, Anelka Plenkovic—Moraj⁸

(1. *Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Mianyang, Sichuan 621010, China*; 2. *School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China*; 3. *School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China*; 4. *Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi 541004, China*; 5. *Department of Materials Science and Engineering, Michigan Technological University, Houghton 49931, MI USA*; 6. *Izmir Institute of Technology, Engineering Faculty, Department of International Water Resources, TR-35430 Izmir, Turkey*; 7. *Department of INFORMED Industrial Mineral Forums & Research Ltd., Epsom KT17 4RH, UK*; 8. *Department of Biology, Faculty of Science, University of Zagreb, Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Croatia*)

Abstract The characteristics of biomes and interfacial crystallization by organisms in secondary organic system are summarized in this paper. According to the effects of organisms on carbonate sedimentation, the interfacial crystallization mineralization of travertine by organism in secondary organic system is divided into bio-controlled mineralization and bio-induced mineralization. Five biometabolic activities related to sedimentation of calcium carbonate are described, and the effects of EPS on the crystal type and morphology of calcium carbonate minerals are discussed. In view of existing problems in the researches on travertine, it is suggested that the role of main components of organisms, biomolecules and internal tissues of organisms in the formation or degradation of travertine shall be studied in depth, and the interfacial crystallization of travertine in secondary organic system can be further clarified, so as to provide scientific basis for the protection and treatment measures to prevent travertine from degeneration.

Key words travertine, secondary organic system, interfacial crystallization, biology, metabolic activity

(编辑 张玲)