

李方明, 吴耿, 陈析, 等. 陆地热泉硫酸盐还原菌富集物对磷石膏的消减及其机制[J]. 地球科学与环境学报, 2026, 48(1): 119-132.

LI Fang-ming, WU Geng, CHEN Xi, et al. Degradation of Phosphogypsum by Sulfate-reducing Bacteria Enrichments in Terrestrial Hot Springs and Its Mechanism[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2026, 48(1): 119-132.

DOI: 10.19814/j.jese.2025.05003

陆地热泉硫酸盐还原菌富集物对磷石膏的消减及其机制

李方明¹, 吴耿^{1*}, 陈析¹, 王师律¹, 王露霞², 祁士华¹, 蒋宏忱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, 湖北武汉 430078;

2. 中国地质大学(武汉)新能源学院, 湖北武汉 430078)

摘要:探究陆地热泉中硫酸盐还原菌(SRB)消解磷石膏的过程及机制,可以为磷石膏的生物转化和资源化利用提供研究基础。以云南腾冲地区热泉中的硫酸盐还原微生物为研究对象,开展热泉微生物消解磷石膏矿物研究;通过分析微生物底物利用的动力学结果,并综合反应产物的矿物学和微生物光谱表征(扫描电镜(SEM)、激光共聚焦显微镜(CLSM))以及稀土元素(REE)生物浸出实验结果,探究热泉中硫酸盐还原菌降解磷石膏的过程及其机制。结果表明:①温度和 pH 值是影响热泉硫酸盐还原微生物降解磷石膏速率的关键影响因子,其中低温组(37 °C)和中低温组(55 °C)硫酸盐还原微生物对磷石膏的生物转化效果优于中高温组(65 °C);②热泉硫酸盐还原微生物主要通过动态调节 SO_4^{2-} 浓度及代谢产物的络合作用降解磷石膏;③热泉硫酸盐还原微生物能够显著促进磷石膏中部分轻稀土元素(Eu 和 Sm)的浸出。

关键词:矿物-微生物相互作用;硫酸盐还原微生物;磷石膏;热泉;生物转化;稀土元素

中图分类号:P314;Q939.99 文献标志码:A 文章编号:1672-6561(2026)01-0119-14

Degradation of Phosphogypsum by Sulfate-reducing Bacteria Enrichments in Terrestrial Hot Springs and Its Mechanism

LI Fang-ming¹, WU Geng^{1*}, CHEN Xi¹, WANG Shi-lyu¹, WANG Lu-xia²,
QI Shi-hua¹, JIANG Hong-chen¹

(1. State Key Laboratory of Geomicrobiology and Environmental Changes, China University of Geosciences, Wuhan 430078, Hubei, China; 2. School of Sustainable Energy, China University of Geosciences, Wuhan 430078, Hubei, China)

Abstract: Investigating the process and mechanism of phosphogypsum degradation by sulfate-reducing bacteria (SRB) in terrestrial hot springs can provide a scientific basis for the biotransformation and resource utilization of phosphogypsum. SRB isolated from hot springs in Tengchong area of Yunnan, China was examined for their ability to degrade phosphogypsum; by analyzing the reaction kinetics, mineralogy (via scanning electron microscope (SEM)), microbial community structure (via confocal laser scanning microscopy (CLSM)), and rare earth element

收稿日期:2025-05-06;修回日期:2025-10-24 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目:国家自然科学基金项目(42172339,41877322)

* 通信作者:吴耿(1983-),男,湖北孝感人,副研究员,博士研究生导师,理学博士,E-mail:wugeng@cug.edu.cn.

(REE) bioleaching patterns of the reaction products, the process and underlying mechanisms of phosphogypsum degradation were elucidated by these thermophilic microorganisms. The results show that: ① temperature and pH are critical factors affecting the phosphogypsum degradation rate by hot spring SRB; the biotransformation efficiency is higher in the low- and medium-low temperatures (37 °C and 55 °C) groups than that in the medium-high temperature (65 °C) group. ② The primary degradation mechanisms involve the dynamic regulation of sulfate ions and complexation by microbial metabolic products. ③ These microorganisms significantly enhance the leaching efficiency of specific light rare earth elements (Eu and Sm) from phosphogypsum.

Key words: mineral-microorganism interaction; sulfate-reducing bacteria; phosphogypsum; hot spring; biological transformation; rare earth element

0 引言

磷石膏(Phosphogypsum, PG)是湿法磷酸生产过程中的酸性副产物,其综合利用与环境影响已成为全球环境科学领域的重要研究课题^[1]。目前,我国湿法磷酸产量占全球总产量的90%以上,每生产1 t磷酸(以 P_2O_5 计)产生4.5~5.5 t的磷石膏,全球磷石膏年产量估计达 $(2.0\sim 3.5)\times 10^8$ t^[2]。磷石膏的性质和特征受磷矿组成和品质的显著影响^[3]。其主要成分为二水硫酸钙($CaSO_4 \cdot 2H_2O$,含量(质量分数,下同)为90%~95%),但含复杂杂质,包括未反应完全的磷酸盐(H_3PO_4 、 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$),氟化物(NaF 、 Na_2SiF_6 等), SO_4^{2-} , Cr、Cu、Zn、Cd等重金属及部分稀土元素(Rare Earth Elements, REE)^[4-6]。据统计,全球约58%的磷石膏被堆存,28%排放到沿海水域,仅14%得到进一步处理^[7]。这种以 $CaSO_4$ 为主的工业副产物长期堆存引发了多种环境问题^[8]。

近年来,微生物处理技术在环境治理领域展现了显著潜力,其中硫酸盐还原菌(Sulfate-reducing Bacteria, SRB)被广泛用于处理含硫酸盐废水及土壤污染^[9-11]。硫酸盐还原菌是一类以乳酸或丙酮酸等有机物作为电子供体,在厌氧状态下将硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等还原为 H_2S 的细菌总称^[12]。硫酸盐还原菌广泛存在于土壤、海水、河水、湖泊沉积物等富含有机质和硫酸盐的厌氧生境和极端环境中^[13-15]。随着磷石膏堆存产生的环境问题日渐严峻,科研人员对其微生物处理工艺的研究日益增多。例如, Bounaga等利用不同来源的硫酸盐还原菌群落处理磷石膏渗滤液(以乳酸盐作为电子供体),硫酸盐利用率最高达81.5%^[16]; Salo等利用生物硫酸盐还原处理磷石膏渗滤液,在连续流生物反应器中同时去除硫酸盐和磷^[17]。磷石膏中的 $CaSO_4$ 可以

被硫酸盐还原菌部分分解,实现污染物的同步去除,此为磷石膏的资源化利用提供了新的思路^[18]。现有微生物处理磷石膏的研究多聚焦于常温下浸滤液的硫酸盐去除与有价值元素的回收,但存在反应条件复杂、磷石膏溶解度低等问题。另外,温度是影响磷石膏溶解性的关键影响因素^[19-20],而目前关于高温环境下微生物消解磷石膏的研究尚少。

陆地热泉是一类广泛发育硫酸盐还原微生物功能群的高温生态系统,具有天然的温度梯度^[21]。热泉微生物可利用 O_2 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 等氧化剂作为电子受体,或利用 H_2S 、 NH_4^+ 和 Fe^{2+} 等还原性组分作为电子供体获取能量^[22-23]。硫酸盐还原微生物群落在不同温度热泉环境中展现出独特的分布特征^[24];而且,石膏类矿物常在热泉沉积物及水热蚀变区富集,尤其是酸性热泉环境^[25-26],这表明陆地热泉中硫酸盐还原微生物具有消解磷石膏的潜力。此外,尽管磷石膏中稀土元素含量通常较低(0.05%~0.15%),但因全球磷石膏年产量巨大,其潜在的稀土资源量非常可观^[27-29]。张雪桢等研究认为,微生物可通过代谢产生有机酸释放出 H^+ 来酸解稀土矿物,或通过有机酸提供的有机配体与 REE^{3+} 络合,加速稀土矿物溶解,不断释放稀土元素^[30]。因此,本文选取云南腾冲地区热泉中广泛分布的硫酸盐还原微生物功能群为研究对象,开展热泉微生物-磷石膏矿物的相互作用研究;通过分析微生物底物利用的动力学结果,并综合反应产物的矿物学和微生物光谱表征(扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和激光共聚焦显微镜(Confocal Laser Scanning Microscopy, CLSM))以及稀土元素生物浸出实验结果,探究热泉中硫酸盐还原菌降解磷石膏过程及其机制,以期挖掘热泉中硫酸盐还原菌对磷石膏的资源化开发利用提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

本研究所使用的磷石膏来自湖北黄麦岭磷矿集团湿法磷酸生产过滤机排出的、经过洗涤的新鲜磷石膏,采集回来的磷石膏于烘箱中充分烘干后使用。硫酸盐还原菌富集培养物来源于 2024 年 11 月在云南省腾冲市热海地热区和滇滩地热区采集的不同温度热泉沉积物样品,并在实验室进行富集。富集培养基采用典型的硫酸盐还原菌富集培养基(DSMZ Medium 63)^[31]。其主要成分为 KH_2PO_4 (质量为 0.50 g)、 K_2HPO_4 (0.50 g)、 NH_4Cl (1.00 g)、 CaCl_2 (0.05 g)、酵母膏(1.00 g)、柠檬酸钠(0.30 g)、无水半胱氨酸盐酸盐(0.25 g)、含量为 50%~60%的乳酸钠水溶液(体积为 4 mL)、SL-10 微量元素缓冲液(10 mL),所有成分溶于 1 L 蒸馏水中,溶解混匀即可得到上述培养基。SL-10 微量元素缓冲液成分为 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (质量为 1.50 g)、 ZnCl_2 (70.00 mg)、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100.00 mg)、 H_3BO_3 (6.00 mg)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (190.00 mg)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.00 mg)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (24.00 mg)、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (36.00 mg)、含量为 25%的 HCl 溶液(体积为 10 mL)、蒸馏水(990.00 mL)。培养基中添加含量为 0.1%的刃天青(1 mL),即可用于监测培养体系氧化-还原状态。使用 NaOH 溶液调节缓冲液至合适的 pH 值,分装 50 mL 培养基至 100 mL 干净盐水瓶中,并加入 0.1 g 干燥磷石膏样品作为培养基的 SO_4^{2-} 来源,替代原培养基中的硫酸盐;采用氮气曝气法去除溶液中的氧气(液下曝气 35 min,液上曝气 15 min),橡胶塞密封,压紧铝盖并使用高温蒸汽灭菌锅灭菌。

1.2 富集培养物群落组成

采用 Fast DNA SPIN Kit for Soil 试剂盒提取沉积物样品的总 DNA,并参照试剂盒使用说明书进

行聚合酶链式反应(Polymerase Chain Reaction, PCR)扩增。通过 515F(5'-GTGYCAGCMGCCGCG-GTA-3')/806R(5'-CCCCGY-CAATTCMTTTRAGT-3')通用引物,采用聚合酶链式反应扩增样品中的 16S rRNA 基因片段,聚合酶链式反应条件参考文献[32]和[33]。聚合酶链式反应扩增产物经 1%琼脂糖凝胶电泳检测,并使用 AxyPrep DNA Gel Extraction Kit(美国 Axygen 公司)试剂盒纯化回收。最后,将聚合酶链式反应扩增子通过 Illumina HiSeq 2500 平台进行测序^[34-35]。

采用 UPARSE Pipeline114c 处理得到的高通量数据使用默认设置(Fast Length Adjustment of Short Reads,FLASH)进行序列拼接^[36];使用 QIIME(v1.9.0)和 split_libraries_fastq.py 脚本对组装序列进行质量筛选和解复用^[37];在 USEARCH 中使用 UCHIME 模块和 de novo 方法检测并去除嵌合体^[38]。将符合条件的序列采用 UPARSE-OTU 算法聚成种下单元(Operational Taxonomic Units,OTU)^[39]。利用 QIIME 平台对种下单元进行分类,并从每个种下单元中随机选取一个序列作为代表,然后使用核糖体数据库项目(Ribosomal Database Project,RDP)分类器算法与其比对来进行划分^[40]。另外, α 多样性指数(Chao1 指数和香农(Shannon)指数)的计算使用 QIIME 平台完成^[41]。

1.3 富集培养物降解磷石膏实验

本研究共使用 7 个硫酸盐还原菌富集培养物,分 3 组培养温度(低温组为 37 °C,中低温组为 55 °C,中高温组为 65 °C),并设置空白组,每组设置 3 个重复(生物学重复次数为 3 次),培养条件如表 1 所示。接种在厌氧手套箱中进行,采用 1 mL 医用注射器在每瓶培养基中接种 1 mL 富集培养物,添加无菌水作为空白组。待接种完成后,转移至对应恒温培养箱中培养,恒温条件下开展为期 8 d 的实验。分别在第 0 天、第 1 天、第 2 天、第 2.5 天、第 3 天、第 4

表 1 热泉沉积物样品采集基本信息及富集培养物培养条件

Table 1 Basic Informations of Sampling Sites of Hot Spring Sediments and Cultural Conditions for Enrichments

实验组类型	热泉样点名称	实验组编号	经纬度	热泉 pH 值	热泉温度/°C	培养 pH 值	培养温度/°C
低温组	吉祥 1	JXL	(25°26'28"N,98°27'36"E)	8.1	36	8.0	37
中低温组	吉祥 2	JXH	(25°26'28"N,98°27'36"E)	7.5	49	7.5	55
	蛤蟆嘴 1	HMZ1	(24°94'99"N,98°43'80"E)	9.1	57	8.5	55
	竹园	ZY	(25°26'28"N,98°27'36"E)	7.6	53	7.5	55
	蛤蟆嘴 3	HMZ3	(24°57'00"N,98°26'17"E)	9.1	54	8.5	55
中高温组	水热爆炸 2	SRBZ2	(24°94'99"N,98°38'78"E)	8.7	63	8.5	65
	蛤蟆嘴 2	HMZ2	(24°94'99"N,98°43'80"E)	9.2	67	8.5	65

天、第5天、第6天、第8天取样开展各项指标测试。采用1 mL医用注射器抽取液体,溶液测试指标包括pH值、 SO_4^{2-} 浓度、 S^{2-} 浓度(以 H_2S 形式表示)、 REE^{3+} 浓度。实验结束后,收集培养后样品开展微生物光谱分析和扫描电镜观察。

1.4 测试方法

1.4.1 动力学测试

实验过程中,注意监测培养体系中 SO_4^{2-} 和还原性硫化物浓度的变化,并使用pH计在室温条件下测定pH值。 SO_4^{2-} 浓度的测试流程为:使用1 mL医用注射器抽取样品至2 mL离心管中,采用0.22 μm 滤膜过滤溶液,并用去离子水稀释至合适浓度,使用Dionex DX-600型离子色谱仪对溶液中 SO_4^{2-} 浓度进行测定^[42]。还原性硫化物(H_2S 、 HS^- 、 S^{2-})浓度的测试流程为:采用酶标板(96孔板)装样,预先在孔板中加入60 μL $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$ 溶液(浓度为0.02 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$),现配现用;然后在装有 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$ 溶液的孔板中加入160 μL 样品并混合均匀;接着加入32 μL 胺试剂和4 μL 铁试剂混合均匀;所有试剂加入完成后,将酶标板放置于避光阴凉环境中反应1.5~2.0 h,使用酶标仪在工作波长为650 nm条件下进行还原性硫化物浓度的测试^[43]。

1.4.2 微生物光谱分析

使用激光共聚焦显微镜(Confocal Laser Scanning Microscope, CLSM)对培养8 d后的样品进行胞外聚合物和DNA染色成像,观察细菌的胞外聚合物分布。胞外聚合物和DNA分别使用WGA和DAPI染料进行染色^[44]。使用638 nm的激光二极管在红色波段(发射波长为650~710 nm)观察DNA红色荧光;使用405 nm的激光二极管在蓝色波段(发射波长为415~485 nm)观察胞外聚合物蓝色荧光。在410~750 nm的波长范围内,以5 nm的带宽(λ 的步长为3 nm)进行 x - y - λ 扫描,从而获得荧光发射光谱。

1.4.3 扫描电镜形貌观察

扫描电镜样品的前处理在培养结束后及时进行,从培养体系中抽取15 mL离心弃上清(转数为8 000 rpm,时间为10 min),用PBS缓冲溶液配置含量为2.5%的戊二醛溶液,然后加入2 mL戊二醛溶液固定细胞,4 $^{\circ}\text{C}$ 放置过夜。随后用PBS缓冲溶液冲洗3次(转数为8 000 rpm,时间为10 min),最后依次用50%、60%、70%、80%、90%、100%无水乙醇,无水乙醇和乙酸戊酯体积比为2:1的溶液,无水乙醇和乙酸戊酯体积比为1:1的溶液将细胞梯度

脱水(转数为8 000 rpm,时间为10 min),脱水后自然风干48 h。干燥样品喷金后,利用扫描电镜观察,加速电压为5 kV,电流为3 μA 。能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)扫描则在扫描电镜加速电压为15 kV、电流为10 μA 条件下进行。

1.4.4 可溶性稀土元素测试

利用电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry, ICP-MS)仪测试溶液样品中可溶性稀土元素含量。取100 μL 实验前后的培养基滤液,用5% HNO_3 溶液稀释至2 mL离心管中,随后送入ICP-MS样品室中,在发射功率为1 300 W、脉冲功率为1 600 W、冷却气流量为1.5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、辅助气流量为1.2 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、雾化气流量为0.96 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下进行测试。

1.5 数据处理与分析

本研究使用R软件(版本为4.0.1, <https://www.r-project.org/>)及其相关的函数包对16S rRNA基因高通量测序结果进行分析并绘图,使用Excel2021软件对数据进行基本统计分析,统计计算溶液中 SO_4^{2-} 和还原性硫化物浓度变化及可溶性稀土元素含量等,使用SPSS25.0软件对数据进行独立样本T检验、Pearson相关性分析,并应用Origin2021软件绘图。

2 结果分析

2.1 硫酸盐还原菌富集培养物群落组成

本文分别在37 $^{\circ}\text{C}$ 、55 $^{\circ}\text{C}$ 和65 $^{\circ}\text{C}$ 温度下对热泉中硫酸盐还原微生物进行富集培养,并对富集前后微生物组成进行分析。结果表明:温度在极大程度上影响微生物的群落组成。如图1所示,在硫酸盐还原微生物富集后,低温组样品中群落相对丰度较高的属以脱硫微菌属(相对丰度为55%)、梭状芽孢杆菌属(14%)和土杆菌属(11%)为主;中低温组样品主要包括脱硫肠状菌属、甲烷嗜热杆菌属和嗜热杆菌属等,并以脱硫肠状菌属占比最多,约40%;中高温组样品以穆尔氏菌属、嗜热杆菌属、甲烷嗜热杆菌属和脱硫肠状菌属为主。值得注意的是,中高温组富集培养物中具有硫酸盐还原功能的脱硫肠状菌属占比并不高。此外,根据 α 多样性指数(图2)可以看出,硫酸盐还原微生物富集后,群落组成多样性明显降低,同时物种丰富度和均一度急剧下降,这表明优势微生物在硫酸盐还原过程中具有选择性和适应性。

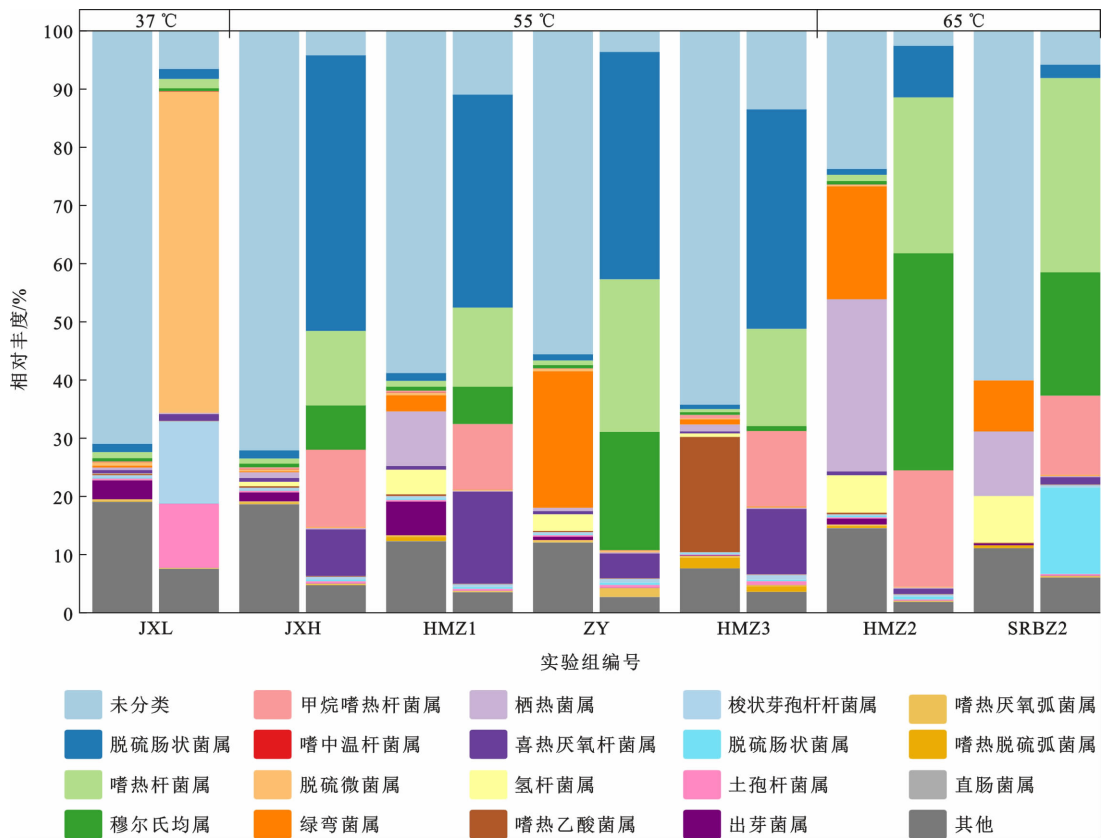


图 1 热泉硫酸盐还原微生物富集前后微生物群落组成

Fig. 1 Compositions of the Microbial Community Before and After the Enrichment of Sulfate-reducing

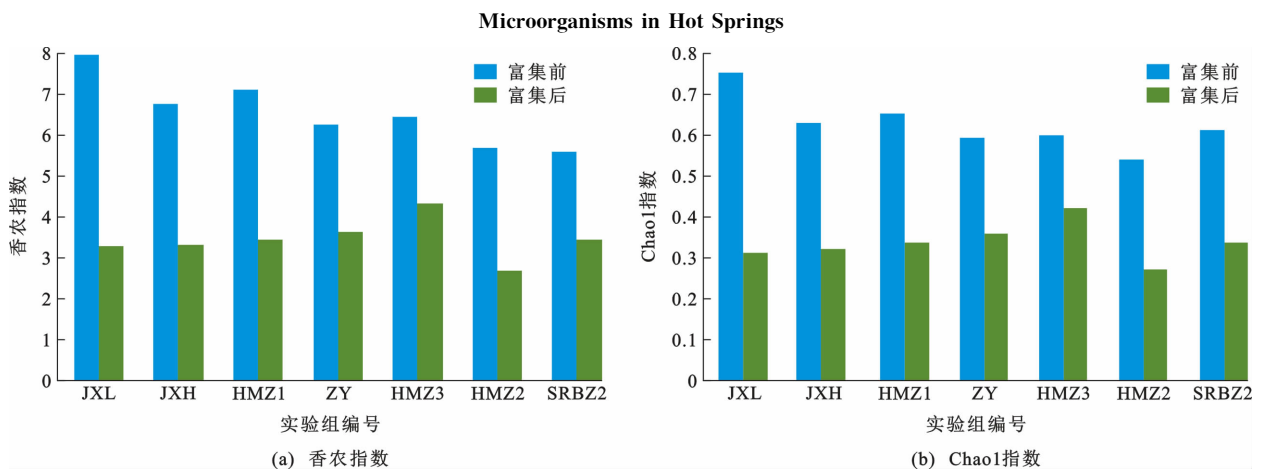


图 2 富集前后群落 α 多样性指数变化

Fig. 2 Changes in Community Alpha Diversity Before and After Enrichment

2.2 培养体系 SO_4^{2-} 和溶解态 H_2S 浓度特征

动力学监测结果表明,不同温度下各组富集培养物对溶液中 SO_4^{2-} 利用率存在差异。相较于中高温组,低温组和中低温组富集培养物对磷石膏的生物转化效果更好。富集培养物溶液中 SO_4^{2-} 浓度的变化趋势呈现先略微升高、再快速降低的趋势[图 3 (a)]。培养过程中,空白组溶液中 SO_4^{2-} 浓度基本不变。由于富集培养物的接种,各实验组溶液中的

SO_4^{2-} 初始浓度相较于空白组更高。第 1 天、第 2 天各实验组溶液中 SO_4^{2-} 浓度基本保持不变,其中 ZY、HMZ3 溶液中 SO_4^{2-} 浓度在第 1 天便开始降低;随着培养时间的增加,在 65 °C 条件下, HMZ2、SRBZ2 溶液中 SO_4^{2-} 浓度由开始的 9.02、9.96 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 分别降低至 3.38、5.26 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,其他实验组溶液中 SO_4^{2-} 浓度基本降至 0。低温组和中低温组富集微生物可以将溶液中 SO_4^{2-} 全部转化

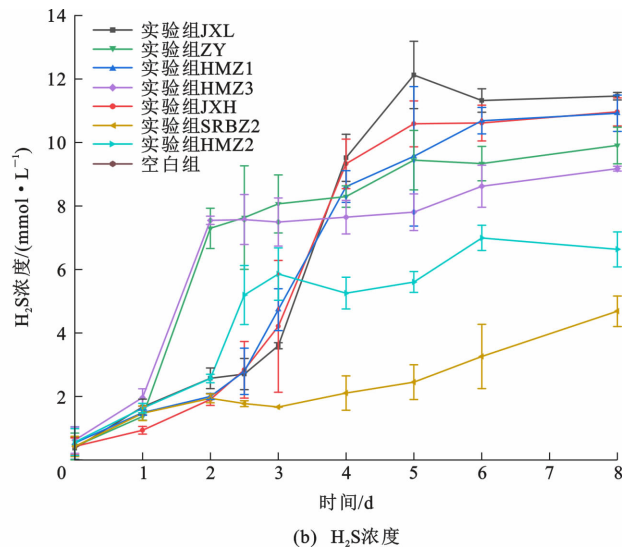
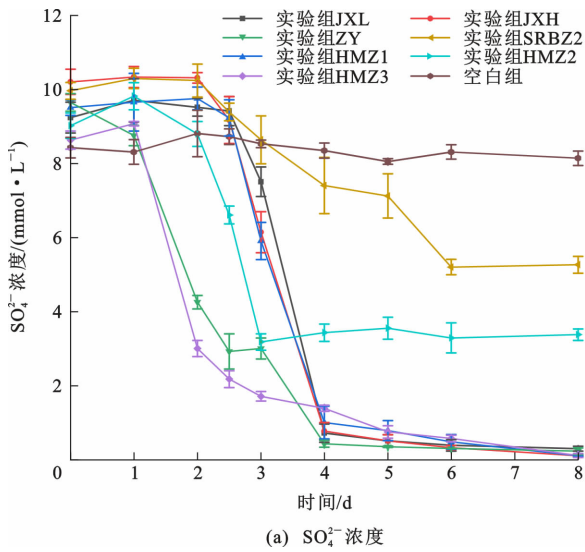


图3 不同温度下微生物作用的硫酸盐还原动力学结果

Fig. 3 Kinetic Results of Sulfate Reduction by Microbial Action Under Different Temperatures

为硫化物,而两个中高温组(HMZ2、SRBZ2溶液)富集微生物对溶液中 SO_4^{2-} 转化率分别为47.2%、62.5%。

与 SO_4^{2-} 浓度的变化趋势相对应,溶液中 H_2S 浓度变化趋势整体呈现先缓慢升高、再快速升高的趋势[图3(b)]。由于富集培养物的接种,各实验组初始溶液中含有少量的 H_2S 。从 H_2S 浓度上升的过程来看, H_2S 主要产生于第1天至第4天,即微生物的对数生长期。值得注意的是,低温组和中低温组溶液中 H_2S 的生成量明显高于 SO_4^{2-} 的消耗量,即在 37°C 培养温度下JXL溶液中 H_2S 生成量比 SO_4^{2-} 消耗量高出 $2.52\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,在 55°C 培养温度下JXH、HMZ1、HMZ3、ZY溶液中 H_2S 生成量比 SO_4^{2-} 消耗量分别高出 0.83 、 1.52 、 0.67 、 $0.49\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 pH值特征

pH值监测结果表明,不同富集培养物溶液的pH值变化存在差异(图4)。各实验组溶液pH值随时间的变化呈现先降低、后逐渐稳定的趋势,pH值曲线整体呈“L”型;空白组溶液中pH值基本不变。由于各实验组富集培养物的培养条件不同以及磷石膏的添加和溶解,各实验组初始溶液中的pH值各不相同。第1天、第2天、第3天各实验组溶液中的pH值逐渐降低,其中SRBZ2溶液中pH值的变化最大,由6.48降至5.33, HMZ3溶液中pH值的变化最小,由6.45降至6.22,之后随着培养时间的增加,各实验组溶液中的pH值逐渐稳定。

2.4 扫描电镜及微生物光谱特征

利用SEM-EDS对磷石膏及硫酸盐还原反应后

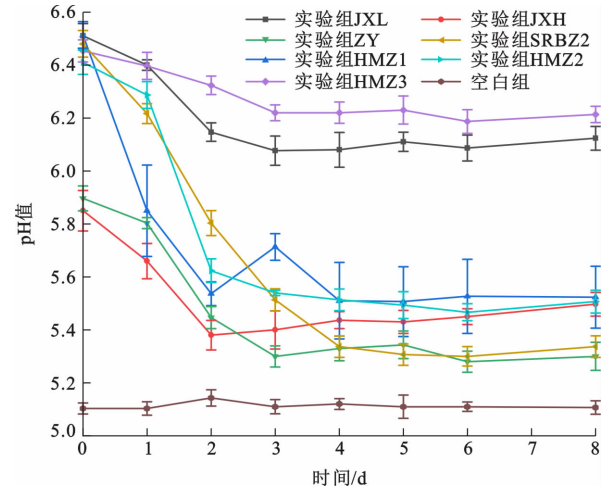
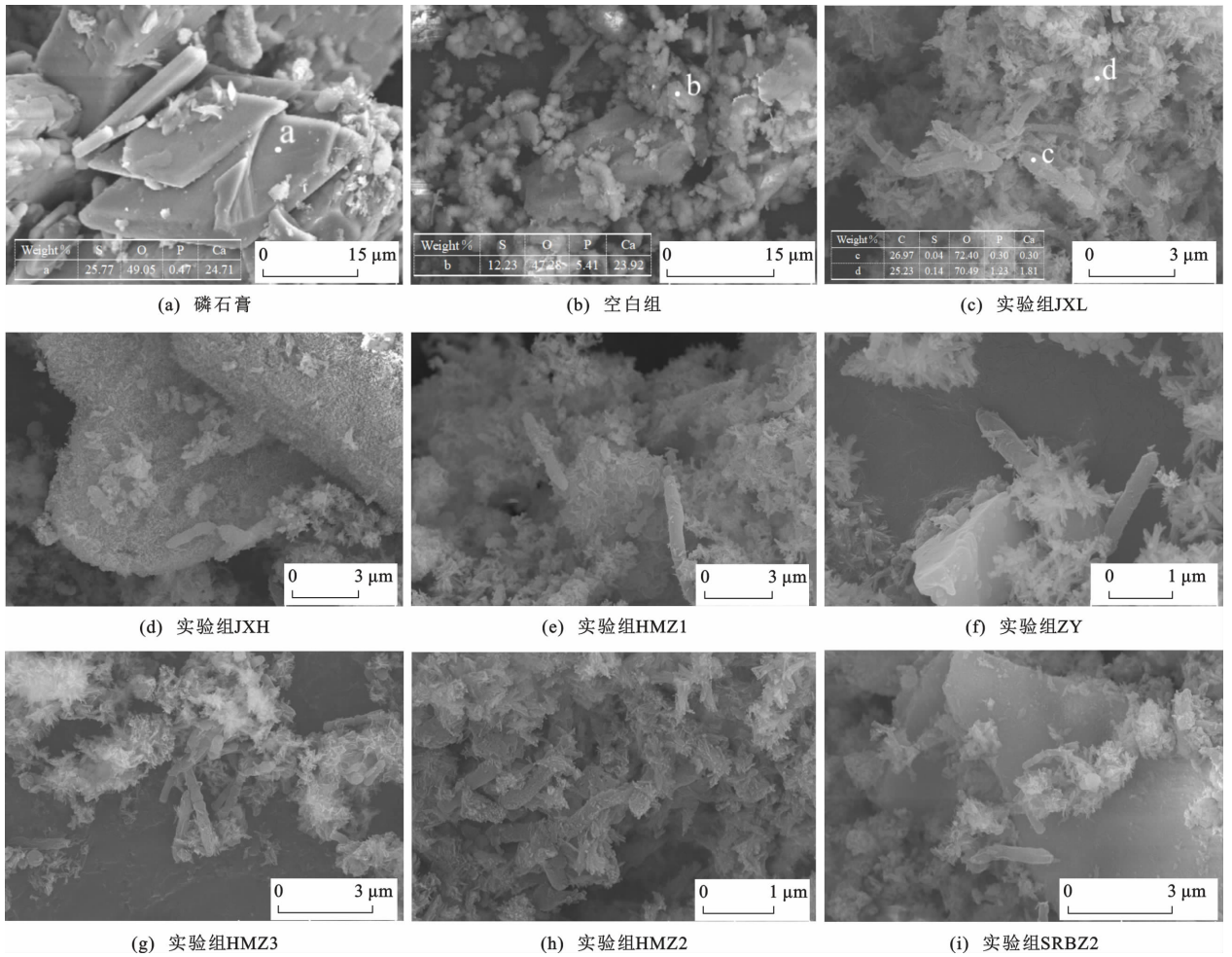


图4 pH值随时间的变化

Fig. 4 Changes of pH Value with Time

底物形貌以及元素组成进行观察。观察发现:相较于磷石膏环境样品[图5(a)],空白组晶体表面出现大量不定形的 CaSO_4 絮状晶体附着物[图5(b)];接种微生物培养一段时间后,菌体吸附在晶体表面,伴随着主要成分 CaSO_4 的溶解,晶体表面凹凸不平,并出现大量絮状及纤维状钙碳酸盐矿物晶体。这些晶体形态和物相的变化与微生物作用息息相关^[45]。

磷石膏环境样品主要成分为 CaSO_4 ,晶体呈现不规则板状或片状堆积,厚 $1\sim 5\ \mu\text{m}$,边缘粗糙,晶体间存在大量微米级孔隙(孔隙直径为 $0.5\sim 10.0\ \mu\text{m}$),这些孔隙由晶体无序堆积形成,磷石膏表面存在少量颗粒状或絮状晶体[图5(a)]。磷石膏晶体经过液体培养基溶解和高压灭菌后,晶体表面及晶体颗粒之间存在大量絮状晶体附着物,絮状晶体主体成分依然为 CaSO_4 并含有一定量的P、Si等元素



图(a)~(c)中,a、b、c、d分别为能谱仪进行点扫描样品元素成分的位点,下方表格对应扫描样品位点主要元素的含量

图 5 磷石膏及硫酸盐还原反应后底物的扫描电镜图片

Fig. 5 SEM Images of the Substrate After Phosphogypsum and Sulfate Reduction Reaction

[图 5(b)]。与空白组相比,接种微生物培养一段时间后,大量形态各异(短杆、长杆)的微生物菌体吸附在晶体表面,不规则板状晶体间孔隙增加,大量絮状及纤维状钙碳酸盐矿物晶体产生,其主要成分为 C、O、Ca 等元素[图 5(c)]。另外,在 JXH、HMZ1、ZY、SRBZ2 富集培养物中可以明显观察到微生物菌体吸附在未溶解磷石膏晶体表面以及孔隙中。

利用激光共聚焦显微镜对培养结束后微生物样品进行胞外聚合物(Extracellular Polymeric Substances, EPS)和 DNA 染色成像分析(图 6)。结果表明:硫酸盐还原反应过程中,微生物分泌大量胞外聚合物,这些胞外聚合物不仅存在于菌体生物膜上,并且在培养体系中大量存在。这是微生物适应复杂环境的核心策略,其功能涵盖物理保护、代谢支持、信号传递等。

2.5 培养体系可溶性稀土元素特征

利用 ICP-MS 仪对培养体系的生物浸出液中第

0 天和第 8 天的可溶性稀土元素含量进行测定及显著性分析(图 7)。从图 7 可以看出,相较于第 0 天,第 8 天 JXL 和 HMZ3 富集培养物的生物浸出液中 Eu 浓度具有极显著性差异($p < 0.001$),HMZ1 和 ZY 富集培养物的生物浸出液中 Eu 浓度具有显著性差异($p < 0.01$),JXH 富集培养物的生物浸出液中 Eu 浓度具有统计学差异($p < 0.05$)。此外, HMZ3 富集培养物的生物浸出液中 Sm 浓度也具有统计学差异($p < 0.05$)。

3 讨论

3.1 微生物消解磷石膏的过程及影响因素

热泉硫酸盐还原微生物降解磷石膏的速率受多种环境因素的调控,其中温度和 pH 值是两个关键影响因子。硫酸盐还原反应通常在缺氧环境下进行,且需要适宜的温度和 pH 值^[46]。硫酸盐还原菌分为中温菌和嗜热菌两类,其中中温菌的最适生长

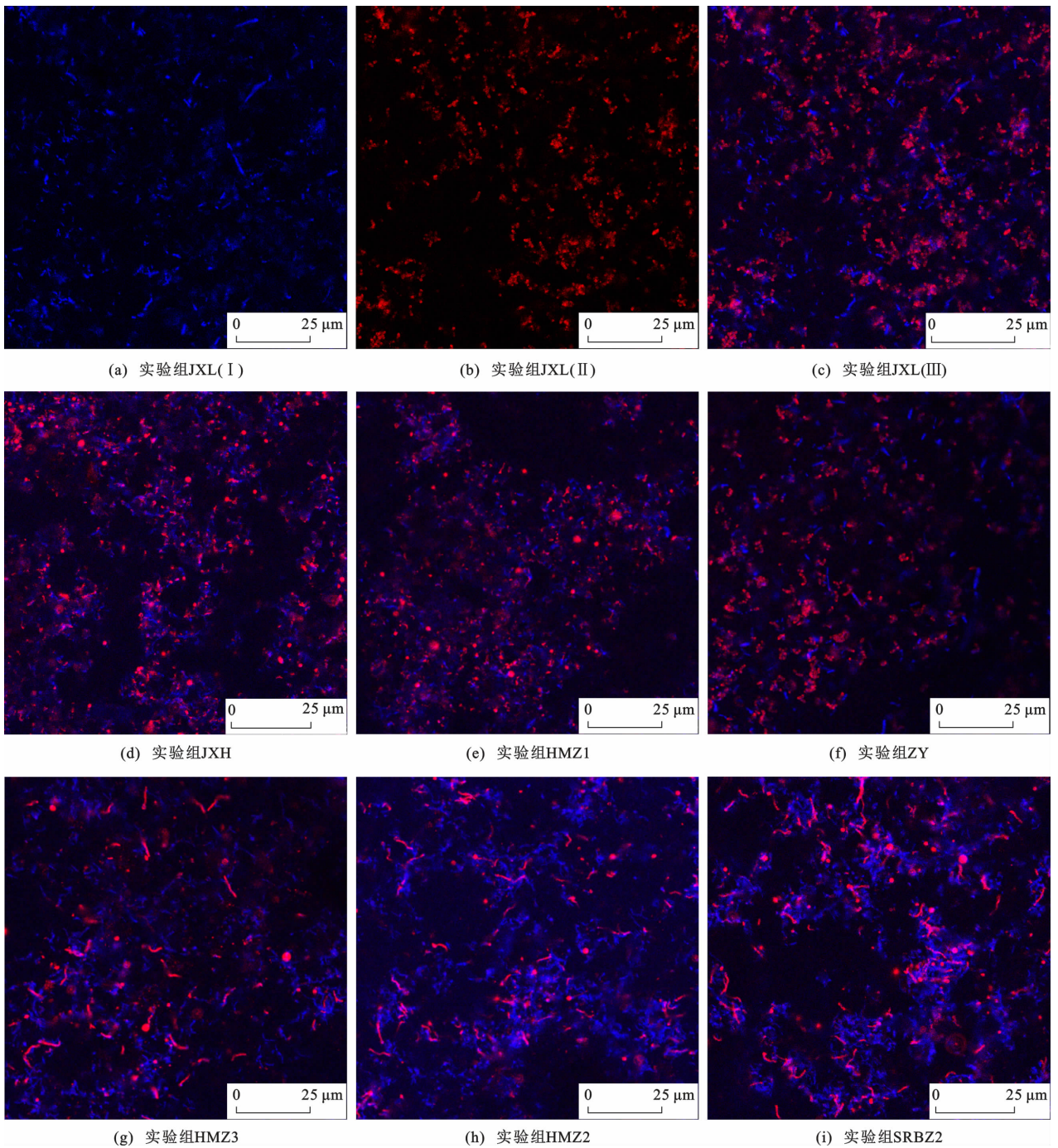


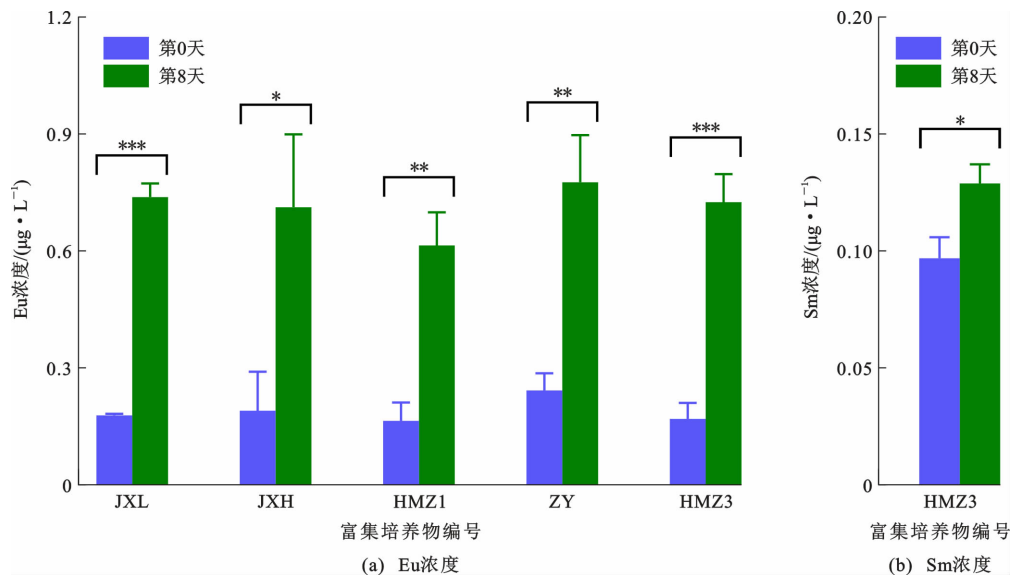
图 6 胞外聚合物和 DNA 荧光染色图像

Fig. 6 Fluorescence Staining Images of EPS and DNA

温度一般在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,而嗜热菌的最适生长温度则为 $55\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[47]。硫酸盐还原菌的代谢活性并非随着温度的升高而增加,中高温条件下培养的硫酸盐还原菌相较于中低温和低温条件下,其硫酸盐还原速率显著降低。一方面,可能由于高温条件下硫酸盐还原反应产生的硫化物对菌体产生毒害作用^[48];另一方面,温度影响培养体系中的群落结构,进而影响菌群的代谢活性^[49]。

硫酸盐还原菌在缺氧环境下以 SO_4^{2-} 为电子受

体,通过还原代谢将硫酸盐转化为 H_2S 或其他硫化物(如 S^{2-} 、 HS^- 等)^[50]。在自然环境中,硫酸盐还原反应的化学计量通常遵循一定的理论比值^[51],如 SO_4^{2-} 与 H_2S 的化学计量比为 $1:1$ 。然而,本研究部分培养体系中的 SO_4^{2-} 和 H_2S 化学计量比显著偏离理论值。这是由于磷石膏的溶解体系中存在大量可溶性 SO_4^{2-} ,硫酸盐还原菌的代谢活性被显著增强,溶液中 SO_4^{2-} 的减少促进 CaSO_4 溶解的正向进行,进而导致溶解体系中 H_2S 的生成量远高于理论



* 表示在 0.05 水平下显著相关; ** 表示在 0.01 水平下显著相关; *** 表示在 0.001 水平下显著相关

图 7 稀土元素含量显著性分析结果

Fig. 7 Significance Analysis Results of Rare Earth Element Content

计算值。这一现象表明,硫酸盐还原菌在利用溶液中 SO_4^{2-} 的同时,能够促进磷石膏的进一步溶解,从而形成硫化物沉淀或释放更多的 SO_4^{2-} ,进一步推动硫酸盐还原反应的进行。

硫酸盐还原反应不仅受温度的调控,还与 pH 值密切相关^[52]。硫酸盐还原菌对 pH 值的敏感性主要体现在其代谢活力上,在 pH 值低于 6.0 的酸性环境中,硫酸盐还原菌的生长受到显著抑制;而在 pH 值为 7.0~8.0 的中性环境中,其代谢活性达到最大^[53]。此外,硫酸盐还原菌利用乳酸根进行生长为耗酸过程,有菌培养体系中硫酸盐还原菌的生长对 pH 值的升高有促进作用,但并未考虑培养体系中其他因素的影响^[54-55]。本研究培养体系中的 pH 值会随着硫酸盐还原反应的进行而降低。这可能与磷石膏的理化性质相关,磷石膏作为一种酸性副产物,其溶解过程会释放大量酸性物质(如残余硫酸、磷以及氟化物等),导致 pH 值降低^[56]。此外,硫酸盐还原反应过程中生成的 H_2S 气体溶于水后会产生酸性物质(如 H^+ 和 S^{2-}),进一步降低溶液的 pH 值。pH 值的变化与硫酸盐还原菌的代谢活性相互影响:一方面,随着硫酸盐还原反应的进行,石膏矿物和可溶性杂质不断溶解,溶液偏向酸性环境;另一方面,酸性环境可能抑制硫酸盐还原反应的进行,导致反应速率下降。

本研究初步探讨了热泉微生物转化磷石膏过程中温度和 pH 值的影响,然而磷石膏生物消解效率受多维度环境因子(如盐度、氧化-还原电位等)与代

谢条件(如碳源类型、微量元素等)的协同调控^[57-59]。因此,利用热泉硫酸盐还原微生物消解磷石膏的过程还需要进一步设计实验探究其他因素的影响。

3.2 微生物对磷石膏矿物的影响

硫酸盐还原菌对磷石膏矿物的影响机制是一个涉及微生物活动、化学反应和矿物学变化的复杂过程。目前普遍认为,微生物可通过多种途径促进矿物分解,主要包括:①代谢驱动的质子交换作用,微生物代谢产生的有机酸(如草酸、柠檬酸)或呼吸作用释放的 H^+ ,通过离子置换反应破坏矿物晶格结构;②胞外聚合物的配位络合作用,胞外聚合物中的羧基(-COOH)、羟基(-OH)及磷酸基团(- PO_4^{3-})通过络合作用与矿物溶出的 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 等形成络合物;③生物固定与化学转化协同机制,微生物通过生物吸附、生物矿化(形成硫化物、碳酸盐等次生矿物)及氧化-还原反应调控产物溶解度;④微生物通过多种方式实现与矿物间电子的传递,矿物中的元素被氧化/还原,并随之释放。硫酸盐还原菌主要通过固定(生长利用、吸附、沉淀等)或硫酸盐还原过程分解产物,降低 SO_4^{2-} 在溶液中的浓度,促进石膏分解^[60]。硫酸盐还原菌可以还原溶液中的 SO_4^{2-} ,使 SO_4^{2-} 浓度降低,促进石膏矿物的分解反应向正向进行^[61]。本研究培养体系中 SO_4^{2-} 及硫化物浓度的变化结果能很好地说明这一过程。

此外,硫酸盐还原菌在硫酸盐还原代谢过程中分泌出各种代谢产物,如磷脂脂肪酸、胞外聚合物以及许多种类的酶、蛋白、核酸等^[62-63]。这些物质通常

含有一种或多种极性基团(如羧基、羟基、磷酰基、氨基等),能与 Ca^{2+} 高效络合,进而通过生物诱导作用形成钙碳酸盐矿物^[45]。这类络合除了可以促进矿物生成,也可促进石膏分解,即代谢产物与石膏接触时通过络合作用使得 Ca^{2+} 从矿物中释放和矿物分解^[54-55]。微生物胞外聚合物和 DNA 荧光染色图像显示培养体系中大量存在微生物胞外聚合物。本研究中扫描电镜结果能直观观察到产物中大量存在钙碳酸盐矿物,并且微生物吸附在晶体表面及孔隙中。另外,硫酸盐还原菌还原 SO_4^{2-} 生成的硫化物(如 S^{2-})能与矿物中的重金属离子(如 Cd^{2+} 和 Pb^{2+})结合,形成难溶的硫化物沉淀;这些重金属硫化物的形成不仅可以减少硫化物对硫酸盐还原菌的毒性,还能促进难溶硫酸盐矿物的进一步分解^[64-66]。因此,硫酸盐还原微生物通过多种机制与磷石膏矿物发生相互作用,主要体现在 SO_4^{2-} 浓度的动态调节和代谢产物的络合作用两个方面。

3.3 微生物对磷石膏中稀土元素的浸出过程

磷石膏主要成分为 CaSO_4 ,其余部分为杂质,包括少量的磷酸盐、氟化物以及其他重金属元素和稀土元素等^[67]。尽管磷石膏中稀土元素含量通常较低,但由于产量巨大,其潜在的稀土资源量非常可观^[68]。普遍研究认为,磷石膏中轻稀土元素更易被浸出。磷石膏中约 80% 的轻稀土元素以物理吸附态分布于石膏晶体表面或孔隙中,而部分重稀土元素(如 Y、Gd)可能以微米级磷酸盐包裹体(如 YPO_4)形式存在,或少量替代 Ca^{2+} 进入石膏晶格(需破坏晶格才能释放)^[69],导致其浸出需更高酸度或更长时间^[70]。在硫酸盐体系中,轻稀土元素与 SO_4^{2-} 形成的络合物稳定性更高,并且轻稀土元素的表面富集特性使其浸出路径更短,而重稀土元素的包裹体结构需浸出剂穿透矿物屏障^[71]。目前,酸浸法是从磷石膏中提取稀土元素研究和应用最为广泛的方法,但在实际应用中仍存在浸出效率低、杂质干扰、环境污染等问题^[72]。而利用微生物浸出的方法从磷石膏中提取稀土元素具有环保友好的特点。例如,利用微生物(如氧化葡萄糖杆菌)分泌的有机酸等浸出磷石膏中的稀土元素^[73]。

热泉硫酸盐还原微生物作用能够显著促进磷石膏中轻稀土元素 Eu 和 Sm 的浸出,但其具体机制尚不明确。微生物将硫酸盐还原为硫化物,其强还原性有可能会破坏稀土磷酸盐矿物(如独居石)的晶体结构,从而导致稀土元素离子的迁移^[74]。硫酸盐还原微生物分泌的胞外聚合物富含羧基、磷酸基团等

官能团,可能通过离子交换或螯合作用选择性吸附稀土元素离子^[75]。微生物代谢产生的有机酸(如乙酸)可局部降低 pH 值,也可能增强稀土元素氧化物的溶解^[76]。因此,热泉微生物对磷石膏稀土元素的具体作用机制还需进一步探究。

4 结 语

(1)温度和 pH 值是影响热泉硫酸盐还原微生物降解磷石膏速率的两个关键影响因子。不同温度条件下的硫酸盐还原微生物对磷石膏的生物转化能力不尽相同。相较于中高温组,低温组和中低温组硫酸盐还原微生物对磷石膏的生物转化效果更好。pH 值的变化与硫酸盐还原菌的代谢活性相互影响。一方面,随着硫酸盐还原反应的进行,石膏矿物和可溶性杂质不断溶解,反应体系偏向酸性环境;另一方面,酸性环境影响硫酸盐还原反应的进行。

(2)热泉硫酸盐还原微生物主要通过 SO_4^{2-} 浓度的动态调节和代谢产物的络合作用降解磷石膏。一方面,硫酸盐还原菌通过异化硫酸盐还原,将环境中的 SO_4^{2-} 逐步还原为硫化物(如 S^{2-}),降低液相中 SO_4^{2-} 的浓度,促使磷石膏矿物持续溶解以释放 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} ;另一方面,微生物分泌胞外聚合物通过羧基与磷酸基团络合 Ca^{2+} ,形成“EPS-Ca”复合体并诱导碳酸盐矿物形成,矿物沉淀不仅固定了游离的 Ca^{2+} ,还进一步促进磷石膏的溶解。

(3)热泉硫酸盐还原微生物能够显著促进磷石膏中部分轻稀土元素的浸出。热泉中硫酸盐还原微生物能够有效利用磷石膏中的 SO_4^{2-} 作为电子受体,在降解磷石膏的同时促进部分轻稀土元素(Eu 和 Sm)的浸出。

参 考 文 献 :

References :

- [1] QING J L, ZHAO D P, ZENG L, et al. Comprehensive Recovery of Rare Earth Elements and Gypsum from Phosphogypsum: A Wastewater Free Process Combining Gravity Separation and Hydrometallurgy [J]. *Journal of Rare Earths*, 2025, 43(2): 362-370.
- [2] 杨雪娇,钟 晋,刘 磊,等.磷石膏无害化处理技术及其在土壤调理中的应用研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2025, 54(3): 57-64.
YANG Xue-jiao, ZHONG Jin, LIU Lei, et al. Research Progress on Harmless Treatment Technology of Phosphogypsum and Its Application in Soil Conditioning [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2025,

- 54(3):57-64.
- [3] AKFAS F, ELGHALI A, TOUBRI Y, et al. Environmental Assessment of Phosphogypsum: A Comprehensive Geochemical Modeling and Leaching Behavior Study [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 359:120929.
- [4] AIT BRAHIM J, MERROUNE A, MAZOUZ H, et al. Recovery of Rare Earth Elements and Sulfuric Acid Solution from Phosphate Byproducts via Hydrofluoric Acid Conversion [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 127:446-453.
- [5] ARHOUNI F E, HAKKAR M, OUAKKAS S, et al. Evaluation of the Physicochemical, Heavy Metal and Radiological Contamination from Phosphogypsum Discharges of the Phosphoric Acid Production Unit on the Coast of El Jadida Province in Morocco [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, 332(10):4019-4028.
- [6] 向 浩, 马梦雨, 李昶宜, 等. 微波辅助酸浸实现磷石膏中稀土元素有效浸出 [J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(5):121-127.
XIANG Hao, MA Meng-yu, LI Chang-yi, et al. Effective Leaching of Rare Earth Elements from Phosphogypsum by Microwave-assisted Acid Leaching [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(5):121-127.
- [7] TAYIBI H, CHOURA M, LOPEZ F A, et al. Environmental Impact and Management of Phosphogypsum [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8):2377-2386.
- [8] 邓 华, 侯硕旻, 李中军, 等. 磷石膏综合利用现状及展望 [J]. *无机盐工业*, 2024, 56(1):1-8, 22.
DENG Hua, HOU Shuo-min, LI Zhong-jun, et al. Current Situation and Prospect of Comprehensive Utilization of Phosphogypsum [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2024, 56(1):1-8, 22.
- [9] HU C, YANG Z D, CHEN Y J, et al. Unlocking Soil Revival: The Role of Sulfate-reducing Bacteria in Mitigating Heavy Metal Contamination [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2024, 46(10):417.
- [10] NASIPURI P, PANDIT G G, THAKUR A R, et al. Microbial Consortia from Taptapani Hot Water Springs for Mining Effluent Treatment [J]. *American Journal of Microbiology*, 2011, 1(2):23-29.
- [11] YANG Z D, JI N, HUANG J, et al. Decreasing Lactate Input for Cost-effective Sulfidogenic Metal Removal in Sulfate-rich Effluents: Mechanistic Insights from (Bio) Chemical Kinetics to Microbiome Response [J]. *Chemosphere*, 2023, 330:138662.
- [12] 李龙山, 倪细炉, 李昌晓, 等. 生活污水对土壤及湿地植物根际细菌群落的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(11):2163-2170.
LI Long-shan, NI Xi-lu, LI Chang-xiao, et al. Impacts of Domestic Sewage on Community Structure and Diversity of Bacteria in the Soil and Rhizospheres of Five Wetland Plants [J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2016, 35(11):2163-2170.
- [13] VINCENT S G T, ARYA D B, SUNIL S, et al. Abundance, Geo-microbial Role and Community Diversity of Sulfate-reducing Bacteria in Tropical Estuarine Sediments [J]. *Watershed Ecology and the Environment*, 2023, 5:143-152.
- [14] YANG Z D, WANG J, WU Q H, et al. Refining Habitat Selection for Sulfate-reducing Bacteria: Evaluating Suitability and Adaptability for Sulfate-metal Wastewater Treatment During Anaerobic-to-aerobic Transitions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 370:123002.
- [15] ZHOU J M, XING J M. Haloalkaliphilic Denitrifiers-dependent Sulfate-reducing Bacteria Thrive in Nitrate-enriched Environments [J]. *Water Research*, 2021, 201:117354.
- [16] BOUNAGA A, ALSANEA A, DANOUCHE M, et al. Effect of Alkaline Leaching of Phosphogypsum on Sulfate Reduction Activity and Bacterial Community Composition Using Different Sources of Anaerobic Microbial Inoculum [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 904:166296.
- [17] SALO M, MAKINEN J, YANG J, et al. Continuous Biological Sulfate Reduction from Phosphogypsum Waste Leachate [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 180:1-6.
- [18] MAKINEN J, BOMBERG M, SALO M, et al. Rare Earth Elements Recovery and Sulphate Removal from Phosphogypsum Waste Waters with Sulphate Reducing Bacteria [J]. *Solid State Phenomena*, 2017, 262:573-576.
- [19] PAPANICOLAOU F, ANTONIOU S, PASHALIDIS I. Experimental and Theoretical Studies on Physicochemical Parameters Affecting the Solubility of Phosphogypsum [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2009, 100(10):854-857.
- [20] ZHAO M X, LI X D, YU J X, et al. Highly Efficient Recovery of Phosphate and Fluoride from Phosphogypsum Leachate: Selective Precipitation and Adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 367:122064.
- [21] ZHANG H S, FENG Q D, ZHANG D Y, et al. Bacte-

- rial Community Structure in Geothermal Springs on the Northern Edge of Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2023, 13: 994179.
- [22] DES MARAIS D J, WALTER M R. Terrestrial Hot Spring Systems: Introduction [J]. *Astrobiology*, 2019, 19(12): 1419-1432.
- [23] ROWE L, DOWD S E, DAVIDSON K, et al. Comparing Microbial Populations from Diverse Hydrothermal Features in Yellowstone National Park: Hot Springs and Mud Volcanoes [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2024, 15: 1409664.
- [24] MA L, SHE W Y, WU G, et al. Influence of Temperature and Sulfate Concentration on the Sulfate/Sulfite Reduction Prokaryotic Communities in the Tibetan Hot Springs [J]. *Microorganisms*, 2021, 9(3): 583.
- [25] TANG M, EHREISER A, LI Y L. Gypsum in Modern Kamchatka Volcanic Hot Springs and the Lower Cambrian Black Shale: Applied to the Microbial-mediated Precipitation of Sulfates on Mars [J]. *American Mineralogist*, 2014, 99(10): 2126-2137.
- [26] ROY S, KUMAR B, CHOWDHURY A, et al. Characterization of Hydrogeochemical Process and Evaluation of Water Quality of Seven Geothermal Springs, Bakreswar, India [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2018, 11: 314.
- [27] ZENG C X, GUAN Q J, SUI Y, et al. Kinetics of Nitric Acid Leaching of Low-grade Rare Earth Elements from Phosphogypsum [J]. *Journal of Central South University*, 2022, 29(6): 1869-1880.
- [28] JALALI J, GAUDIN P, AMMAR E, et al. Bioaugmentation Coupled with Phytoextraction for the Treatment of Cd and Sr, and Reuse Opportunities for Phosphogypsum Rare Earth Elements [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 122821.
- [29] 朱志伟, 何东升, 陈飞, 等. 磷石膏预处理与综合利用研究进展 [J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(4): 19-25.
- ZHU Zhi-wei, HE Dong-sheng, CHEN Fei, et al. Research Progress on Pretreatment and Comprehensive Utilization of Phosphogypsum [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(4): 19-25.
- [30] 张雪桢, 涂志红, 肖秋东, 等. 微生物浸出及回收稀土研究进展 [J]. *金属矿山*, 2024(7): 129-138.
- ZHANG Xue-zhen, TU Zhi-hong, XIAO Qiu-dong, et al. Research Progress on Microorganisms Leaching and Recovery of Rare Earth [J]. *Metal Mine*, 2024(7): 129-138.
- [31] 王艳香, 赵峰华, 孙红福, 等. 生物纳米 FeS 强化灰岩去除酸矿废水中砷的研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2016, 35(5): 893-900.
- WANG Yan-xiang, ZHAO Feng-hua, SUN Hong-fu, et al. Research on Bio-nano FeS Strengthening the Capability of Limestone for Removing Arsenic in Acid Mine Drainage [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2016, 35(5): 893-900.
- [32] WALTERS W, HYDE E R, BERG-LYONS D, et al. Improved Bacterial 16S rRNA Gene (V4 and V4-5) and Fungal Internal Transcribed Spacer Marker Gene Primers for Microbial Community Surveys [J]. *mSystems*, 2015, 1(1): e00009-15.
- [33] YANG J, CHEN Y, SHE W Y, et al. Deciphering Linkages Between Microbial Communities and Priming Effects in Lake Sediments with Different Salinity [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, 125(11): e2019JG005611.
- [34] 姚秉富, 杨渐, 吕秋莹, 等. 青藏高原湖泊沉积物中有机碳组分构成及其对微生物群落结构的影响 [J]. *微生物学报*, 2023, 63(6): 2291-2311.
- YAO Bing-fu, YANG Jian, LYU Qiu-ying, et al. Organic Carbon Composition in Lake Sediments on the Qinghai-Tibet Plateau and the Influence on Microbial Community Structure [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2023, 63(6): 2291-2311.
- [35] 吴增辉, 韩明贤, 韩积斌, 等. 氮磷输入对咸盐湖泊沉积物中陆地草源有机质降解的影响 [J]. *盐湖研究*, 2025, 33(2): 19-28.
- WU Zeng-hui, HAN Ming-xian, HAN Ji-bin, et al. Effects of Nitrogen and Phosphorus Inputs on the Degradation of Terrestrial Grass Organic Matter in Saline Lake Sediments [J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2025, 33(2): 19-28.
- [36] MAGOC T, SALZBERG S L. FLASH: Fast Length Adjustment of Short Reads to Improve Genome Assemblies [J]. *Bioinformatics*, 2011, 27(21): 2957-2963.
- [37] CAPORASO J G, KUCZYNSKI J, STOMBAUGH J, et al. QIIME Allows Analysis of High-throughput Community Sequencing Data [J]. *Nature Methods*, 2010, 7(5): 335-336.
- [38] CALLAHAN B J, MCMURDIE P J, ROSEN M J, et al. DADA2: High-resolution Sample Inference from Illumina Amplicon Data [J]. *Nature Methods*, 2016, 13(7): 581-583.
- [39] EDGAR R C. UPARSE: Highly Accurate OTU Sequences from Microbial Amplicon Reads [J]. *Nature Methods*, 2013, 10(10): 996-998.
- [40] SOERGEL D A W, DEY N, KNIGHT R, et al. Selec-

- tion of Primers for Optimal Taxonomic Classification of Environmental 16S rRNA Gene Sequences[J]. The ISME Journal, 2012, 6(7):1440-1444.
- [41] LOUCA S, POLZ M F, MAZEL F, et al. Function and Functional Redundancy in Microbial Systems[J]. Nature Ecology & Evolution, 2018, 2(6):936-943.
- [42] YIN M Y, ZHAO X J, LI C G, et al. Treatment, Electricity Harvesting and Sulfur Recovery from Flue Gas Pre-treatment Wastewater Using Microbial Fuel Cells with Sulfate Reduction Bacterial[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1073/1074/1075/1076:920-923.
- [43] JAROSZ A P, YEP T, MUTUS B. Microplate-based Colorimetric Detection of Free Hydrogen Sulfide[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(7):3638-3643.
- [44] DUONG K, REICHHARDT C. Experimental Approaches for Studying the Biofilm Matrix[M]. Cham: Springer, 2024.
- [45] BRAISSANT O, DECHO A W, 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.
- [46] MUYZER G M, STAMS A J M. The Ecology and Biotechnology of Sulphate-reducing Bacteria[J]. Nature Reviews Microbiology, 2008, 6(6):441-454.
- [47] PELLERIN A, ANTLER G, MARIETOU A, et al. The Effect of Temperature on Sulfur and Oxygen Isotope Fractionation by Sulfate Reducing Bacteria (*Desulfo-coccus Multivorans*) [J]. FEMS Microbiology Letters, 2020, 367(9):fnaa061.
- [48] KUMAR M, PAKSHIRAJAN K. Novel Insights into Mechanism of Biometal Recovery from Wastewater by Sulfate Reduction and Its Application in Pollutant Removal[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 17:100542.
- [49] WU Z J, ZHOU H Y, PENG X T, et al. Rates of Bacterial Sulfate Reduction and Their Response to Experimental Temperature Changes in Coastal Sediments of Qi'ao Island, Zhujiang River Estuary in China[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2014, 33(8):10-17.
- [50] ZENG Q, HAO T W, MACKEY H R, et al. Recent Advances in Dissimilatory Sulfate Reduction: From Metabolic Study to Application[J]. Water Research, 2019, 150:162-181.
- [51] AMEND J P, SHOCK E L. Energetics of Overall Metabolic Reactions of Thermophilic and Hyperthermophilic Archaea and Bacteria[J]. FEMS Microbiology Reviews, 2001, 25(2):175-243.
- [52] MOLOANTOA K, KHETSHA Z, MOCHANE M, et al. Evaluating the Effects of pH and Temperature on Sulphate-reducing Bacteria and Modelling of Their Effects in Stirred Bioreactors[J]. Environmental Pollutants and Bioavailability, 2023, 35(1):2257388.
- [53] HU Y, LU C S, YANG Y, et al. Effects of Operational Variations of Micro-oxygenation and pH Shock on the Competition Between Methane Production and Sulfate Reduction in a UASB Reactor[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5):108390.
- [54] 张鑫, 周跃飞, 陈天虎, 等. 硫酸盐还原菌及其代谢物的接触作用影响石膏分解的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(6):932-938.
- ZHANG Xin, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, et al. An Experimental Study of the Decomposition of Gypsum as the Function of Contacted Sulfate-reducing Bacterium and Its Metabolites[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2015, 34(6):932-938.
- [55] 张鑫. 硫酸盐还原菌还原分解硫酸盐矿物的机制及环境意义[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- ZHANG Xin. Mechanism and Environmental Significance of the Decomposition of Sulfate-reduction Bacterium[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [56] LOPEZ M, ALSINA M A, VALDERRAMA L, et al. Bioleaching Phosphorus from Apatite Recovered from Iron Mine Tailings Using *Acidithiobacillus Thiooxidans* [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2025, 11(4):3675-3684.
- [57] ZHENG D M, XU X X, WANG Y Q, et al. Study of the Relationship Between Methylmercury Content and SRB in Alkali Poncho Soil under Different Temperature and Salinity Conditions[J]. Journal of Environmental Engineering, 2022, 148(10):05022006.
- [58] ZHANG Z Y, NI M Y, HE M, et al. Competition and Cooperation of Sulfate Reducing Bacteria and Five Other Bacteria During Oil Production[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 203:108688.
- [59] JIANG Y, DI J, GAO M, et al. Study on the New Slow-release Carbon Source Biochemistry and Its Improvement of SRB on the Acid Mine Drainage Treatment [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 370:122860.
- [60] PECKMANN J, PAUL J, THIEL V. Bacterially Mediated Formation of Diagenetic Aragonite and Native Sulfur in Zechstein Carbonates (Upper Permian, Central Germany) [J]. Sedimentary Geology, 1999, 126

- (1/2/3/4):205-222.
- [61] HAMMES F, VERSTRAETE W. Key Roles of pH and Calcium Metabolism in Microbial Carbonate Precipitation[J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2002, 1: 3-7.
- [62] MADIRISHA M, HACK R, VAN DER MEER F. The Role of Organic Acid Metabolites in Geo-energy Pipeline Corrosion in a Sulfate Reducing Bacteria Environment[J]. *Heliyon*, 2022, 8(5): e09420.
- [63] YUE Z B, LI Q, LI C C, et al. Component Analysis and Heavy Metal Adsorption Ability of Extracellular Polymeric Substances (EPS) from Sulfate Reducing Bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 194: 399-402.
- [64] DONG Y R, GAO Z Q, DI J Z, et al. Study on the Effectiveness of Sulfate Reducing Bacteria to Remove Heavy Metals (Fe, Mn, Cu, Cr) in Acid Mine Drainage [J]. *Sustainability*, 2023, 15(6): 5486.
- [65] SUYASA W B, SUPRIHATIN I E, SUASTUTI G A D A, et al. Deposition of Heavy Metals on Sulphate Reducing Bacteria Bioreactor Treatment [J]. *Nature Environment and Pollution Technology*, 2019, 18(2): 395-402.
- [66] LIAO L, LI Q, YANG Y B, et al. Immobilization Behavior and Mechanism of Cd²⁺ by Sulfate-reducing Bacteria in Anoxic Environments[J]. *Water*, 2024, 16(8): 1086.
- [67] XIANG J C, QIU J F, SONG Y Y, et al. Synergistic Removal of Phosphorus and Fluorine Impurities in Phosphogypsum by Enzyme-induced Modified Microbially Induced Carbonate Precipitation Method [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 324: 116300.
- [68] CANOVAS C R, CHAPRON S, ARRACHART G, et al. Leaching of Rare Earth Elements (REEs) and Impurities from Phosphogypsum: A Preliminary Insight for Further Recovery of Critical Raw Materials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 219: 225-235.
- [69] ZHANG J G, ZHANG X Y, SU X D, et al. Rare Earth Extraction from Phosphogypsum by *Aspergillus Niger* Culture Broth [J]. *Molecules*, 2024, 29(6): 1266.
- [70] WALAWALKAR M, NICHOL C K, AZIMI G. Process Investigation of the Acid Leaching of Rare Earth Elements from Phosphogypsum Using HCl, HNO₃, and H₂SO₄ [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 166: 195-204.
- [71] GOLAHDOOZ M R, LASHGARI V A, YOOZBASHIZADEH H. Separation of Rare Earth Elements from Phosphogypsum Obtained from the Processing of Apatite Concentrate from the Chadormalu Mine by Acid Leaching [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2023, 76(7): 1885-1891.
- [72] GAETJENS T, LIANG H, ZHANG P, et al. Economic Optimization of Rare Earth Element Leaching Kinetics from Phosphogypsum with Sulfuric Acid [J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2019, 17(10): 20190061.
- [73] ZHANG J G, QI Z, HE Z J, et al. Study on the Extraction of Rare Earth Elements (REEs) from Phosphogypsum Using *Gluconobacter Oxydans* Culture Solution [J]. *Molecules*, 2025, 30(3): 674.
- [74] VERA M, SCHIPPERS A, HEDRICH S, et al. Progress in Bioleaching: Fundamentals and Mechanisms of Microbial Metal Sulfide Oxidation; Part A [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2022, 106(21): 6933-6952.
- [75] MUKABA J L, EZE C P, PEREAO O, et al. Rare Earths' Recovery from Phosphogypsum: An Overview on Direct and Indirect Leaching Techniques [J]. *Minerals*, 2021, 11(10): 1051.
- [76] RASOULNIA P, BARTHEN R, LAKANIEMI A M. A Critical Review of Bioleaching of Rare Earth Elements; The Mechanisms and Effect of Process Parameters [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, 51(4): 378-427.