

锰离子对微生物诱导白云石沉淀的影响

蔡新宇¹, 金生平¹, 李杨¹, 长孙昊潮², 于广泉¹, 邱轩¹, 刘邓¹, 王红梅^{1*}

1 中国地质大学(武汉)地质微生物与环境全国重点实验室, 环境学院, 430078

2 中国地质大学(武汉)未来技术学院, 430074

摘要: “微生物白云石模式”为解释“白云石之谜”提供了思路, 但多数实验缺乏微量元素输入。本研究分析不同浓度 Mn^{2+} (0、0.6、3、6 mM) 对细菌 *Vreelandella alkaliphila* J1 诱导原白云石沉淀的影响。通过水化学监测、胞外聚合物(EPS)组分分析、X射线衍射(XRD)及扫描电镜-元素能谱(SEM-EDS)等表征手段, 揭示 Mn^{2+} 通过影响微生物 EPS 组分调控原白云石沉淀的机制。结果发现低浓度 Mn^{2+} (0.6 mM) 促使细胞产生富含羧基的蛋白质, 使矿物晶格 Mg/Ca 增加, 有利于原白云石形成。高浓度 Mn^{2+} (3-6 mM) 抑制微生物生长及 EPS 分泌, Mn^{2+} 更易与 CO_3^{2-} 结合形成菱锰矿, 从而抑制原白云石形成。本结果丰富对微生物白云石成因机制的认识, 揭示了 Mn 抑制原白云石形成的浓度效应, 对理解地质记录中富 Mn 白云岩的形成有一定的启示作用。

关键词: 微量元素; 生物矿化; 原白云石; 胞外聚合物(EPS); *Vreelandella alkaliphila* J1

中图分类号: P571

收稿日期: 2026-4-30

基金项目: 国家自然科学基金委重点基金项目资助(42330201)

*通讯作者: 王红梅, ORCID: 0000-0001-7621-7810, E-mail: wanghmei04@163.com。研究工作受到国家自然科学基金委重点基金项目资助(42330201)。

第一作者: 蔡新宇(2000-), 环境科学与工程硕士研究生, 主要从事微生物-矿物相互作用的研究。

ORCID: 0009-0005-6771-0431, E-mail: 414446894@qq.com

Influence of Mn^{2+} on Microbe-Induced Protodolomite Formation

Cai Xinyu¹, Jin Shengping¹, Li Yang¹, Zhangsun Haochao², Yu Guangquan¹, Qiu Xuan¹, Liu Deng¹, Wang Hongmei^{1*}

¹ State Key Laboratory of Geomicrobiology and Environmental Changes, School of the Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, 430078

² School of Future Technology, China University of Geosciences, Wuhan, 430074

Abstract: Although the “microbial dolomite model” provides insights into explaining the “dolomite problem”, most of the experiments lack the input of trace elements. Therefore, the study investigated the influence of different concentrations of Mn^{2+} (0, 0.6, 3, 6 mM) on the protodolomite precipitation induced by the bacterial strain *Vreelandella alkaliphila* J1. By monitoring hydrochemical conditions and analyzing extracellular polymeric substances (EPS) components, combined with XRD and SEM-EDS, this study revealed the mechanism by which Mn^{2+} regulates protodolomite precipitation by influencing the composition of microbial EPS. The results showed that low-concentration Mn^{2+} (0.6 mM) promoted the secretion of proteins rich in carboxyl groups and increased the Mg/Ca ratio in the mineral lattice, thereby facilitating protodolomite formation. In contrast, high-concentration Mn^{2+} (3-6 mM) suppressed bacterial growth and EPS secretion. At this point, Mn^{2+} preferred to combine with CO_3^{2-} to form rhodochrosite, thereby inhibiting the formation of protodolomite. These findings confirmed that low concentrations of Mn^{2+} promoted the formation of protodolomite by enhancing EPS secretion, while high concentrations of Mn^{2+} inhibited its formation by inhibiting microbial growth and binding CO_3^{2-} . These findings improve our understanding of the mechanism underlying microbial protodolomite formation under the influence of Mn^{2+} and clarify the concentration-dependent effect of Mn^{2+} on protodolomite formation inhibition. Furthermore, this work provides implications for interpreting of Mn-rich dolomite in geological records.

Key Words: Trace element; Biomineralization; Protodolomite; Extracellular polymeric substances (EPS); *Vreelandella alkaliphila* J1

引言

全球碳酸盐岩油气中约有一半储存在白云岩中，这一比例在北美则高达 80% 左右(Hobbs et al., 2024)，因此白云岩是重要的油气储层。白云岩的主要造岩矿物为白云石，其化学成分是 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ，在不同时代的地层里均有发育，尤其以古生代地层中最为丰富(Geske et al., 2012; Diloreto et al., 2021)。与丰富的白云岩地质记录相比，尽管现代海水相对于白云石呈现出过饱和状态，与之相悖的是现代海洋中却鲜有白云石的沉淀(Moreira et al., 2004; Fang and Xu, 2018; Diloreto et al., 2021)。这一现象成为困扰沉积学家的世纪谜题——白云石之谜(Roberts, 2024)。

白云岩地层中具有典型的沉积构造、Sr 同位素组成和微量元素含量等地球化学证据等均支持白云岩是在正常的温度和压力条件形成的(Geske et al., 2012; Krause et al., 2012; Diloreto et al., 2021)。但当人们在实验室中尝试通过无机化学反应、在低温条件下合成白云石时，即便经过长达 32 年的时间，实验依然以失败告终(Land, 1998)。人们提出了多种假说解释白云岩的成因机制(Petrash et al., 2015)，而微生物成因则为低温条件下白云石的形成提供了最有利的实验证据(Vasconcelos et al., 1995)。

此后，研究者陆续发现嗜盐菌(Liu et al., 2020; Wang et al., 2022; Han et al., 2024; Guo et al., 2025; Zhao et al., 2025)、产甲烷古菌(Lu et al., 2021; Sun et al., 2024; Liu et al., 2025)等多种微生物能够突破白云石形成的动力学障碍，促进白云石沉淀，进一步加深了人们对“微生物白云石模式”的理解(Liu et al., 2024)。微生物促进白云石沉淀的机制主要有以下两个方面。一方面，微生物的新陈代谢能显著改变溶液中的水化学条件，如调节水体的 pH 值、 CO_3^{2-} 活性、碱度以及溶液中的钙、镁离子浓度等，进而影响白云石的饱和度(Raudsepp et al., 2024; Bibi et al., 2026)。另一方面，微生物及其分泌的胞外聚合物（如多糖、糖醛酸及蛋白质等物质）(Zhang et al., 2012b; Han et al., 2024)能够通过金属螯合机制克服白云石形成的动力学障碍，同时也可以作为白云石的成核位点(Krause et al., 2012; Gregg et al., 2015)。需要指出的是，微生物低温条件下形成的白云石虽然在物质组成上与理想的白云石接近，但在晶体结构上镁离子、钙离子并非互层排布，而是无序排布，因此被称为原白云石或者无序白云石。微生物形成的原白云石可以作为白云石的前体，在高温条件下，转化为钙镁有序排布的有序白云石(Zheng et al., 2021)。

尽管微生物介导原白云石形成的研究取得了重大进展，但现有研究多基于简化的实验条件，而自然沉积环境要复杂得多，除了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 之外，微量元素的存在也可能会对原白云石的形成产生重大影响。锰作为白云岩沉积环境中

常见的微量元素(Liu et al., 2019), 它对 CO_3^{2-} 的竞争能力可能调控白云石的成核与生长过程, 但是具体的机理尚待深入研究。值得注意的是, 地质记录中的白云石普遍含锰, 含量可达数百 ppm(You et al., 2013; Gregg et al., 2015; Ning et al., 2021), 中国南方新元古代陡山沱组中的白云石化过程主要发生在马里诺冰期之后的一系列地质事件后, 该处白云石是在富锰低铁的海水环境中沉积而成(Ning et al., 2021)。沉积型锰矿也常常伴随有锰白云石的存在, 这暗示着锰与白云石之间可能存在密切联系, 锰可能是影响白云石形成的关键因素之一(Yu et al., 2019)。已有研究初步揭示了锰在白云石形成中的作用, 发现在半咸水氧化条件下, 加入少量 Mn^{2+} 有利于地衣芽孢杆菌体系中镁离子进入矿物晶格(Han et al., 2024)。一方面, Mn^{2+} 可能会增强微生物在高盐度胁迫下的代谢活性, 增强其对微环境的适应。另一方面, Mn^{2+} 可以降低原白云石成核的动力学障碍, 促进 Mg^{2+} 掺入碳酸盐矿物晶格(Li et al., 2018; Han et al., 2024)。但人们对 Mn 在白云石沉淀中的作用的认知依旧比较薄弱。主要包括 (1) Mn^{2+} 浓度效应不明: 虽然低浓度 Mn^{2+} 可能促进微生物矿化, 但高浓度 Mn^{2+} 可能产生毒性效应, 抑制微生物生长及代谢活性(Liu et al., 2011)。 Mn^{2+} 浓度从“促进”到“抑制”的临界阈值尚不清楚。(2) 微生物响应机制与矿化功能的耦合关系不清楚: Mn^{2+} 可通过影响细胞膜通透性和细胞形态改变微生物的生理状态(Daye et al., 2019), 但这些细胞水平的变化如何与胞外矿化过程如胞外聚合物分泌相耦合, 进而影响白云石的成核位点, 缺乏直接的实验证据。

针对上述薄弱环节, 本研究以嗜盐好氧细菌 *V. alkaliphila* J1 为研究对象, 在常温常压条件下系统探究不同的 Mn^{2+} 浓度对该菌株生长特性、代谢活性及胞外聚合物组分的调控效应, 进而揭示 Mn^{2+} 影响微生物诱导原白云石形成的机理。通过监测添加 Mn^{2+} 的条件下微生物代谢驱动的微环境化学参数的变化、矿物相的 XRD 鉴定与晶体形貌的 SEM-EDS 分析, 矿物表面 Mn 的价态分布的 XPS 解析, 阐明 Mn^{2+} 对白云石形成的调控机制。结合胞外聚合物的组分分析, 揭示微生物通过调整分泌物组成响应 Mn^{2+} 的适应性策略及其在矿物成核中的模板效应, 进而系统阐释 Mn^{2+} 在微生物白云石形成与转化过程中的作用机制, 为丰富“微生物白云石模式”理论提供实验证据。

1 材料与方法

1.1 实验菌株的培养

本研究使用的革兰氏阴性、嗜盐好氧细菌 *V. alkaliphila* J1 分离于吉布胡郎图诺尔盐湖沉积物。菌株培养的培养基成分如下：牛肉膏 5 g/L，胰蛋白胨 10 g/L，氯化钾 2 g/L，NaCl 150 g/L。将 pH 值调至 7.0 高温高压灭菌后，之后放置在 35 °C，150 r/min 的恒温振荡培养箱中培养。

1.2 生物矿化实验

无菌矿化培养基的组成为：20.33 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.11 g/L CaCl_2 、0.8 g/L NaHCO_3 、0.8 g/L Na_2CO_3 、2 g/L KCl、124.99 g/L NaCl、0.5 g/L 蛋白胨、2 g/L 酵母提取物。初始 pH 值调整为 7.2。

生物矿化实验：实验初始溶液体积为 300 mL，在上述培养基中加入 2% (v/v) 对数生长期的细菌培养物，进行为期 20 天的沉淀实验。矿化体系中盐度设定为 150 g/L， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度分别固定为 10 mM 和 100 mM。向矿化体系中加入不同含量的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 母液，根据 Mn^{2+} 在地质记录中记录的含量 (You et al., 2013; Gregg et al., 2015)，构建 4 个 Mn^{2+} 浓度矿化体系， Mn^{2+} 浓度分别设置为 0、0.6、3 和 6 mM，且嗜盐菌 J1 在这些条件下均能生长。未接种微生物的化学对照组在相同条件下进行实验。为保证重现性，每个实验体系均为 3 个重复。培养物在 30 °C、160 r/min 的恒温摇培养箱中培养。在培养箱内放置充水的锥形烧瓶以减少实验过程中水分的蒸发。定期采集样品，监测矿化系统的 pH 值、微生物生长情况 (OD_{600}) 和阴阳离子浓度。每个矿化系统中的矿物通过离心收集，用超纯水洗涤以去除盐分，随后冷冻干燥，获得矿物和 EPS 的粉末状样品进行全面表征。

1.3 溶解态离子的浓度测定

使用 ICP-OES (PerkinElmer, 美国) 对矿化体系中的离子含量进行分析测试，以矿化体系接种细菌的时刻为起点，每隔一定时间从体系中取样进行测定。每次取 1 mL 上清液测试样品，进行酸化和稀释之后上样测试。碳酸根和碳酸氢根的浓度则用滴定法测定 (Zhuang et al., 2018)。

1.4 矿物特征分析

将离心收集的固体沉淀用超纯水清洗三次以彻底去除盐分后，冷冻干燥。干燥后的样品研磨过筛、粉末压片后进行 XRD (Rigaku SmartLab SE, 日本) 分析，分析条件为 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射 (40 kV, 40 mA)，扫描速度为 5°/min，步长 0.02°，扫描范围为 10~60° (2 θ)。XRD 数据使用 Jade 6 软件进行分析，完成矿物相的鉴定，根据 Goldsmith et al. (1961) 的经验公式计算原白云石中 Mg 的摩尔百分比。

通过 XPS (ESCALAB 250XI, 美国) 对矿物的表面化学元素价态进行分析测定, 用 Advantage 软件对得到的数据进行分峰拟合。所有数据均用 C 1s 峰 (284.8 eV) 进行电荷校正处理。

采用高分辨率场发射扫描电子显微镜 (SU8010, 日本) 和 SEM-EDS (VEGA3, 英国) 分别获取矿物的形貌特征和表面元素分布情况。测试前, 取少量矿物粉末加入到 0.5 mL 无水乙醇, 将乙醇悬浊液超声 10 min, 至样品充分分散, 随后用移液枪滴加到碳导电双面胶上, 烘干镀金后上机测试。SEM 和 EDS 的测试电压均为 15 kV。

1.5 EPS 组分的提取和测定

从不同体系中分别吸取稳定期的菌悬液 300 mL, 以 2000 r/min 的转速离心 10 分钟, 去上清, 再用去离子水加至 300 mL。该过程重复两次, 将得到的沉淀物放入等量的 50 mL 去离子水中, 在 60 °C 的水浴中加热 30 分钟。之后离心 10 分钟 (10000 r/min), 将上清液用孔径为 0.22 微米的滤膜进行过滤, 得到无色透明的 EPS 溶液(Han et al., 2024)。将其冷冻干燥 24 小时, 测定不同体系中 EPS 的质量。然后采用苯酚硫酸比色法测定 EPS 中多糖组分的含量, EPS 中蛋白质的含量则利用 Lowry 法检测(Han et al., 2024)。

使用三维荧光 3D-EEM (F7000, 日本) 对所提取的细菌的胞外聚合物的液体样品进行分析测试。测试样品为 2 mL 以上, 上样前应预先过滤膜处理。激发 (ex) 波长和发射 (em) 波长扫描范围均为 200 - 600 nm, 激发波长间隔 10 nm、发射波长间隔 5 nm, 扫描速度 2400 nm/min, 激发/发射狭缝 5 nm。

2 结果

2.1 不同锰离子体系矿化过程中水化学条件的变化

在未添加 Mn^{2+} 的对照组中, 菌株在培养的前两天生长迅速, 细胞浓度 (OD_{600} 值) 在第 2 天达到峰值后略有下降并趋于稳定 (图 1a); 添加 0.6 mM Mn^{2+} 的实验组生长曲线与未添加 Mn^{2+} 的对照组相近, 而较高浓度的 Mn^{2+} (3 mM 和 6 mM) 明显抑制了微生物生长, 细胞浓度明显低于对照组和低浓度 Mn^{2+} 实验组, 其中 6 mM Mn^{2+} 对微生物生长的抑制作用最为显著, 细胞浓度始终维持在较低的水平 (图 1a)。

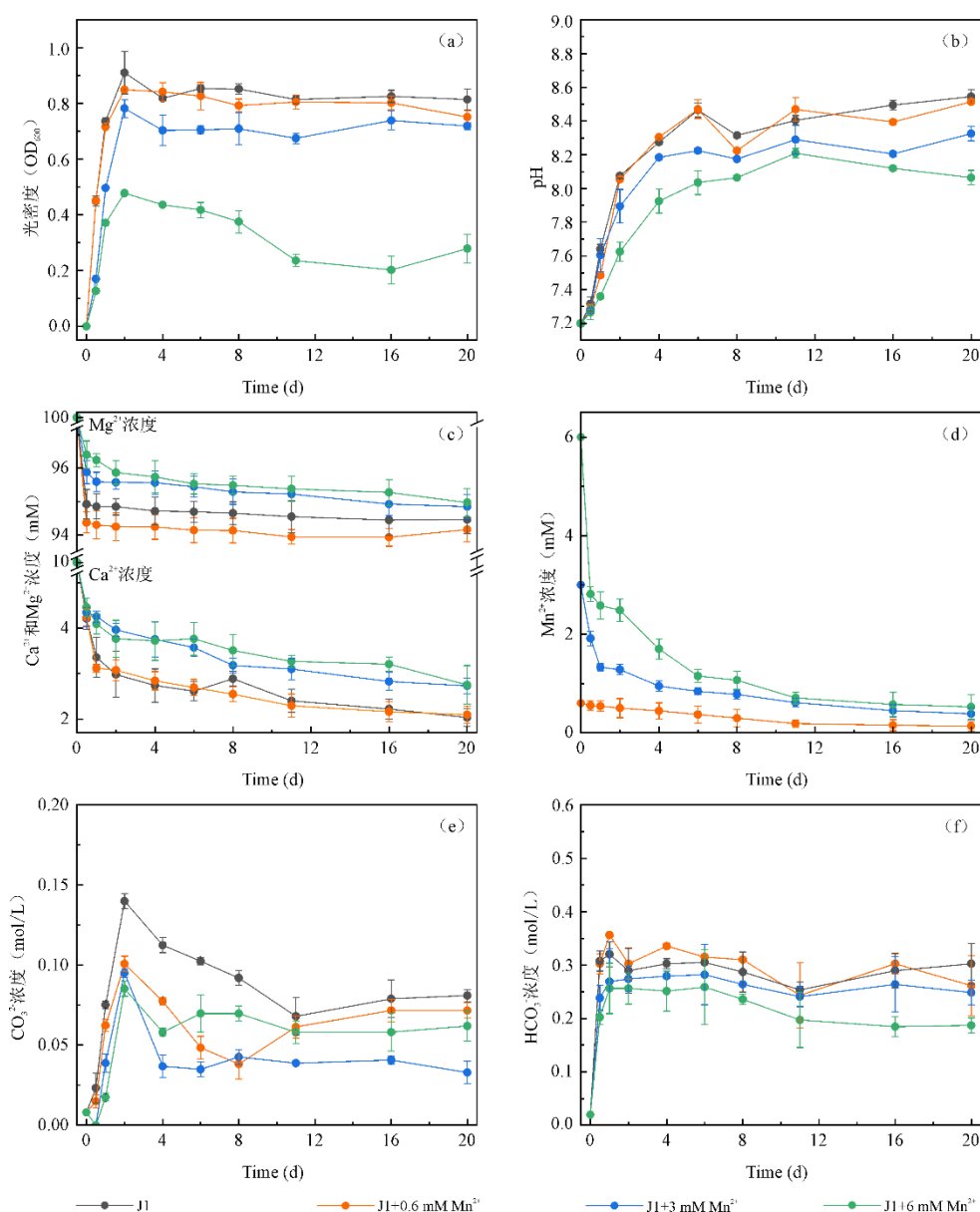


图 1 在四种 Mn^{2+} 浓度下， $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 10$ 的矿化体系中，矿化过程中水化学参数的变化曲线

Fig.1 The curves depicting the changes in water chemistry during the mineralization process in a mineralization system with a $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ratio of 10 at four Mn^{2+} concentrations

(a) OD_{600} 变化曲线；(b) pH 值变化曲线；(c) Ca^{2+} 浓度和 Mg^{2+} 浓度变化曲线；(d) Mn^{2+} 浓度变化曲线；(e) 碳酸根 (CO_3^{2-}) 离子浓度变化曲线；(f) 碳酸氢根 (HCO_3^-) 离子浓度变化曲线

不同浓度 Mn^{2+} 的矿化体系中，pH 值的总体变化趋势一致（图 1b）。在细菌的对数生长期，pH 值从初始的 7.2 急剧上升，随后缓慢增加至最高值，最终稳定在 8.1 – 8.5。值得注意的是，添加 0 mM、0.6 mM、3 mM 和 6 mM Mn^{2+} 的矿化体系的最大 pH 值分别为 8.55、8.52、8.33 和 8.21（图 1b），高浓度 Mn^{2+} （6 mM）实验组的最大 pH 值低于对照组和其他低浓度 Mn^{2+} 的实验组。

实验的前两天, 各体系中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度均急剧下降, 随后逐渐趋于稳定 (图 1c)。0 mM、0.6 mM、3 mM 和 6 mM Mn^{2+} 的矿化体系中 Ca^{2+} 的最终浓度分别为 2.03 mM、2.09 mM、2.70 mM 和 2.75 mM, 随着 Mn^{2+} 浓度的升高, Ca^{2+} 的最终残留浓度轻微上升 (图 1c)。 Mg^{2+} 在各体系中的最终浓度分别为 94.45 mM、94.15 mM、94.93 mM 和 94.99 mM (图 1c), 高浓度 Mn^{2+} (3 mM, 6 mM) 体系中 Mg^{2+} 的残留浓度有所上升。在低浓度 Mn^{2+} (0.6 mM) 的实验组中, Mn^{2+} 在培养结束时溶液中的最终浓度降至 0.13 mM, 而在 3 mM 和 6 mM Mn^{2+} 实验组中, Mn^{2+} 浓度在第 1 天迅速下降, 之后持续下降, 11 天之后趋于稳定 (图 1d), 最终残留浓度分别为 0.38 mM 和 0.52 mM。 CO_3^{2-} 浓度的变化与微生物生长活动密切相关 (图 1e), 在培养的前两天, 各体系中 CO_3^{2-} 浓度均急剧上升, 导致溶液碱度上升。随后, CO_3^{2-} 浓度发生显著下降, 最终趋于相对稳定。值得注意的是, 高浓度 Mn^{2+} (6 mM) 实验组的 CO_3^{2-} 峰值浓度明显低于对照组和其他实验组, 且后期下降幅度较小。 HCO_3^- 浓度的变化呈现出和 CO_3^{2-} 类似的变化趋势, 但峰值出现在第 1 天 (图 1f)。

2.2 不同锰离子浓度下微生物 EPS 组分的变化

与不含 Mn^{2+} 的对照体系相比, 添加 0.6 mM 低浓度 Mn^{2+} 显著促进了 EPS 的总产量以及蛋白质和多糖的合成 (图 2a 和 2b)。当 Mn^{2+} 浓度升高至 3 mM 时, EPS 总量、蛋白质和多糖含量均出现明显降低。在 6 mM Mn^{2+} 浓度的条件下, 菌株的 EPS、蛋白质和多糖含量均降至最低 (图 2a 和 2b)。四种矿化体系中, EPS 组分中蛋白质与多糖的浓度之比分别为 1.61、1.51、1.21 和 1.53 (图 2b)。

为了更深入解析 EPS 中有机质组分的细微变化, 采用了三维激发-发射矩阵 (3D-EEM) 荧光光谱技术进行分析。EEM 荧光光谱结果表明, 低浓度的 Mn^{2+} (0.6 mM) 显著增加了 EPS 中微生物代谢副产物 (对应于区域 IV) 的相对含量 (图 2c、2d、2e 和 2f), 这与前面 EPS 组分的测定结果相符。而高浓度的 Mn^{2+} (6 mM) 则轻微提高了富里酸类物质和腐殖酸类物质 (分别对应于区域 III 和 V) 的相对含量 (表 1)。随着 Mn^{2+} 浓度的增加, 腐殖酸类物质 (V 区) 和富里酸类物质 (III 区) 的相对丰度逐渐增加, 而酪氨酸及蛋白类似物和色氨酸及蛋白类似物 (I、II) 的含量变化不大 (表 1)。

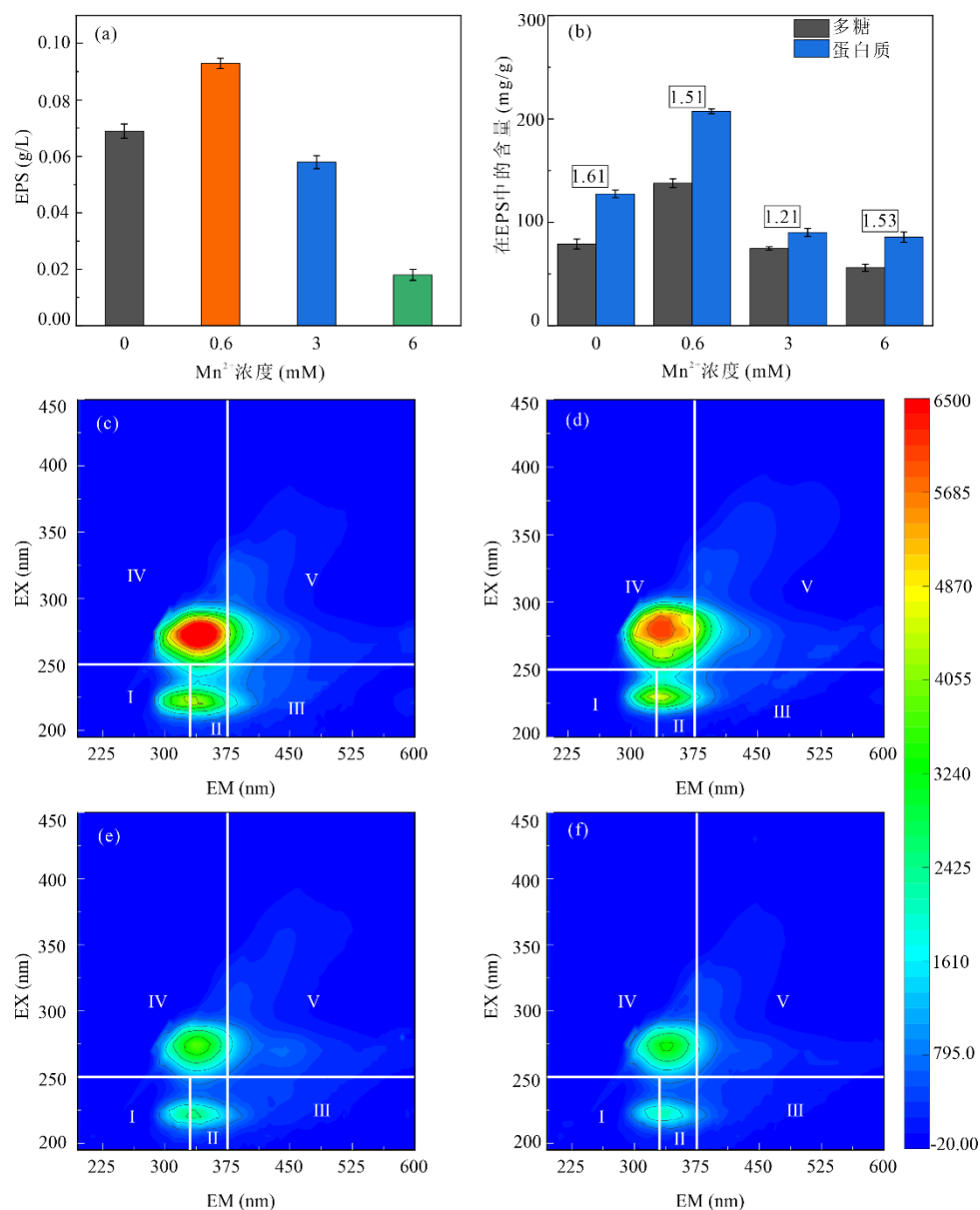


图 2 不同 Mn^{2+} 浓度矿化体系中胞外聚合物 (EPS) 的组成、含量和三维荧光激发-发射矩阵 (EEMs)

Fig. 2 Composition, characterization and three-dimensional fluorescence excitation-emission matrices (EEMs) of extracellular polymers (EPS) in the mineralization system at four Mn^{2+} concentrations after 7 days of mineralization

(a) 矿化体系中 EPS 含量变化图; (b) EPS 中蛋白质和多糖浓度变化, 蛋白质与多糖浓度的比值在图中用黑色方框加以标注; c、d、e、f: Mn^{2+} 浓度从低到高分别为 0 mM、0.6 mM、3 mM、6 mM, 区域 I: 酪氨酸及蛋白类似物, 区域 II: 色氨酸及蛋白类似物, 区域 III: 富里酸类物质, 区域 IV: 微生物代谢副产物, 区域 V: 腐殖酸类物质

表 1 不同矿化体系中 EPS 的三维荧光光谱五个区域的相对含量

Table 1 Relative contents of five regions in EPS determined by three-dimensional fluorescence spectroscopy in four systems with different concentrations of Mn^{2+}

区域	物质	Mn ²⁺ 浓度 (mM)			
		0	0.6	3	6
I	酪氨酸及蛋白类似物	6.86%	6.68%	7.09%	6.66%
II	色氨酸及蛋白类似物	3.01%	3.00%	3.02%	3.07%
III	富里酸类物质	6.04%	5.03%	6.09%	7.05%
IV	微生物代谢副产物	78.62%	80.39%	77.88%	74.45%
V	腐殖酸类物质	5.47%	4.90%	5.92%	8.77%

2.3 矿物相分析

在菌株 J1 存在的情况下，随着不同浓度 Mn^{2+} 的添加，微生物诱导形成的矿物相发生了显著变化，这表明 Mn^{2+} 的引入对微生物矿化过程产生了重要影响。在不含 Mn^{2+} 的对照组和低浓度 Mn^{2+} 的实验组中形成了原白云石和单水方解石（图 3a），而在较高 Mn^{2+} 浓度的体系（3 mM 或 6 mM）中则以菱锰矿为优势矿物，原白云石的 d(104)晶面对应的尖锐衍射几乎消失（图 3a）。经计算，添加 0 mM 和 0.6 mM Mn^{2+} 的体系，Mg 在原白云石中的摩尔百分比分别为 46.2% 和 47.1%。在不含 Mn^{2+} 以及低浓度 Mn^{2+} 的化学对照组中，仅形成了单水方解石（图 3b），而添加高浓度 Mn^{2+} 的体系中则形成了菱锰矿（图 3b）。

收集不同 Mn^{2+} 浓度实验体系的沉淀产物进行 XPS 分析及分峰拟合（分峰依据参考 Han et al., 2024），进一步探究 Mn 元素的价态分布。Mn 元素 2p 轨道的精细谱分峰拟合结果显示，矿物中 Mn 存在 Mn(II) 和 Mn(III) 这两种价态，添加了 0.6 mM，3 mM 和 6 mM Mn^{2+} 的实验体系的矿物中，Mn(II)、Mn(III) 和 Mn 2p 1/2 的占比分别为：41.18%、35.29% 和 23.53%（图 3c）；31.92%、42.55% 和 25.53%（图 3d）；和 23.85%、51.38% 和 24.77%（图 3e）。

2.4 矿物的形貌、元素组成和晶体结构

SEM 图像显示了矿物形貌特征的变化。在不含 Mn^{2+} 的体系中（图 4a），原白云石表现为球状聚集体（图 4c），单水方解石则表现为菱面体（图 4b）。随着 Mn^{2+} 浓度升高至 6 mM（图 4d），矿物相转变为菱锰矿，矿物形态表现为明显的层状或片状堆叠结构，形成独特的“花椰菜状”聚集体，层片之间相互包裹、堆叠（图 4e 和 4f）。

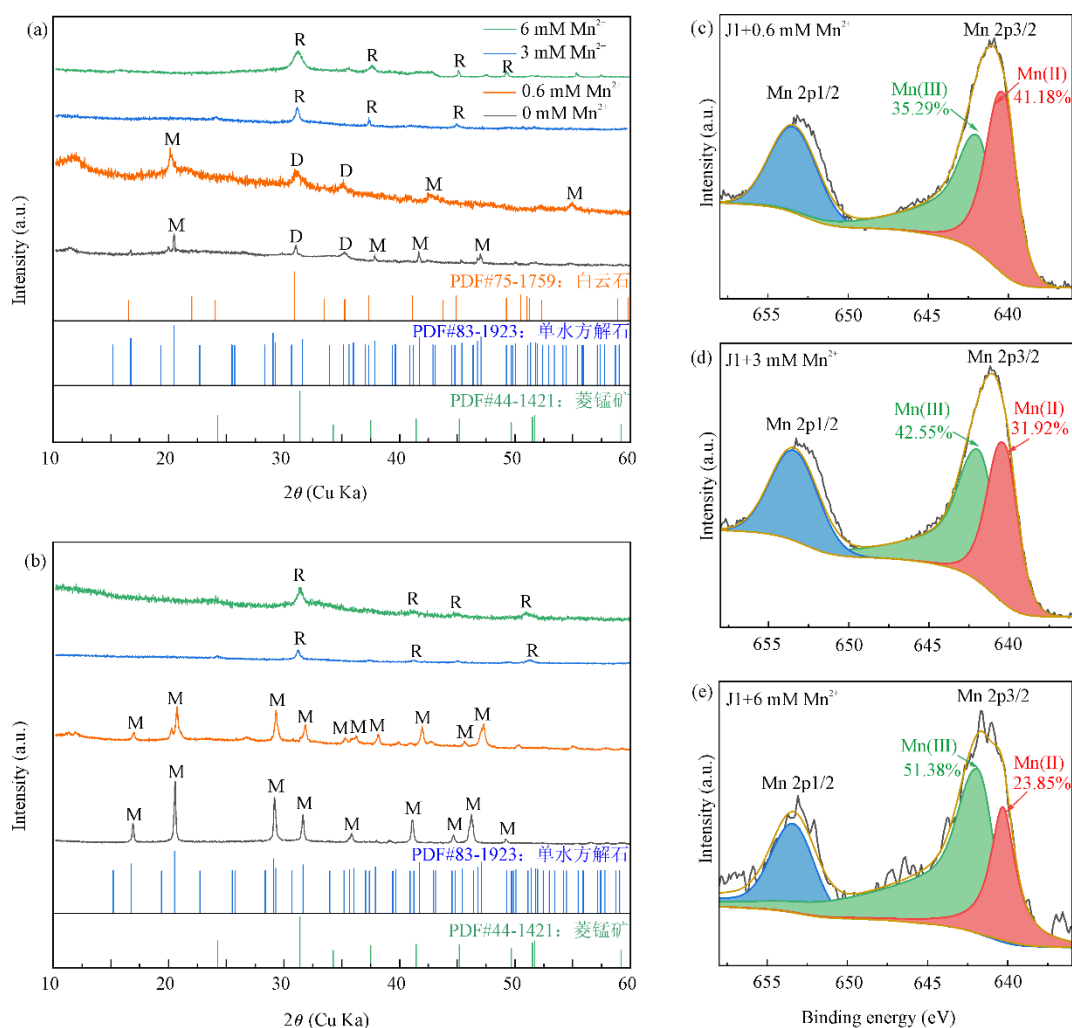


图 3 实验结束时四种不同矿化体系中所形成的生物矿物和化学对照组（未添加微生物）中矿物的 XRD 图谱和 XPS 分析

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses of the biominerals and minerals in the chemical control (without microbial inoculum) collected at the end of the experiments formed under various Mn²⁺ concentrations

①、②、③、④：Mn²⁺浓度分别为 0 mM、0.6 mM、3 mM 和 6 mM。（a）实验结束后生物矿物的 XRD 图谱（D：原白云石，M：单水方解石，R：菱锰矿）；（b）实验结束后化学对照组（未添加微生物）中矿物的 XRD 图谱（M：单水方解石，R：菱锰矿）（c-e）生物矿物中 Mn 的 XPS 图谱，c、d、e：Mn²⁺浓度从低到高分别为 0.6 mM、3 mM、6 mM

EDS 原子比定量分析揭示了矿物化学组成随 Mn²⁺浓度变化的规律。未添加 Mn²⁺的实验体系形成的原白云石中 Mg/Ca（摩尔比）经多点 EDS 统计，结果分别为 0.99 和 1.06（图 4c），而高浓度 Mn²⁺（6 mM）的实验体系中矿物相中的 Mg/Ca 总体呈现出下降趋势，经多点 EDS 统计，结果分别为 0.85、0.49、0.21 和 0.25（图 4e 和 4f）。这一变化趋势表明，高浓度 Mn²⁺的竞争性掺入或抑制作用导致碳酸盐矿物中 Mg²⁺的含量显著减少。与此同时，随着 Mn²⁺浓度的升高，Mn/Ca 值则逐步

上升，最高浓度的 Mn^{2+} 添加体系中矿物的 Mn/Ca 分别为 2.70、2.91、2.56 和 3.18（图 4e 和 4f）。

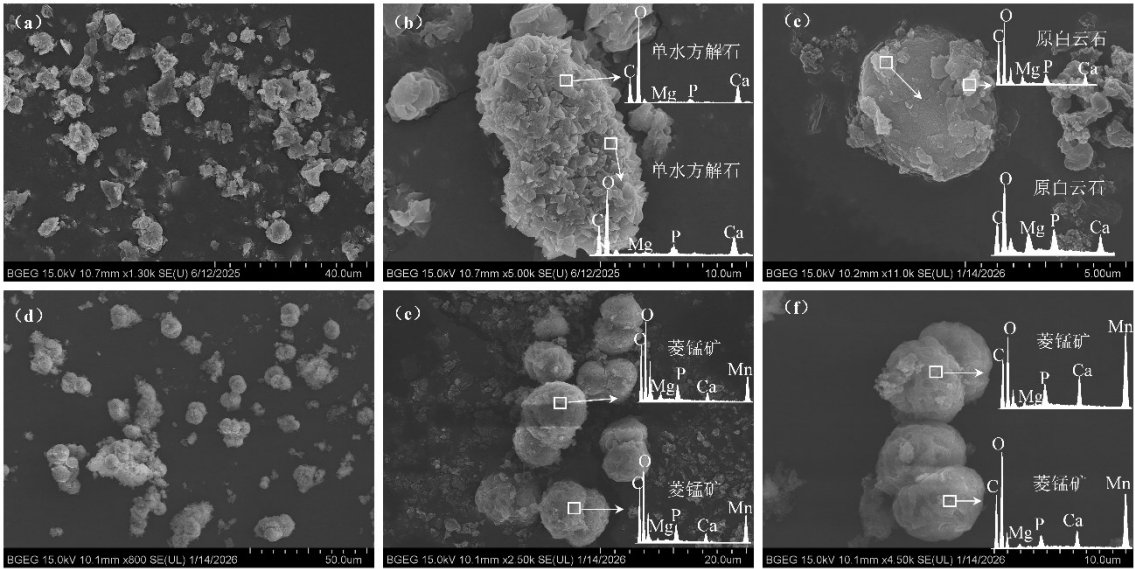


图 4 不同矿化体系中所形成的生物矿物的扫描电子显微镜（SEM）图像和能谱（EDS）分析

Fig. 4 Scanning electron microscope (SEM) images and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis of the biominerals formed under different Mn^{2+} concentrations at the end of the experiments

（a）0 mM Mn^{2+} 体系的图像；（b）0 mM Mn^{2+} 体系中单水方解石的图像；（c）0 mM Mn^{2+} 体系中原白云石的图像；（d）6 mM Mn^{2+} 体系的图像；（e-f）6 mM Mn^{2+} 体系中菱锰矿的图像。图中的能谱（EDS）显示了白色方框内矿物的分析结果

3 讨论

3.1 锰离子对微生物生长及 EPS 代谢的影响

Mn^{2+} 的添加对菌株 J1 的生长、EPS 分泌以及矿化体系的水化学条件产生了显著影响。在低浓度（0.6 mM） Mn^{2+} 条件下，菌株 J1 的生长与对照组相比未受到明显影响（图 1a），相反，细胞产生的 EPS 总量、蛋白质和多糖含量均达到最高（图 2a 和 2b）。这可能是由于微量 Mn^{2+} 可以作为许多关键酶（如超氧化物歧化酶、丙酮酸羧化酶）的辅助因子 (Zhou and Fu, 2020; Han et al., 2024)，因此低浓度 Mn^{2+} 的添加促进了微生物的基础代谢活动 (Zhou and Fu, 2020)，使得微生物产生了更多的 EPS。低浓度的金属胁迫还会触发微生物的应激保护机制，微生物会通过上调 EPS 合成相关基因的表达，分泌更多富含羧基、羟基等阴离子官能团的 EPS 来螯合胞外 Mn^{2+} ，从而降低其生物毒性 (Li et al., 2018; Han et al., 2024)。三维荧光光谱进一步证实，0.6 mM Mn^{2+} 体系中微生物产生了更多的微生物代谢副产物（表

1, 图 2d), 能够为碳酸盐矿物提供丰富的成核位点, 并通过其侧链羧基和氨基有效结合 Mg^{2+} (Zhang et al., 2012b), 这很好地解释了该体系溶液中残余的 Mg^{2+} 浓度最低的原因(图 1c)。

当 Mn^{2+} 浓度升高至 3 mM 乃至 6 mM 时, 菌株 J1 的生长受到强烈抑制, 细胞密度持续维持在低水平(图 1a), EPS 及其组分的分泌量急剧下降(图 2a 和 2b)。高浓度的 Mn^{2+} 会破坏细胞膜的完整性, 干扰电子传递链, 并产生活性氧自由基, 对细胞造成不可逆的氧化损伤(Liu et al., 2011; Wright et al., 2016)。在高浓度 Mn^{2+} 的胁迫下, 微生物的基础代谢系统受损, 能量和还原力(如 NADPH)的供应不足, 导致 EPS 合成途径受阻, 产碱能力减弱, 导致高 Mn^{2+} 体系(6 mM)的最终 pH 值和 CO_3^{2-} 峰值浓度均低于对照组(图 1b 和 1e), 这表明高浓度 Mn^{2+} 通过抑制微生物代谢活性, 间接降低了微环境的碱度积累和碳酸根供给速率, 进而影响了后续的矿物的结晶(Toyama and Terakado, 2017)。

Mn^{2+} 浓度的变化也反映了微生物的响应过程。在 0.6 mM 体系中, 微生物生长旺盛, 产生大量 EPS, 会与 Mn^{2+} 发生螯合作用, 导致溶液中 Mn^{2+} 的降低。同时, 矿物表面也会吸附部分 Mn^{2+} (图 3d)。而在 3 mM 和 6 mM 体系中, Mn^{2+} 显著抑制了微生物的生长, 但微生物生长依然导致溶液 pH 上升至 8.55 和 8.51(图 1b), 有利于 Mn^{2+} 与 CO_3^{2-} 结合, 形成菱锰矿, Mn^{2+} 的去除率分别为 87.33% 和 91.33%, 从而降低高浓度 Mn^{2+} 对微生物的胁迫(图 1d)。值得注意的是, 随着初始 Mn^{2+} 浓度的增加, 矿物表面 Mn(II) 的相对比例从 41.18% 下降至 23.85%, 而 Mn(III) 的比例显著上升。这可能是由于体系 pH 的升高以及实验中的有氧条件有利于 Mn^{2+} 氧化的结果。尽管 Mn^{3+} 大多以矿物形式存在, 但在 XRD 图谱中, 并未检测到锰氧化物的特征峰, 说明它们的丰度较低。不同 Mn^{2+} 浓度对 Ca^{2+} 的消耗影响较小, 但对 Mg^{2+} 的矿化却产生了显著影响(图 1c)。低 Mn^{2+} 浓度可能轻微促进了 Mg^{2+} 进入矿物晶格, 导致溶液中残余的 Mg^{2+} 浓度最低, 原白云石中 Mg^{2+} 摩尔百分比升高。与无 Mn^{2+} 添加的对照组比, 高 Mn^{2+} 浓度的添加抑制了 Mg^{2+} 的矿化作用, 导致溶液中残余的 Mg^{2+} 浓度随着 Mn^{2+} 含量的升高而升高(图 1c)。这暗示 Mn^{2+} 通过影响实验菌株的 EPS 组分和微环境碱度, 特异性地调控了水合 Mg^{2+} 的脱水与矿化过程(Han et al., 2024)。

3.2 锰离子对白云石形成的作用

微生物诱导白云石沉淀的现象自 Vasconcelos 等人(1995)在巴西 Lagoa Vermelha 潟湖首次报道以来(Vasconcelos et al., 1995), 已在多种微生物类群中被发现。本研究采用的 Mg/Ca 为 10, 与盐湖沉积物孔隙水的 Mg/Ca 接近, 远高于海水的正

常比值（约 5.2），这也为白云石的形成提供了有利的热力学条件。大量研究表明，高 Mg/Ca 是克服 Mg^{2+} 水合动力学障碍、促进白云石成核的关键因素之一(Fang and Xu, 2018; Hobbs et al., 2024)。菌株 J1 在高 Mg/Ca 环境中成功诱导原白云石，且通过计算，原白云石中的 Mg^{2+} 摩尔百分比可达 46.2% - 47.1%，表明其能够在高盐度、高 Mg/Ca 的极端环境中有效调控微环境，诱导原白云石的形成，这与地质历史时期乃至现代蒸发盐湖和萨布哈环境中发育白云岩的地球化学背景高度吻合。(Raudsepp et al., 2024)。

XRD 分析结果证实，在未添加 Mn^{2+} 的对照组以及低浓度 Mn^{2+} (0.6 mM) 实验组中，均识别出了原白云石的特征衍射峰（图 3a），而相应的化学对照组在相同条件下仅形成了单水方解石（图 3b）。这确证了嗜盐菌 J1 是诱导原白云石沉淀的关键生物因子，其代谢产物有效克服了常温常压下白云石结晶所面临的动力学障碍，特别是水合 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 脱水的巨大能垒(Land, 1998)。实验菌株 J1 为革兰氏阴性菌，其细胞壁外膜富含脂多糖，这可能是其有效结合阳离子的基础。此外，该菌在生长过程中能够产氨，导致 pH 的上升，进而有利于白云石的沉淀(Liu et al., 2020; Zhao et al., 2025)。该菌还具有碳酸酐酶，该酶在微生物的生长过程中，也能调控 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 之间的转化，进而诱导原白云石的形成(Wang et al., 2022; Han et al., 2024)。

Mn^{2+} 浓度对矿物相演化具有重要的控制作用。随着 Mn^{2+} 浓度从 0 mM 增加至 6 mM，矿物相由原白云石+单水方解石组合转变为单一的菱锰矿相，原白云石尖锐的 d(104) 衍射峰在 3 mM Mn^{2+} 时完全消失（图 3a）。这一物相转变过程反映了 Mn^{2+} 与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 在碳酸盐结晶过程中的竞争与替代关系。从离子半径角度看， Mn^{2+} (0.83 Å) 与 Mg^{2+} (0.72 Å) 的尺寸差异远小于其与 Ca^{2+} (1.00 Å) 的差异(Daye et al., 2019)。XRD（图 3a）也证实了这一点，低浓度 Mn^{2+} 可能轻微促进了 Mg^{2+} 进入碳酸盐矿物晶格，使得原白云石的 Mg 摩尔百分比从 46.2% 提升至 47.1%，化学计量比更接近理想白云石。然而，当 Mn^{2+} 浓度升高后，由于 MnCO_3 （菱锰矿）的溶度积 ($K_{\text{sp}} \approx 10^{-11}$) 远小于 MgCO_3 （菱镁矿， $K_{\text{sp}} \approx 10^{-5}$) (Lumsden and Lloyd, 1984)，根据溶解度递减沉淀序列原则， Mn^{2+} 会优先与 CO_3^{2-} 结合形成独立的菱锰矿相(Lumsden and Lloyd, 1984; Toyama and Terakado, 2017)。化学对照组中同样出现菱锰矿的事实（图 3b）进一步印证了这种纯化学热力学驱动的竞争沉淀机制，同时也更加凸显了微生物活动对于水合镁离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的脱水并进入晶格这一动力学障碍的不可替代的作用。此外，微生物产生的大量 EPS 富含羧基等官能团，可有效络合 Mn^{2+} ，降低溶液中自由 Mn^{2+} 活度，同时细胞表面也可吸附 Mn^{2+} ，从而在一定范围内抑制了菱锰矿的优先沉淀。

SEM形貌观察和EDS元素分析直观地展现了 Mn^{2+} 浓度对矿物微观结构和化学成分的影响。随着 Mn^{2+} 浓度升高,矿物形态从球状聚集体演变为独特的“花椰菜状”层片堆叠结构(图4c、4e和4f)等菱锰矿的典型形貌特征。EDS原子比定量结果清晰地展示了离子掺入的竞争趋势: Mg/Ca 从平均1.03骤降至0.45,而 Mn/Ca 则急剧攀升至2.84(图4)。

本研究证实了 Mn^{2+} 离子对原白云石形成的“低促高抑”的独特微观机制:在菌株J1存在的情况下,适量 Mn^{2+} 的加入可能协同促进水合镁离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的脱水与 Mg^{2+} 进入碳酸盐晶格,微量 Mn^{2+} 的加入使细菌分泌更多的胞外聚合物大分子例如蛋白质,而蛋白质富含羧基官能团,这不仅有助于克服水合镁离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 去水合的能量屏障,而且还能为金属离子的成核提供更多的位点;而一旦 Mn^{2+} 浓度超过临界阈值,其在热力学上的沉淀优势将超过微生物对 Mg^{2+} 掺入矿物晶格的动力学促进作用,从而主导形成独立的菱锰矿相,完全抑制原白云石的生成。这一发现为解释Mn离子对原白云石形成的浓度效应提供了新的实验证据。

4 结论

本研究以从内蒙古吉布胡郎图诺尔盐湖分离的嗜盐好氧细菌J1为实验菌株,系统研究了不同浓度的锰离子(Mn^{2+})在微生物介导白云石形成过程中的作用机制。通过设置不同浓度的 Mn^{2+} (0、0.6、3、6 mM)矿化实验体系,结合水化学监测、EPS组分分析及矿物学表征,揭示了微量元素-微生物EPS-矿物沉淀的动态响应过程。微量元素 Mn^{2+} 对嗜盐菌J1诱导的白云石沉淀呈现独特的“低促高抑”现象——低浓度的 Mn^{2+} (0.6 mM)通过促进水合镁离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的脱水有利于原白云石的形成,高浓度(3 mM和6 mM)则完全抑制了原白云石形成。低浓度 Mn^{2+} (0.6 mM)促进原白云石形成的机制是通过促进微生物EPS、蛋白质和多糖的分泌,增加金属离子螯合位点,其中蛋白质含量提升为原白云石成核提供有机模板;促进 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 脱水和进入矿物晶格,提高原白云石中 Mg^{2+} 摩尔百分比。高浓度 Mn^{2+} 抑制了微生物生长代谢和EPS产量,并进一步通过竞争 CO_3^{2-} ,抑制原白云石的形成。

参考文献

- Bibi, I., Amin, A., Haese, R.R., Niazi, N.K., 2026. Unraveling Dolomite Dissolution Stoichiometry in Circumneutral to Alkaline pH Environments. *Acta Geochimica* 45 (1), 132–141. <https://doi.org/10.1007/s11631-025-00758-x>
- Daye, M., Higgins, J., Bosak, T., 2019. Formation of Ordered Dolomite in Anaerobic Photosynthetic Biofilms. *Geology* 47 (6), 509–512. <https://doi.org/10.1130/G45821.1>
- Diloreto, Z.A., Garg, S., Bontognali, T.R.R., Dittrich, M., 2021. Modern Dolomite Formation Caused by Seasonal Cycling of Oxygenic Phototrophs and Anoxygenic Phototrophs in a Hypersaline Sabkha. *Scientific Reports* 11 (1), 4170. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83676-1>
- Fang, Y., Xu, H., 2022. Dissolved Silica-Catalyzed Disordered Dolomite Precipitation. *American Mineralogist* 107 (3), 443–452. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7474>
- Fang, Y., Xu, H., 2018. Study of an Ordovician Carbonate with Alternating Dolomite–Calcite Laminations and Its Implication for Catalytic Effects of Microbes on the Formation of Sedimentary Dolomite. *Journal of Sedimentary Research* 88 (6), 679–695. <https://doi.org/10.2110/jsr.2018.35>
- Geske, A., Zorlu, J., Richter, D.K., Buhl, D., Niedermayr, A., Immenhauser, A., 2012. Impact of Diagenesis and Low Grade Metamorphism on Isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) and Elemental (Ca, Mg, Mn, Fe and Sr) Signatures of Triassic Sabkha Dolomites. *Chemical Geology* 332–333, 45–64. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.014>
- Goldsmith, J.R., Graf, D.L., Heard, H.C., 1961. Lattice Constants of the Calcium Magnesium Carbonates. *American Mineralogist* 46 (3–4), 453–459.
- Gregg, J.M., Bish, D.L., Kaczmarek, S.E., Machel, H.G., 2015. Mineralogy, Nucleation and Growth of Dolomite in the Laboratory and Sedimentary Environment: A Review. *Sedimentology* 62 (6), 1749–1769. <https://doi.org/10.1111/sed.12202>
- Guo, C., Chen, D.Z., Fu, Y., Zhou, X., Liu, C., 2025. Origin of Burrow-Associated Dolomites and Its Reservoir Implications: A Case Study from the Lower–Middle Ordovician Carbonates of Tarim Basin (NW China). *Journal of Earth Science* 36 (4), 1568–1590. <https://doi.org/10.1007/s12583-022-1673-6>
- Han, Z., Li, J., Zhao, Y., Chen, Q., Gao, X., Hu, K., Guo, N., Wei, X., Meng, R., Zhu, C., Tucker, M.E., Han, C., 2024. Dissolved Mn^{2+} Promotes Microbially-Catalyzed Protodolomite Precipitation in Brackish Oxidized Water. *Chemical Geology* 650, 121986. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.121986>
- Hobbs, F.W.C., Fang, Y., Lebrun, N., Yang, Y., Xu, H., 2024. Co-Precipitation of Primary Dolomite and Mg-Rich Clays in Deep Springs Lake, California. *Sedimentology* 71 (4), 1363–1383. <https://doi.org/10.1111/sed.13176>

- Krause, S., Liebetrau, V., Gorb, S., Sánchez-Román, M., McKenzie, J.A., Treude, T., 2012. Microbial Nucleation of Mg-Rich Dolomite in Exopolymeric Substances under Anoxic Modern Seawater Salinity: New Insight into an Old Enigma. *Geology* 40 (7), 587–590. <https://doi.org/10.1130/G32923.1>
- Land, L.S., 1998. Failure to Precipitate Dolomite at 25 °C from Dilute Solution Despite 1000-Fold Oversaturation after 32 Years. *Aquatic Geochemistry* 4 (3–4), 361–368. <https://doi.org/10.1023/A:1009688315854>
- Li, Q., Zhang, Y., Dong, L., Guo, Z., 2018. Oligocene Syndepositional Lacustrine Dolomite: A Study from the Southern Junggar Basin, NW China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 503, 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.04.004>
- Liu, D., Chen, T., Dai, Z., Papineau, D., Qiu, X., Wang, H., Benzerara, K., 2024. A Non-Classical Crystallization Mechanism of Microbially-Induced Disordered Dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 381, 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.05.005>
- Liu, D., Fan, Q., Papineau, D., Yu, N., Chu, Y., Wang, H., Qiu, X., Wang, X., 2020. Precipitation of Protodolomite Facilitated by Sulfate-Reducing Bacteria: The Role of Capsule Extracellular Polymeric Substances. *Chemical Geology* 533, 119415. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119415>
- Liu, D., Yu, N., Papineau, D., Fan, Q., Wang, H., Qiu, X., She, Z., Luo, G., 2019. The Catalytic Role of Planktonic Aerobic Heterotrophic Bacteria in Protodolomite Formation: Results from Lake Jibuhulangu Nuur, Inner Mongolia, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 263, 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.056>
- Liu, Y., Wang, H., Zhang, J., Ye, Y., Wang, X., Zhang, S., 2025. Uncover the Diagenetic Water Condition and Dolomite Formation in the Songliao Basin 91 Ma. *Journal of Earth Science* 36 (3), 1109–1128. <https://doi.org/10.1007/s12583-024-0079-z>
- Liu, Z., Yang, S., Bai, Y., Xiu, J., Yan, H., Huang, J., Wang, L., Zhang, H., Liu, Y., 2011. The Alteration of Cell Membrane of Sulfate Reducing Bacteria in the Presence of Mn(II) and Cd(II). *Minerals Engineering* 24 (8), 839–844. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.03.005>
- Liu, Y., Yang, X., Lin, Z., Sun, X., Yang, Y., Peckmann, J., 2021. Reducing Microenvironments Promote Incorporation of Magnesium Ions into Authigenic Carbonate Forming at Methane Seeps: Constraints for Dolomite Formation. *Sedimentology* 68 (7), 2945–2964. <https://doi.org/10.1111/sed.12919>
- Lumsden, D.N., Lloyd, R.V., 1984. Mn(II) Partitioning Between Calcium and Magnesium Sites in Studies of Dolomite Origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (9), 1861–1865. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90039-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90039-5)
- Moreira, N.F., Walter, L.M., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., McCall, P.J., 2004. Role of Sulfide Oxidation in Dolomitization: Sediment and Pore-Water Geochemistry of a Modern Hypersaline Lagoon System. *Geology* 32 (8), 701. <https://doi.org/10.1130/G20353.1>

- Ning, M., Yang, F., Ma, H., Lang, X., Shen, B., 2021. Precipitation of Marinoan Cap Carbonate from Mn-Enriched Seawater. *Earth-Science Reviews* 218, 103666. <https://doi.org/10.1016/j.earsci-rev.2021.103666>
- Petrash, D.A., Lalonde, S.V., González-Arismendi, G., Gordon, R.A., Méndez, J.A., Gingras, M.K., Konhauser, K.O., 2015. Can Mn–S Redox Cycling Drive Sedimentary Dolomite Formation? A Hypothesis. *Chemical Geology* 404, 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.03.017>
- Qiu, X., Wang, H., Yao, Y., Duan, Y., 2017. High Salinity Facilitates Dolomite Precipitation Mediated by *Haloferax volcanii* DS52. *Earth and Planetary Science Letters* 472, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.05.018>
- Raudsepp, M.J., Wilson, S., Zeyen, N., Arizaleta, M.L., Power, I.M., 2024. Magnesite Everywhere: Formation of Carbonates in the Alkaline Lakes and Playas of the Cariboo Plateau, British Columbia, Canada. *Chemical Geology* 648, 121951. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.121951>
- Roberts, J.A., 2024. The Problem with Dolomite. *Nature Geoscience* 17 (8), 716. <https://doi.org/10.1038/s41561-024-01490-6>
- Sun, F., Hu, W., Wang, X., Hu, Z., Wu, H., Guo, Y., Wei, G., 2024. Methanogen-Mediated Dolomite Precipitation in an Early Permian Lake in Northwestern China. *Geological Society of America Bulletin* 136 (7–8), 2637–2645. <https://doi.org/10.1130/B37156.1>
- Toyama, K., Terakado, Y., 2017. An Experimental Study of Na, Mn, Sr and Ba Partitioning Between Dolomite and MgCl₂ Solution at 130 and 200 °C. *Geochemical Journal* 51 (6), 199–204. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0444>
- Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S., Grujic, D., Tiens, A.J., 1995. Microbial Mediation as a Possible Mechanism for Natural Dolomite Formation at Low Temperatures. *Nature* 377 (6546), 220–222. <https://doi.org/10.1038/377220a0>
- Wang, J., Zhao, Y., Li, D., Qi, P., Gao, X., Guo, N., Meng, R., Tucker, M.E., Yan, H., Han, Z., 2022. Extreme Halophilic Bacteria Promote the Surface Dolomitization of Calcite Crystals in Solutions with Various Magnesium Concentrations. *Chemical Geology* 606, 120998. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120998>
- Wright, M.H., Farooqui, S.M., White, A.R., Greene, A.C., 2016. Production of Manganese Oxide Nanoparticles by *Shewanella* Species. *Applied and Environmental Microbiology* 82 (17), 5402–5409. <https://doi.org/10.1128/AEM.00663-16>
- You, X., Sun, S., Zhu, J., Li, Q., Hu, W., Dong, H., 2013. Microbially Mediated Dolomite in Cambrian Stromatolites from the Tarim Basin, North-West China: Implications for the Role of Organic Substrate on Dolomite Precipitation. *Terra Nova* 25 (5), 387–395. <https://doi.org/10.1111/ter.12048>

- Yu, W., Polgári, M., Gyollai, I., Fintor, K., Szabó, M., Kovács, I., Fekete, J., Du, Y., Zhou, Q., 2019. Microbial Metallogenesis of Cryogenian Manganese Ore Deposits in South China. *Precambrian Research* 322, 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.01.004>
- Zhang, F., Xu, H., Konishi, H., Kemp, J.M., Roden, E.E., Shen, Z., 2012a. Dissolved Sulfide-Catalyzed Precipitation of Disordered Dolomite: Implications for the Formation Mechanism of Sedimentary Dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 97, 148–165. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.008>
- Zhang, F., Xu, H., Konishi, H., Shelobolina, E.S., Roden, E., 2012b. Polysaccharide-Catalyzed Nucleation and Growth of Disordered Dolomite: A Potential Precursor of Sedimentary Dolomite. *American Mineralogist* 97 (4), 556–567. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3979>
- Zhao, Y.-Y., Wei, X.-Y., Gao, X., Guo, N., Li, J., Hu, K.-M., Han, C., Wang, Q.-Y., Han, Z.-Z., 2025. A Comparison of the Proto-Dolomite Induced by Cyanobacteria and Halophilic Bacteria: Implications for Dolomite-Inducing Microbe Identification. *Journal of Palaeogeography* 14 (1), 277–290. <https://doi.org/10.1016/j.jop.2024.09.002>
- Zheng, W., Liu, D., Yang, S., Fan, Q., Papineau, D., Wang, H., Qiu, X., 2021. Transformation of Protodolomite to Dolomite Proceeds under Dry-Heating Conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 576, 117249. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117249>
- Zhou, H., Fu, C., 2020. Manganese-Oxidizing Microbes and Biogenic Manganese Oxides: Characterization, Mn(II) Oxidation Mechanism and Environmental Relevance. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 19 (3), 489–507. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09541-1>
- Zhuang, D., Yan, H., Tucker, M. E., Zhao, H., Han, Z., Zhao, Y., Sun, B., Li, D., Pan, J., Zhao, Y., Meng, R., Shan, G., Zhang, X., & Tang, R., 2018. Calcite Precipitation Induced by *Bacillus cereus* MRR2 Cultured at Different Ca²⁺ Concentrations: Further Insights into Biotic and Abiotic Calcite. *Chemical Geology*, 500, 64–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.018>