中国科学: 地球科学 2016 年 第 46 卷 第 8 期: 1087 ~ 1094
SCIENTIA SINICA Terrae earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

进 展

微生物与地质温压的一些等效地质作用

谢树成*, 刘邓, 邱轩, 黄咸雨, Thomas J. ALGEO

中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 关键带演化实验室, 地球科学学院, 武汉 430074

* 通讯作者, E-mail: xiecug@163.com

收稿日期: 2015-12-10; 接受日期: 2016-05-05; 网络版发表日期: 2016-08-04

国家自然科学基金重点项目(批准号: 41330103)和高等学校学科创新引智计划项目(编号: B08030)资助

摘要 微生物不仅能够灵敏地响应地质环境的变化, 而且还可以通过多种途径参与各类地质地球化学作用过程. 微生物通过元素的生物地球化学循环对各类地质环境起作用, 这早已为人们所熟悉. 微生物还可以在地表环境诱导形成一些深部高温高压环境才能形成的矿物. 一些微生物功能群能够在地表常温常压环境实现蒙皂石的伊利石化, 形成长石类自生矿物, 沉淀白云石, 产生地质脂类等地质过程, 这些过程在没有生物参与时需要一定的温压条件才能发生. 微生物之所以具有这些特殊的地质作用, 是因为它们拥有活性酶、具有比较大的比表面积及表面丰富的官能团. 微生物可以通过这些具有催化能力的活性酶的作用, 并通过代谢作用和生理过程等, 降低一些热力学反应的吉布斯自由能, 克服一些化学反应的动力学障碍. 微生物还因具有较大的比表面积及表面丰富的官能团而能够通过物理吸附降低矿物晶核表面的自由能. 微生物通过这些生物化学过程和生物物理过程达到与一定温压条件类似的化学过程和物理过程, 从而使一些深部地质过程在地表常温常压环境得以实现. 由此提出了微生物与一些地质温压具有等效地质作用的新思想.

关键词 地球生物学, 微生物功能群, 伊利石化, 长石, 白云石, 地质脂类

1 引言

人们早已认识到, 生物不只是被动地适应地球环境的变化, 生物还可以通过其代谢活动影响地球环境的演变进程(谢树成等, 2014). 微生物作用是一种强大的地质营力. 随着观察和分析技术手段的不断突破, 人们发现微生物作用远比我们原有的认识要大得多, 一些地学难题一旦引入微生物的作用往往很容易取得突破(谢树成等, 2014). 微生物能够通过改变元素的氧化还原状态、通过碳、氮、硫等元素的生物地球化学循环影响各类地质环境, 使得微生物过程与一些地球化学过程具有等效作用. 这是人们已经熟悉的微生物作用的一条重要途径, 并据此提出了许多新的理论, 如微型生物碳泵等(Jiao等, 2010). 除此之外, 微生物还可以在地表常温常压下形成在较高地质温压下才能形成的矿物, 乃至岩石. 也就是说, 地质微生物具有与地质温压类似的一些等效地质作用. 因而, 微生物过程还可以与一些物理过程具有等效作用, 这是微

中文引用格式: 谢树成, 刘邓, 邱轩, 黄咸雨, Algeo T J. 2016. 微生物与地质温压的一些等效地质作用. 中国科学: 地球科学, 46: 1087–1094, doi: 10.1360/N072015-00442

英文引用格式: Xie S C, Liu D, Qiu X, Huang X Y, Algeo T J. 2016. Microbial roles equivalent to geological agents of high temperature and pressure in deep Earth. Science China Earth Sciences, doi: 10.1007/s11430-015-5442-1

© 2016 《中国科学》杂志社

生物影响地质环境的另一种重要途径.

2 等效地质作用的理论基础

地质微生物与地质温压的一些等效性作用是指在较高温压下发生的地质过程可以通过微生物的作用在地表常温常压下就能够发生. 也就是说, 在高温高压下发生的一些物理和化学过程同样可以在地表环境下通过微生物的生物物理作用和生物化学作用在常温常压下得以实现. 简单地说, 微生物的地质作用与一些温压的地质作用等效. 这一思想把生物作用与无机的物理化学作用联系起来, 也为探索地球的深部过程与表层系统的联系提供一个新的切入点.

一些地质过程(例如矿物的合成)之所以要在高温高压条件下才能发生, 是因为只有在这些地质条件下一些物质的物理性质和化学性质才能发生变化. 微生物同样也可以通过影响这些物理性质和化学性质达到与一些地质温压等效的作用(图1). 例如, 微生物可以通过酶的作用, 并通过微生物的代谢作用和生理过程, 降低一些热力学反应的吉布斯自由能, 克服一些化学反应的动力学障碍(Albery等, 1976). 微生物还可以通过物理吸附降低矿物晶核表面的自由能, 促进矿物生长(Stumm等, 1996; Ferris, 2000). 微生物之所有有如此强大的作用, 与其具有两方面的特性分不开. 一是微生物存在具有高度催化能力的酶以及相伴的代谢作用和生理作用, 二是微生物具有很大的比表面积及表面丰富的官能团. 前者主要影响地质作用的化学过程, 后者则主要影响物理过程. 微生物正是通过这些物理过程和化学过程参与地质作用过程, 使一些在深部高温高压下才能实现的地质过程得以在地表环境实现. 因此, 微生物具有与一些地质温压等效作用的理论基础是, 微生物的特性决定了其可以通过生物物理过程和生物化学过程影响物质形成或分解过程中各种能量的变化, 从而达到与地质温压的一些物理过程和化学过程类似的作用效果(图1). 下面以实际例子分别就一些典型矿物形成或分解以及一些有机质合成的具体过程进行讨论.

3 微生物在地表环境形成硅酸盐矿物

微生物在矿物的形成与分解中起着极其重要的作用. 微生物不仅可以在体外诱导矿物形成, 还可以在体内生成矿物; 不仅可以提供矿物形成所需的物质成分, 还可以控制矿物的形态. 黏土矿物是表生环境中最重要的一类层状硅酸盐矿物. 近些年来, 微生物与黏土矿物相互作用的研究越来越受到重视(Dong等, 2009; Dong, 2012). 以室内模拟实验为主导的研究显示, 微生物在还原蒙皂石等含铁黏土矿物结构Fe(III)的过程中, 通常伴随着次生含铁矿物(如菱铁矿、蓝铁矿等)的生成(O'Reilly等, 2005; Dong等, 2009), 同时也会促进伊利石及长石等硅酸盐矿物的形成(Kim等, 2004; Zhang等, 2007; Liu等, 2012, 2015). 值得注意的是, 长石和经蒙皂石伊利石化途径形成的伊利石一般认为是高温和(或)高压作用的产物(Pevear, 1999).

蒙皂石向伊利石转化(也被称为蒙皂石伊利石化, 蒙皂石 + Al^{3+} + K^{+} → 伊利石 + Si^{4+})是沉积成岩阶段所发生的典型地球化学反应之一(Pevear, 1999). 长期以来, 该反应被认为受温度和压力所调控, 沉积岩中伊/蒙混层矿物(蒙皂石向伊利石转变的过渡相)被视为恢复盆地热演化史的地质温度计. 高温高压模拟实验结果表明, 蒙皂石伊利石化在300~350°C和100MPa条件下需耗时4~5个月(Pevear, 1999). 有意思的是, Kim等(2004)

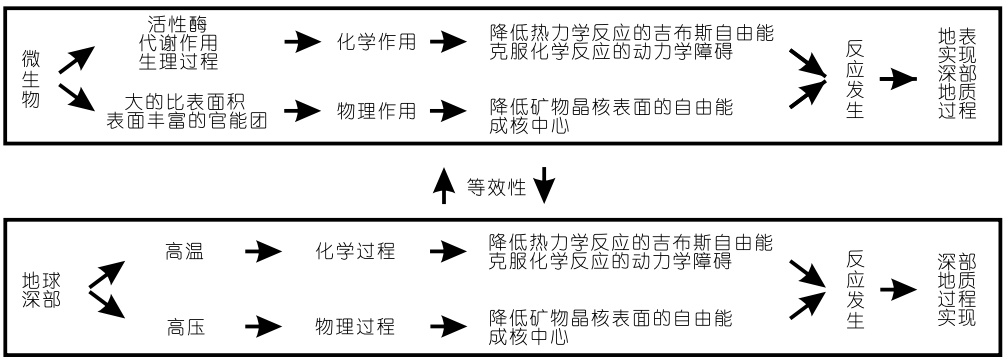


图 1　地质微生物与地质温压等效性作用的理论基础示意图

发现在异化铁还原菌的作用下蒙皂石伊利石化可在常温条件下发生, 而且仅需两周时间. 除了异化铁还原菌, 沉积环境中另一类关键微生物功能群——硫酸盐还原菌随后也被证实具备上述催化性能(Liu等, 2012), 可以实现蒙皂石向伊利石转变, 而且在碱性条件下微生物催化速率能显著提高(Jaisi等, 2011). 需要说明的是, 以上由微生物铁还原活动所导致的蒙皂石伊利石化目前均在微生物-绿脱石(一种富铁蒙皂石)体系中观察到的. 微生物能否促进贫铁蒙皂石(蒙脱石)向伊利石转化尚缺乏报道. 由于绿脱石能在诸如第勒尼安海Eolo海山等一些深海环境中普遍产出, 甚至形成矿床(Dekov等, 2007), 因此在海洋年轻沉积物中发现的蒙皂石伊利石化可能存在微生物的贡献.

长石是大部分岩浆岩及变质岩的主要造岩矿物, 显然其形成历经高温和高压作用过程. 上世纪中后叶, 沉积学家发现沉积岩中大约有5%的长石为自生成因(Kastner等, 1979). 这些低温自生长石形态多呈自形, 粒径一般为亚微米-微米级别(Kastner等, 1979). 前人的地球化学工作推测沉积岩中的自生长石是碱性流体与碎屑粘土相接触并发生溶解、沉淀反应的产物(Rais等, 2008). 然而, 模拟实验表明蒙皂石与碱性溶液作用生成长石的反应条件至少为200°C及50MPa, 而非实际观察到的沉积埋藏阶段的低温状况(Small, 1994). 这表明自然界存在合成低温长石的催化剂. 最近的研究显示, 碱性铁还原菌在还原富铁蒙皂石结构铁的同时能在室温条件下沉淀钙长石, 与此同时伴随着蒙皂石伊利石化(Liu等, 2015). 微生物可以参与地表环境自生长石类矿物的形成.

目前, 伊利石、长石等硅酸盐矿物形成过程中的微生物催化机理尚不清晰. 但是, 越来越多的证据显示, 微生物通过还原富铁蒙皂石(如绿脱石)结构铁这一途径沉淀次生矿物, 普遍涉及到“溶解-再沉淀”这一机制(Dong等, 2009). 因此, 可以推测微生物成因硅酸盐矿物的形成可能包含如下的化学过程和物理过程: (1) 微生物在其铁还原酶(譬如Mtr系列功能酶)的作用下(Shi等, 2007), 通过还原蒙皂石结构Fe(III), 进而导致矿物溶解破坏, 最终致使大量Al、Si等元素释放到溶液中(图2a); (2) 微生物细胞表面及其胞外多糖(exopolysaccharide, 简称EPS)可高效地吸附Al、Si等元素(Konhauser等, 1999), 进而充当伊利石、长石等硅酸盐矿物的结晶模板(图2b). 在这一过程中, 由于微生物细胞表面及其EPS含有丰富的羧基及磷酸基等有机官能团, 因而易与溶液中的Al^{3+}、Si^{4+}等阳离子阳离子形成阳离子键桥(Konhauser等, 1999). 在局部微环境中, 吸附态的阳离子达到过饱和而成核, 进而形成硅酸盐矿物的前驱相——纳米级的无定形Al-Si复合体(Konhauser等, 1999). 这些硅酸盐矿物前驱相在形成过程中会与K^+或Ca^{2+}等阳离子共沉淀, 再历经脱水、熟化等过程最终形成伊利石或长石. 在上述过程中, 根据界面反应理论, 两种固相之间的自由能远低于固-液之间的界面自由能(Konhauser等, 1999), 因此微生物作为一类固相反应剂, 依靠其物理吸附作用进而降低硅

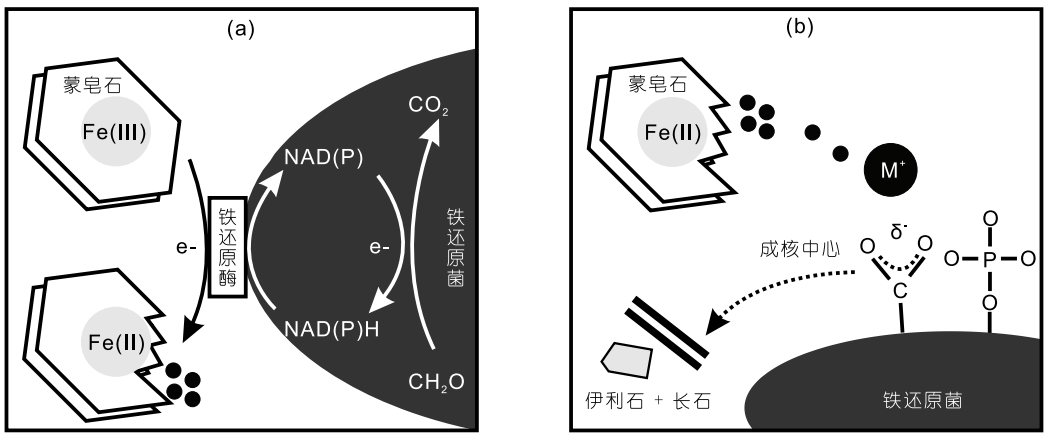


图 2 铁还原菌介导低温伊利石及长石形成的可能机制

(a) 胞内有机物氧化所产生的电子经胞膜铁还原酶传递至胞外含铁蒙皂石, 导致蒙皂石结构破坏; (b) 蒙皂石溶解释放的元素经铁还原菌细胞表面羧基等官能团吸附、饱和成核, 最终形成伊利石和长石等次生硅酸盐矿物

酸盐矿化体系的自由能, 在常温常压条件下发挥着与地质高温高压同等效果的作用.

4 微生物在常温常压下沉淀白云石

如果说黏土矿物是泥岩中一类最重要的矿物, 那么白云石[$MgCa(CO_3)_2$]则是碳酸盐岩中的重要矿物之一. 早期研究发现, 白云岩普遍存在粗晶、斑马线结构、低含量^{18}O等特征, 并据此推断白云石主要由后期成岩作用形成(Land, 1980; Zenger, 1983). 即沉积岩中的方解石和文石等矿物在埋藏压实过程中溶解, 再与富镁流体作用形成白云石. 后期成岩作用的温度(约100~200ºC)和压力(500~1000m埋深)条件被认为是白云石形成的必要环境条件(Zenger, 1983). 人工合成实验也表明, 白云石只能产生于高温或者高压或者两者兼备的环境(Van Tuyl, 1916; Zengler等, 1980; Tucker等, 1990; Land, 1998). 高温条件满足白云石晶体生长所需的较高的活化能, 表现在如下两个方面: 一方面, 水合镁离子比水合钙离子难以去水化, $MgCO_3$分子形成的活化能比$CaCO_3$的高(Lippmann, 1973); 另一方面, 镁、钙离子规整排布需要额外的活化能(Arvidson等, 2000)(图3a). 高压条件提高矿物的溶解度, 降低矿物的熔点(Correns, 1949; Maliva等, 1988), 促进交代反应的发生, 即促进碳酸钙溶解后重结晶形成白云石(图3b).

随后的研究则发现, 白云岩存在大量原始的化石结构(Blake等, 1982)或者精细的沉积构造(McKenzie等, 2009). 这表明白云石可能主要形成于早期成岩阶段, 即地表温压环境中. 在现代咸水环境, 如萨布哈潟

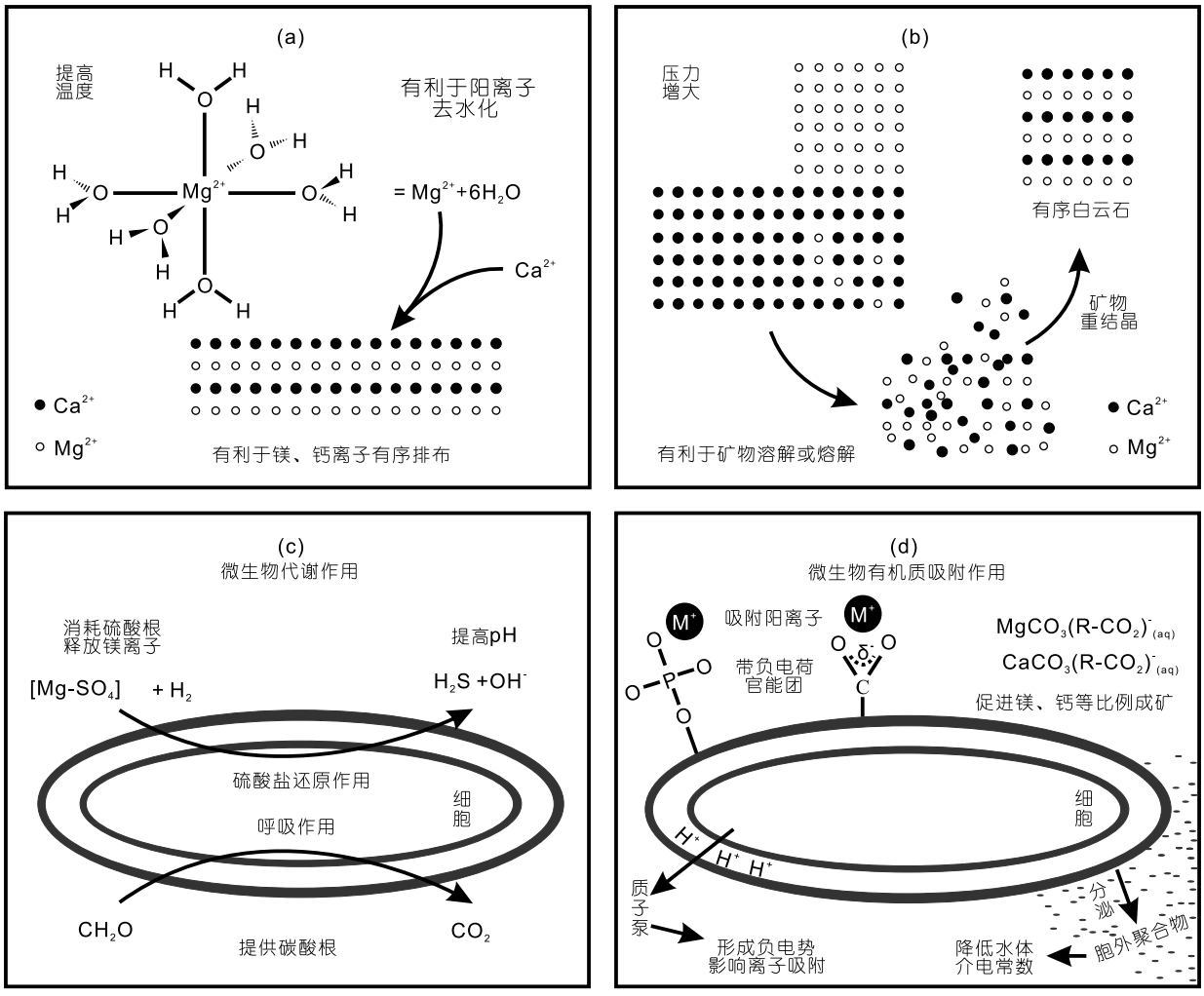


图 3　白云石形成过程中的地质温压作用((a), (b))与微生物作用((c), (d))的对比

湖(McKenzie, 1981)、青海湖(夏文杰等, 1986)、牙买加潮下带(Mitchell等, 1987)等环境就发现了少量原生白云石沉积. 现已证实, 硫酸盐还原菌和嗜盐菌等微生物的作用, 可能是白云石在地表温压条件下沉积的主要原因(Vasconcelos 等, 1995; Sánchez-Román等, 2008; Zhang等, 2012; Zhang等, 2015). 一方面, 微生物代谢活动改变水体的离子浓度, 提高水体对白云石的饱和度. 例如, 硫酸盐还原菌消耗硫酸根, 释放被硫酸根螯合的镁离子, 从而提高镁离子的活度. 又例如, 微生物消耗有机质, 产生二氧化碳, 提供碳酸盐沉淀所需的碳酸根离子(图3c). 另一方面, 微生物代谢作用合成的有机质能够吸附阳离子. 首先, 微生物分泌大量有机质进入水体, 降低水溶液的介电常数, 进而降低阳离子去水化作用所需的活化能(Falini等, 1996; Zhang等, 2012). 同时, 微生物有机质吸附和聚集镁、钙离子, 促进高镁矿物的成核(Schultze-lam等, 1996). 其次, 有机质较水分子更易于吸附到矿物表面, 减少水分子对镁离子进入矿物的阻碍作用(Zhang等, 2012). 在高盐环境, 嗜盐微生物为了抵抗丰富的离子而合成了大量的富含自由羧基的蛋白质、小分子有机酸等, 这些分子上的羧基官能团能够使水溶碳酸镁分子[$MgCO_{3(aq)}$]和水溶碳酸钙分子[$CaCO_{3(aq)}$]的生成焓趋近, 可能有利于[$MgCO_{3(aq)}$]和[$CaCO_{3(aq)}$]以1:1的比例进入碳酸盐晶格, 促进镁、钙离子的有序排布(Katz等, 1998; Kenward等, 2013), 从而形成白云石(图3d).

最新研究表明(Rodriguez-Blanco等, 2015), 白云石的形成需要经历三个阶段: 1) 在白云石饱和溶液中快速形成含镁无定形碳酸钙(Mg-ACC), 2) Mg-ACC通过球状生长机制转化成原白云石(Proto-Dolomite), 3) 原白云石溶解、重结晶形成晶序规整的化学计量白云石(Ordered Stoichiometric Dolomite). 以上这三个阶段都可以有微生物的参与. 在第一阶段, Mg-ACC的形成需要高饱和度(SI>8). 如前所述, 许多微生物作用均能提高微环境中Mg-ACC的饱和度. 在第二阶段, 在无机条件下, Mg-ACC只能在温度大于40°C时才向原白云石(proto-dolomite)转化; 而在微生物有机质参与时, 该反应可以在25°C条件下进行(Rodriguez-Blanco等, 2015). 在第三阶段, 原白云石向晶序规整白云石转化与温度有关, 温度越高转化越快 (Malone等, 1996; Rodriguez-Blanco等, 2015). 而在常温条件下, 正如上面所介绍到的, 微生物的羧基官能团有可能促进镁、钙离子有序排布. 因此, 可以认为在白云石沉淀的每个阶段, 微生物作用与地质温压作用具备类似的效果.

5 微生物在常温常压下直接形成地质脂类

在沉积物和沉积岩中保存的地质脂类, 是从生物活体的脂类经过成岩过程的热力作用转化来的. 在成岩过程中, 热力作用可以显著地改变生物脂类的立体化学结构而成为具有地质构型的脂类, 使这些地质脂类能在地质体中稳定存在, 并由此衍生出了一系列基于地质脂类的成熟度指标(Peters等, 2005). 然而, 越来越多的研究发现, 在热力作用可以忽略的地表常温常压环境, 微生物活动也能直接生成一些具有地质构型的脂类. 这说明, 在脂类的转化方面, 微生物作用具有与地质温压的等效性. 下面从藿类化合物转化方面进行阐述.

藿类化合物是一类重要的生物标志物, 主要来源于细菌, 如蓝细菌、变形菌门中的α-、β-和γ-变形菌、浮霉菌(Talbot等, 2008; Rohmer, 2010). 在生物体中, 藿类的前驱物主要有C_{35}细菌藿多醇(bacteriohopanepolyols)和里白烯(diploptene). 生物体中的藿多醇在C-17位和C-21位上具有β的立体构型特征(简称为ββ构型). ββ构型(生物构型)藿类在离开生物体后就变得不稳定, 在地质体中依次转化为17β (H),21α (H)(简称为βα构型)和 17α(H),21β(H)(简称为αβ构型)的藿类化合物(图4). 这两种地质构型的藿类具有比生物构型(ββ)低的自由能, 其中αβ构型最稳定. 因此, 传统认为, 热力作用控制着ββ生物构型向βα和αβ地质构型的转变(Peters等, 2005).

然而, 在泥炭沉积中, 人们经常发现一种非常特殊的藿类分布模式, 即以地质构型的C_{31} αβ-藿烷占绝对优势(Dehmer, 1995; Pancost等, 2003; Xie等, 2004). 在一些情况下, C_{31} αβ-藿烷甚至比高碳数的正构烷烃含量还要高(Huang等, 2015), 而C_{31} βα-藿烷含量则非常低. 在现代表层泥炭的常温常压条件下, 热力作用对脂类的转化可以忽略不计, 因而这种地质构型藿烷的富集现象很可能是微生物作用形成的(Xie等, 2004). 通过对全国不同气候条件下泥炭地的表层样品研究, 发现C_{31} αβ-藿烷主要富集于pH 4.5~6的酸性泥炭中. 在pH高于6的长白山哈泥泥炭地和川西若尔盖泥炭地, 主要以里白烯为主, 而C_{31} αβ-藿烷含量很低(Huang 等,

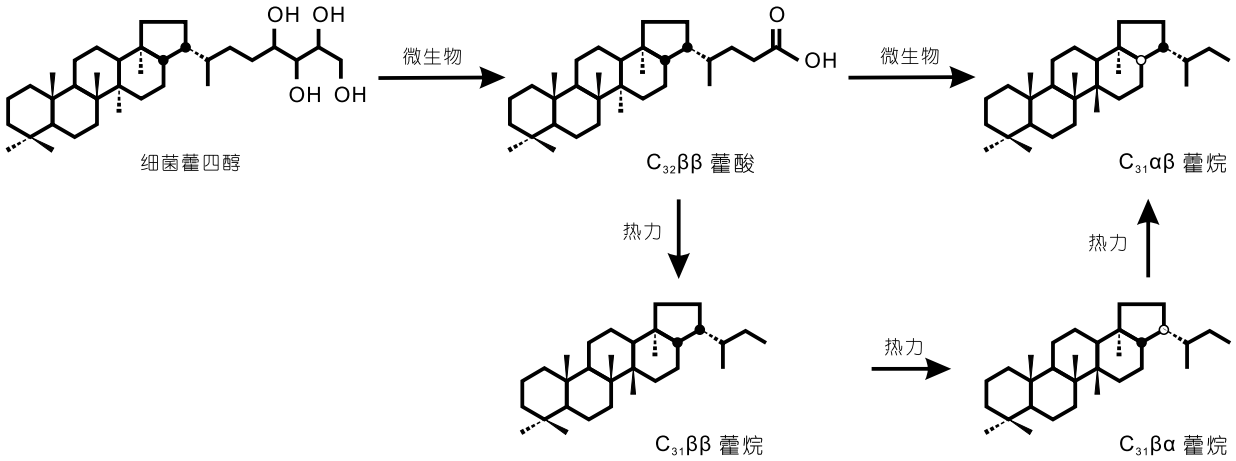


图 4　在热力作用和微生物作用下部分藿类化合物转化的对比

图中只展示了C-17位和C-21位的立体构型, 实心圈代表β(H), 空心圈代表α(H)

2015). 在表层泥炭中出现地质构型C_{31} αβ-藿烷富集的现象, 可能与酸性且富含有机质环境中某些特殊微生物的作用有关(Quirk等, 1984; Ries-Kautt等, 1989). 从生物构型藿类向地质构型藿类的转变, 需要克服一定的能障(Seifert等, 1980). 微生物可以分泌某种生物酶来降低能障, 也可以通过分泌胞外聚合物(EPS)提供吸附场所, 促进了藿烷的转化.

6　结论

人们早已熟知, 微生物可通过元素的生物地球化学循环对地球环境产生重要的影响. 近年来, 越来越多的证据显示, 微生物可以在常温常压的地表环境形成一些深部高温高压环境才能形成的矿物, 显示了微生物与地质温压具有一些等效的地质作用. 异化铁还原菌、硫酸盐还原菌等微生物功能群能够在地表常温常压环境实现蒙皂石的伊利石化, 并能形成一些长石类自生矿物. 硫酸盐还原菌、嗜盐古菌等能够通过多种途径在地表环境沉淀白云石. 一些微生物能够在地表常温常压环境直接形成一些热力作用才能产生的地质脂类.

微生物之所以与地质温压具有一些等效的地质作用, 是因为微生物具有活性酶、比较大的比表面积和表面丰富的官能团. 微生物可以通过这些活性酶的作用及其代谢作用和生理过程, 降低一些热力学反应的吉布斯自由能, 克服一些化学反应的动力学障碍. 微生物还因具有较大的比表面积和表面丰富的官能团而能够通过物理吸附降低矿物晶核表面的自由能. 微生物通过这些生物化学过程和生物物理过程达到与高温高压类似的化学过程和物理过程, 从而使深部地质过程在地表常温常压环境得以实现. 由此可见, 微生物具有强大的地质作用. 如何在各类地质体中识别微生物的这些地质作用过程将是未来需要突破的方向.

参考文献

夏文杰, 李秀华. 1986. 青海小柴旦盐湖湖滩岩中原生白云石的发现及其意义. 沉积学报, 4: 19–25

谢树成, 殷鸿福. 2014. 地球生物学前沿：进展与问题. 中国科学: 地球科学, 44: 1072–1086

Albery W J, Knowles J R. 1976. Evolution of enzyme function and the development of catalytic efficiency. Biochemistry, 15: 5631–5640

Arvidson R S, Mackenzie F T. 2000. Temperature dependence of mineral precipitation rates along the $CaCO_3$-$MgCO_3$ join. Aquat Geochem, 6: 249–256

Blake D F, Peacor D R, Wilkinson B H. 1982. The sequece and mechanism of low temperature dolomite formation calcian dolomites in a pennsylvanian enchinoderm. J Sedement Petrol, 52: 59–70

Correns C W. 1949. Growth and dissolution of crystals under linear pressure. Discu Faraday Soc, 5: 267–271

Dehmer J. 1995. Petrological and organic geochemical investigation of recent peats with known environments of deposition. Int J Coal Geol, 28: 111–138

Dekov V M, Kamenov G D, Stummeyer J, Thiry M, Savelli C, Shanks W C, Fortin D, Kuzmann E, Vertes A. 2007. Hydrothermal nontronite formation at Eolo Seamount (Aeolian volcanic arc, Tyrrhenian Sea). Chem Geol, 245: 103–119

Dong H, Jaisi D P, Kim J W, Zhang G X. 2009. Microbe-clay mineral interactions. Am Mineral, 94: 1505–1519

Dong H. 2012. Clay-microbe interactions and implications for environmental mitigation. Elements, 8: 113–118

Falini G, Gazzano M, Ripamonti A. 1996. Magnesium calcite crystallizatin from water-alcohol mixtures. Chem Commun, 9: 1037–1038

Favre F, Stucki J W, Boivin P. 2006. Redox properties of structural Fe in ferruginous smectite: A discussion of the standard potential and its environmental implications. Clay Clay Miner, 54: 466–472

Ferris F G. 2000. Microbe-metal interactions in sediments. In: Riding R E, Awramik S M, eds. Microbial Sediments. Berlin: Springer-Verlag. 121–126

Huang X Y, Meyers P A, Xue J T, Gong L F, Wang X X, Xie S C. 2015. Environmental factors affecting the low temperature isomerization of homohopanes in acidic peat deposits, central China. Geochim Cosmochim Acta, 154: 212–228

Jaisi D P, Eberl D D, Dong H, Kim J. 2011. The formation of illite from nontronite by mesophilic and thermophilic bacterial reaction. Clay Clay Miner, 59: 21–33

Jiao N Z, Herndl G J, Hansell D A, Benner R, Katter G, Wilhelm S W, Kirchman D L, Weinbauer M G, Luo T W, Chen F, Azam F. 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean. Nat Rev Microbiol, 8: 593–599

Kastner M, Siever R. 1979. Low temperature feldpars in sedimentary rocks. Am J Sci, 279: 435–479

Katz A K, Glusker J P, Markham G D, Bock C W. 1998. Deprotonation of water in the presence of carboxylate and magnesium ions. J Phys Chem B, 102: 6342–6350

Kenward P A, Fowle D A, Goldstein R H, Roberts J A. 2013. Ordered low-temperature dolomite mediated by carboxyl-group density of microbial cell walls. AAPG Bull, 97: 2113–2125

Kim J, Dong H, Seabaugh J, Newell S W, Eberl D D. 2004. Role of microbes in the smectite-to-illite reaction. Science, 303: 830–832

Konhauser K, Urrutia M M. 1999. Bacterial clay authigenesis: A common biogeochemical process. Chem Geol, 161: 399–413

Land L S. 1980. The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: The state of the art. In: Zenger D H, Dunham J B, Ethington R L, eds. Concepts and Models of Dolomitization. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, University of California. 87–110

Land L S. 1998. Failure to Precipitate Dolomite at 25°C from Dilute Solution Despite 1000-Fold Oversaturation after 32 years. Aquat Geochem, 4: 361–368

Lippmann F. 1973. Sedimentary carbonate minerals: Minerals. Rocks and Inorganic Materials. Berlin: Springer-Verlag. 228

Liu D, Dong H, Bishop M E, Zhang J, Wang H, Xie S, Wang S, Huang L, Eberl D D. 2012. Microbial reduction of structural iron in interstratified illite-smectite mienrals by a sulfate-reducing bacterium. Geobiology, 10: 150–162

Liu D, Dong H, Wang H, Zhao L D. 2015. Low-temperature feldspar and illite formation through bioreduction of Fe(III)-bearing smectite by an alkaliphilic bacterium. Chem Geol, 406: 25–33

Maliva R G, Siever R. 1988. Diagenetic replacement controlled by force of crystallization. Geology, 16: 688–691

Malone M J, Baker P A, Burns S J. 1996. Recrystallization of dolomite: An experimental study from 50–200°C. Geochim Cosmochim Acta, 60: 2189–2207

McKenzie J A. 1981. Holocene dolomitization of calcium carbonate sediments from the coastal sabkhas of Abu Dhabi, UAE: A stable isotope study. J Geol, 89: 185–198

McKenzie J A, Vasconcelos C. 2009. Dolomite Mountains and the origin of the dolomite rock of which they mainly consist: Historical developments and new perspectives. Sedimentology, 56: 205–219

Mitchell J, Land L S, Miser D E. 1987. Modern marine dolomite cement in a north Jamaican fringing reef. Geology, 15: 557–560

O'Reilly S E, Watkins J, Furukawa Y. 2005. Secondary mineral formation associated with respiration of nontronite, NAu-1 by iron reducing bacteria. Geochem Trans, 6: 67–76

Pancost R D, Baas M, van Geel B, Sinninghe Damste J S. 2003. Response of an ombrotrophic bog to a regional climate event revealed by macrofossil, molecular and carbon isotopic data. Holocene, 13: 921–932

Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. 2005. The Biomarker Guide. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press

Pevear D R. 1999. Illite and hydrocarbon exploration. Proc Natl Acad Sci USA, 96: 3440–3446

Quirk M M, Wardroper A M K, Wheatley R E, Maxwell J R. 1984. Extended hopanoids in peat environments. Chem Geol, 42: 25–43

Rais P, Louis-Schmid B, Bernasconi S M, Reusser E, Weissert H. 2008. Distribution of authigenic albites in a limestone succession of the Helvetic Domain, eastern Switzerland. Swiss J Geosci, 101: 99–106

Ries-Kautt M, Albrecht P. 1989. Hopane-derived triterpenoids in soils. Chem Geol, 76: 143–151

Rodriguez-Blanco J D, Shaw S, Benning L G. 2015. A route for the direct crystallization of dolomite. Am Mineral, 100: 1172–1181

Rohmer M. 2010. Hopanoids. In: Timmis K N, ed. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. Springer-Verlag. 133–142

Sánchez-Román M, Vasconcelos C, Schmid T, Dittrich M, Mckenzie J A, Zenobi R, Rivadeneyra M A. 2008. Aerobic microbial dolomite at the nanometer scale: Implications for the geologic record. Geology, 36: 879–882

Schultze-lam S, Fortin D, Davis B S, Beveridge T J. 1996. Mineralization of bacterial surfaces. Chem Geol, 132: 171–181

Seifert W K, Moldowan J M. 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. Phys Chem Earth, 12: 229–237

Shi L, Thomas C S, Zachara J M, Fredrickson J K. 2007. Respiration of metal (hydr)oxides by Shewanella and Geobacter: A key role for multihaem c-type cytochromes. Mol Microbiol, 65: 12–20

Small J S. 1994. Fluid composition, mineralogy and morphological changes associated with the smectite-to-illite reaction: An experimental inversitigation of the effect of organic acid anions. Clay Miner, 29: 539–554

Stumm W, Morgan J. 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. New York: John Wiley & Sons. 1022

Talbot H M, Summons R E, Jahnke L L, Cockell C S, Rohmer M, Farrimond P. 2008. Cyanobacterial bacteriohopanepolyol signatures from cultures and natural environmental settings. Org Geochem, 39: 232–263

Tucker , M E, Wright V P. 1990. Dolomites and dolomitization models. In: Tucker M E, Wright V P, eds. Carbonate Sedimentology. Oxford: Blackwell. 365–400

Van Tuyl F M. 1916. New points on the origin of dolomite. Am J Sci, 42: 249–260

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: 220–222

Vorhies J S, Gaines R R. 2009. Microbial dissolution of clay minerals as a source of iron and silica in marine sediments. Nat Geosci, 2: 221–225

Xie S, Nott C J, Avsejs L A, Maddy D, Chambers F M, Evershed R P. 2004. Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for paleoclimate reconstruction. Geochim Cosmochim Acta, 68: 2849–2862

Zenger D H. 1983. Burial dolomitization in the Lost Burro Formation (Devonian), east-central California, and the significance of late diagenetic dolomitization. Geology, 11: 519–522

Zengler D, Dunham J, Ethington R L. 1980. Concepts and models of dolomitization. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, University of California. 320

Zhang F, Xu H, Shelobolina E S, Konishi H, Converse B, Shen Z Z, Roden E E. 2015. The catalytic effect of bound extracellular polymeric substances excreted by anaerobic microorganisms on Ca-Mg carbonate precipitation: Implications for the “dolomite problem”. Am Mineral, 100: 483–494

Zhang F F, Xu H F, Konishi H, Shelobolina E S, Roden E. 2012. Polysaccharide-catalyzed nucleation and growth of disordered dolomite: A potential precursor of sedimentary dolomite. Am Mineral, 97: 556–567

Zhang G, Dong H, Kim J, Eberl D D. 2007. Microbial reduction of structural Fe^{3+} in nontronite by a thermophilic bacterium and its role in promoting the smectite to illite reaction. Am Mineral, 92: 1411–1419

Zhang J, Dong H, Liu D, Fisher T B, Wang S, Huang L. 2012. Microbial reduction of Fe(III) in illite-smectite minerals by methanogen *Methanosarcina mazei*. Chem Geol, 292-293: 35–44