

# 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

张 鑫, 周跃飞, 陈天虎, 岳正波, 王 进

(合肥工业大学 资源与环境工程学院 纳米矿物与环境材料实验室, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 采用透析的方法, 研究了硫酸盐还原菌(SRB)及不同分子量(0~200、200~2 000、2 000~10 000)代谢产物与石膏接触时对其还原分解的影响。实验结果表明, SRB代谢产生了更多的碱性物质, 导致体系 pH 值明显上升; 随着 SRB 及其代谢产物与石膏的接触作用逐渐增强, 石膏的还原分解能力逐渐提高; SRB 及其代谢产物可以诱导形成具有良好结晶形态的方解石和无定形态碳酸盐沉淀; 代谢产物除可促进石膏还原分解外, 一定条件下也可抑制石膏溶解。研究表明, SRB 及其代谢物与石膏的接触作用对其还原分解有一定的影响, 影响机制主要为络合作作用和营造 pH 值、 $\text{HCO}_3^-$  浓度不同于溶液的 SRB-石膏界面微环境。

**关键词:** 硫酸盐还原菌(SRB); 代谢物; 石膏; 硫化氢; 透析

中图分类号: P579; P578.7<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0932-07

## An experimental study of the decomposition of gypsum as the function of contacted sulfate-reducing bacterium and its metabolites

ZHANG Xin, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, YUE Zheng-bo and WANG Jin

(Laboratory of Nanominerals and Environmental Materials, School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In this paper, the effects of contacted sulfate-reducing bacteria (SRB) and metabolites (with molecular weight in the scales of 0~200, 200~2 000, 2 000~10 000, respectively) on the reductive decomposition of gypsum were investigated, and the results showed that: ① in bacterial experiments, SRB produced more alkalinity, which led to the increase of pH values; ② the decomposition of gypsum became stronger with the strengthening of the contact; ③ SRB and metabolites induced the formation of carbonates, including well crystallized calcite and amorphous carbonates; under suitable conditions, metabolites could also constrain the decomposition of gypsum. It is inferred that the adhesion of SRB and metabolites on gypsum has a significant effect on mineral decomposition. Two mechanisms can be used to explain such process: complexation between organic groups and  $\text{Ca}^{2+}$  in gypsum, and construction of microenvironment by contacted SRB with high pH and  $\text{HCO}_3^-$ .

**Key words:** sulfate-reducing bacterium; metabolite; gypsum;  $\text{H}_2\text{S}$ ; dialysis

石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )广泛分布于高蒸发、高盐度、高氧逸度、低水活度的沉积环境中, 同时也广泛存在于与人类活动有关的环境中(建筑及装饰材料、酸性矿山排水处理系统、生活垃圾、工业废弃物等)

收稿日期: 2015-01-03; 修订日期: 2015-02-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41130206, 41372046, 41102214)

作者简介: 张 鑫(1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事硫酸盐还原菌分解矿物研究工作, E-mail: 413121882@qq.com; 通讯作者: 周跃飞, E-mail: alphazhou@hfut.edu.cn

(Salonen and Varjo, 2000)。常温条件下该矿物的稳定性主要受水活度和氧逸度影响: 水活度增加, 石膏溶解, 25℃ 条件下溶解度为 2.0~2.5 g/L (Bock, 1961); 缺氧条件下, 石膏易于在硫酸盐还原菌(Sulfate-reducing bacteria, SRB)作用下发生还原分解, 生成单质硫或硫离子(Hentz and Henry, 1989; Riccioni *et al.*, 1996)。后一过程对硫的地球化学循环有关键性作用, 同时对人类的生存环境产生重要影响, 因此受到广泛关注。

微生物可通过多种途径促进矿物分解, 主要包括: ① 代谢产物  $H^+$  与矿物中阳离子发生质子交换作用; ② 代谢产物络合矿物中的离子; ③ 微生物固定(生长利用、吸附、沉淀等)或转化(如氧化还原)分解产物, 降低其在溶液中的浓度; 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。由于石膏具有一定的溶解能力, SRB 被认为主要通过机制③制约石膏分解: SRB 还原溶液中的硫酸根为硫离子或单质硫, 硫酸根浓度降低, 动力学上石膏的分解反应向正向进行 (Peckman *et al.*, 1999; Hammes and Verstraete, 2002)。然而, 一些研究实例表明, SRB 和石膏之间可能还存在其它作用方式: 在后生及成岩环境中, SRB 还原分解石膏的同时经常会形成物相为碳酸盐(文石、方解石、白云石等)的石膏假晶(Laya *et al.*, 1992; Podwojewski, 1995; Ziegenbalg *et al.*, 2010; Petrash *et al.*, 2012), 此种情况表明石膏-SRB 共存体系可能具有低孔隙度及低水活度的特征, 石膏的溶解不足, SRB 需要通过其它方式从石膏中获取硫酸根; 实验发现 SRB 的胞外多聚物(extracellular polymeric substances, EPS)对 Ca 离子有强络合作用 (Braissant *et al.*, 2007)。据此, 推测 SRB 及其代谢产物直接作用于石膏表面时, 可能具有通过其它机制促进石膏分解的过程, 然而目前尚无确证。

微生物的附着作用已被证明对矿物的分解有重要影响, 而透析法是开展此类研究行之有效的方法(苏贵珍等, 2008; 周跃飞等, 2009)。本研究拟采用透析法开展实验, 研究 SRB 菌体及不同分子量代谢物与石膏接触时对石膏溶解的影响。研究结果不仅有助于解释 SRB 分解石膏过程中存在的一些问题(硫同位素分馏、石膏假晶的形成机制等), 也有助于在人类的实践活动中强化(或抑制)石膏的环境效应。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

石膏: 将结晶良好、杂质含量低的天然生石膏研磨过筛, 选取粒径介于 60~170 目之间的样品开展实验。按实验要求称取 2.0 g/份的石膏多份, 用牛皮纸包裹后置于三角瓶中, 于 121℃ 高温灭菌锅中灭菌 30 min。

微生物及培养基: 选用自行筛选的脱硫弧菌属(*Desulfovibrio* sp.) J01 菌株(GenBank 登录号: HQ022824)开展实验。厌氧条件下该菌株以硫酸盐为电子受体时生长良好, 关于该菌株的生理生化特征见 Jin 等(2010)。用于菌株活化及扩培的培养基含硫酸根, 成分为(g/L):  $K_2HPO_4$  0.5,  $NH_4Cl$  1.0,  $Na_2SO_4$  0.5,  $CaCl_2$  0.08,  $MgSO_4$  1.0, 质量浓度 60%~70%的乳酸钠 5 mL。石膏分解实验所用培养基不含硫酸根, 成分为(g/L):  $K_2HPO_4$  0.5,  $NH_4Cl$  1.0,  $NaCl$  0.4,  $CaCl_2$  0.08,  $MgCl_2$  0.8, 质量浓度 60%~70%的乳酸钠 5 mL。培养基经 121℃ 灭菌 30 min 后通氮气冷却, 加抗坏血酸 2.5 mL (5 g VC 溶于 100 mL 灭菌且使用氮气吹脱的无氧水中, 密封保存)。将处理好的培养基置于厌氧培养箱中待用。

透析袋: 采用美国光谱医学(Spectrum)聚碳酸酯材质透析袋开展实验, 规格分别为 MWCO200、MWCO2000、MWCO10000(透析袋仅能透过分子量小于相应数值的物质)。购买的透析袋已经处理, 用去离子水清洗 3 遍即可使用。使用前将透析袋置于去离子水中, 121℃ 高温灭菌 30 min。

### 1.2 SRB 分解石膏实验

采用 250 mL 盐水瓶开展本实验。实验共分为 5 组(E1~E5), 每组 3 个重复。E1 为空白实验, 仅添加 200 mL 不含  $SO_4^{2-}$  培养基(后同)和 2.0 g 灭菌石膏; E2 为透析实验, 将 2.0 g 灭菌石膏置入 MWCO200 透析袋后用橡皮筋将袋两端扎紧, 保证石膏、SRB 及其代谢物均不能从袋两端出入, 将封装有石膏的透析袋置于含 180 mL 培养基的盐水瓶中, 按 2.5 g/L 添加  $NaHCO_3$  作为溶液 pH 缓冲剂, 通  $N_2:CO_2 = 80:20$  的气体吹脱实验瓶中  $O_2$ , 接种对数生长期菌液 20 mL。实验 E3、E4 的条件及方法与 E2 相似, 唯一差别为透析袋规格不同, 二者采用透析袋规格分别为 MWCO2000 和 MWCO10000。E5 为不使用透析的接触实验, 将 180 mL 培养基和 2.0 g 石膏

加入盐水瓶,直接接种 20 mL 菌液。待接种完成后,将盐水瓶密封后从厌氧手套箱转移至恒温培养箱中,于 37°C 条件下开展为期 11 d 的实验。

分别在 0、18、42、90、162、258 h 抽取液体样品 4 mL 开展各项指标测试。采用体积 10 mL 医用注射器抽取液体,抽取液体之前需对针头进行灼烧灭菌,抽取液体后用凡士林密封针孔。溶液测试指标包括 pH 值、氧化还原电位(ORP)、 $S^{2-}$  (以  $H_2S$  形式表示)。实验结束后离心收集袋内/外固体样品,对其开展 X 射线衍射(XRD)物相鉴定和扫描电镜(SEM)形貌观察。

### 1.3 SRB 代谢产物分解石膏实验

该部分实验的目的为考查不同分子量代谢产物对石膏溶解度的影响。实验基本过程为:将 20 mL 处于对数生长期的 SRB 注入一端封口的透析袋中,用橡皮筋扎紧透析袋;将装有菌液的透析袋置入含 180 mL 培养基(含硫酸根)的盐水瓶中,将盐水瓶封口,在 37°C 条件下培养 3 d;移除透析袋,抽取 4 mL 培养液测定  $SO_4^{2-}$  浓度;将 2.0 g 石膏粉末(60~170 目)置入移除透析袋后的培养液中,放置 3 d(间歇摇振);抽取溶液 4 mL,离心取上清液测定  $SO_4^{2-}$  浓度。本部分实验采用的透析袋规格为 MWCO100 和 MWCO2000 两种。

### 1.4 测试方法

pH 值和 ORP 采用美国麦隆 Ultrameter III 9P 型六位参数仪在室温条件下测定;测定溶液中的  $S^{2-}$  时,用浓硫酸将  $S^{2-}$  转化为可溶态  $H_2S$ ,再用空气将其吹脱并采用气相分子吸收光谱法(上海安杰, AJ-2100 型)测定  $H_2S$  含量;  $SO_4^{2-}$  浓度采用皖仪 IS6200 型离子色谱测定;采用丹东浩元 DX-2700 型衍射仪开展 XRD 分析, Cu 靶  $K\alpha$  线,电压 50 kV,电流 30 mA,扫描步长  $0.02^\circ$ ,计数时间 0.5 s;采用 FEI Sirion 200 型扫描电镜开展 SEM 形貌分析,分析电压 10 kV。SEM 分析在中国科学技术大学理化中心进行,其余分析在本实验室开展。

## 2 结果及讨论

### 2.1 pH 值变化

各实验组溶液 pH 值随时间呈上升趋势(图 1)。实验前 4 d 溶液 pH 值上升不明显,之后出现较快增长,且有菌实验中 pH 值增长速率显著高于无菌实验,各有菌实验中 pH 值上升速率相近。由无菌体系

中 pH 值上升知道 pH 值变化受化学反应制约,具体包括如下几个过程:

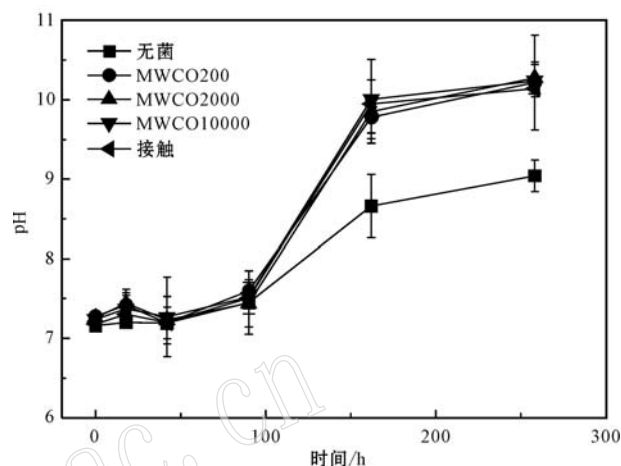
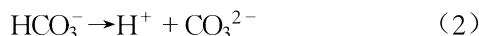
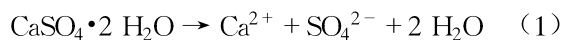


图 1 溶液 pH 值随时间变化

Fig. 1 Changes of pH value with time in experimental solutions

石膏溶解(反应 1)产生的  $Ca^{2+}$  与  $HCO_3^-$  解离产生的  $CO_3^{2-}$  (反应 2)反应生成方解石沉淀(反应 3),  $HCO_3^-$  解离产生的  $H^+$  用于乳酸根水解为乳酸(反应 4)。实验前 4 d,上述 4 个反应持续进行,体系没有多余的  $H^+$  或  $OH^-$  产生,pH 值变化小;4 d 后  $HCO_3^-$  耗尽,反应(2)、(3)均不再进行,但反应(4)仍持续进行,结果只能是水的解离为反应(4)提供  $H^+$ ,多余的  $OH^-$  提高了溶液 pH 值。

当有 SRB 存在时,SRB 利用乳酸根为电子供体、石膏分解产生的  $SO_4^{2-}$  为电子受体进行生长,根据前人的研究(Habicht *et al.*, 2005),SRB 利用乳酸根进行生长为耗酸过程,可见,有菌体系中 SRB 的生长对 pH 值的升高有促进作用,因此在图 1 中凡是有 SRB 加入的体系,其 pH 值均高于无菌体系。

### 2.2 溶液 ORP 变化

初始 0 h 时无菌实验溶液 ORP 显著高于有菌实验(图 2),原因是 SRB 接种液 ORP 较低,将其添加至实验溶液中时降低了有菌实验溶液的初始 ORP 值。随实验时间的增长各实验体系中 ORP 均下降,4 d 后均近乎达到平衡;有菌实验溶液的 ORP 降低幅度低于无菌实验。根据前人的研究,SRB 生长的 ORP 值一般低于  $-150$  mV(Barton, 1995),有菌实验中溶液 ORP

在整个过程中均处于适合 SRB 生长的范围。

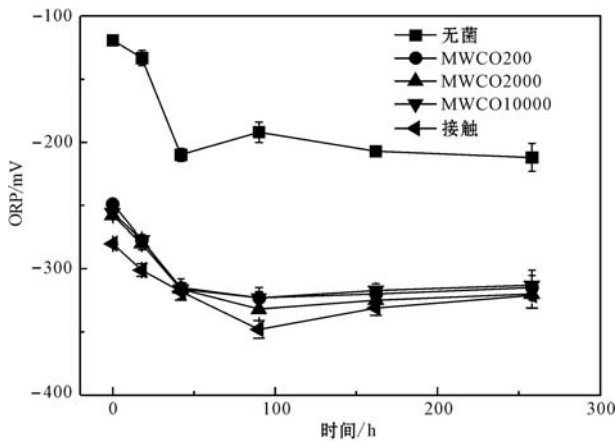


图2 溶液 ORP 随时间变化

Fig. 2 Changes of ORP with time in experimental solutions

### 2.3 溶解态 $H_2S$ 的变化

溶液及气体中  $H_2S$  浓度是表征 SRB 活性的重要指标(Karnachuk *et al.*, 2002), 本研究中  $H_2S$  主要呈溶解态。图3显示在无菌实验中, 整个实验周期内未出现  $H_2S$  浓度的显著变化, 由于没有添加 SRB, 因此硫酸根不会被还原为  $S^{2-}$ 。各有菌实验中均出现了  $H_2S$  浓度的显著升高, 实验结束时  $H_2S$  浓度的高低顺序为: 接触 > MWCO10000 > MWCO2000 > MWCO200, 表明菌体及代谢物与石膏接触的机会越多, 石膏溶解和还原的程度越高。

从  $H_2S$  浓度上升的过程来看, 对接触、MWCO10000及MWCO2000实验,  $H_2S$ 均主要产生于18~42 h, 即 SRB 的对数生长期; 仅有 MWCO200 实验中

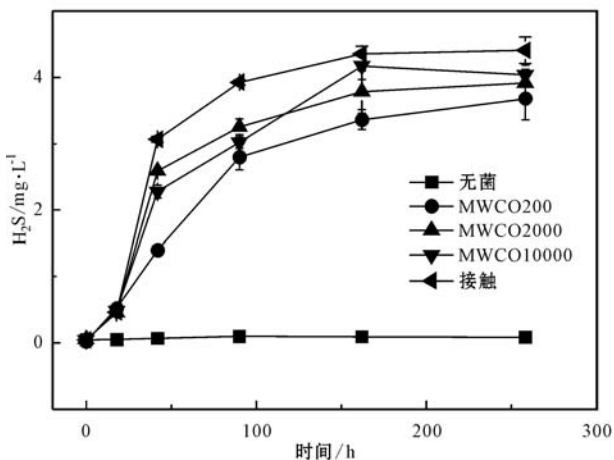


图3 溶液  $H_2S$  浓度随时间变化

Fig. 3 Changes of  $H_2S$  concentrations with time in experimental solutions

$H_2S$  浓度在此阶段未显示为显著上升, 而是在 18~90 h 的时间里保持匀速上升。如以  $H_2S$  浓度变化表征 SRB 生长曲线, 则可认为 MWCO200 中 SRB 的生长出现了滞后, 推测出现这一现象的原因为  $SO_4^{2-}$  的供给不足。两方面的原因可能导致该结果的出现: 石膏化学溶解速率慢, 菌体及代谢物与石膏接触能加速其溶解, 但小的透析袋孔径使得此类物质不能透过透析袋与石膏作用, 因此 MWCO200 实验中 SRB 只能获取石膏化学溶解产生的  $SO_4^{2-}$ ; 透析袋的小孔径减缓了  $SO_4^{2-}$  的透过速率, 通过该实验不能说明此问题, 因此需要设计本研究的第2个实验, 即 SRB 代谢产物对石膏溶解的影响实验。

### 2.4 固体产物物相及形貌特征

XRD 测得实验前后固体物相均为纯石膏, 无新物相的衍射峰, 并且石膏衍射峰强度变化也不大, 这一结果表明可能没有新物相生成, 或生成的新物相含量较低/结晶度差。对部分样品进行扫描电镜微形貌观察, 发现对 MWCO2000 实验, 袋内的石膏无明显溶蚀现象, 其表面的生长纹仍清晰可见(图4a); 对接触实验(图4c), 其表面的生长纹也清晰可见, 偶尔还能看到完整的晶棱。据石膏形貌特征推测其溶解主要发生于物理破坏产生的高能位置, 即图4a中裂缝处及图4c中大量无定形物质堆积的位置。两个体系中均出现了大量沉淀, 并且沉淀在形貌上无显著差别(图4b、4d)。沉淀据形貌可分为结晶良好的物相和无定形物相两类。前者呈三方柱状, 长约  $10 \mu m$ , 长、短轴比约为 10:1; 后者由大量纳米颗粒团聚而成, 团聚体无固定形态, 但均小于  $2 \mu m$ 。能谱分析显示两种形态的物质均为碳酸钙。结合前人的研究(Zhou *et al.*, 2010; 王金平等, 2012), 推测两种形貌的碳酸盐在成因上可能有一定的差别, 前者可能为低分子量 SRB 代谢产物诱导成矿的产物, 后者则可能为 SRB 高分子量代谢物及菌体诱导的产物。

通常认为, 微生物在与矿物接触时, 易于形成生物膜(Barker *et al.*, 1998; Banfield *et al.*, 1999), 藉此影响矿物的分解, 但在本研究的接触实验中, 扫描电镜下并未观察到生物膜的结构, 推测可能的原因为石膏相对易溶, 当菌体附着于石膏表面时, 其表面基团与石膏的络合作用倾向于促进石膏中离子的释放, 而不是形成稳定的络合结构, 以促进生物膜的形成。

### 2.5 SRB 代谢产物对石膏溶解的影响

采用 MWCO100 和 MWCO2000 透析袋开展本实验时, 接种 SRB 后体系  $SO_4^{2-}$  浓度均显著降低, 其



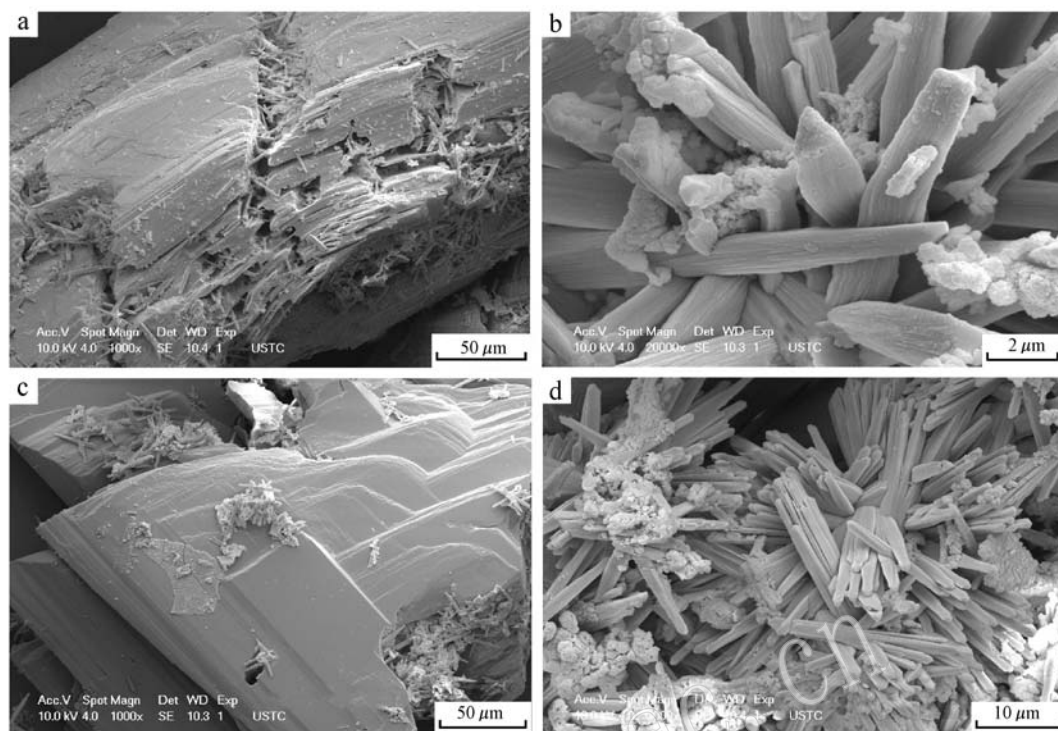


图 4 MWCO2000 和接触实验结束后固体的微形貌特征

Fig. 4 Micromorphologies of solids in MWCO2000 and contact experiments

a—MWCO2000 实验中石膏表面微形貌; b—MWCO2000 实验中形成的两种形态碳酸盐; c—接触实验中石膏表面微形貌;  
d—接触实验中形成的两种形态碳酸盐

a—gypsum in MWCO2000 experiment; b—newly-formed two types of carbonates in MWCO2000 experiment; c—gypsum in contact experiment;  
d—newly-formed two types of carbonates in contact experiment

中前者降低幅度略大于后者,该现象表明孔径 100 的透析袋对  $\text{SO}_4^{2-}$  的透过能力无影响,可见在本研究的第 1 个实验中,导致 MWCO200 实验体系中 SRB 生长减缓的原因并非透析袋降低了  $\text{SO}_4^{2-}$  透过速率,而是 SRB 及代谢产物的直接接触作用弱使得石膏分解速率低于其它有菌实验。往培养液中添加石膏后,两个体系中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度均大幅升高,其中 MWCO100 实验中升高更多(图 5)。由于两个体系中 pH 值相近,因此推测石膏溶解度主要受代谢产物种类和含量的影响,具体解释如下:分子量 < 100 的代谢产物对石膏溶解无影响或影响较小(这一现象也体现在 SRB 分解石膏实验中);分子量介于 100~2 000 之间的代谢物可与石膏中的 Ca 产生络合作用,当这种络合作用比溶液中  $\text{OH}^-$  的络合作用强时,可以促进 Ca 的释放和石膏的溶解;反之,则仅附着于石膏表面,对石膏的溶解起抑制作用。在 SRB 分解石膏实验中,分子量介于 200~2 000 之间的代谢物显著促进了石膏的分解,看似与本实验的结果矛盾,但含菌实验中 SRB 的生长消耗了释放的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,同时沉淀

了  $\text{Ca}^{2+}$ ,体系处于石膏溶解的不饱和状态,因此代谢物的络合作用在动力学上倾向于促进石膏分解。

## 2.6 SRB 与代谢产物影响石膏分解

早有研究表明微生物及其代谢产物附着于硅酸盐、磷酸盐、硫化物等矿物表面时,会强化矿物分解的机制如质子交换作用(附着微生物的生长导致局部 pH 值异常)、络合作用、氧化还原作用等,进而显著提高其分解速率(Welch *et al.*, 2002; Lian *et al.*, 2008; 苏贵珍等,2008; 周跃飞等,2009)。与这些矿物不同的是,石膏具有一定的溶解度,因此其分解能力被认为主要受化学反应制约(Karnachuk *et al.*, 2002),微生物及代谢产物接触作用的影响可以忽略。

质子交换理论认为,微生物代谢产生的  $\text{H}^+$  可以改变体系的 pH 值,从而加速矿物分解;同时当微生物粘附于矿物表面时,会造成局部  $\text{H}^+$  聚集的微环境,在这样的特殊环境中矿物会通过质子交换作用快速分解(Barker *et al.*, 1998)。SRB 在生长过程中可能产酸,也可能产碱,具体需视碳源而定,以乳酸钠为碳源时,SRB 代谢通常产碱(本研究也确证了

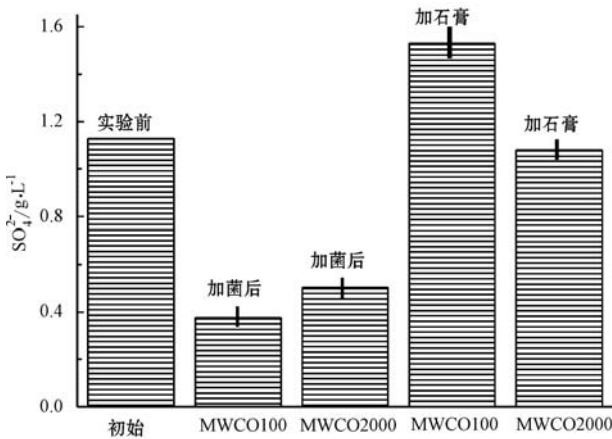
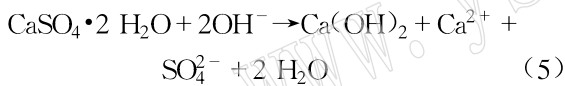


图 5 代谢产物影响石膏分解实验中不同实验条件下的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度

Fig. 5  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations under variable conditions in experiment of metabolites-affected gypsum decomposition

这一事实)(Muyzer and Stams, 2008), 因此微生物的粘附主要导致石膏表面微环境中  $\text{OH}^-$  浓度的上升, 据前人的研究(Hansen and Pressler, 1947), 溶液 pH 值增大时石膏溶解度略有增大, 因发生了如下反应:



可见 SRB 附着于石膏表面形成的微环境可以促进石膏分解, 本研究的接触实验中  $\text{H}_2\text{S}$  浓度高于透析实验这一现象可能即与该机制有关。然而, 由于反应物中并无  $\text{H}^+$ , 因此该过程不能称为质子交换反应。此外, 由于体系中多了  $\text{CO}_3^{2-}$ , 因此在 SRB 粘附于矿物表面形成的微环境中, 除反应(5)外, 反应(3)可能也得到了增强。

以乳酸钠为碳源条件下, SRB 代谢通常会生成乙酸, 同时 SRB 自身也会分泌分子量各异的产物, 如邻苯二甲酸二丁酯(王晓亮, 2010)、磷脂脂肪酸(Muyzer and Stams, 2008)、胞外多聚物(EPS)以及许多种类的酶、蛋白、核酸等(Karnachuk *et al.*, 2002), 这些物质通常含有一种或多种极性基团如羧基、羟基、磷酸基、氨基等, 因而能与  $\text{Ca}^{2+}$  高效络合, 进而通过生物诱导作用形成钙碳酸盐矿物(Braissant *et al.*, 2007)。本研究认为, 此类络合除了可以促进矿物生成, 也可促进石膏的分解, 即代谢产物与石膏接触时通过络合作用使得 Ca 从矿物中释放和矿物分解。

前人的研究认为, 微生物及其代谢产物还可以通过向矿物传递电子, 氧化或还原矿物中的元素, 加

速矿物分解, 具有该功能的典型微生物为异化铁还原菌(Dissimilatory iron-reducing bacteria, DIRB)(Dong *et al.*, 2000; Straub *et al.*, 2001)。由于硫酸盐矿物通常溶解度大于铁氧化物/硅酸盐矿物, 因此与 DIRB 不同, SRB 的生长被认为不受电子受体( $\text{SO}_4^{2-}$ )浓度的影响,  $\text{SO}_4^{2-}$  直接进入 SRB 体内被还原, 因此 SRB 未进化出体外传递电子并还原  $\text{SO}_4^{2-}$  的功能。也有研究发现 SRB 通过体外介质向 Fe(III)传递电子, 但相关研究同时发现 SRB 不能以 Fe(III)为电子受体进行生长(Coleman *et al.*, 1993; Lovley *et al.*, 1993), 这表明 SRB 向体外传递电子的能力很弱。因此, 本研究中可以排除该机制对石膏的微生物分解的影响。

### 3 结论

通过设计透析实验研究 SRB 菌体及代谢物与石膏接触时对矿物溶解的影响, 获得如下初步结论:

厌氧含 SRB 的体系中, 石膏的还原分解主要受其溶解度影响, SRB 及其代谢产物可通过络合、改变 SRB 附着环境的  $\text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  条件等增强石膏的还原分解; SRB 代谢物的络合作用也可抑制石膏的分解, 该作用主要发生于体系中溶解态  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  累积过多时; SRB-石膏体系中自生碳酸盐的形态和结晶度受菌体及代谢物的影响, 菌体及高分子量代谢物诱导形成的碳酸盐呈无定形态, 低分子量代谢物诱导形成的方解石具良好结晶形态。

### References

- Anadón P, Rosell L and Talbot M R. 1992. Carbonate replacement of lacustrine gypsum deposits in two Neogene continental basins, eastern Spain[J]. *Sediment. Geol.*, 78: 201~216.
- Banfield J F, Barker W W, Welch S A, *et al.* 1999. Biological impact on mineral dissolution: Application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96: 3 404~3 411.
- Barker W W, Welch S A, Chu S, *et al.* 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering[J]. *Am. Miner.*, 83: 1 551~1 563.
- Barton L L. 1995. Characteristics and Activities of Sulfate-reducing Bacteria. *Biotechnology Handbooks* (8th edition)[M]. New York: Plenum Press.
- Bock E. 1961. On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25°C, 30°C,

- 40°C, and 50°C[J]. *Can. J. Chem.*, 39(9): 1746~1751.
- Braissant O, Decho A W, Dupraz C, *et al.* 2007. Exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: Interactions with calcium at alkaline pH and implication for formation of carbonate minerals[J]. *Geobiology*, 5: 401~411.
- Coleman M L, Hedrick D B, Lovley D R, *et al.* 1993. Reduction of Fe(III) in sediments by sulphate-reducing bacteria[J]. *Nature*, 361: 436~438.
- Dong H L, Fredrickson J K, and Kennedy D W. 2000. Mineral transformation associated with the microbial reduction of magnetite[J]. *Chem. Geol.*, 169: 299~318.
- Habicht K S, Salling L L, Thamdrup B, *et al.* 2005. Effect of low sulfate concentrations on lactate oxidation and isotope fractionation during sulfate reduction by *Archaeoglobus fulgidus* strain Z[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71(7): 3770~3777.
- Hammes F and Verstraete W. 2002. Key roles of pH and calcium metabolism in microbial carbonate precipitation[J]. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 1: 3~7.
- Hansen W C and Pressler E E. 1947. Solubility of Ca(OH)<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub>•2 H<sub>2</sub>O in dilute alkali solutions[J]. *Industri. Eng. Chem.*, 39(10): 1280~1282.
- Hentz T F and Henry C D. 1989. Evaporite-hosted native sulfur in Trans-Pecos Texas: Relation to late-phase basin and range deformation[J]. *Geology*, 17: 400~403.
- Jin J, Wang G G, Wu K, *et al.* 2010. The analysis of 16S rDNA sequence and phylogenetic tree construction for a strain of *Desulfovibrio* [A]. *Proceedings of the 3rd International Conference on Asian-European Environmental Technology and Knowledge Transfer*, Hefei, China[C]. 818~823.
- Karnachuk O, Kurochkina S and Tuovinen O H. 2002. Growth of sulfate-reducing bacteria with solid-phase electron acceptors[J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 58(4): 482~486.
- Laya H A, Pena J A and Benayas J. 1992. Neofomed aragonite in clay soils on Keuper materials from east-central Spain[J]. *J. Soil Sci.*, 43: 401~407.
- Lian B, Wang B, Pan M, *et al.* 2008. Microbial release of potassium from K-bearing minerals by thermophilic fungus *Aspergillus fumigatus*[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72: 87~98.
- Lovley D R, Roden E E, Phillips E J P, *et al.* 1993. Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria[J]. *Mar. Geol.*, 113(1~2): 41~53.
- Muyzer G and Stams A J M. 2008. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria[J]. *Nat. Rev. Microbiol.*, 6(6): 441~454.
- Peckman J, Paul J and Thiel V. 1999. Bacterially mediated formation of diagenetic aragonite and native sulphur in Zechstein carbonates (Upper Permian, Central Germany)[J]. *Sediment. Geol.*, 126(1~4): 205~222.
- Petrash D A, Gingras M K, Lalonde S V, *et al.* 2012. Dynamic controls on accretion and lithification of modern gypsum-dominated thrombolites, Los Rogues, Venezuela[J]. *Sediment. Geol.*, 245: 29~47.
- Podwojewski P. 1995. The occurrence and interpretation of carbonate and sulfate minerals in a sequence of vertisols in New Caledonia[J]. *Geoderma*, 65: 223~248.
- Riccioni R M, Brock P W G and Schreiber B C. 1996. Evidence for early aragonite in paleo-lacustrine sediments[J]. *J. Sediment. Res.*, 66: 1003~1010.
- Salonen V P and Varjo E. 2000. Gypsum treatment as a restoration method sediments of eutrophied lakes-experiments from southern Finland[J]. *Environ. Geol.*, 39(3~4): 353~359.
- Straub K L, Benz M and Schink B. 2001. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH[J]. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 34: 181~186.
- Su Guizhen, Lu Jianjun, Lu Xiancai, *et al.* 2008. Effects of microbe-mineral contacting on the dissolution of metal sulfides: A preliminary study on chalcopyrite dissolution mediated by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Earth Sci. Front.*, 15(6): 100~106(in Chinese with English abstract).
- Wang Jinping, Li Fuchun, Guo Wenwen, *et al.* 2012. The temporal changes of carbonate mineral assemblages formed by *Clostridium* sp. SN-1 strain and their main mineral composition[J]. *Acta Petrol. Mineral.*, 31(4): 627~632(in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaoliang. 2010. Research on Identification and the Antimicrobial Active of a Marine Anaerobic Sulfate-reducing Bacterium S130(3)-2 [D]. Dalian: Dalian Jiaotong University(in Chinese).
- Welch S A, Taunton A E and Banfield J F. 2002. Effect of microorganisms and microbial metabolites on apatite dissolution[J]. *Geomicrobiol. J.*, 19: 343~367.
- Ziegenbalg S B, Brunner B, Rouchy J M, *et al.* 2010. Formation of secondary carbonates and native sulphur in sulphate-rich Messinian strata, Sicily[J]. *Sediment. Geol.*, 227: 37~50.
- Zhou Yuefei, Wang Rucheng and Lu Xiancai. 2009. Microbial-mediated dissolution of basalt: Effects of bacterial adhesion and temperature [J]. *Acta Petrol. Mineral.*, 28(6): 565~574(in Chinese with English abstract).
- Zhou G T, Guan Y B, Yao Q Z, *et al.* 2010. Biomimetic mineralization of prismatic calcite mesocrystals: Relevance to biomineralization[J]. *Chem. Geol.*, 279(3): 63~72.

## 附中文参考文献

- 苏贵珍, 陆建军, 陆现彩, 等. 2008. 微生物-矿物接触作用对金属硫化物溶解的影响[J]. *地学前缘*, 15(6): 100~106.
- 王金平, 李福春, 郭文文, 等. 2012. 梭菌 SN-1 菌株参与下形成的碳酸盐矿物组合及其成分的动态变化[J]. *岩石矿物学杂志*, 31(4): 627~632.
- 王晓亮. 2010. 海洋厌氧硫酸盐还原细菌 S130(3)-2 的鉴定及其次生代谢产物的研究[D]. 大连交通大学.
- 周跃飞, 王汝成, 陆现彩. 2009. 微生物作用下玄武岩的溶解: 粘附作用和温度的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(6): 565~574.